

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,  
MATERIAIS E METALÚRGICA - PPGEM

**IMPREGNAÇÃO DE PEÇAS DE OSSO BOVINO COM POLI(METIL  
METACRILATO): UM NOVO MATERIAL PARA O DESIGN DE PRODUTO**

Dissertação de Mestrado

Pedro Barrionuevo Roese

Porto Alegre, 2009

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Orientador: Prof. Dr. Wilson Kindlein Jr.  
Co-Orientador: Prof. Dr. Sandro Campos Amico

Banca Examinadora:

Prof. Dr<sup>a</sup>. Maria Cecília Loschiavo dos Santos

Prof. Dr<sup>a</sup>. Mariliz Gutterres Soares

Prof. Dr<sup>a</sup>. Ruth Marlene Campomanes Santana

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann  
Coordenador do PPGEM

## Agradecimentos

Em especial à minha família pelo apoio, amor e carinho que sempre sustentaram a minha força de vontade para enfrentar os desafios da vida de cabeça erguida.

Em memória do Dr. Paulo Scherer, idealizador e maior incentivador do desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu orientador Prof. Dr. Wilson Kindlein Júnior pela oportunidade de participar deste trabalho e por disponibilizar a infra-estrutura física necessária à execução do mesmo.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Sandro Campos Amico pela orientação em relação aos experimentos, a publicação de um artigo relacionado ao início desta pesquisa e à confecção desta dissertação.

À Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Mariliz Gutterres Soares cujas aulas de Tópicos em Couro e Meio Ambiente foram decisivas na compreensão dos fenômenos observados neste trabalho.

À empresa Sander Irmãos e Cia Ltda, pelo trabalho que tornou necessário o desenvolvimento desta pesquisa e pelas amostras gentilmente cedidas.

À bolsista de iniciação científica Letícia Sausen Hamester pela valiosa ajuda nos experimentos.

À Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, cujo lema *Fac Quod In Test* me levou a não desistir de encontrar a abordagem correta para o desenvolvimento desta pesquisa.

## Sumário

Lista de Tabelas .....	vi
Lista de Figuras .....	vii
Lista de Abreviaturas e Símbolos .....	ix
Trabalhos Publicados.....	xi
Resumo .....	xii
Abstract.....	xiii
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVOS.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1. A importância do uso de matérias-primas provenientes de fontes renováveis .....	4
3.2. Modificação das propriedades do osso .....	5
3.3. Composição química e densidade do osso .....	6
3.3.1. Colágeno .....	7
3.3.2. Hidroxiapatita.....	8
3.4. Ultra-estrutura e microestrutura do osso.....	8
3.5. Correlação osso - madeira e tratamentos utilizados .....	11
3.6. Impregnação da madeira com polímeros .....	17
3.6.1. Monômeros hidrofílicos .....	18
3.6.2. Monômeros hidrofóbicos .....	22
3.7. Adaptação dos tratamentos da madeira ao osso .....	27
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	31
4.1. Materiais .....	31
4.2. Experimentos de impregnação do osso com MMA.....	33
4.3. Obtenção dos compósitos osso-PMMA .....	35
4.4. Caracterização do osso e dos compósitos osso-PMMA .....	36
4.4.1. Composição química do osso.....	36
4.4.2. Microestrutura e porosidade.....	38
4.4.3. Absorção de água, inchamento e densidade aparente .....	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	41
5.1. Caracterização do osso .....	41
5.2. Experimentos de impregnação do osso com MMA.....	47

5.2.1. Influência da pressão na absorção de MMA .....	49
5.2.2. Influência da geometria na absorção de MMA .....	52
5.2.3. Influência dos promotores de difusão na absorção de MMA .....	54
5.3. Obtenção dos compósitos osso-PMMA .....	57
5.4. Caracterização dos compósitos osso-PMMA .....	59
6. CONCLUSÕES .....	65
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	66
8. REFERÊNCIAS .....	67

## Lista de Tabelas

Tabela 1: Composição mássica e volumétrica do osso cortical. ....	6
Tabela 2: Principais monômeros empregados nos tratamentos de impregnação da madeira. ....	18
Tabela 3: Resultados obtidos com a impregnação de resinas derivadas do formaldeído na madeira.....	19
Tabela 4: Composição dos meios impregnantes a base de EHMA .....	21
Tabela 5: Resultados obtidos com os impregnantes a base de EHMA. ....	21
Tabela 6: Tratamentos pesquisados que apresentaram a maior eficiência. ....	22
Tabela 7: Resumo dos melhores resultados obtidos através da impregnação da madeira com monômeros hidrofóbicos .....	25
Tabela 8: Concentração dos promotores de difusão utilizados .....	34
Tabela 9: Composição média do osso .....	41
Tabela 10: Porosidade das amostras de osso em cada micrografia (%) .....	44
Tabela 11: Médias, desvio padrão e significância dos dois grupos analisados em diferentes tempos.....	51
Tabela 12: Médias, desvio padrão e significância dos dois grupos analisados em diferentes tempos.....	54
Tabela 13: Tempos de imersão e ganhos de massa esperados para os diferentes impregnantes utilizados .....	56
Tabela 14: Inchamento observado após a etapa de impregnação.....	57
Tabela 15: Resultados para absorção de impregnante ( $%m$ ), carga de impregnante ( $%CI$ ) e inchamento ( $%V_p$ ) para os compósitos obtidos.....	58
Tabela 16: Teste t para MMA e MMA + AA 5% para toda a faixa de tempo estudada,	60
Tabela 17: Teste t para MMA + AA 5% e MMA + Metanol 20% .....	60
Tabela 18: Eficiência dos tratamentos de impregnação realizados. ....	62

## Lista de Figuras

Figura 1: Produtos em osso: (a) e (b) Puxadores confeccionados em osso tingido (c) Talheres em osso (d) Mesa com detalhes em osso .....	2
Figura 2: Triplete na molécula do colágeno com prolina na posição X e hidroxiprolina na posição Y .....	7
Figura 3: Possível mecanismo de interação entre a água e o colágeno .....	8
Figura 4: (a) Canal de Volkman interligando dois canais Haversianos (b) Lacunas e Canalículas. ....	10
Figura 5: Divisões na estrutura do osso e seus respectivos componentes. ....	10
Figura 6: (a) Microestrutura da madeira (b) Microestrutura do osso .....	11
Figura 7: Exemplos de diferentes tratamentos da madeira.....	12
Figura 8: Funil de difusão do osso .....	28
Figura 9: Diferentes tipos de amostras de osso utilizadas no presente trabalho.....	31
Figura 10: Convenção de nomenclatura para as direções no osso .....	33
Figura 11: (a) Câmara aberta com o funil de dosagem (b) Dosagem do monômero sob vácuo (c) Câmara pressurizada a 2 bar. ....	34
Figura 12: (a) Micrografia original (b) Micrografia após aplicação de filtros (c) Máscara binária superposta à micrografia (d) Demarcação das bordas dos poros .....	38
Figura 13: Correlação entre o teor de cinzas e o teor de umidade.....	42
Figura 14: Correlação entre o teor de cinzas e o teor de gordura.....	43
Figura 15: Incremento de massa do osso devido à absorção de água em função do tempo .....	45
Figura 16: Inchamento linear das peças do osso natural em função do tempo nas direções axial ( $L_1$ ), tangencial ( $L_2$ ) e radial ( $L_3$ ). ....	46
Figura 17: Curvas de absorção de água e inchamento do osso natural .....	47
Figura 18: Absorção de MMA em função do tempo.....	48
Figura 19: Ajuste dos dados experimentais de infiltração de MMA à lei de Darcy.....	49
Figura 20: Curvas de ganho de massa para peças imersas, sob ação de vácuo e sob vácuo seguido de pressão. ....	50



Figura 21: Ganho de massa versus tempo para peças de osso com diferentes tamanhos (espessura padrão de 4,5 mm) .....	52
Figura 22: Ganho de massa médio versus tempo para peças de osso com diferentes tamanhos e com tamanho padronizado.....	53
Figura 23: Ganhos de massa com desvio padrão em função do tempo para sistemas de impregnação utilizando AA como promotor de difusão. ....	55
Figura 24: Ganho de massa utilizando metanol como promotor de difusão. ....	56
Figura 25: Ganho de massa devido à absorção de água para os diferentes compósitos em função do tempo .....	59
Figura 26: Comparação entre a absorção de água do osso natural e dos compósitos obtidos .....	61
Figura 27: Micrografias óticas com aumento de 100 vezes: (a) MMA (b) MMA + AA 5% (c) MMA + Metanol 20%. ....	63
Figura 28: Micrografias óticas com aumento de 200 vezes: (a) MMA (b) MMA + AA 5% (c) MMA + Metanol 20% .....	64
Figura 29: Micrografias eletrônicas com aumento de 100 vezes: (a) MMA (b) MMA + AA 5% (c) MMA + Metanol 20% .....	64

## Lista de Abreviaturas e Símbolos

$\gamma$	tensão superficial
$\theta$	ângulo de molhamento
%CI	teor em massa de impregnante presente no substrato
%EAI	eficiência anti-inchamento
%EEU	eficiência da exclusão de umidade
%EEUC	eficiência da exclusão de umidade corrigida
%g	teor de gordura
%I	grau de inchamento da amostra depois de saturada de umidade
%I <sub>i</sub>	grau de inchamento da amostra antes da polimerização
%I <sub>p</sub>	grau de inchamento da amostra após a polimerização
%m	incremento percentual de massa
%mi	teor mássico de mineral
%p	teor mássico de proteína
%u	teor mássico de umidade em massa presente no substrato
%u <sub>r</sub>	teor mássico de umidade reduzido
%u <sub>t</sub>	teor mássico de umidade da amostra tratada após saturação
%u <sub>0</sub>	teor mássico de umidade da amostra não-tratada após saturação
%V <sub>t</sub>	grau de inchamento volumétrico após a impregnação
%V <sub>0</sub>	grau de inchamento volumétrico antes da impregnação
AA	ácido acrílico
AE	acetóxi estireno
AGE	alil glicidil éter
AIBN	2,2-azobis-(isobutironitrila)
A <sub>p</sub>	área de um poro
A <sub>t</sub>	área total
d <sub>ao</sub>	densidade aparente do osso
d <sub>l</sub>	densidade do líquido infiltrante
d <sub>o</sub>	densidade do osso
EHMA	etil-alfa-(hydroxy metil) acrilato
FF	fenol formaldeído

GMA	glicidil metacrilato
HA	hidroxiapatita
$K$	constante de permeabilidade
$L_0$	dimensão inicial da amostra
$L_i$	dimensão da amostra após a impregnação
$L_p$	dimensão da amostra após a polimerização
$L_u$	dimensão da amostra depois de saturada de umidade
$m_0$	massa inicial
$m_c$	massa da amostra calcinada
MET	microscopia eletrônica de transmissão
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MFA	microscopia de força atômica
MF	melamina formaldeído
$m_g$	massa de gordura
$m_i$	massa após impregnação
MMA	metilmetacrilato
$m_p$	massa após impregnação e polimerização
$m_s$	massa seca
$m_u$	massa úmida
$P$	porosidade do osso
PBO	peróxido de benzoíla
$p_c$	pressão capilar
PGMA	poli(glicerolmetacrilato)
PMEK	peróxido de metil etil cetona
PMMA	poli(metilmetacrilato)
$P_n$	porosidade parcial de uma amostra de osso
$Pp$	porosidade parcial de uma micrografia de uma amostra de osso
$R$	raio dos capilares
St	estireno
UF	uréia formaldeído
VA	vinil azlactona
WPC	wood polymer composite
$x_i$	fração mássica de impregnante

## **Trabalhos Publicados**

### **Congresso**

Pedro Barrionuevo Roese, Sandro Campos Amico, Wilson Kindlein Júnior;  
Caracterização térmica e microestrutural de um compósito de hidroxiapatita natural infiltrada com epóxi. 18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais, Porto de Galinhas, novembro de 2008.

### **Revista**

Roese, P. B.; Amico, S. C.; Kindlein JR, W. Thermal and Microstructural Characterization of Epoxy-Infiltrated Natural Hydroxyapatite Composite. Materials Research, Vol. 12, Nº. 1, p.107-111, 2009.

## Resumo

O presente trabalho teve como objetivo obter um material compósito a partir da impregnação de peças de osso bovino com um monômero seguido da polimerização deste, resultando assim em um material com menor absorção de água e inchamento quando comparado ao osso em seu estado natural. O tratamento de impregnação realizado foi adaptado de tratamentos tipicamente empregados na madeira e, para tal, foi realizada uma ampla revisão bibliográfica com o objetivo de determinar as diferenças entre a estrutura química e a microestrutura do osso e da madeira.

A partir da revisão bibliográfica, determinou-se que as melhores chances de se obter bons valores para os parâmetros de eficiência anti-inchamento ( $%EAI$ ) e eficiência na exclusão de umidade corrigida ( $%EEUC$ ) residiam em aplicar ao osso um tratamento de impregnação com metilmetacrilato (MMA) utilizando vácuo ou pressão e metanol ou ácido acrílico (AA) como promotores de difusão. Determinou-se a composição média das peças de osso quanto ao teor de umidade, de mineral e de gordura e os resultados mostraram que as amostras de osso empregadas eram bastante homogêneas. Então, foi estudada a influência do vácuo, de pressão positiva e da concentração dos promotores de difusão na impregnação do osso com MMA. Os resultados mostraram que o uso de vácuo, de metanol a 20% v:v e AA a 5% v:v aceleram a absorção de MMA pelo osso permitindo assim obter um maior teor de impregnante no compósito.

As peças de osso foram então impregnadas com MMA e este foi polimerizado *in situ* para a obtenção do material compósito, utilizando peróxido de benzoíla como iniciador e temperaturas de 90°C. O material resultante foi caracterizado em ensaios de absorção de água e inchamento e analisado por microscopia óptica e eletrônica de varredura. Os compósitos obtidos utilizando metanol 20% v:v como promotor de difusão apresentaram os melhores resultados com  $%EAI = 22,1%$  e  $%EEUC = 35,1%$ , comparados ao osso não impregnado.

## Abstract

This work aimed to obtain a composite material from the impregnation of bovine bone slabs with a monomer, followed by monomer polymerization, yielding a material with lower water absorption and swelling compared to untreated bone. The impregnation carried out was adapted from treatments which are typically employed to wood and, to make that possible, a broad review was carried out to determine the differences between the chemical and microstructural composition of wood and bone.

From the review, it was determined that the best possibilities to obtain high values for the anti swelling efficiency (%ASE) and moisture exclusion efficiency (%MEE) parameters could be reached through the impregnation of the bone slabs with methylmetacrylate (MMA) employing pressure and methanol and acrylic acid (AA) as diffusion promoters. Before starting impregnation procedures, the mean composition of the bone slabs regarding moisture content, mineral content and fat content was determined. Results showed that the bone slabs composition was quite homogeneous. Then, the influence of vacuum, 2 bar pressure and methanol and AA concentration in the absorption of MMA by the bone slabs. The results pointed that vacuum and methanol 20% v:v and AA 5% v:v speeds up the MMA absorption by bone, thus, making possible to obtain composites with higher impregnant amounts.

Once the optimized impregnation conditions were found, bone slabs were impregnated with MMA in such conditions and then it was polymerized *in situ* with benzoyl peroxide as initiator and 90°C temperature. The resulting material was characterized regarding water absorption and swelling and was analyzed through optical and electronic microscopy. Results showed that the composites obtained with methanol as diffusion promoter presented the best performance with %ASE = 22.1% and %MEE = 35.1%.

## 1. INTRODUÇÃO

O uso de ossos de animais como matéria-prima para a confecção de artefatos remonta ao período paleolítico. A habilidade de trabalhar o osso enquanto material foi justificada pela necessidade de um material, mais fácil de trabalhar do que a pedra, para a confecção de objetos de geometria mais delicada. Como o osso é um material que preenche estes requisitos, ele foi usado na confecção de pontas para flechas e lanças, anzóis, agulhas, objetos para rituais, entre outros.

A era industrial trouxe uma diversidade imensa de materiais sintéticos e, juntamente com a explosão do consumo, vieram também problemas ecológicos em função do descarte destes materiais. Como consequência destes problemas, o emprego de materiais biodegradáveis e/ou provenientes de fontes renováveis em produtos acabados vem ganhando uma importância crescente. Dentre as potenciais fontes renováveis de materiais biodegradáveis, destaca-se o osso bovino, com uma disponibilidade de aproximadamente 38.000 toneladas/mês em função do abate de bovinos para a produção de carne [1,2].

O uso de osso bovino como material em produtos acabados já ocorre, e este uso gera dois benefícios ao meio ambiente. O primeiro benefício decorre do fato de se evitar riscos sanitários, visto que é prática comum moer os ossos de bovinos e incorporá-los na ração animal, potencializando-os como um vetor para a transmissão de doenças como a encefalopatia espongiforme bovina. O outro benefício decorre da substituição de materiais sintéticos por um material que, além de ser proveniente de uma fonte renovável, é biodegradável. Outra vantagem no uso de ossos bovinos como material em produtos acabados, é que o osso possui uma característica visual única que, explorada corretamente no design de produto, permite obter produtos com características diferenciadas, como aqueles que podem ser vistos na Figura 1.

O problema associado ao uso do osso em produtos decorre de algumas desvantagens como variações dimensionais em função de mudança de umidade, susceptibilidade ao ataque de microorganismos e mudança de aparência quando exposto ao intemperismo. Estas desvantagens decorrem da sua excessiva hidrofiliabilidade e porosidade.

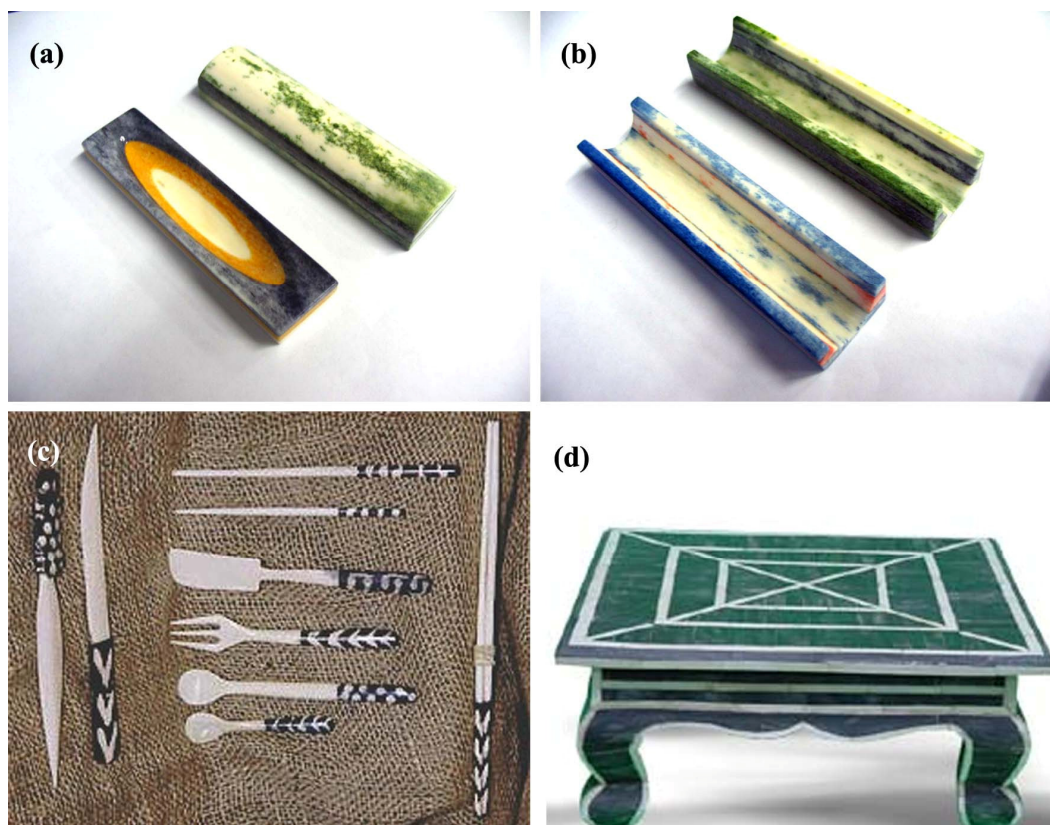


Figura 1: Produtos em osso: (a) e (b) Puxadores confeccionados em osso tingido (c) Talheres em osso (d) Mesa com detalhes em osso [3,4]

Atualmente, já existem no Brasil empresas que beneficiam o osso bovino para que este possa vir a ser usado em produtos acabados. Este beneficiamento consiste em submeter o osso a um processo de limpeza e então cortá-lo na forma de lâminas que são, na maioria das vezes, exportadas como um pré-manufaturado. Este pré-manufaturado, antes de ser utilizado, deve receber um tratamento conhecido na indústria pelo termo “estabilização”, para reduzir a absorção de água e o inchamento que são característicos do osso e que, muitas vezes, inviabilizam o seu uso em produtos acabados. Tratamentos deste tipo aplicados à madeira é um assunto que já foi amplamente explorado na literatura científica. Já o osso nunca foi objeto de um estudo deste tipo, justificando assim a necessidade do presente trabalho.



## **2. OBJETIVOS**

### Objetivo Geral:

Contornar as limitações que o osso bovino apresenta como material na confecção de artefatos diversos, isto é, a sua absorção excessiva de água e o seu inchamento, através de tratamentos de impregnação similares aqueles empregados na madeira.

### Objetivos Específicos:

- \* Caracterizar o osso quanto à sua absorção de água, inchamento e porosidade.
- \* Estudar a influência das principais variáveis ligadas a eficácia dos tratamentos de impregnação: o tamanho da amostra, o uso de pressão e de promotores de difusão.
- \* Obter um compósito através da impregnação do osso com MMA utilizando vácuo e AA e metanol como promotores de difusão.
- \* Caracterizar o compósito obtido quanto à absorção de água, inchamento e microestrutura.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Este capítulo inicia com a contextualização e justificativa deste trabalho na realidade do mundo atual. A seguir, aborda-se o uso e a modificação dos materiais naturais e a composição do osso desde o nível químico até o nível microestrutural. Segue uma revisão dos tratamentos de modificação da madeira e comentários sobre as semelhanças e as diferenças entre o osso e a madeira, além da possibilidade de adaptação dos tratamentos da madeira ao osso.

#### **3.1. A importância do uso de matérias-primas provenientes de fontes renováveis**

O uso e a modificação de recursos provenientes de fontes renováveis está presente em uma ampla gama de processos industriais que apresentam grande impacto na nossa vida diária. A aplicação destes recursos pode ser encontrada nos setores de energia, químico, farmacêutico e também, com uma participação crescente, no setor de materiais [5].

O desenvolvimento de materiais provenientes de fontes renováveis nunca foi tão importante, pois embora a discussão a respeito de quanto tempo durarão as reservas mundiais de petróleo continue [6], já é consenso que as reservas são limitadas e que é essencial buscar novas fontes tanto de energia como de matérias-primas.

Dadas estas circunstâncias, fontes renováveis são um campo de pesquisa de importância crucial na busca por alternativas para as matérias-primas e a energia derivadas de recursos fósseis. No campo da ciência dos materiais, a importância do uso de matérias-primas provenientes de fontes renováveis para a síntese de materiais já foi reconhecida [7]. O aproveitamento de subprodutos agropecuários e outras fontes de resíduos já ocorre [8] e pode ainda ser bastante ampliado, levando a uma forma mais sustentável de produzir materiais em um curto espaço de tempo.

Embora a sociedade humana tenha sido quase que exclusivamente dependente de materiais provenientes de fontes renováveis até alguns séculos atrás, o mundo ocidental foi dominado pelos materiais sintéticos a partir do século XIX [9]. Atualmente, a expectativa é que se devolva a estes materiais parte de sua antiga importância. Contudo, este movimento

não pode ser encarado como uma apologia ao retrocesso e sim como um esforço multidisciplinar com o objetivo de gerar novos materiais provenientes de fontes renováveis que tenham custo e desempenho capazes de atender às demandas tecnológicas do mundo atual.

Este desafio só poderá ser enfrentado se cientistas forem atraídos para esta área. Também é essencial que os consumidores reconheçam a importância do emprego de materiais de fontes renováveis em produtos, estimulando o setor produtivo a participar do esforço juntamente com os centros de pesquisa.

### **3.2. Modificação das propriedades do osso**

Embora o osso tenha sido usado durante muito tempo como material devido a um conjunto de boas propriedades (boa resistência, facilidade de processamento, aparência, entre outras), ele também apresenta uma série de desvantagens. Variações dimensionais em função de mudança de umidade, susceptibilidade ao ataque de microorganismos e mudança de aparência quando exposto ao intemperismo apresentam-se como grandes limitações ao seu uso em produtos acabados [8].

O conjunto de propriedades do osso pode ser compreendido através do estudo de sua estrutura ao nível macroscópico, microscópico e molecular, ou seja, através da ciência dos materiais [10]. O osso é um material natural e, como tal, exibe uma grande variabilidade em suas propriedades [5]. Esta variação está presente entre as diferentes espécies de animais, entre indivíduos de uma mesma espécie e mesmo entre diferentes partes da estrutura óssea de um mesmo indivíduo, além ainda da idade. Esta variabilidade traz sérias dificuldades para o estudo de métodos para modificação das suas propriedades, pois o impacto de uma modificação nas propriedades do osso deve ser importante o bastante para que possa ser considerado significativo frente aos desvios observados dentro de cada experimento.

Um obstáculo ainda maior para o estudo da modificação das propriedades do osso enquanto material é a escassez de trabalhos na literatura científica tratando do osso neste contexto.

### 3.3. Composição química e densidade do osso

Os principais constituintes do osso são hidroxiapatita (HA), que é um mineral de fórmula  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , o colágeno, uma proteína fibrosa com elevado grau de organização molecular e supra-molecular, e a água. Além dos constituintes principais, também podem ser encontradas pequenas quantidades de outras substâncias. Na fração orgânica pode-se encontrar gordura e outras proteínas que não o colágeno e, na fração mineral, é possível encontrar pequenas quantidades de fosfatos [11]. A Tabela 1 mostra as frações mássicas e volumétricas das fases mineral e orgânica no osso seco e no osso hidratado.

Tabela 1: Composição mássica e volumétrica do osso cortical [12].

	Mineral (%)		Orgânico (%)		Água (%)		d (g/cm <sup>3</sup> )
	m:m	v:v	m:m	v:v	m:m	v:v	
Hidratado	66,8	38	18,5	29	16,5	33	2,0
Seco	68,5	49	25,2	38	6,7	13	2,2

Nas empresas que processam ossos bovinos é comumente aplicado um tratamento de limpeza a estes cujo objetivo é a remoção da gordura, contudo, não há garantias de que este tratamento remova toda a gordura. Sendo assim, a possibilidade de haver uma quantidade significativa de gordura nas peças de osso estudadas deve ser considerada.

A água pode ocupar até 25% do volume do osso, podendo estar em capilares, associada à fase mineral do osso, ou ainda associada à estrutura supra-molecular do colágeno. Parte da água intimamente associada aos componentes estruturais do colágeno é chamada de *bound water*, sendo que estas moléculas podem até mesmo arranjar-se em uma estrutura cristalina. Devido à forte interação entre a água cristalina e os constituintes do osso esta água não pode ser eliminada sem comprometer a estrutura do osso, justificando a presença de 6,7% em massa de água no osso seco.

### 3.3.1. Colágeno

O colágeno é o constituinte conectivo de tecidos como pele, ossos e cartilagens formado através de ligações amida (ligações peptídicas) entre diferentes aminoácidos compondo assim uma cadeia polipeptídica com mais de 1000 unidades de aminoácido. Cada uma destas unidades é denominada “resíduo de aminoácido” e uma das particularidades do colágeno é que a cada três resíduos, um deles é do aminoácido glicina. Por isso, cada conjunto de três resíduos de aminoácido é denominado triplete e representado pela fórmula Gli-X-Y.

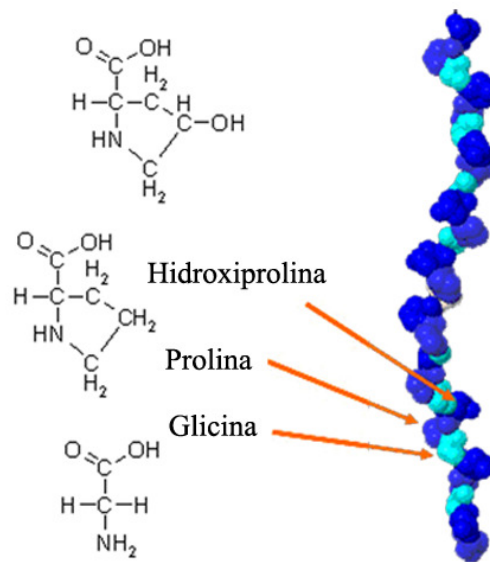


Figura 2: Triplete na molécula do colágeno com prolina na posição X e hidroxiprolina na posição Y [13]

Em 1954, Ramachandram [14] determinou a estrutura molecular do colágeno como proposto, a estabilização do modelo era dada pelo grupo NH da glicina que formava pontes de hidrogênio com os grupos vizinhos do aminoácido da posição X, como também, com grupos dos outros aminoácidos contidos nas moléculas vizinhas. Também é fato [15] que as pontes de hidrogênio podem ser formadas com moléculas de água (Figura 3) que, assim, ajudam na estabilização da distância entre as hélices. Esta influência direta da água na estabilização da estrutura molecular do colágeno explica porque, quando exposto a diferentes graus de hidratação, o osso sofre mudanças nas suas dimensões.

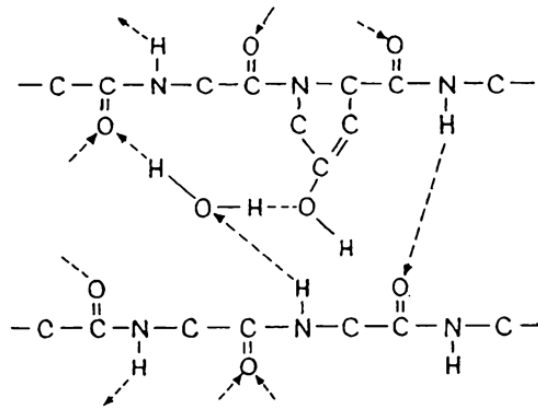


Figura 3: Possível mecanismo de interação entre a água e o colágeno [15]

### 3.3.2. Hidroxiapatita

A composição química do mineral dos ossos é, majoritariamente, hidroxiapatita cuja fórmula é  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Junto à fase mineral do osso encontra-se também uma pequena quantidade (menores que 1%) de fluoretos, cloretos, sódio, potássio, magnésio e pirofosfatos. Em quantidade significativa (7%) encontra-se apenas os carbonatos.

Devido ao pequeno tamanho de cristal da HA no osso (aproximadamente 5 nm de espessura), existe uma grande área de interação entre o colágeno e a hidroxiapatita. Nesta interface, as moléculas de água interagem com a hidroxiapatita contribuindo para a hidrofiliabilidade do osso.

### 3.4. Ultra-estrutura e microestrutura do osso

O osso é um material compósito hierarquicamente organizado, formado por uma matriz orgânica reforçada com uma rede contínua de cristais de HA. A estrutura do osso cortical (a região mais densa dos ossos longos) é tratada em cinco níveis de organização sendo que, em cada um deles, a formação das fases orgânica e mineral mostra-se totalmente interdependente [10]. As peças de osso normalmente beneficiadas para uso como material são de osso cortical provenientes da região da canela de bovinos, pois nesta região o osso é mais denso permitindo assim obter peças maiores e de melhor aparência.

O primeiro nível de organização, ou nível sub-nanométrico, compreende, para a fase mineral, a composição química e o arranjo cristalográfico das substâncias presentes. O segundo nível de organização, ou nível nanoestrutural, pode ser definido como o nível da estrutura acessível pelas técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) ou microscopia eletrônica de varredura (MEV). Neste nível, não está claro como a HA e o colágeno se organizam. Aparentemente a HA se encontra inter e intra-fibrilarmente atrelada ao colágeno, formando uma espécie de compósito fibrilar. Por sua vez, as fibrilas deste compósito colágeno-HA se unem em feixes para formar fibras [10,16].

No terceiro nível de organização, ou nível sub-microestrutural, as fibras descritas acima se empacotam em lamelas. Estas lamelas formam arranjos concêntricos, chamados de Sistemas Haversianos deixando ao centro um espaço chamado de Canal Haversiano. Estas lamelas são orientadas de tal forma que as microfibrilas alinham-se axialmente com os canais Haversianos. Este alinhamento causa um elevado grau de anisotropia no osso, resultando em propriedades diferenciadas na direção axial e radial, como as propriedades mecânicas e o inchamento, que é muito maior na direção radial do que na direção axial.

No nível microestrutural, que juntamente com o sub-microestrutural fazem parte do campo de estudo da Histologia [10], os sistemas haversianos formam arranjos chamados osteons. A função dos canais Haversianos no osso é servir de canal para a passagem de vasos sanguíneos. Ainda no nível microestrutural, observa-se outro tipo de canal interligando diferentes canais Haversianos, chamados canais de Volkmann (Figura 4a). Outro espaço presente no osso cortical são as lacunas (Figura 4b), pequenos espaços nos osteons que, no osso vivo, são ocupados pelas células capazes de formar o tecido ósseo, os osteoblastos. Interligando as lacunas entre si e com os canais Haversianos existe um grande número de canais muito pequenos chamados "canaliculas" (Figura 4b).

Canais Haversianos, canais de Volkmann, lacunas e canaliculas formam um sistema de canais que é responsável pela porosidade do osso cortical [17]. Esta porosidade tem um papel muito importante em uma das propriedades de interesse do osso, a absorção de água. Como o colágeno e a hidroxiapatita têm caráter hidrofílico, este sistema de canais se enche prontamente quando o osso seco é imerso em água.

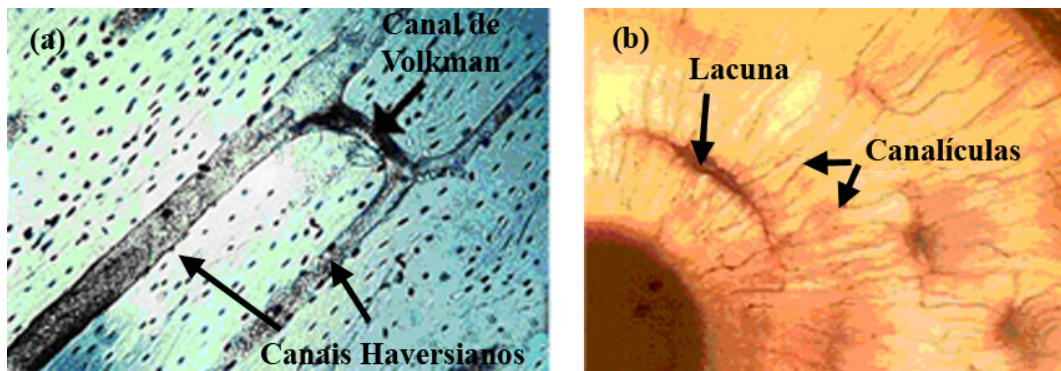


Figura 4: (a) Canal de Volkman interligando dois canais Haversianos (b) Lacunas e Canalículas [18].

A maior contribuição para a porosidade é dada pelos canais Haversianos, que, embora sejam menores que as cavidades de reabsorção, encontram-se em número muito maior. Já as lacunas e as canalículas são responsáveis por aproximadamente 2,3% da porosidade [19].

No quinto e último nível de organização, o nível macroscópico, os osteons se empacotam em arranjos densos para formar o osso cortical. A Figura 5 esquematiza as divisões na estrutura do osso.

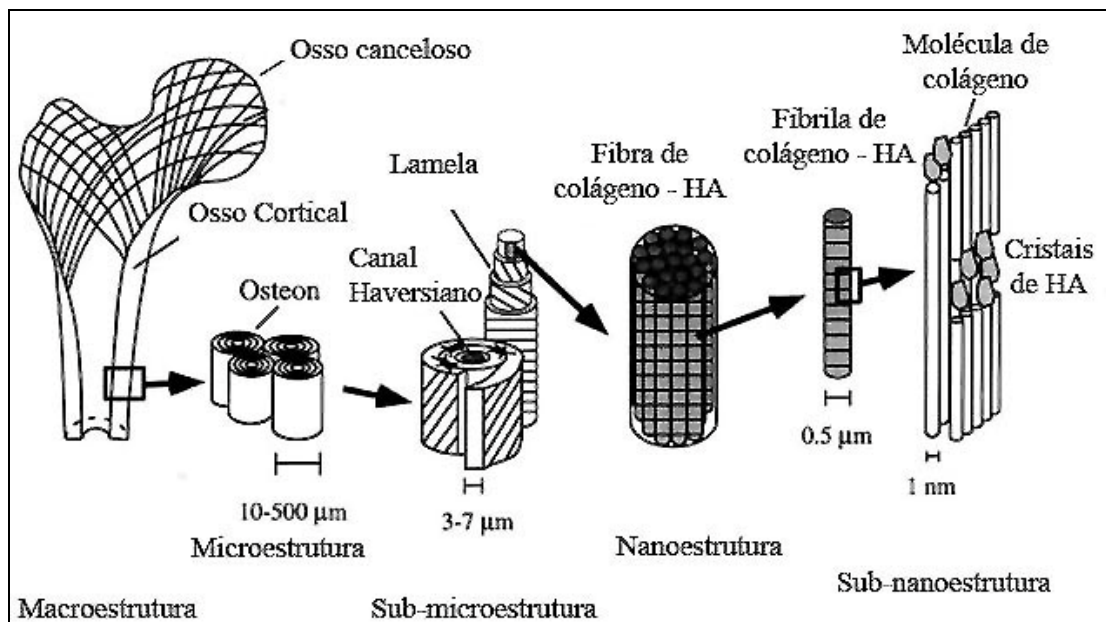


Figura 5: Divisões na estrutura do osso e seus respectivos componentes [10]



### 3.5. Correlação osso - madeira e tratamentos utilizados

Embora processos de modificação da estrutura do osso no contexto citado anteriormente ainda não tenham sido realizados, estes processos já foram extensivamente estudados para outro material que apresenta limitações similares: a madeira [5]. Quimicamente, ambos os materiais apresentam elevada hidrofiliabilidade devido aos grupos hidroxila presentes em seus constituintes macromoleculares: a celulose da madeira e o colágeno do osso [5,14]. Microestruturalmente, ambos os materiais apresentam porosidades de tamanhos variados. A Figura 6 mostra as semelhanças microestruturais entre o osso e a madeira.

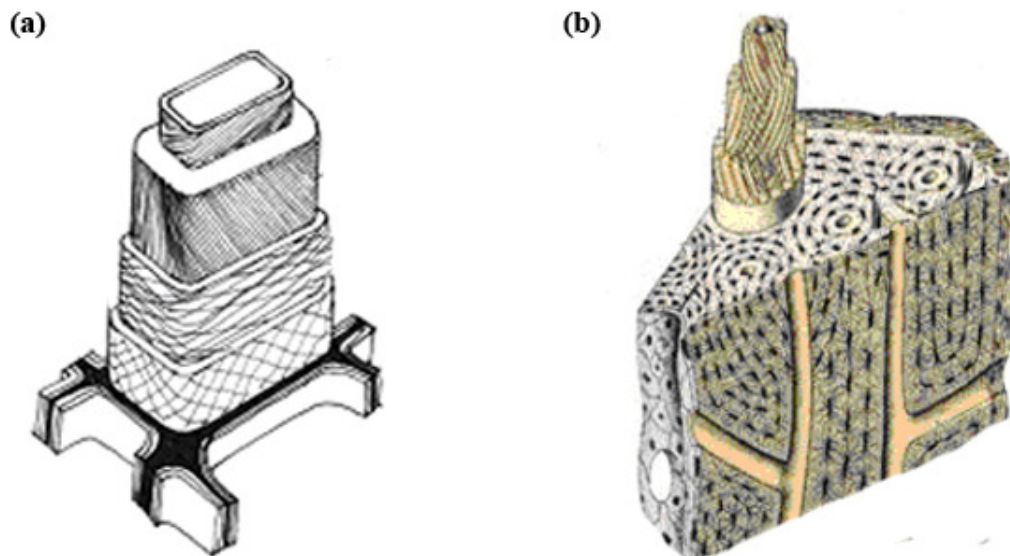


Figura 6: (a) Microestrutura da madeira [5] (b) Microestrutura do osso [adaptado de 18]

Estas semelhanças apontam para o potencial de utilizar tratamentos que melhoram as propriedades da madeira no osso.

Assim, como no osso, a decomposição da madeira ocorre devido ao ataque de microorganismos [5]. A atividade destes microorganismos, por sua vez, depende de uma série de fatores físicos e químicos como:

- Umidade
- Nutrientes
- Oxigênio

- Temperatura

Uma combinação ótima destes quatro fatores pode levar a uma degradação acelerada. Porém, se apenas um dos fatores puder ser modificado de forma a dificultar a ação dos microorganismos, a degradação poderá ser minimizada. O principal alvo das estratégias de preservação da madeira é a umidade: reduzindo a absorção de água da madeira, ou do osso, sua degradabilidade também será reduzida.

A redução da hidroflicidade normalmente se dá depositando substâncias hidrofóbicas na madeira. Exceder uma certa quantidade de umidade é considerado como o principal fator que leva à degradação da madeira. Uma quantidade de umidade superior a 20 - 25% é considerada crítica e pode levar ao rápido apodrecimento da madeira. A estratégia de preservação mais empregada é a redução do conteúdo de umidade da madeira. Dentre estes, a aplicação de substâncias hidrofóbicas na sua superfície da madeira é o mais comum. A Figura 7 mostra os diferentes locais onde uma substância hidrofóbica pode ser inserida na microestrutura da madeira, dependendo do tipo de tratamento empregado.



Figura 7: Exemplos de diferentes tratamentos da madeira [adaptado de 5]

O princípio do tratamento de impregnação, no caso da madeira, consiste em impregnar os poros e/ou a própria parede celular com algum componente que formará um material que ficará preso nestes locais. É evidente que, para penetrar nos poros ou então na parede celular, as moléculas dos componentes devem ter mobilidade suficiente.

A fixação do material impregnante pode se dar de várias maneiras, porém a mais efetiva é quando se realiza a impregnação de um monômero ou oligômero seguida da polimerização. Para que o tratamento tenha um efeito duradouro, é essencial que o impregnante não sofra lixiviação nas condições de trabalho, caso contrário a efetividade do tratamento irá diminuir com o tempo.

Em qualquer estudo que envolva a modificação da hidroflicidade da madeira, o teor de umidade das amostras é determinado através de métodos gravimétricos. O conteúdo de umidade das amostras (%*u*) é baseado no peso seco da amostra sendo determinado de acordo com a Equação 1:

$$\%u = \frac{m_u - m_0}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

Onde: *m<sub>u</sub>* é a massa da amostra úmida e *m<sub>0</sub>* é a massa da amostra seca.

Em vários estudos esta relação não é adequadamente reportada, podendo levar a conclusões inadequadas. Por exemplo, se o peso de uma amostra de madeira sofreu um aumento de 20% devido a sua impregnação com um polímero e então esta madeira é saturada com água, haverá uma redução no teor de umidade devido à menor quantidade de madeira presente em relação a uma amostra de madeira não tratada. Desta forma, para compreender o efeito dos tratamentos da madeira sobre o seu teor de umidade, a determinação de teor de umidade deve ser baseada no peso seco de madeira apenas, e não no peso de madeira mais impregnante.

Quando se utiliza tratamentos de impregnação, o primeiro parâmetro a ser quantificado é a carga de impregnante (%*CI*). A importância do %*CI* reside no fato de que, na maioria das vezes, existe uma relação direta entre a redução no teor de umidade e o %*CI*. O %*CI* nada mais é do que a fração mássica de impregnante em relação à massa inicial de madeira, calculado conforme a Equação 2:

$$\%CI = \frac{m_p - m_0}{m_0} \times 100 \quad (2)$$

Onde: *m<sub>p</sub>* é a massa da amostra depois do tratamento e *m<sub>0</sub>* é a massa da amostra antes do tratamento.

A literatura [5] reporta a eficiência de um tratamento em reduzir a absorção de água da madeira através do parâmetro intitulado “Eficiência da Exclusão de Umidade” (%*EEU*), definido segundo a fórmula:

$$\%EEU = \frac{\%u_0 - \%u_t}{\%u_0} \times 100 \quad (3)$$

Onde  $\%u_t$  e  $\%u_0$  são o teor de umidade da madeira tratada e da madeira não tratada, respectivamente, ambos calculados de acordo com a Equação 1. Este parâmetro não considera o aumento de massa devido à adição do impregnante. Para um material impregnado, um teor de umidade reduzido ( $\%u_r$ ) é calculado dividindo a massa de umidade na amostra pela massa de madeira apenas, segundo a equação:

$$\%u_r = \frac{m_u - m_0}{m_0 \cdot (1 - x_i)} \times 100 \quad (4)$$

Onde  $x_i$  é a fração mássica de impregnante. Relacionando o valor de  $x_i$  com o valor do %*CI* (Equação 5), é possível calcular a “Eficiência de Exclusão de Umidade Corrigida” (%*EEUC*) a partir dos de %*EEU*, de acordo com a Equação 6:

$$x_i = \frac{\%CI}{\%CI + 100} \quad (5)$$

$$\%EEUC = \%EEU \cdot \left( \frac{\%CI}{100} + 1 \right) - \frac{\%CI}{100} \quad (6)$$

Nos tratamentos de impregnação, que são o foco do presente trabalho, sempre ocorrem ganhos de massa significativos devido à incorporação do polímero na amostra.

Desta forma a redução da hidrofiliçidade do osso devido ao tratamento de impregnação será avaliada através do parâmetro %EEUC.

Os tratamentos de impregnação têm podem ter impacto em outra propriedade importante da madeira e, analogamente, do osso: o inchamento. Se a impregnação apenas adiciona polímero nos poros do material, não se espera mudançs significativas nos valores máximos de inchamento, embora possa ocorrer um aumento no tempo necessário para saturar a amostra devido aos maiores caminhos que a água precisará percorrer para saturar o material. Por outro lado, se o impregnante for capaz de interagir a nível molecular com as hidroxilas dos componentes do material, ocorrerá um inchamento irreversível durante o tratamento e então os valores subseqüentes de inchamento em função do aumento do teor de umidade serão reduzidos. Observa-se que, para produzir este inchamento durante a impregnação, algum dos componentes do impregnante deve ser capaz de estabelecer pontes de hidrogênio com os componentes do substrato [5].

O primeiro  a imersão da amostra no monômero ou em uma mistura que contm o monômero. Nesta etapa, ocorre um inchamento devido à interação do monômero ou outro componente com o substrato, definido neste trabalho como o inchamento da amostra impregnada (% $I_i$ ). Este inchamento é calculado para as direções radial, tangencial e axial conforme a equação:

$$\%I_i = \frac{L_i - L_0}{L_0} \times 100 \quad (7)$$

Onde:  $L_i$   a dimensão da amostra impregnada e  $L_0$   o valor da dimensão da amostra seca.

Após a impregnação da amostra com o monômero, este é polimerizado *in situ* para que fique imobilizado o mais próximo possível dos componentes hidrofílicos da amostra. Assim, define-se o inchamento devido ao polímero (% $I_p$ ):

$$\%I_p = \frac{L_p - L_0}{L_0} \times 100 \quad (8)$$

Onde:  $L_p$  é a dimensão após a polimerização do monômero.

Após o tratamento, a amostra é imersa em água até que esteja saturada e então se quantifica o inchamento decorrente da ação da água ( $\%I$ ), conforme a expressão abaixo:

$$\%I = \frac{L_u - L_0}{L_0} \times 100 \quad (9)$$

Onde:  $L_u$  é a dimensão da amostra úmida.

A partir dos valores de  $\%I_i$ ,  $\%I_p$  e  $\%I$  calculados para cada uma das três dimensões da amostra, é possível obter o valor do inchamento volumétrico ( $\%V$ ):

$$\%V = \prod_{n=1}^3 (1 + \%I_n) - 1 \quad (10)$$

Onde o índice  $n$  do produtório corresponde às três dimensões da amostra.

Como foi dito anteriormente, o inchamento é um sério problema tanto na madeira como no osso. Quando se deseja produzir peças com encaixes ou então coladas o inchamento faz com que se criem tensões que levam à falha das junções ou então a ruptura da peça. Para se avaliar a eficiência de um tratamento em reduzir o inchamento da madeira foi definido um parâmetro chamado "Eficiência Anti-Inchamento" ( $\%EAI$ ), calculado conforme a expressão abaixo:

$$\%EAI = \frac{\%V_t - \%V_0}{\%V_0} \quad (11)$$

Onde:  $\%V_t$  é o inchamento volumétrico da amostra tratada e  $\%V_0$  é o inchamento da amostra não tratada, ambos calculados conforme a Equação 10.

### 3.6. Impregnação da madeira com polímeros

A impregnação da madeira com polímeros é um tópico que já foi extensivamente estudado. O material resultante da impregnação da madeira com um monômero seguido da polimerização do mesmo é referido na literatura científica como Wood Polymer Composite, ou WPC. Os métodos de impregnação existentes para a obtenção de WPC's são bastante variados. As diferenças residem principalmente no tipo de monômero a ser impregnado, no tipo de meio usado para a impregnação (monômero puro, solventes ou monômeros com aditivos), no uso de vácuo, temperatura ou pressão para promover a impregnação e no tipo de reação de cura do impregnante. Apesar destas diferenças, qualquer tratamento de infiltração apresenta as etapas de impregnação do substrato e de cura do impregnante.

Além do inchamento, outro parâmetro utilizado para avaliar o processo entre a etapa de impregnação e a etapa de polimerização é o total de solução impregnante absorvida (%*m*), calculado conforme a Equação:

$$\%m = \frac{m_i - m_0}{m_0} \times 100 \quad (12)$$

Onde:  $m_i$  é a massa da amostra impregnada com o monômero e  $m_0$  é a massa da amostra antes da impregnação.

Os monômeros e polímeros mais utilizados para impregnação da madeira dividem-se em dois grandes grupos: os hidrofílicos e os hidrofóbicos. Outra característica importante é a habilidade de o monômero se graftizar à celulose reagindo com as suas hidroxilas. A Tabela 2 apresenta os principais monômeros de cada grupo.

A grande variabilidade de monômeros empregados reside no fato de os tratamentos de impregnação buscar propriedades diferenciadas. Muitas vezes, deseja-se reduzir a absorção de água e o inchamento da madeira, porém outras vezes pretende-se melhorar as propriedades mecânicas. Mantendo o foco do presente trabalho, maior atenção será dada aos tratamentos cujo objetivo é reduzir a absorção de água e o inchamento da madeira.

Tabela 2: Principais monômeros empregados nos tratamentos de impregnação da madeira.

<b>Polaridade</b>	<b>Reação</b>	<b>Impregnante</b>	<b>Graftizante</b>
Hidrofilicos	Condensação	Fenol-formaldeído (FF)	Sim
		Melamina-formaldeído (MF)	Sim
		Uréia-formaldeído (UF)	Sim
	Adição	Etil-alfa-(hydroxy metil) acrilato (EHMA)	Não
Hidrofóbicos	Adição	Metilmetacrilato (MMA)	Não
		Estireno (St)	Não
		Glicidil metacrilato (GMA)	Sim
		Alil glicidil éter (AGE)	Sim

### 3.6.1. Monômeros hidrofílicos

É evidente que, para ser eficiente na exclusão da água, o polímero formado após a impregnação deve ser hidrofóbico. Polímeros hidrofóbicos em geral resultam da polimerização de monômeros hidrofóbicos. No entanto polímeros como a melamina-formaldeído (MF) e o fenol-formaldeído (FF), cujos monômeros apresentam-se em solução aquosa, podem mostrar-se bastante hidrofóbicos após a reação de polimerização, possibilitado o seu uso em tratamentos para reduzir os valores de %EAI e %EEU da madeira. A MF e o FF também apresentam a capacidade de graftizar-se à parede celular da madeira, pois possuem grupos metilol altamente reativos que podem reagir com as hidroxilas da celulose quando curados.



No trabalho de Deka *et al* [20] uma madeira de baixa densidade foi impregnada com MF, FF e uma terceira resina a base de formaldeído com uréia (UF). É importante salientar que os monômeros dessas resinas apresentam massa molar relativamente alta. Assim, é esperado que a impregnação destes monômeros na parede celular da madeira não ocorra com facilidade. Uma das estratégias adotadas pelos autores para facilitar a impregnação das resinas na madeira consistiu em adicionar metanol às resinas até que a composição do meio atingisse a proporção de 1:1 para água:metanol resultando em um teor de sólidos de 30%.

A adição de metanol no meio impregnante é amplamente realizada não só no caso das resinas a base de formaldeído como também na impregnação utilizando monômeros hidrofóbicos. A vantagem do uso de metanol no meio impregnante consiste em aproveitar a elevada afinidade que este possui com a parede celular da madeira, devido à habilidade de fazer pontes de hidrogênio, aliada a sua capacidade de dissolver a grande maioria dos monômeros, tanto polares como não polares. Devido a estas características o metanol age no meio impregnante como um promotor da difusão dos monômeros através da parede celular. A Tabela 3 resume os resultados obtidos por estes autores.

Tabela 3: Resultados obtidos com a impregnação de resinas derivadas do formaldeído na madeira [20]

	<i>%CI</i>	<i>%EEU</i>	<i>%EEUC</i>	<i>%EAI</i>
MF	34	41	21	68
PF	34	46	28	71
UF	34	32	9	49

Como se pode observar, as resinas MF e UF são capazes de reduzir significativamente o inchamento da madeira (*%EAI* em torno de 70%). No entanto, nenhuma delas foi capaz de promover valores de *%EEU* acima de 50%. O *%CI* foi igual para todas as resinas, sendo que o autor mostrou em uma série de experimentos que maiores valores de *%CI* não resultavam em aumento do *%EAI* e do *%EEU*. Também os valores de *%I<sub>p</sub>* foram praticamente iguais ao *%I*, o que mostra que as resinas impregnaram a parede celular e não apenas os poros da madeira.

Considerando os polímeros e monômeros hidrofílicos de adição, apenas o EHMA e o PGMA, respectivamente, foram empregados em tratamentos de impregnação como monômero principal. O emprego do EHMA no tratamento da madeira foi estudado em dois artigos dos autores Wright e Mathias [21,22].

No primeiro trabalho da série [21], foi empregado um sistema onde, além do monômero, foram adicionados acrilatos bifuncionais, um com e o outro sem flúor. Os acrilatos bifuncionais foram reagidos com o EHMA antes da impregnação. Segundo os autores, estes acrilatos, por serem bifuncionais, promovem a reticulação do polímero durante a reação de polimerização resultando em uma rede molecular tridimensional com melhores propriedades mecânicas e menor suscetibilidade ao inchamento pela ação da água, dada a hidrofiliabilidade do polímero formado. O último componente do sistema de impregnação foi o iniciador 2-(carbamoil-azo)isobutironitrila.

Também foi empregado um sistema de impregnação adicionando ao EHMA quantidades variadas de vinil azlactona. Segundo os autores, a vinil azlactona é capaz de reagir tanto com as hidroxilas da madeira quanto com as hidroxilas do EHMA. Assim, a vinil azlactona é capaz de reticular o EHMA e graftizá-lo à celulose simultaneamente. Foram realizadas impregnações com quatro misturas de EHMA:Vinil azlactona nas proporções de 90:10, 75:25, 50:50, e 25:75. O catalisador utilizado foi o mesmo dos sistemas anteriores. A Tabela 4 mostra a composição dos dois meios de impregnação utilizados. Para todos os sistemas utilizados, a impregnação foi realizada com vácuo durante 30 minutos a 50 – 60°C e a polimerização foi realizada em estufa a 80 – 115°C durante 10 – 96 h.

Os resultados de %*EEU* e %*EAI* podem ser vistos na Tabela 5. É importante salientar que os valores reportados pelo autor não foram calculados após a saturação das amostras com água, e sim após 1 h de imersão em água. Desta forma, denominou-se o %*EEU* e o %*EAI* reportados pelo autor de %*EEU*\* e %*EAI*\* para diferenciá-los dos valores calculados após a saturação.

Tabela 4: Composição dos meios impregnantes a base de EHMA [derivado de 21]

<b>Sistema</b>	<b>EHMA (%)</b>	<b>Acrilato (%)</b>	<b>Vinil azlactona (%)</b>	<b>2-(carbamoil-azo)isobutironitrila (%mol)</b>
Acrilato fluorado	80	20	-	1,5 - 3
Acrilato sem flúor	88	12	-	1,5 - 3
EHMA-VA1	90	-	10	3
EHMA-VA2	75	-	25	3
EHMA-VA3	50	-	50	3
EHMA-VA4	25	-	75	3

Tabela 5: Resultados obtidos com os impregnantes a base de EHMA [derivado de 21].

<b>Sistema</b>	<b>%CI</b>	<b>%EAI*</b>	<b>%EEU*</b>	<b>%EEU</b>	<b>%EEUC</b>
Acrilato Fluorado	102	81	85	54	7
Acrilato sem flúor	73	83	89	71	50
EHMA-VA1	95	86	87	43	-11
EHMA-VA2	89	91	89	57	19
EHMA-VA3	93	94	93	64	31
EHMA-VA4	98	95	98	71	43

\*Valores recalculados para as amostras saturadas

Como se pode observar, os melhores valores de %EEU ocorreram para os sistemas contendo EHMA e acrilato sem flúor e para o sistema EHMA-VA4. No caso dos acrilatos, esperava-se maiores valores de %EEU para o acrilato fluorado, dada sua maior hidrofobicidade. Os menores valores de %EEU obtidos ficaram na faixa de 70% mostrando que o tratamento empregado foi bastante eficiente.

Como pode ser observado, os tratamentos com monômeros ou polímeros hidrofílicos são capazes de reduzir o inchamento e a absorção de água da madeira. A Tabela 6 resume os melhores resultados revisados para o %EAI e o %EEU nos tratamentos utilizando monômeros hidrofílicos.

Tabela 6: Tratamentos pesquisados que apresentaram a maior eficiência [derivado de 21].

<b>Impregnante</b>	<b>%CI</b>	<b>%EAI</b>	<b>%EEU</b>	<b>%EEUC</b>
PF	34	71	46	28
EHMA:Estireno	-	74	-	-
EHMA-Acrilato	73	-	71	50
EHMA-VA4	98	-	71	43

Como mostra a Tabela 6, a impregnação com PF foi capaz de produzir elevados valores de %EAI mesmo com uma %CI de apenas 34%, no entanto, o valor de %EEU foi de 46%. Já para a impregnação com sistemas contendo EHMA, os valores de %EAI foram similares ao obtido com PF, mas os valores de %EEU foram de 70%. Nota-se que, para obter estes valores com o EHMA, foi necessário um %CI de mais de 70%.

### 3.6.2. Monômeros hidrofóbicos

Dentre os monômeros encontrados em tratamentos de impregnação, o mais amplamente utilizado é o MMA. Segundo Elvy *et al* [23], esta preferência se deve ao fato de que o MMA é econômico e o PMMA formado apresenta muitas vantagens, como boa resistência ao intemperismo, transparência (não altera a coloração original do substrato), boa resistência ao impacto, além de boa usinabilidade, o que irá facilitar o processamento futuro do material.

Quando se trata da impregnação da madeira com monômeros pouco polares, a preocupação central é a interação do monômero com a parede celular. Como a parede celular é composta de celulose que é bastante polar não é esperado que substâncias pouco polares interajam favoravelmente com ela. Para contornar tal problema, os monômeros não-polares são acrescidos de substâncias polares antes da impregnação. Assim, esta substância, daqui em diante denominada "promotor de difusão", interage com a parede celular e com o monômero, com o objetivo de melhorar o contato entre ambos [5].

Os promotores de difusão utilizados nos estudos de impregnação da madeira podem ser divididos em duas classes: reativos e não-reativos. Os não-reativos não participam da reação de polimerização nem reagem com a parede celular, sendo eliminados por

evaporação após a polimerização. Já os reativos são, na verdade, comonômeros polares que, após auxiliar na impregnação, são incorporados à cadeia do polímero durante a reação de polimerização, sendo ainda, em alguns casos, capazes de reagir com os componentes da parede celular.

Dentre os promotores de difusão não reativos, o mais empregado é o metanol, embora outros alcoóis possam ser usados. Em Khan *et al* [24], foi estudada a variação do %CI em função dos diferentes tipos de alcoóis empregados como promotores de difusão, em sistemas onde o monômero empregado foi o MMA. Foi utilizado metanol, etanol, propanol, isopropanol e isobutanol, todos em concentração de 10% em volume. O estudo mostrou que o metanol é o mais eficiente, promovendo os maiores valores de %CI, seguido de perto pelo etanol. Os outros álcoois resultaram em valores de %CI bastante reduzidos.

Além do tipo de promotor de difusão, outra variável ligada ao seu uso é a sua concentração. Concentrações muito baixas do promotor de difusão resultam em pouca penetração do monômero na parede celular e, conseqüentemente, em um baixo %CI. Já concentrações muito altas também resultam em um baixo %CI, devido a pouca quantidade de monômero presente no sistema. A influência da concentração de metanol no %CI foi estudada em uma série de trabalhos [24-30] em sistemas com diferentes monômeros. Nestes trabalhos, quantificou-se a influência da concentração de metanol no %CI obtido, à exceção de [25], onde foi estudada a influência da concentração sobre a absorção de solução impregnante (%m).

Em se tratando de monômeros não polares, principalmente o estireno e o MMA, alguns resultados apontaram para uma concentração ótima de 30% [26,27]. Já outros autores [24,28] observaram maiores valores de %CI quando a concentração de metanol é de 10%. Em Husain *et al* [25], mostrou-se que, em curtos períodos de tempo, quanto maior a quantidade de metanol na mistura MMA:metanol, maior o %m, porém, para tempos maiores que 200 h, o impregnante com 30% de metanol apresenta os maiores valores. Outros trabalhos [29,30] apontam a concentração de 30% como ideal.

Outra variável ligada à obtenção do WPC se refere a como será realizada a polimerização do monômero impregnado. Na literatura, existem trabalhos onde a polimerização é realizada pela irradiação com uma fonte de raios gama. Segundo Berejka *et al* [31], a grande vantagem reside no fato de a cura ocorrer a baixa temperatura, evitando

desta forma a perda de monômero por volatilização. Outra vantagem apontada na literatura [32] é o fato de a radiação, além de gerar a polimerização do monômero, promover a graftização do monômero à parede celular. Esta graftização ocorre devido à grande quantidade de energia da radiação ionizante.

Além da cura por radiação ionizante, a cura térmica também é largamente empregada. Na cura térmica, é necessário adicionar ao sistema de impregnação um iniciador de polimerização, capaz de gerar radicais por decomposição térmica em uma faixa de temperatura apropriada. Na cura térmica, dois iniciadores respondem pela maioria dos trabalhos: o peróxido de benzoíla (PBO) e o 2,2-azobis-(isobutironitrila) (AIBN). Tanto o AIBN como o PBO se decompõem na faixa de 70°C [33], porém o AIBN é mais eficiente na polimerização dos monômeros vinílicos, pois, quando se decompõe, além dos radicais livres ele também gera nitrogênio, criando uma atmosfera inerte local que prolonga a vida dos radicais formados.

Outra opção para realizar a polimerização do monômero é utilizar um sistema catalisado e acelerado [23, 33]. Neste tipo de sistema, além do iniciador é adicionado um acelerador que faz com que a reação de polimerização ocorra à temperatura ambiente. Uma desvantagem evidente deste tipo de sistema é que o tempo de impregnação deve ser curto, caso contrário ocorrerá a polimerização antes que as amostras sejam retiradas da solução impregnante.

Dadas as principais características que diferenciam os tratamentos empregados, foram compilados da literatura trabalhos utilizando monômeros hidrofóbicos que reportaram valores de %EAI e %EEU. A Tabela 7 apresenta estes trabalhos e os melhores valores relatados, visando possibilitar uma ampla comparação das diferentes metodologias empregadas em cada etapa do processo de impregnação e dos valores de %EAI e %EEU.

Tabela 7: Resumo dos melhores resultados obtidos através da impregnação da madeira com monômeros hidrofóbicos

Referência	Monômeros	Impregnação	Cura	%CI	Aditivos	%EAI	%EEU	%EEUC
[23]	MMA	Vácuo seguido de 30 min de imersão	1% PBO 0,5% dimetil anilina como acelerador	37	Vinil triacetóxi silano como agente de graftização	38	51	33
[34]	MMA St	Imersão sob vácuo por 30 min	PBO T = 90°C t = 4 h	68,9 69,4	Divinil benzeno como agente de reticulação	-	61 64	34 39
[35]	St St/GMA 1:5	Vácuo por 30 min seguido de imersão por 4 h	0,5% AIBN T = 90°C t = 24 h.	-	-	23 56	31 49	-
[36]	MMA MMA:AGE 1:1	Vácuo por 30min seguido de imersão por 24 h.	T = 100°C t = 4 h.	219 220	Na <sub>2</sub> B <sub>8</sub> O <sub>13</sub> , como agente preservador	59 76	81 85	39 52
[37]	MMA/Alil álcool	Vácuo por 15 min seguido de 8 h de imersão	Radiação Gama	58	-	50	50	21
[38]	MMA St	Vácuo por 30 min	PBO T = 90°C t = 4 h	195 204	-	70 73	87 86	62 58
[39]	GMA	Vácuo por 30 min seguido de imersão por 4 h	2% PBO T = 90°C t = 24 h.	33,4	-	24	61,6	49

Observando a Tabela 7, pode-se ver que é unânime a impregnação através da aplicação de vácuo e, na maioria dos casos, é feito um subsequente período de imersão. No entanto, os tempos de imersão são sempre muito baixos comparados com o tempo necessário para se atingir elevados valores de  $%m$  [25]. Outra semelhança é a presença do MMA como monômero, algumas vezes acrescido de um comonômero. Apenas em dois trabalhos o MMA não é empregado [35,39]. Afora o MMA e o St, todos os outros monômeros são bifuncionais, com o propósito de mediar a interação entre o monômero e a parede celular (equivalendo assim a promotores de difusão reativos). Para cumprir tal função, todos são vinílicos e possuem ou hidroxila, como é o caso do alil álcool, ou um grupo glicidil capaz de reagir com as hidroxilas da celulose.

Ainda, observa-se que na maior parte dos trabalhos a cura do monômero é realizada por catálise à quente e que o iniciador empregado é o PBO. Embora não conste na tabela é descrito nos trabalhos que, sempre que a cura é realizada desta forma, as amostras, depois de retiradas da solução impregnante, são envoltas em papel alumínio e seladas para evitar a volatilização do monômero. A necessidade de selar as amostras é justificada pela proximidade entre a temperatura de cura e a temperatura de ebulição dos monômeros. Também pode ser observado na Tabela 7 que nenhum dos trabalhos fez uso de promotores de difusão não reativos, embora reconheçam a importância da penetração do monômero na parede celular da madeira [35,36]. Em trabalhos onde o objetivo é melhorar as propriedades mecânicas, metanol (10 - 30%) é usado na grande maioria das vezes. Em alguns dos trabalhos em questão [35,36], foram usados comonômeros para auxiliar a penetração na parede celular, embora nenhum deles, exceto o alil álcool, seja capaz de fazer pontes de hidrogênio.

Como é sabido que os promotores de difusão garantem um melhor contato entre o polímero formado e a parede celular portadora dos componentes hidrofílicos (celulose na madeira e colágeno no osso), é possível especular que se promotores de difusão fossem utilizados nos trabalhos, melhores resultados de  $%EAI$  e  $%EEU$  poderiam ter sido obtidos.

Embora haja muitas semelhanças entre os tratamentos, houve uma grande diversidade de valores de  $%CI$  obtidos variando de 33 a 220%. Esta diferença pode ser em grande parte atribuída aos diferentes tipos de madeira empregada em cada trabalho, não permitindo uma comparação direta da influência do tipo de tratamento sobre os valores de



*%CI* obtidos. Os valores de *%EAI* variaram de 23 a 76% e os de *%EEU* de 31 até 87%. Novamente, se observa o aumento do *%EEU* com o aumento do *%CI*. No entanto, se os valores de *%EEUC* forem calculados, os valores ficam entre 21 e 62%.

Dentre todos os trabalhos pesquisados, aquele que apresenta o maior valor de *%EEUC* é o de Baysal *et al* [38], com 62%. Isto mostra que o uso de MMA, mesmo sem ser acrescido de promotores de difusão, pode gerar bons resultados de *%EEUC*. Já o maior valor de *%EAI* (76%) foi obtido por Kartala *et al* [36] utilizando uma mistura de AGE:MMA na proporção de 1:1. Valores próximos de *%EAI* foram obtidos por Devi *et al* [35] utilizando apenas MMA (*%EAI* = 70%) ou apenas St (*%EAI* = 73%). Em comum, estes dois trabalhos obtiveram valores de *%CI* maiores que 200%, indicando que é o valor de *%CI* e não o tipo de polímero formado o maior responsável pelos altos valores de *%EAI* obtidos.

### **3.7. Adaptação dos tratamentos da madeira ao osso**

Dentre os tratamentos de impregnação utilizados na madeira, buscou-se escolher quais os mais apropriados para se aplicar ao osso. Os critérios gerais adotados para esta seleção foram a obtenção dos maiores valores de *%EAI* e *%EEUC*. Os critérios específicos foram determinados com base nas diferenças químicas e microestruturais entre o osso e a madeira, discutidos a seguir.

A maior diferença entre o osso e madeira está na sua porosidade. Enquanto na madeira a porosidade alcança 70% [40], no osso a porosidade é bem menor, em torno de 10% [16]. Com esta diferença, espera-se que a infiltração de monômeros no osso deva resultar em ganhos de massa, e conseqüentemente valores de *%CI*, menores do que aqueles observados na madeira. Desta forma, para obter maiores valores de *%CI*, será necessário garantir a entrada de monômero nas regiões compactas do osso.

A possibilidade da penetração do monômero na estrutura compacta do osso pode ser examinada observando-se o funil de difusão determinado pelos diferentes níveis de sua estrutura. Para atingir a região compacta, o monômero deve ser capaz de penetrar no terceiro nível do funil, preenchendo assim o espaço entre as microfibrilas de colágeno.

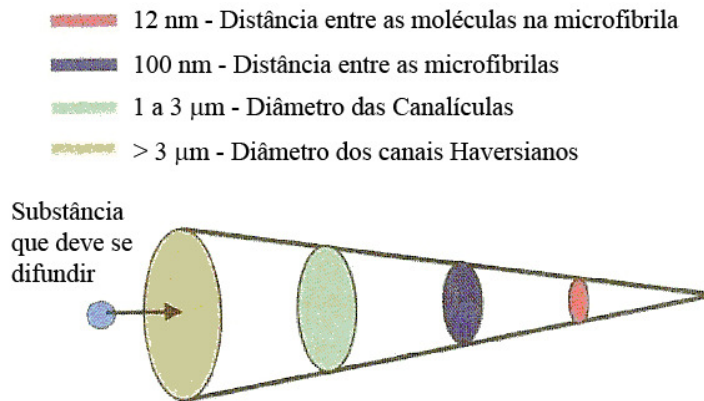


Figura 8: Funil de difusão do osso [adaptado de 17 e 41]

Como se observa na Figura 8, a região compacta do osso pode ser preenchida se as moléculas do monômero forem capazes de infiltrar o microporo, com dimensões em torno de 100 nm. Este espaço é muito grande se comparado aos nanoporos da parede celular da madeira, em torno de 4 a 10 nm. Assim, é possível que haja boa penetração do monômero na estrutura compacta do osso mesmo sem o uso de promotores de difusão.

Caso o monômero, apesar do tamanho dos microporos, não penetre na estrutura compacta do osso e apenas os sistemas Haversianos sejam preenchidos, o máximo incremento de massa ( $\%m$ ) obtido pelo preenchimento deste sistema de canais, cujo volume equivale a macroporosidade do osso ( $P$ ), com um líquido pode ser calculado pela Equação 13:

$$\%m = \frac{d_l}{d_{ao}} \cdot P \quad (13)$$

Onde ( $d_l$ ) é a densidade do líquido infiltrante e ( $d_{ao}$ ) é a densidade aparente do osso.

A força motriz para esta infiltração é ação da pressão capilar. A infiltração movida pela ação da pressão capilar ( $p_c$ ) obedece a Equação 15, conhecida como lei de Darcy. A lei de Darcy aplicada para fluxo unidirecional em capilares de raio  $r$ , sob ação da pressão capilar, pode ser vista na Equação 14:

$$\%m = \frac{\pi \cdot d_l}{r^{1/2}} \cdot \sqrt{K \cdot p_c \cdot t} \quad (14)$$

Onde:  $\%m$  é a massa de fluido infiltrada no tempo  $t$ ,  $K$  é a constante de permeabilidade, que depende de parâmetros do líquido infiltrante e do meio poroso.

Com a lei de Darcy é possível modelar a infiltração de líquidos em materiais porosos até um ganho de massa de 80%, após isso a saturação da amostra tende a reduzir a infiltração em relação aos valores previstos. É importante observar que a pressão capilar, que é a força motriz do processo de impregnação, é influenciada pela afinidade entre o monômero e o substrato através da tensão superficial ( $\gamma$ ) e do ângulo de molhamento ( $\theta$ ):

$$p_c = \frac{2 \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{r} \quad (15)$$

Como a proteína é polar, espera-se que a infiltração de monômeros pouco polares seja difícil comparada à infiltração de substâncias polares, como na madeira. Assim, embora haja a possibilidade de o monômero se infiltrar na estrutura compacta do osso sem a utilização de promotores de difusão, é possível que o uso destes promotores leve a melhores resultados. Desta forma, a influência do uso de promotores de difusão foi estudada no presente trabalho.

Dentre os promotores de difusão não-reativos, o metanol foi selecionado, pois é o promotor de difusão mais amplamente utilizado na literatura consultada e seu princípio de ação aplica-se igualmente à madeira e ao osso. Um ponto que será analisado experimentalmente é a concentração que deve ser utilizada, visto que mesmo nos trabalhos com madeira não existe consenso, tendo sido reportadas concentrações ótimas entre 10 e 30%. Como promotor reativo, foi levantada a possibilidade do uso do ácido acrílico devido a sua capacidade de produzir pontes de hidrogênio e ao fato de o colágeno ser uma proteína básica, podendo-se assim esperar interações intensas entre este e a proteína. Devido a sua elevada hidrofiliabilidade, estipulou-se que as concentrações utilizadas deveriam ser baixas, entre 1 e 5%, para evitar a formação de um polímero excessivamente hidrofílico.

Quanto à polimerização do monômero impregnado, a catálise térmica parece ser a melhor opção por aliar a estabilidade à temperatura ambiente, que permite longos tempos de impregnação, com a facilidade de cura, bastando selar o sistema e aumentar a temperatura para que ocorresse a polimerização.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão abordados os materiais e métodos empregados no presente trabalho. Pode-se dividir este capítulo em quatro partes: na primeira, foram descritos todos os materiais empregados no presente trabalho, bem como quaisquer processos de preparação destes materiais para o uso. Na segunda parte, foram expostos os métodos empregados nos experimentos de impregnação do osso com MMA, onde se quantificou a influência da pressão, do tamanho das peças e dos promotores de difusão sobre a impregnação. Na terceira parte foram descritos os métodos de obtenção dos compósitos de osso com PMMA. Por fim, na última parte, constam os métodos empregados na caracterização tanto das matérias primas como dos compósitos obtidos.

### 4.1. Materiais

Todas as amostras de osso utilizados neste trabalho foram gentilmente cedidas pela empresa Sander Irmãos e Cia. Ltda. Amostras de lâmina de osso com dimensões de  $88 \times 23 \times 4,5$  mm e  $100 \times 28 \times 4,5$  mm foram colhidas aleatoriamente do estoque da empresa e as amostras de outros tamanhos foram obtidas através do corte destes dois tipos de lâmina em duas ou quatro partes iguais. A Figura 9 mostra os diferentes tipos de amostras empregadas no presente trabalho.

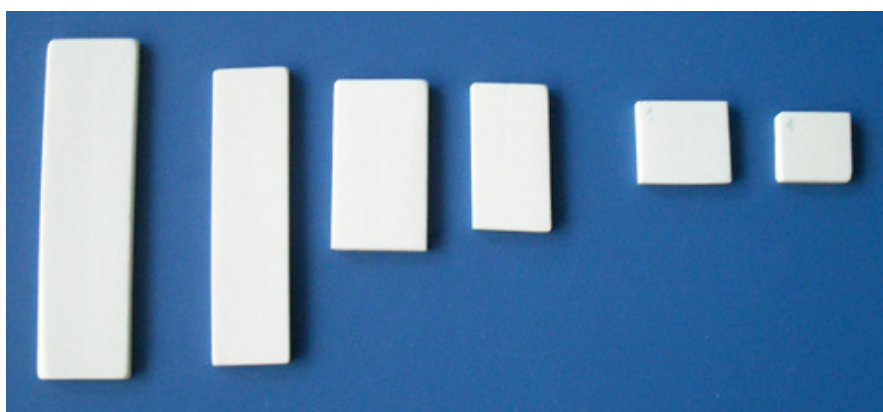


Figura 9: Diferentes tipos de amostras de osso utilizadas no presente trabalho

Antes do uso, todas as amostras foram limpas com água deionizada a 80°C por duas vezes, durante 15 min e então limpas uma última vez com água deionizada fria. As amostras destinadas aos experimentos de absorção e inchamento foram lixadas com lixa #80 antes do processo de limpeza.

Como amostra para os experimentos de composição do osso, dez lâminas de osso de 88×23×4,5 mm foram moídas em um moinho de facas marca Retsch modelo SM 2000 durante 30 s, gerando fragmentos que foram recolhidos, homogeneizados e acondicionados em potes com tampa. Evitou-se um tempo maior de moagem para minimizar a degradação da amostra em função do calor gerado pelo processo. Buscando identificar variações na microestrutura do osso bovino, foi retirada da seção transversal de dez lâminas de osso com dimensões de 88×23×4,5 mm, uma fatia de aproximadamente 5 mm de espessura que foi subseqüentemente embutida a frio utilizando-se resina epóxi para posterior observação em microscópio óptico.

Já para os ensaios de absorção e inchamento, amostras de lâmina de osso de 22×23×4,5 mm foram secas em estufa a 100°C durante 12 h e, após este período, acondicionadas em dessecador. A secagem das amostras sempre foi programada para terminar momentos antes do início dos experimentos, de maneira que as amostraram permaneceram no dessecador apenas tempo o suficiente para que esfriassem. Como impregnante foi utilizado MMA comercial da marca Clássico, metanol 99% marca Cromoline e AA 99,9% da marca Aldrich.

Por sua vez, os ensaios de influência da geometria foram realizados utilizando amostras com dimensões de 100×28×4,5 mm, 88×23×4,5 mm, 50×28×4,5 mm, 44×23×4,5 mm, 25×28×4,5 mm e 22×23×4,5 mm. Para a síntese do compósito osso polímero, foram separados três grupos de oito amostras de osso com dimensões de 100×28×4,5 mm. Após a obtenção do compósito, três lâminas de cada grupo foram cortadas em quatro pedaços de 25×28×4,5 mm, tiveram sua superfície lixada com lixa #80 e foram então acondicionadas para os experimentos de absorção e inchamento.

Por fim, retirou-se da seção transversal de uma lâmina de cada grupo uma fatia de 5 mm de comprimento para microscopia óptica, que foi embutida com resina epóxi. O

restante da lâmina foi fraturado para obtenção de superfícies de fratura a serem observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

#### 4.2. Experimentos de impregnação do osso com MMA

O objetivo desta etapa do trabalho foi estudar a influência dos promotores de difusão, da geometria e da pressão na infiltração de MMA na estrutura do osso. Inicialmente, foi realizado um experimento de absorção e inchamento utilizando apenas MMA. Os resultados de  $%m$  e  $%I$  obtidos neste experimento foram considerados comparativos para se avaliar a efetividade dos métodos onde foram utilizadas outras estratégias de impregnação.

Em todos os experimentos de absorção e inchamento, seja sob a ação do MMA ou da água, foi empregado o seguinte procedimento: tomou-se de amostras previamente secas com dimensões de  $22 \times 23 \times 4,5$  mm a massa inicial ( $m_0$ ) e as três dimensões iniciais ( $L_0$ ). A seguir, as amostras foram imersas no meio impregnante e então se acompanhou a sua massa ( $m_u$ ) e as suas dimensões ( $L_u$ ) após a primeira hora de imersão e então a cada 24 h. Com estes dados foi calculado o ganho de massa conforme a Equação 1 e o inchamento, conforme a Equação 9, em função do tempo.

Devido à anisotropia que existe no inchamento do osso, este foi quantificado nas três direções principais do osso chamadas de 1, 2 e 3, segundo a convenção que consta na Figura 10.

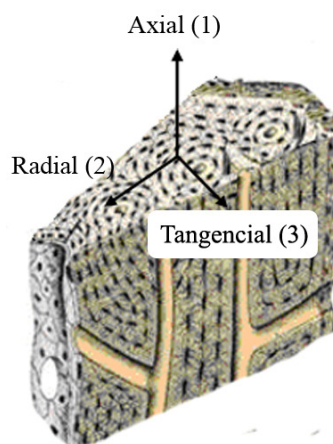


Figura 10: Convenção de nomenclatura para as direções no osso [adaptado de 18]

Para determinar a influência da pressão no processo de infiltração foram realizados três ensaios utilizando quatro amostras de  $22 \times 23 \times 4,5$  mm em cada um, em uma câmara pressurizada, mostrada na Figura 11.



Figura 11: (a) Câmara aberta com o funil de dosagem (b) Dosagem do monômero sob vácuo (c) Câmara pressurizada a 2 bar.

No primeiro ensaio, as amostras foram colocadas sob vácuo de -1 barg durante 15 min, então foi inserido o monômero pelo funil sem que fosse aumentada a pressão. Após a adição do monômero, a câmara foi aberta para retornar à pressão atmosférica. No segundo experimento, seguiu-se o mesmo procedimento, mas a câmara foi aberta somente após 24 h, quando a pressão já havia retornado à pressão atmosférica devido à volatilização do monômero. Efetuou-se a primeira medição e então as amostras foram submetidas à pressão de 2 barg de argônio. No terceiro ensaio, as amostras foram apenas imersas no MMA.

Para determinar a influência dos promotores de difusão, experimentos de infiltração por imersão foram realizados com MMA acrescido de metanol e MMA acrescido de ácido acrílico (AA) em diferentes concentrações, como mostra a Tabela 8.

Tabela 8: Concentração dos promotores de difusão utilizados

Promotor	Concentração %(v:v)		
Ácido Acrílico	1	3	5
Metanol	10	20	30

Na seqüência do experimento, seis amostras de tamanho padronizado foram imersas em cada uma das soluções. Além de se medir a massa inicial, as amostras foram marcadas



nas 3 direções pelo meio de suas arestas, para se acompanhar a variação das dimensões devido ao eventual inchamento causado pelo solvente.

Durante as primeiras 6 horas, o ganho de massa foi medido a cada 2 h e, após este período, a cada 24 h. Já as dimensões foram medidas apenas no início ( $L_0$ ) e no final do ensaio ( $L_i$ ). O inchamento linear foi calculado para cada uma das três dimensões segundo a Equação 7.

### 4.3. Obtenção dos compósitos osso-PMMA

Uma vez determinadas as condições ótimas de pressão e com relação aos aditivos a serem utilizados, partiu-se para a impregnação seguida de polimerização. As amostras foram limpas segundo os procedimentos já descritos e sua massa inicial ( $m_0$ ) e dimensões iniciais ( $L_0$ ) foram tomadas.

Então, foi utilizado um copo de Berzélius de 400 mL para cobrir, sob ação de vácuo, as amostras com a mistura monomérica. Aguardou-se até a pressão interna retornar à pressão atmosférica e então os copos de Berzélius foram cobertos com um filme de polietileno e deixados pelo tempo necessário para que a infiltração ocorresse em uma câmara fechada. Para o MMA este tempo foi de 240 h, para o MMA+AA 5% foi de 200 h e para o MMA+Metanol 20% o tempo foi de 167 h.

Passado o tempo de infiltração, as amostras foram retiradas da solução e tiveram sua massa determinada ( $m_i$ ). A seguir, as amostras foram enroladas em papel alumínio e colocadas na câmara pressurizada. A câmara foi purgada com argônio durante 1 min e então a temperatura foi elevada para 90°C e mantida por 2 h. Após este período, o aquecimento foi desligado e deixou-se a câmara pressurizada retornar à temperatura ambiente. Com a câmara fria, as peças foram retiradas e colocadas em estufa a 60°C, para eliminar quaisquer resíduos de monômero ou outros voláteis.

Após a secagem em estufa, as amostras foram pesadas ( $m_p$ ) e medidas ( $L_t$ ). Com os dados obtidos foi calculada a absorção de monômero ( $\%m$ ), de acordo com a Equação 11, para comparação com os valores obtidos nos experimentos de infiltração. Também foi calculada a carga de impregnante ( $\%CI$ ) de acordo com a Equação 2.

#### 4.4. Caracterização do osso e dos compósitos osso-PMMA

No presente trabalho, foi realizada a caracterização da matéria-prima empregada, o osso, quanto à sua composição química e a sua porosidade, sendo o conhecimento desta última importante para compreender como ocorre a impregnação de MMA. Por fim, foi realizada a caracterização tanto do osso como dos compósitos obtidos quanto à absorção de água e inchamento, de maneira a verificar se o tratamento de impregnação realizado foi de fato eficaz em produzir valores reduzidos de %EAI e %EEUC, conforme o objetivo visado para o presente trabalho.

##### 4.4.1. Composição química do osso

Com base na literatura [11,12] estabeleceu-se que seria determinado o teor de umidade, de cinzas e de extraíveis em diclorometano (gordura) para cada uma de dez amostras de osso. Os teores de umidade e de cinzas foram determinados em seqüência, utilizando cadinhos de porcelana, uma estufa de secagem e um forno mufla. O método consistiu nos seguintes passos:

- Foi adicionado 1 g de amostra ( $m_u$ ) em cadinhos previamente tarados ( $T$ ).
- Os cadinhos foram colocados em uma estufa de secagem marca De Leo, a 105°C, durante 24 h.
- Os cadinhos foram retirados da estufa, deixados para esfriar no dessecador por 1h, e pesados novamente para obter a massa seca ( $m_0$ ).

Neste ponto do ensaio, determinou-se o teor de umidade (% $u$ ) segundo a equação:

$$\%u = \left( \frac{m_u - m_0 + T}{m_u} \right) \times 100 \quad (16)$$

- Os cadinhos foram colocados em um forno mufla marca CRIA, a 550°C e deixados durante 4 h a esta temperatura.

- Os cadinhos foram retirados do forno, deixados para esfriar durante 2 h no dessecador e pesados novamente para determinar a massa calcinada ( $m_c$ ). Foi determinado o teor de mineral ( $\%mi$ ) segundo a equação:

$$\%mi = \left( \frac{m_c - T}{m_0 - T} \right) \times 100 \quad (17)$$

O teor de extratíveis foi determinado em um aparelho de extração do tipo Soxhlet, modelo TE10018, marca Technal. O método empregado consistiu nos seguintes passos:

- Foram colocados aproximadamente 3 g de amostra ( $m_0$ ) nos cartuchos de extração.
- Foram acrescentados 100 mL de diclorometano (Synth) aos frascos de extração previamente tarados ( $T$ ).
- Os cartuchos e frascos foram montados no aparato de aquecimento e sobre os frascos foram encaixados os condensadores.
- A temperatura foi ajustada para 130°C e os cartuchos com a amostra foram mantidos imersos no solvente por 1 h.
- Após isso, os cartuchos foram levantados ficando suspensos sobre o solvente contido nos frascos e no caminho do refluxo de solvente durante 3 h.
- Em seguida, o solvente foi destilado e os tubos secos em estufa por 30 min.
- Os tubos foram esfriados em dessecador por 1 h e então pesados ( $m_g$ ). O teor de gordura nas amostras ( $\%g$ ) foi calculado segundo a equação:

$$\%g = \frac{m_g - T}{m_0} \cdot 100 \quad (18)$$

De posse da quantidade de umidade, mineral e gordura presente nas amostras considerou-se o restante da composição das amostras analisadas como sendo de proteína. Assim, o teor de proteína foi calculado conforme a Equação 20.

$$\% p = 100 - \% mi - \% g \quad (19)$$

#### 4.4.2. Microestrutura e porosidade

Para a análise de porosidade, as foram preparadas para análise micrográfica conforme metodologia já estabelecida para este tipo de material [42]. As amostras foram observadas em um microscópio de luz polarizada da marca Olympus, modelo BX51M com aumento de 100 vezes. Para cada amostra, foram obtidas nove micrografias.

A partir das micrografias, seguiu-se a metodologia proposta na literatura [42] para determinar a porosidade das dez amostras de osso analisadas. A área dos poros foi obtida com a ajuda do software de análise de imagens Digimizer®. O procedimento empregado consistiu em, para cada micrografia (Figura 12a), aplicar filtros para ressaltar as bordas dos poros (Figura 12b), gerar uma máscara binária da imagem (Figura 12c) e aplicar a análise que calcula a área (Figura 12d) de cada objeto da máscara.

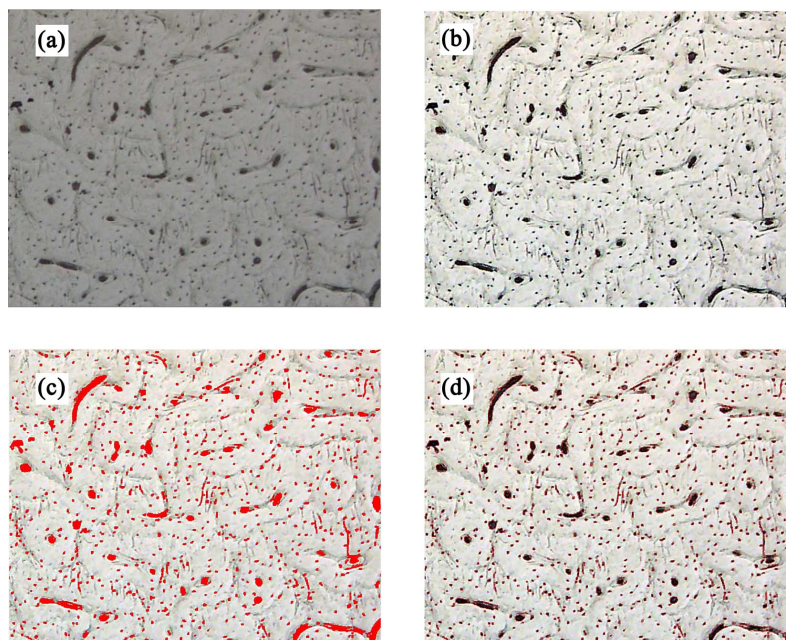


Figura 12: (a) Micrografia original (b) Micrografia após aplicação de filtros (c) Máscara binária superposta à micrografia (d) Demarcação das bordas dos poros

Da análise realizada resultaram tabelas com a área do i-ésimo objeto demarcado em cada micrografia ( $A_{p(i)}$ ), bem como a área total da micrografia ( $A_t$ ). Estes dados foram utilizados para calcular a porosidade parcial relativa a j-ésima micrografia de cada amostra ( $Pp_j$ ) de acordo com a Equação 20.

$$Pp = \frac{\sum_i A_p(i)}{A_t} \quad (20)$$

A porosidade da n-ésima amostra ( $P_n$ ) foi então calculada como a média aritmética das porosidades parciais:

$$P_n = \overline{Pp} \quad (21)$$

Por fim, a porosidade média do osso bovino ( $P$ ) foi calculada como a média aritmética da porosidade das n amostras analisadas.

$$P = \overline{P_n} \quad (22)$$

A fim de verificar o preenchimento dos diferentes níveis de porosidade das amostras de compósito, foi preparada uma amostra de cada um dos compósitos para análise por microscopia óptica segundo o mesmo procedimento utilizado para o osso. Uma segunda amostra de cada compósito foi fraturada e os fragmentos obtidos foram montados sobre *stubs* de alumínio e observados através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio modelo JSM 6060, marca Jeol.

#### 4.4.3. Absorção de água, inchamento e densidade aparente

Dado que a principal motivação para este estudo foi reduzir a susceptibilidade do osso à ação da água, foram realizados experimentos de absorção de água e inchamento

tanto no osso como nos compósitos osso-PMMA obtidos. O procedimento para as medidas de absorção e de inchamento foram iguais àqueles descritos no item 4.2, para os experimentos de absorção e inchamento em MMA.

Com os resultados das medidas de absorção de água também foi possível calcular a densidade aparente do osso ( $d_{ao}$ ), conforme a equação:

$$d_{ao} = \frac{m_0}{\prod_{n=1}^3 L_0(n)} \quad (23)$$

Onde:  $L_0(n)$  é o inchamento em cada dimensão. O valor de densidade obtido conforme a expressão acima foi considerada como a densidade do osso seco nos cálculos subsequentes.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo foi realizada a apresentação dos resultados do presente trabalho. Inicialmente, foram apresentados os resultados da caracterização do osso. A seguir, foram apresentados os resultados dos experimentos de impregnação do osso com MMA. Por fim, foram apresentados os resultados da obtenção dos compósitos e de sua de caracterização.

### 5.1. Caracterização do osso

A partir dos resultados obtidos nos ensaios de teor de umidade, de gordura e de cinzas, foi calculada a média e o desvio padrão para as dez amostras analisadas e então os valores obtidos foram comparados com aqueles presentes na literatura. Os resultados podem ser vistos na Tabela 9:

Tabela 9: Composição média do osso

	<b>Perfil de composição do osso (% m:m)</b>			
	Umidade	Cinzas	Gordura	Proteína*
Média	0,90	68,54	0,12	30,46
Desvio	0,07	1,38	0,08	1,38

Calculado conforme a Equação 19

Em Robert *et al* [12], o teor de mineral médio relatado para ossos bovinos foi de 71% sobre a massa seca do osso. Recalculando o valor obtido em relação à massa seca do osso apenas (descontando os teores de umidade e gordura), obtêm-se 69,2%. A pequena diferença observada em relação aos valores medidos pode ser atribuída ao fato que, no trabalho citado, foram utilizados ossos de animais adultos, enquanto os ossos processados na indústria de artefatos de osso, por serem provenientes de matadouros, pertenciam a animais jovens.

Em relação ao teor de umidade dos ossos, nota-se que o valor obtido é bastante pequeno, de apenas 0,9%, bem como bastante homogêneo, apresentando um desvio de apenas 0,07%. Isto mostra que, estocados em um ambiente seco, os ossos mantêm um

baixo teor de umidade. Uma maior variabilidade pode ser observada no teor de gordura das amostras. Buscando correlacionar os teores de umidade com a quantidade de cinzas das amostras de osso produziu-se o gráfico mostrado na Figura 13. Como se pode observar existe uma correlação apenas razoável ( $r^2 = 0,58$ ) entre o teor de umidade e o teor de cinzas. A água está, em sua maior parte, associada à matéria orgânica do osso. Assim, amostras contendo mais cinzas (menos matéria orgânica) tendem a apresentar um menor teor de umidade. O mesmo procedimento foi utilizado para tentar correlacionar o teor de gordura com o teor de cinzas (Figura 14).

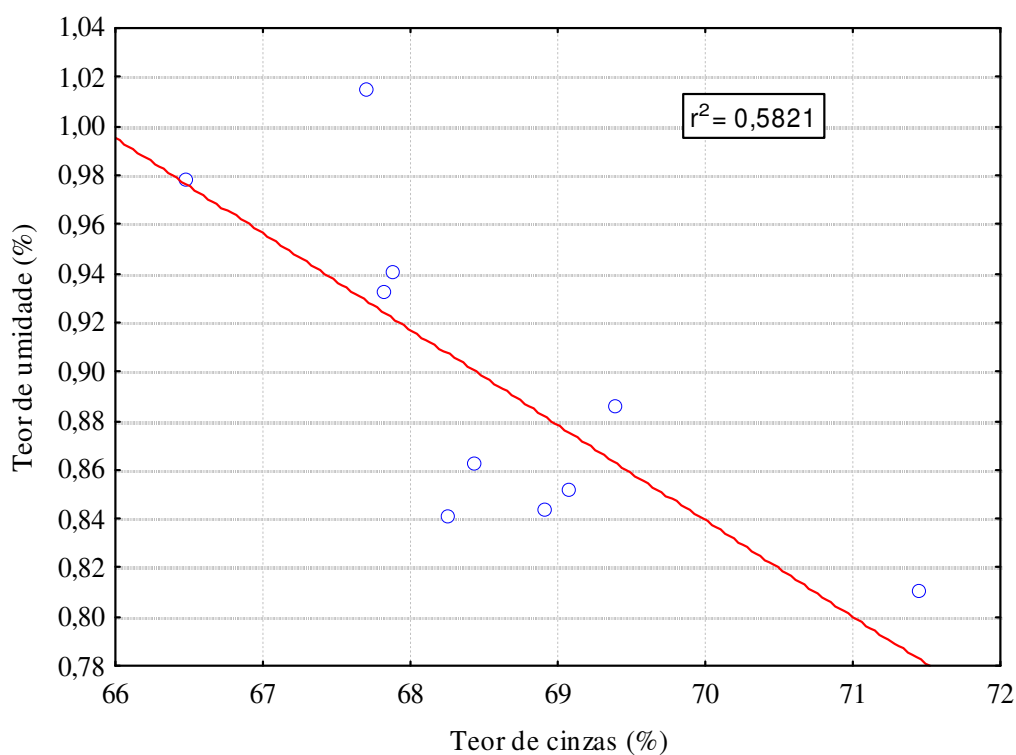


Figura 13: Correlação entre o teor de cinzas e o teor de umidade

Como se pode observar, não foi possível correlacionar o teor de gordura com o teor de cinzas e, conseqüentemente, com o teor de umidade. Assim, é possível concluir que as diferenças observadas no teor de gordura das diferentes amostras analisadas deve-se às diferenças intrínsecas entre as amostras ou então à variação do processo de limpeza empregado.



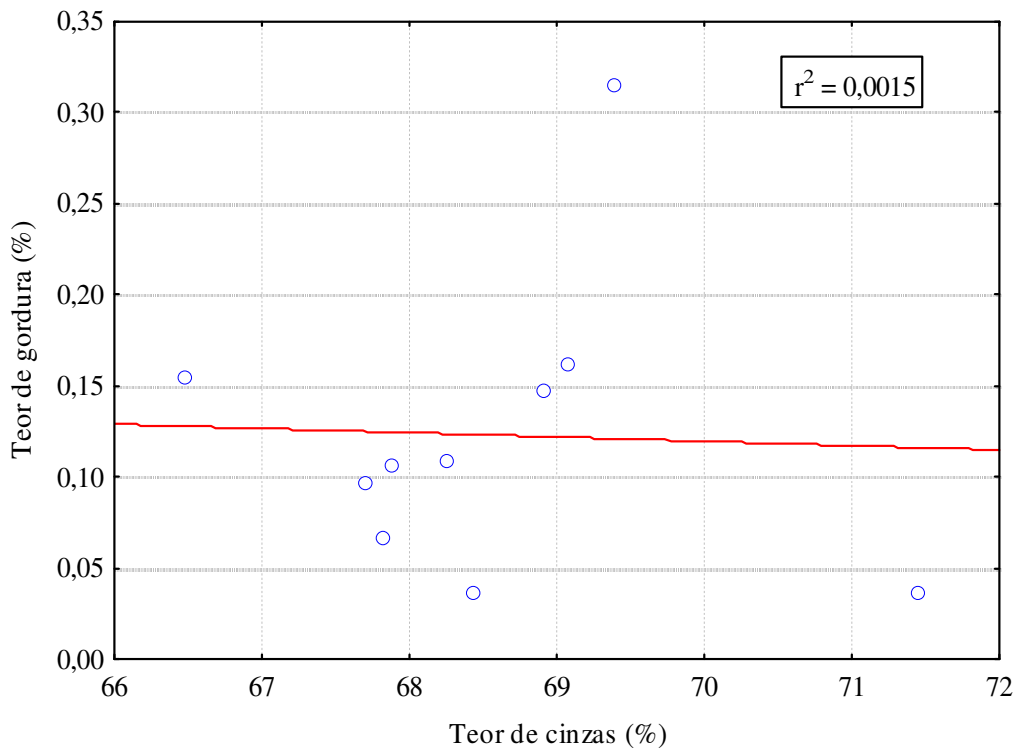


Figura 14: Correlação entre o teor de cinzas e o teor de gordura

De uma forma geral, os ensaios mostraram que a composição do osso processado industrialmente estudado neste trabalho é bastante homogênea. Embora tenha sido observada uma grande variação no teor de gordura das amostras, esta representa apenas 0,1%, em média, do peso das mesmas. Desta forma, foi possível concluir que as diferenças na composição química das amostras não são significativas.

Com os resultados da análise de porosidade, foi montada a Tabela 10 com o valor médio de porosidade para cada uma das nove micrografias de cada uma das 10 amostras. Na tabela também constam as médias e desvios relativos a cada amostra. Pode-se observar na Tabela 10 que existe uma grande variação na porosidade de uma região da amostra para a outra, resultando em valores elevados de desvio. Na amostra 3, a análise da micrografia de número 4 resultou em uma porosidade de 21,2% enquanto a micrografia de número 6 resultou em uma porosidade de 6,6%. Já a diferença de porosidade média entre as diferentes amostras, apesar de variar de um mínimo de 6% para a amostra 10 para um máximo de 12% para a amostra de número 3, resultou em um desvio padrão de 1,6%. Para

o osso como um todo, foi calculada uma porosidade média  $P = 8,4 \pm 1,6\%$ . Este valor será usado para todos os cálculos adicionais envolvendo porosidade.

Tabela 10: Porosidade das amostras de osso em cada micrografia (%)

Amostra										
Micrografia	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	12,1	8,6	13,0	10,5	6,0	9,3	6,8	9,8	11,0	5,4
2	9,9	7,5	11,5	5,5	6,0	5,2	7,9	8,4	11,3	5,7
3	4,8	6,7	21,2	5,9	8,0	7,7	11,2	7,3	9,3	6,4
4	8,4	7,9	14,7	6,3	11,3	6,2	5,8	11,3	6,8	5,8
5	5,5	6,8	7,0	7,4	8,6	6,8	7,5	5,3	11,0	4,8
6	7,9	10,7	6,6	7,0	11,3	6,0	6,3	6,5	8,1	7,3
7	6,5	6,2	13,0	16,3	5,5	8,6	13,9	11,5	8,9	6,8
8	9,8	5,1	13,9	4,5	6,4	6,5	14,7	7,2	5,6	5,2
9	9,4	16,3	7,3	4,7	5,7	8,4	7,1	15,4	5,0	6,1
Média	8,3	8,4	12,0	7,6	7,6	7,2	9,0	9,2	8,5	6,0
Desvio	2,3	3,3	4,7	3,7	2,3	1,4	3,4	3,2	2,4	0,8

Com os valores de massa seca obtidas no ensaio de absorção de água e os valores de volume obtidas a partir das medidas das dimensões das peças secas, a densidade aparente do osso seco (desconsiderando a porosidade) foi calculada como sendo  $d_{ao} = 1,93 \pm 0,04 \text{ g/cm}^3$ . Considerando-se a porosidade obtida, a densidade ( $d_o$ ) pode ser calculada segundo a equação:

$$d_o = \frac{d_{ao}}{1 - \frac{P}{100}} \quad (24)$$

Da Equação 24 resulta  $d_o = 2,1 \text{ g/cm}^3$ . Este valor é muito próximo ao valor de  $2,05 \text{ g/cm}^3$  reportado na literatura [12].

A partir dos resultados obtidos no experimento de interação do osso com a água, foram construídos gráficos de ganho de massa e inchamento em função do tempo. Na Figura 15, é possível observar os valores do incremento de massa das peças de osso quando estas são imersas na água.

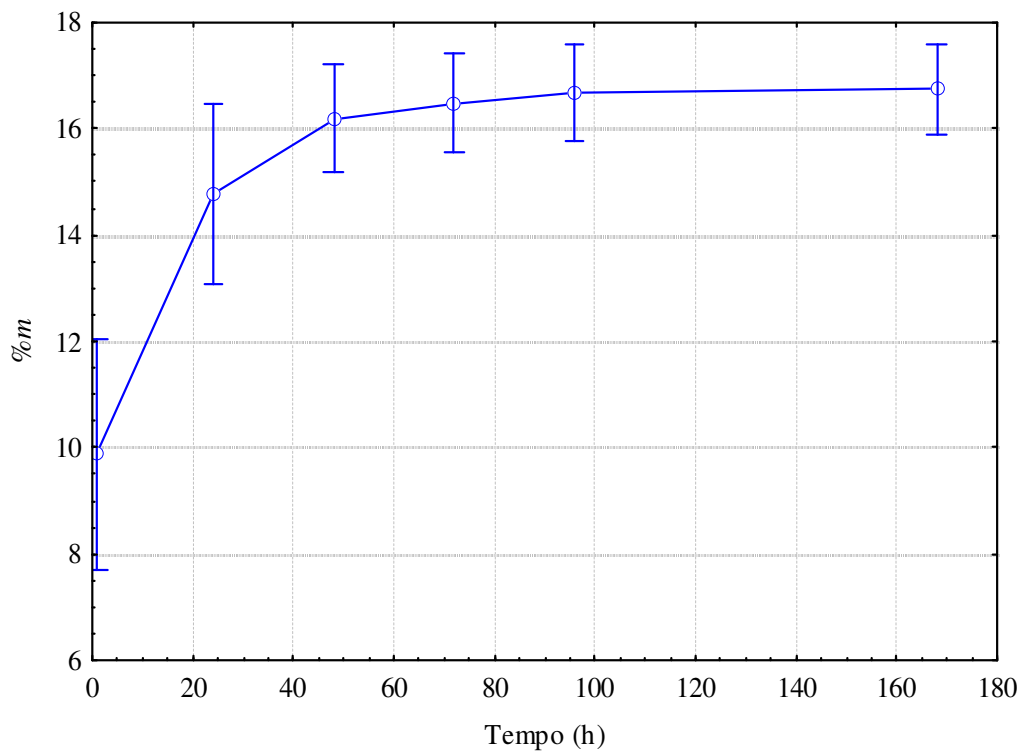


Figura 15: Incremento de massa do osso devido à absorção de água em função do tempo

Supondo que apenas o preenchimento dos capilares está ocorrendo, o incremento de massa ao final do preenchimento dos canais pode ser calculado a partir da Equação 14. Utilizando  $d_o = 1,93 \text{ g/cm}^3$  e  $d_l = 1 \text{ g/cm}^3$  para a água e  $P = 8,4\%$ , encontrando-se um valor máximo de  $\%m = 4,4\%$ . Observando a Figura 15, nota-se que este valor é ultrapassado em

muito já na primeira medida, o que permite concluir que as peças de osso secas, quando imersas em água, tem seu sistema de canais preenchido imediatamente.

Na Figura 15, nota-se que o ganho de massa total leva aproximadamente 70 h. Visto que este fenômeno não está relacionado ao preenchimento dos canais, conclui-se que este ganho de massa tempo-dependente está ocorrendo devido à difusão da água em contato com a estrutura densa do osso. Outro fato que aponta para a difusão da água para a estrutura supra-molecular do colágeno é o inchamento significativo que as peças de osso apresentaram sob a ação da água. Como se observa na Figura 16, este inchamento é bastante elevado além de altamente anisotrópico. Na direção axial, os valores alcançam 1%. Já nas direções radial e tangencial, o inchamento fica em torno de 7%, que é uma variação considerável.

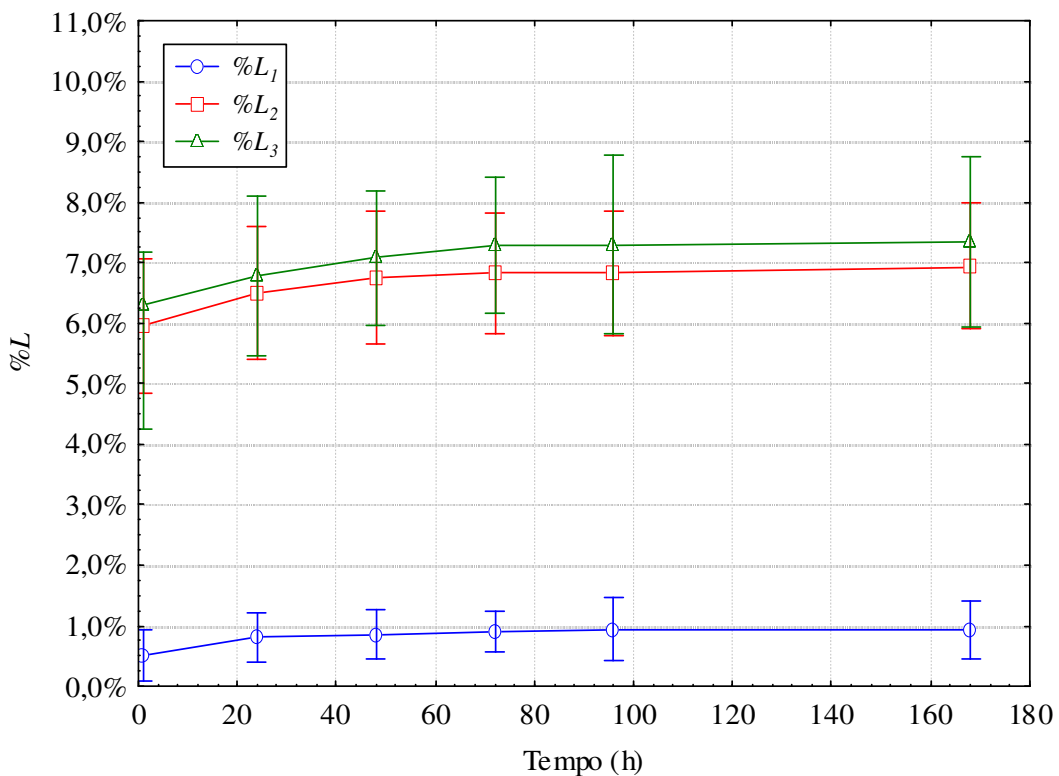


Figura 16: Inchamento linear das peças do osso natural em função do tempo nas direções axial ( $L_1$ ), tangencial ( $L_2$ ) e radial ( $L_3$ ).

Além dos elevados valores, chama atenção na Figura 17 que o inchamento, ao contrário da absorção de água, é bem menos dependente do tempo, alcançando mais de 80% do seu valor máximo já na primeira hora de imersão, enquanto a absorção de água, no mesmo período, atinge pouco mais de 65% do valor máximo. Ou seja, nem toda a água que se difunde para a estrutura compacta do osso colabora para o seu inchamento. Deste gráfico, são colhidos dois valores importantes, a absorção de água do osso não tratado ( $\%u_0 = 16,7 \pm 0,9\%$ ) e o inchamento volumétrico do osso não tratado ( $\%I_0 = 15,9 \pm 2,6\%$ ). Estes valores serão utilizados deste ponto em diante para os cálculos de para definir os parâmetros de eficiência dos tratamentos empregados:  $\%EAI$  e  $\%EEUC$ .

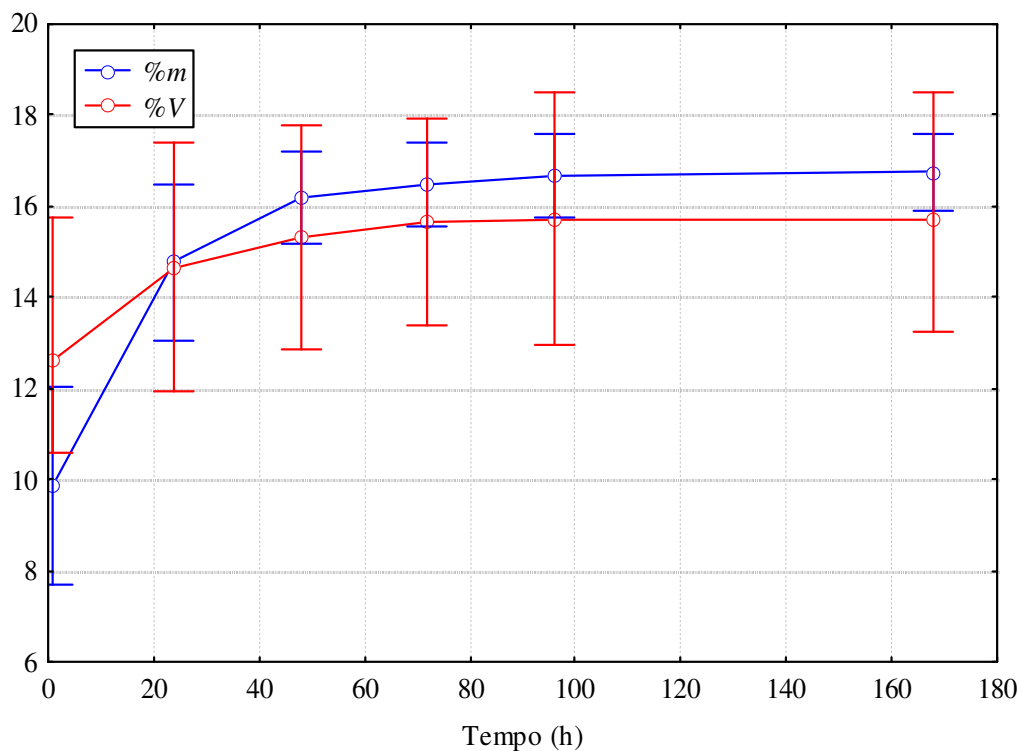


Figura 17: Curvas de absorção de água e inchamento do osso natural

## 5.2. Experimentos de impregnação do osso com MMA

Para se compreender a interação do osso com o MMA, inicialmente observou-se (Figura 18) os ganhos de massa decorrentes da absorção de MMA pelo osso quando imerso

nesta substância em função do tempo. Na revisão bibliográfica realizada, foi visto que o osso é composto de substâncias polares, ao passo que o MMA apresenta baixa polaridade. Desta forma, não se esperava que o MMA se dissolvesse na estrutura compacta do osso. De fato, como se observa nesta figura, a absorção de MMA pelo osso é bastante lenta.

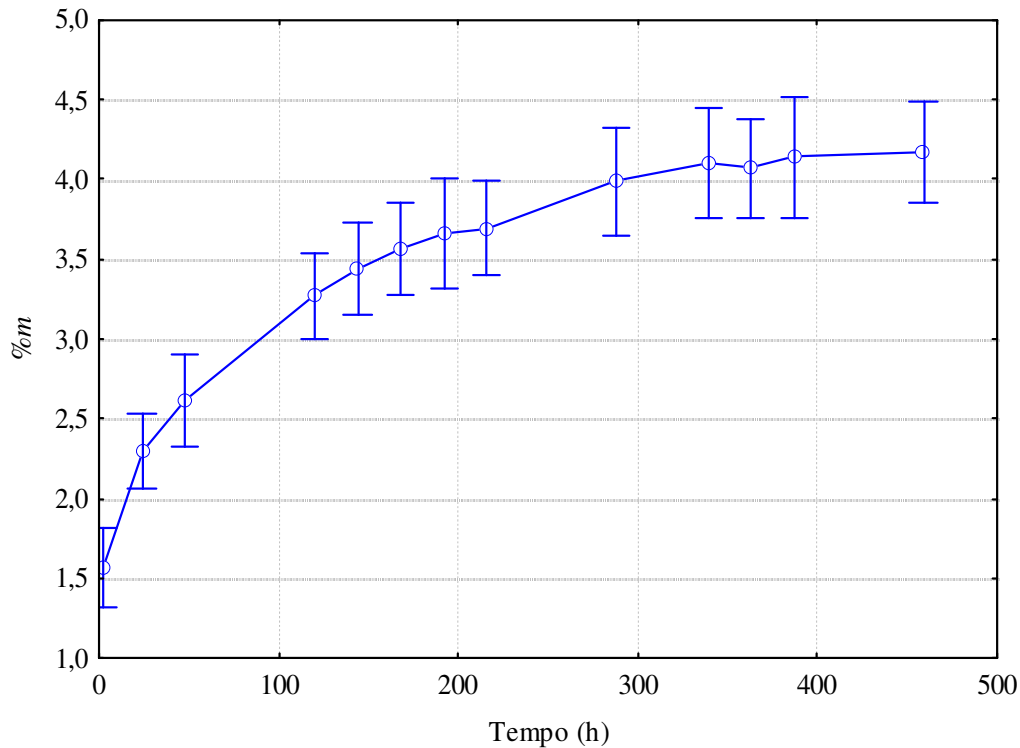


Figura 18: Absorção de MMA em função do tempo

Como não se espera difusão do MMA no osso, a primeira hipótese para explicar a curva obtida é que o MMA penetre apenas nos capilares do osso. Utilizando  $d_o = 1,92 \text{ g/cm}^3$ ,  $d_l = 0,94 \text{ g/cm}^3$  para o MMA e  $P = 8,4\%$ , é possível calcular o incremento de massa que uma peça de osso sofre quando seu sistema de canais é preenchido com MMA segundo a Equação 14. Deste cálculo, resulta  $\%m = 4,1\%$ . Este valor é muito próximo ao máximo de absorção de MMA (4,2%), conforme observado na Figura 18.

Sendo assim, há uma forte indicação de que a infiltração de MMA ocorra apenas por ação da pressão capilar. Se esta hipótese estiver correta, o ganho de massa obtido em função do tempo até o preenchimento dos capilares pode ser calculado segundo a lei de Darcy. O ajuste dos dados experimentais à equação de Darcy pode ser visto na Figura 19:

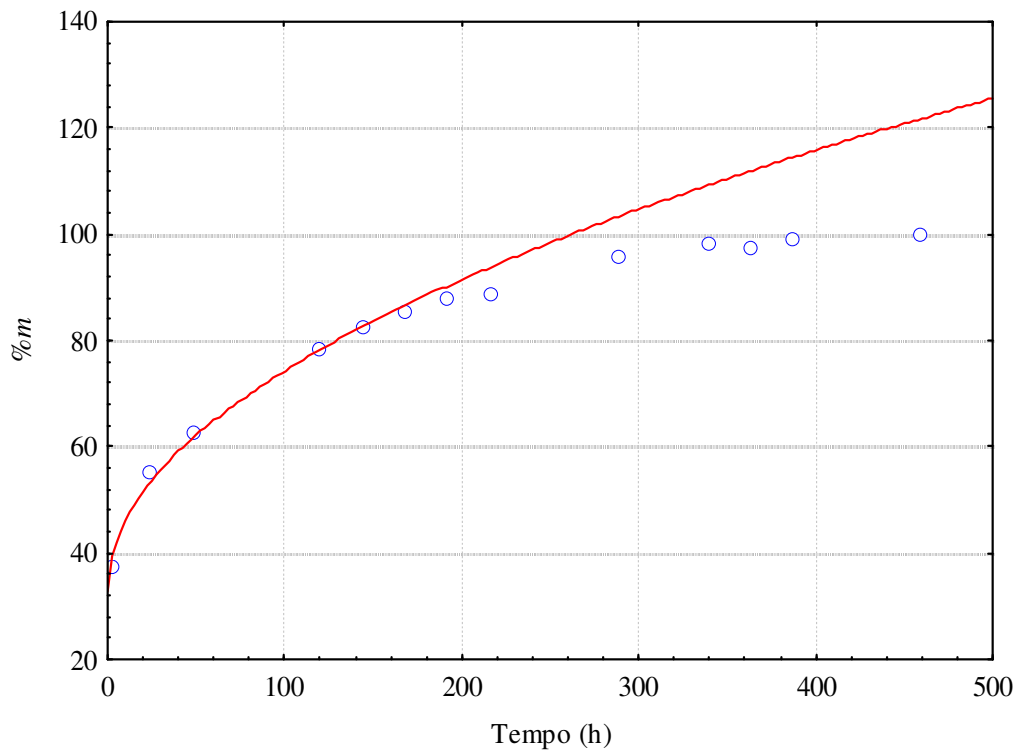


Figura 19: Ajuste dos dados experimentais de infiltração de MMA à lei de Darcy.

Conforme o esperado, a lei de Darcy descreve satisfatoriamente ( $R=0,984$ ) os dados experimentais até que o ganho de massa proporcional atinja 80% do total necessário para preencher os capilares (4,2%).

### 5.2.1. Influência da pressão na absorção de MMA

Os resultados para o ganho de massa versus tempo para os três ensaios executados: imersão, vácuo e vácuo seguido de pressão, para tempos de até 230 h, podem ser vistos na Figura 20.

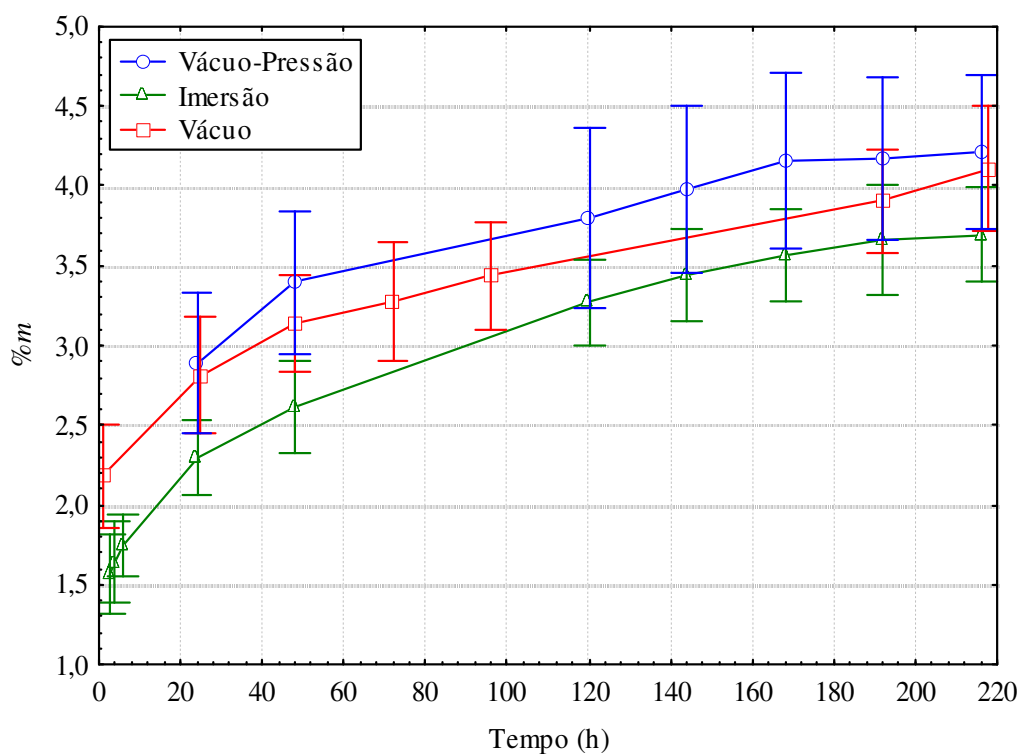


Figura 20: Curvas de ganho de massa para peças imersas, sob ação de vácuo e sob vácuo seguido de pressão.

Pode-se observar que as amostras submetidas à ação do vácuo apresentaram uma absorção maior de monômero em tempos menores frente às amostras que não foram submetidas ao vácuo, mas a diferença tende a diminuir levemente com o aumento do tempo. Já a diferença entre as amostras que sofreram apenas a ação do vácuo e as que sofreram a ação de vácuo seguida de uma pressão de 2 barg foi menor que o desvio padrão para todos os pontos, mostrando que a pressão de 2 barg não influenciou significativamente na infiltração de monômero.

Para determinar a significância das diferenças observadas foi realizado o teste t de Student, para um nível de significância  $p < 0,05$ , comparando as amostras que foram apenas imersas com aquelas que sofreram a ação de vácuo e de pressão. A comparação foi efetuada apenas nos pontos comuns às duas medidas. Os resultados constam na Tabela 11.



Tabela 11: Médias, desvio padrão e significância dos dois grupos analisados em diferentes tempos

Tempo (h)	Vácuo – Pressão		Imersão		Significância
	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão	
24	2,9%	0,4%	2,3%	0,2%	0,055
48	3,4%	0,4%	2,6%	0,3%	0,026
120	3,8%	0,6%	3,3%	0,3%	0,140
144	4,0%	0,5%	3,4%	0,3%	0,125
168	4,2%	0,5%	3,6%	0,3%	0,105
192	4,2%	0,5%	3,7%	0,3%	0,152
216	4,2%	0,5%	3,7%	0,3%	0,115

O resultado do teste t mostra diferenças significativas apenas no ponto relativo a 48 h de infiltração. Observando a Figura 20, nota-se que, de fato, este é o ponto onde a maior diferença é observada. Outro dado que pode ser observado na Tabela 11 é o maior desvio padrão das amostras sujeitas à ação de vácuo e pressão frente às amostras que foram apenas imersas.

Os resultados obtidos apresentam paralelo com àqueles obtidos por Husain *et al* [25], que estudou a influência da aplicação de vácuo na infiltração de MMA com 30% de metanol em blocos de madeira. Assim como no osso, a aplicação de vácuo antes da adição do monômero resulta em um ganho de massa maior. Embora esta diferença seja bastante significativa para a madeira, ela não o é para o osso. O que explica esta diferença é que a ação de vácuo age apenas sobre o preenchimento dos poros e, como a porosidade do osso é muito baixa quando comparada à da madeira, o efeito de um preenchimento mais rápido dos poros acaba sendo menos significativo. Apesar de apresentar uma menor influência no osso do que na madeira, o uso de vácuo mostrou-se eficaz em promover maiores valores de %m, sendo então empregado em todos os experimentos subsequentes.

### 5.2.2. Influência da geometria na absorção de MMA

Os resultados do ensaio de impregnação em amostras de diferentes geometrias podem ser vistos na Figura 21.

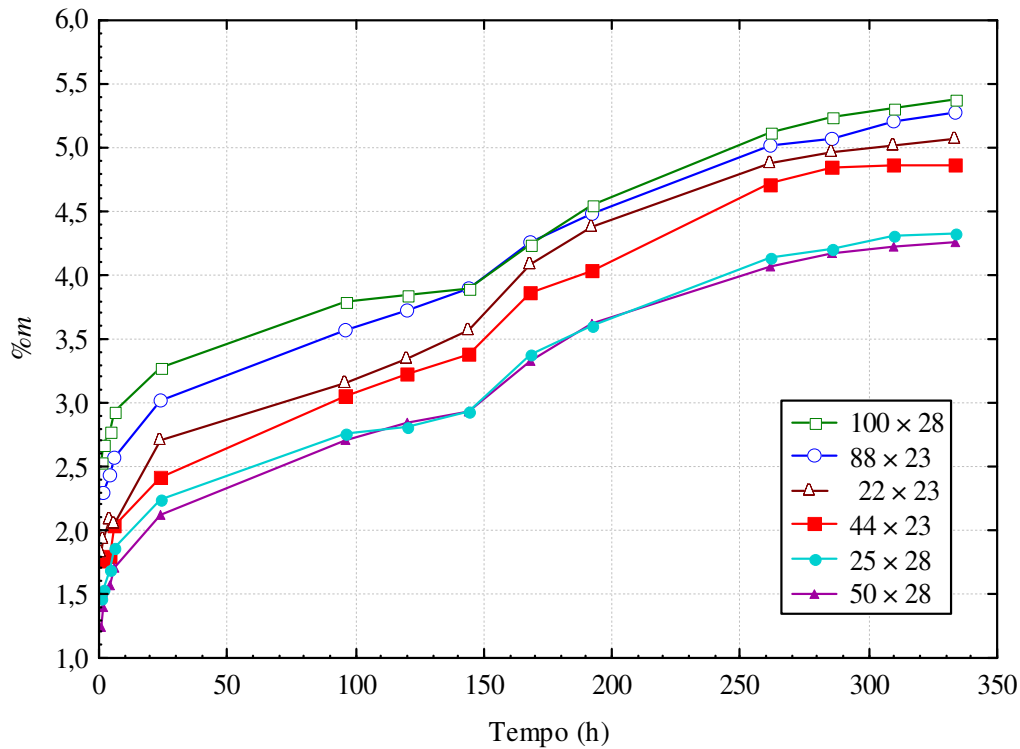


Figura 21: Ganho de massa versus tempo para peças de osso com diferentes tamanhos (espessura padrão de 4,5 mm)

Poder-se-ia esperar que peças menores apresentassem um maior ganho de massa percentual devido aos menores caminhos de infiltração do monômero, entretanto, as duas peças maiores apresentaram um maior ganho de massa em todo o intervalo de tempo estudado. Outro fato que aponta para a pouca influência do tamanho das peças é que as curvas mantêm uma diferença constante ao longo do tempo, indicando que o processo está ocorrendo de forma similar e que a diferença observada é devido às diferenças entre as amostras que, por se tratarem de um material natural, tendem a apresentar grande variabilidade.

Para fins de comparação, os resultados obtidos com todas as amostras de geometrias diferentes foi combinado em um resultado médio (geometria heterogênea) e teve seu desvio padrão calculado. Este resultado foi comparado com aquele obtido em experimentos sob a mesma condição de infiltração, porém com seis amostras de  $22 \times 23 \times 4,5$  mm (geometria homogênea). A Figura 22 mostra que houve uma pequena diferença nos primeiros estágios da infiltração, mas que esta diferença logo desapareceu.

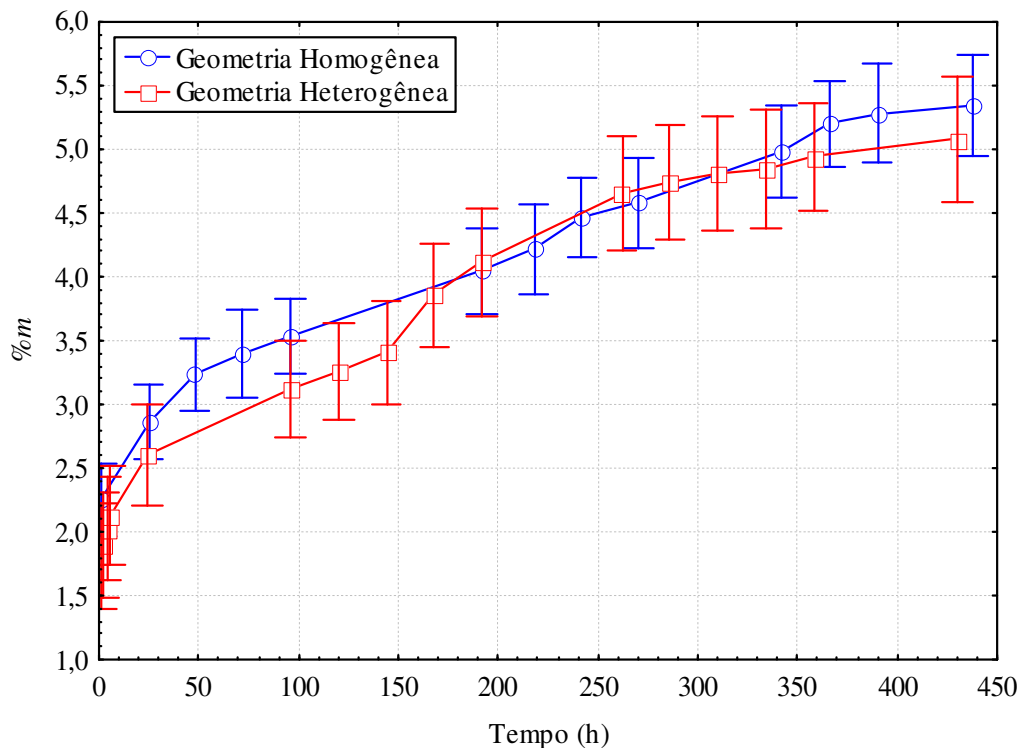


Figura 22: Ganho de massa médio versus tempo para peças de osso com diferentes tamanhos e com tamanho padronizado

Para verificar se as diferenças observadas são significativas, foi realizado o teste t de Student nos pontos de medida comum às duas curvas. O teste foi realizado para dois grupos (tamanhos diferentes e tamanho padrão) procurando identificar níveis de significância  $p < 0,05$ . Os resultados podem ser vistos na Tabela 12. Com base nestes resultados, é possível concluir que não existe uma influência significativa do tamanho das peças na infiltração de MMA nas peças de osso dentro de toda a faixa de tempo estudada.

Tabela 12: Médias, desvio padrão e significância dos dois grupos analisados em diferentes tempos

Tempo (h)	Geometria heterogênea		Geometria homogênea		Significância
	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão	
1	1,9%	0,3%	2,3%	0,5%	0,115
24	2,6%	0,3%	2,9%	0,5%	0,322
96	3,2%	0,3%	3,5%	0,4%	0,124
192	4,1%	0,3%	4,0%	0,4%	0,770
342	4,9%	0,4%	5,0%	0,5%	0,632
730	5,1%	0,4%	5,3%	0,5%	0,413

A mesma conclusão foi observada por Husain et al [25], que estudou a infiltração de uma mistura de MMA com 30% de metanol em blocos de madeira de diferentes tamanhos e observou que a diferença na infiltração de MMA nas peças de tamanhos diversos é pequena.

### 5.2.3. Influência dos promotores de difusão na absorção de MMA

Com a adição de substâncias polares ao MMA, esperava-se promover maiores valores de  $%m$  em tempos mais curtos. De fato, empregando ácido acrílico em concentrações de 1, 3 e 5% v:v, observou-se uma aceleração no ganho de massa com o aumento da concentração do ácido, como pode ser visto na Figura 23.

Comparando os valores de  $%m$  obtidos utilizando AA com aqueles obtidos apenas com MMA sob as mesmas condições, pode-se notar que o acréscimo de 1% de AA pouco modifica os valores de  $%m$ . Contudo, o acréscimo de 3 e de 5% de AA, além de acelerar o ganho de massa em tempos baixos, resulta em maiores valores finais de  $%m$ , porém ao custo de tempos mais longos de impregnação.

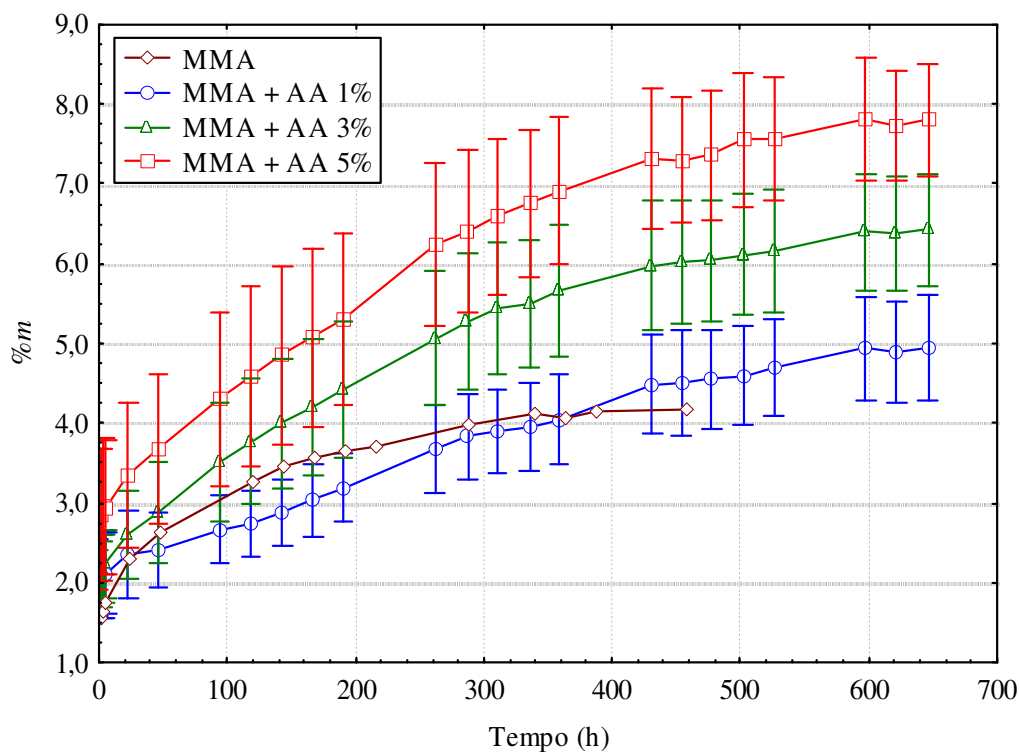


Figura 23: Ganhos de massa com desvio padrão em função do tempo para sistemas de impregnação utilizando AA como promotor de difusão.

No caso do metanol também foi possível observar um aumento nos valores de  $\%m$  obtidos. Conforme se observa na Figura 24, os valores de  $\%m$  foram maiores com o aumento da concentração de metanol. Também é possível observar uma equivalência entre os valores obtidos com 20 e 30% de metanol.

Outra vez comparando os resultados obtidos com aqueles obtidos apenas com MMA nota-se uma aceleração nos ganhos de massa, além de um maior ganho final. No entanto, cabe salientar que, no caso do metanol, os valores de  $\%m$  obtidos, considerando apenas o MMA da mistura, devem ser ainda menores que aqueles obtidos com AA dada a maior quantidade de metanol utilizada. Como o metanol é evaporado após a polimerização, é possível determinar a composição aproximada da mistura que impregnou as peças observando a diferença entre os valores de  $\%m$  e  $\%CI$  obtidos.

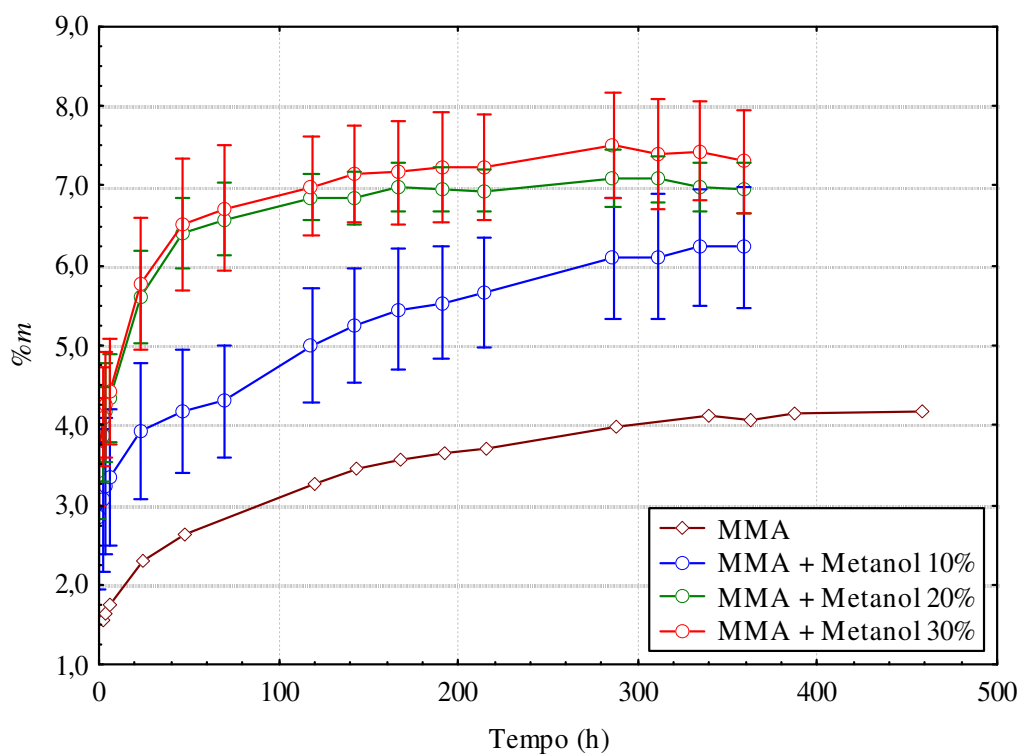


Figura 24: Ganho de massa utilizando metanol como promotor de difusão

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que os promotores de difusão são efetivos em promover maiores valores de  $\%m$  e, no caso do MMA + Metanol 20%, em menores tempos. Conforme mostra a Tabela 13, estes resultados permitem prever, para os tempos de imersão estipulados, qual o valor de  $\%CI$  esperado para os compósitos.

Tabela 13: Tempos de imersão e ganhos de massa esperados para os diferentes impregnantes utilizados

Sistema	$\%m$ máximo	Tempo para $\%m$ máximo (h)	Tempo de imersão empregado (h)	$\%CI$ esperado
MMA	4,5	450	240	3,7*
MMA + Metanol 20%	7,0	167	167	5,6**
MMA + AA 5%	7,8	645	200	5,8*

\*Obtidos dos valores de  $\%m$  para o tempo de imersão correspondente

\*\*Descontada a massa dos 20% de metanol presentes no impregnante

O último ponto a ser analisado em relação ao uso de promotores de difusão, é o inchamento causado por estes nas peças de osso. Na Tabela 14, é possível observar os valores de inchamento devido ao impregnante ( $%I_i$ ) para o MMA, e para este acrescido dos promotores de difusão.

Tabela 14: Inchamento observado após a etapa de impregnação

<b>Impregnante</b>	<b><math>%V_i^*</math></b>
MMA	2,5
MMA + AA 1%	4,1
MMA + AA 3%	5,1
MMA + AA 5%	5,6
MMA + Metanol 10%	2,3
MMA + Metanol 20%	3,6
MMA + Metanol 30%	5,1

\*Calculado conforme a Equação 7

Como se observa na Tabela 14, o AA mesmo em concentrações muito pequenas, causa valores de inchamento significativos e este valor aumenta com o aumento da concentração do ácido. O metanol também causa um inchamento significativo, porém para isso são necessárias concentrações muito maiores. A explicação para este efeito acentuado do AA sobre o inchamento do osso possivelmente reside no fato de o colágeno ser uma proteína levemente básica, assim, a interação com o ácido é bastante acentuada.

### 5.3. Obtenção dos compósitos osso-PMMA

Os resultados obtidos para a absorção de impregnante bem como para o inchamento em função do polímero ( $%I_p$ ), calculado conforme a Equação 8 e o  $%CI$ , calculado conforme a Equação 2 nos experimentos de obtenção do compósito podem ser vistos na Tabela 15.

Tabela 15: Resultados para absorção de impregnante ( $%m$ ), carga de impregnante ( $%CI$ ) e inchamento ( $%V_p$ ) para os compósitos obtidos

<b>Impregnante</b>	$%m$	$%CI$ esperado *	$%CI$ **	$%V_p$
MMA	2,9	3,7	2,5	2,2
MMA+AA5%	5,2	5,8	5,0	5,4
MMA+Metanol 20%	7,3	5,6	6,2	2,8

\*Conforme valores presentes na Tabela 13

Para o MMA, tanto o valor de  $%m$  como o valor de  $%CI$  obtidos ficaram abaixo do valor esperado. Parte desta diferença deve-se aos menores valores de  $%m$  obtidos, mostrando que a impregnação não ocorreu de forma tão eficiente como nos experimentos de influência dos promotores de difusão. Vários fatores podem ter contribuído para esta menor absorção, destacando-se a possibilidade de, devido ao longo tempo de impregnação, ter havido um certo grau de polimerização do monômero visto que, para os experimentos de obtenção dos compósitos, o iniciador já estava misturado a este.

Parte da diferença observada se deve às diferenças entre os valores de  $%m$  e  $%CI$  (0,4%), o que indica que parte do monômero se perdeu durante a reação de polimerização. Esta perda é justificável visto que, mesmo estando as amostras seladas, é possível que parte do monômero escoe dos poros e acabe preso ao papel alumínio envolvendo a amostra e também que parte do monômero volatilize.

Observando os valores de  $%V$  (Tabela 14), nota-se que as amostras tratadas apenas com MMA e com MMA+AA após a polimerização, mantém praticamente todo o inchamento que ocorreu na impregnação. Já as amostras tratadas com MMA+Metanol apresentam inchamento significativamente menor do que aquele observado durante a impregnação. Este fenômeno pode ser facilmente explicado, visto que a presença do metanol causa o inchamento e que, após a polimerização, o metanol é removido por evaporação.



#### 5.4. Caracterização dos compósitos osso-PMMA

A Figura 25 mostra as curvas de absorção de água para os compósitos obtidos com os diferentes sistemas de impregnação. Como se pode observar, o desempenho dos compósitos utilizando apenas MMA e utilizando MMA + AA 5% foi bastante parecido. Já o sistema empregando MMA + Metanol 20% apresentou menor absorção de água dentro de toda a faixa de tempo estudada. Com o objetivo de determinar se os resultados obtidos com os três tratamentos empregados são estatisticamente diferentes ( $p < 0,05$ ), foi realizado o teste t de Student.

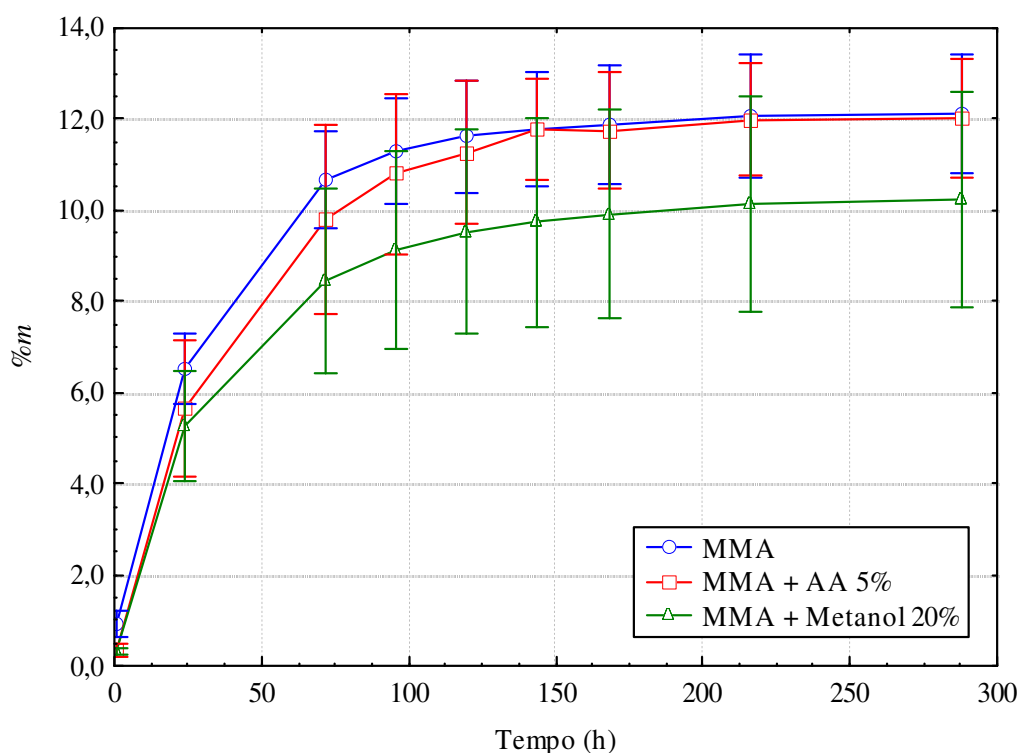


Figura 25: Ganho de massa devido à absorção de água para os diferentes compósitos em função do tempo

A Tabela 16 mostra as médias, desvios e significância para os tratamentos empregando MMA e empregando MMA + AA 5%. A análise estatística mostra que o tratamento utilizando MMA + AA 5% só pode ser considerado diferente daquele utilizando

apenas MMA na primeira hora de imersão em água, onde o tratamento utilizando MMA + AA 5% é melhor.

Tabela 16: Teste t para MMA e MMA + AA 5% para toda a faixa de tempo estudada

Tempo (h)	MMA		MMA + AA 5%		Significância
	Média	Desvio	Média	Desvio	
1	0,93%	0,29%	0,33%	0,15%	0,000002
24	6,53%	0,77%	5,63%	1,50%	0,077904
72	10,66%	1,05%	9,81%	2,07%	0,220521
96	11,30%	1,17%	10,80%	1,76%	0,433640
120	11,62%	1,23%	11,27%	1,57%	0,557090
144	11,78%	1,28%	11,78%	1,13%	0,992740
168	11,90%	1,31%	11,74%	1,28%	0,780956
216	12,08%	1,35%	12,00%	1,21%	0,869817
288	12,11%	1,30%	12,02%	1,29%	0,862893

Como, em todos os pontos observados, o tratamento empregando MMA + AA 5% resultou em valores de absorção de água menor que o MMA, escolheu-se este para ser comparado com o tratamento empregando MMA + Metanol 20%. Os resultados podem ser vistos na Tabela 17.

Tabela 17: Teste t para MMA + AA 5% e MMA + Metanol 20%

Tempo (h)	MMA + AA 5%		MMA + Metanol 20%		Significância
	Média	Desvio	Média	Desvio	
1	0,33%	0,15%	0,33%	0,07%	0,915836
24	5,63%	1,50%	5,26%	1,21%	0,512641
72	9,81%	2,07%	8,44%	2,03%	0,133039
96	10,80%	1,76%	9,12%	2,16%	0,059201
120	11,27%	1,57%	9,53%	2,25%	0,047703
144	11,78%	1,13%	9,73%	2,27%	0,018907
168	11,74%	1,28%	9,91%	2,30%	0,031494
216	12,00%	1,21%	10,15%	2,35%	0,031213
288	12,02%	1,29%	10,24%	2,38%	0,041461

Como mostra a Tabela 17, ambos os tratamentos são estatisticamente iguais até 96 h de imersão. Após este período, eles podem ser considerados diferentes. Observa-se ainda que ambos os tratamentos resultam na mesma absorção de água para 1 h de imersão e uma diferença bastante pequena para 24 h de imersão.

Para comparar as tendências de absorção de água dos compósitos frente àquela do osso original, foi feito o gráfico da absorção média em função do tempo (Figura 26).

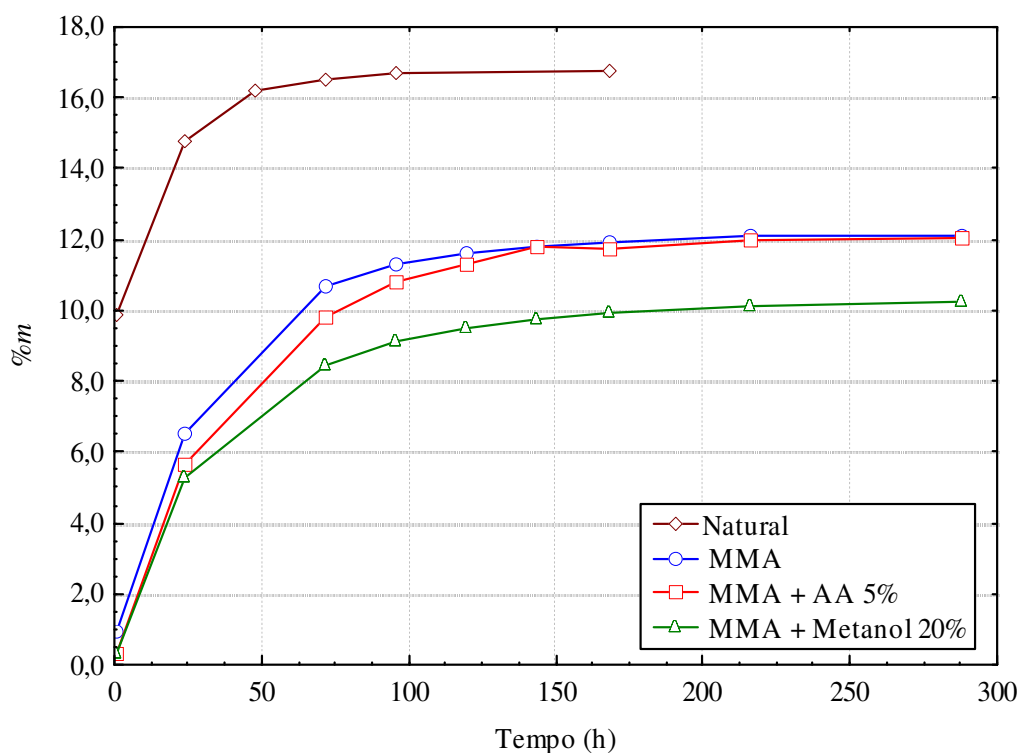


Figura 26: Comparação entre a absorção de água do osso natural e dos compósitos obtidos

Nota-se que qualquer um dos compósitos apresenta absorção de água visivelmente menor do que aquela apresentada pelo osso não tratado em todos os tempos estudados. Observando as curvas, nota-se que a redução observada é, na sua maior parte, devido à redução inicial da absorção, que passou de 10% para menos de 1% nos compósitos, que pode ser seguramente atribuída ao preenchimento dos poros do material. Também é possível notar que o tempo necessário para se atingir o equilíbrio no teor de umidade é maior nos compósitos do que e no osso, sugerindo que os caminhos que a água deve percorrer tornaram-se mais tortuosos.

Por fim, a eficiência dos tratamentos em função dos valores de %*EEUC* e %*EAI* após a saturação podem ser vistos na Tabela 18. Os valores de %*EEUC* confirmam que o tratamento utilizando MMA + Metanol 20% é de fato o mais eficiente em reduzir a absorção de água do osso. Os tratamentos utilizando MMA e MMA + AA 5% resultaram em valores de %*EEUC* bastante parecidos apesar da diferença no %*CI*. Mesmo assim, os valores de %*EAI* foram bastante diferentes nos dois tratamentos, sendo marcadamente pior para o MMA + AA 5%. Destes fatos, é possível concluir que, ao contrário dos tratamentos da madeira, onde existe uma relação direta entre os valores de %*EEUC* e %*EAI* com os valores de %*CI*, nos resultados obtidos neste trabalho o tratamento utilizando MMA, com um %*CI* de apenas 2,5% apresentou valores de %*EEUC* e %*EAI* maiores do que o tratamento utilizando MMA + AA 5% com um %*CI* de 5%.

Tabela 18: Eficiência dos tratamentos de impregnação realizados

<b>Impregnante</b>	<b>%<i>CI</i></b>	<b>%<i>EEUC</i></b>	<b>%<i>EAI</i></b>
MMA	2,5	25,9	5,8
MMA + AA 5%	5,0	24,6	1,3
MMA + Metanol 20%	6,2	35,1	22,1

De fato, a incorporação de AA como promotor de difusão reativo, apesar de melhorar os valores de %*CI* obtidos, diminuiu a eficiência do tratamento, conforme se verifica pelos valores de %*EEUC* e %*EAI*. Já o metanol, apesar de aumentar o %*CI* apenas 1,2% acima do valor obtido com AA, promoveu resultados significativamente melhores tanto para %*EEUC* como para %*EAI*, mostrando assim que, no caso do osso, o uso de promotores de difusão não-reativos é a melhor escolha para aumentar a eficiência do tratamento.

A Figura 27 mostra micrografias das amostras tratadas com MMA, MMA + AA 5% e MMA + Metanol 20%. A partir da observação da microestrutura dos compósitos obtidos, percebe-se que muitos poros permaneceram abertos após a polimerização. Isto indica que os resultados obtidos poderiam ser ainda melhores caso o método de impregnação houvesse resultado em um preenchimento mais completo dos poros do osso.

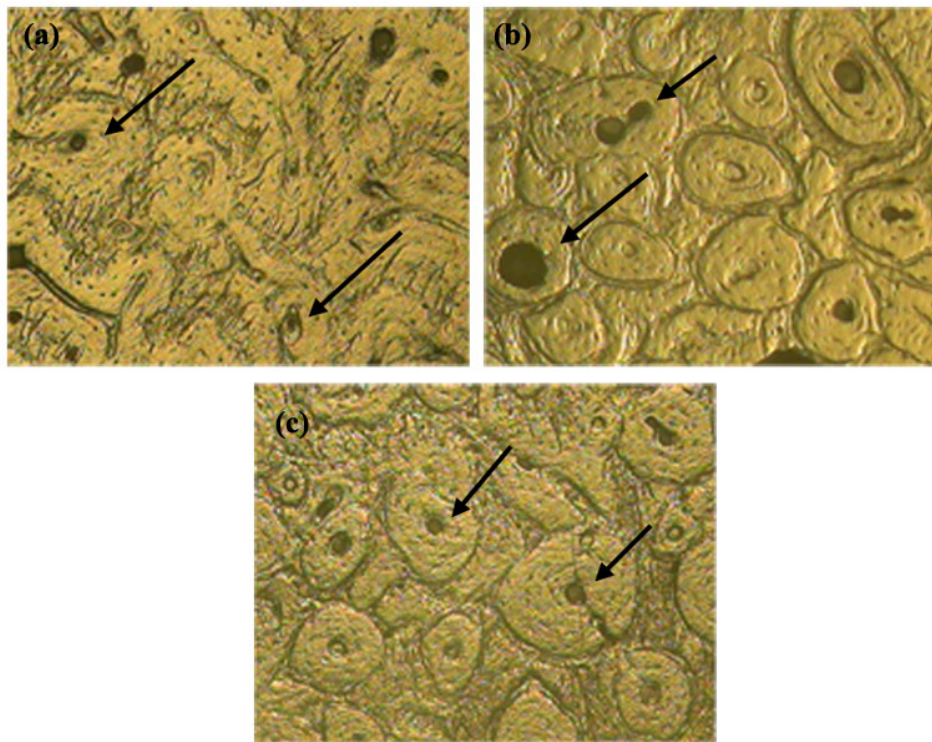


Figura 27: Micrografias óticas com aumento de 100 vezes: (a) MMA (b) MMA + AA 5%  
(c) MMA + Metanol 20%

Nota-se, em todas as micrografias, que existe uma quantidade razoável de canais Haversianos não-preenchidos. Observando o entorno dos canais, destacados na Figura 28, é possível ver que há muitas lacunas preenchidas ao redor de canais Haversianos vazios para as amostras tratadas com MMA + AA 5% e MMA + Metanol 20%. Já para o MMA, a maior parte das lacunas não foi preenchida.

Como para se atingir as lacunas os canais Haversianos devem ser preenchidos antes, é possível concluir que, nas amostras utilizando promotores de difusão os canais Haversianos foram preenchidos na impregnação, porém, durante a etapa de polimerização, o monômero saiu destes antes de ocorrer a polimerização e se concentrou na superfície das peças. Este fato é corroborado pelo excesso de polímero observado na superfície das peças.

Através das micrografias eletrônicas (Figura 29) foi possível verificar que, conforme mostravam as micrografias óticas, todas as amostras apresentaram canais Haversianos não preenchidos. Também é possível observar na Figura 29 que a amostra

tratada com MMA + Metanol 20% é aquela que apresenta o menor número de canais Haversianos não preenchidos.

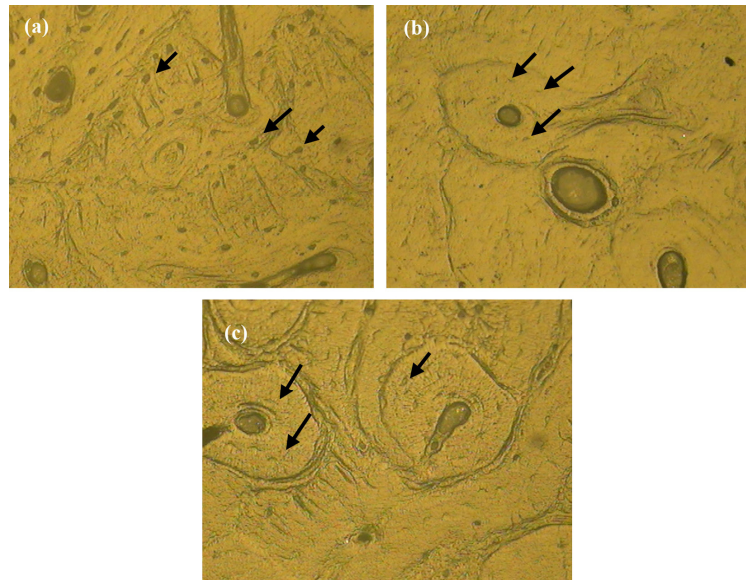


Figura 28: Micrografias óticas com aumento de 200 vezes: (a) MMA (b) MMA + AA 5%  
(c) MMA + Metanol 20%

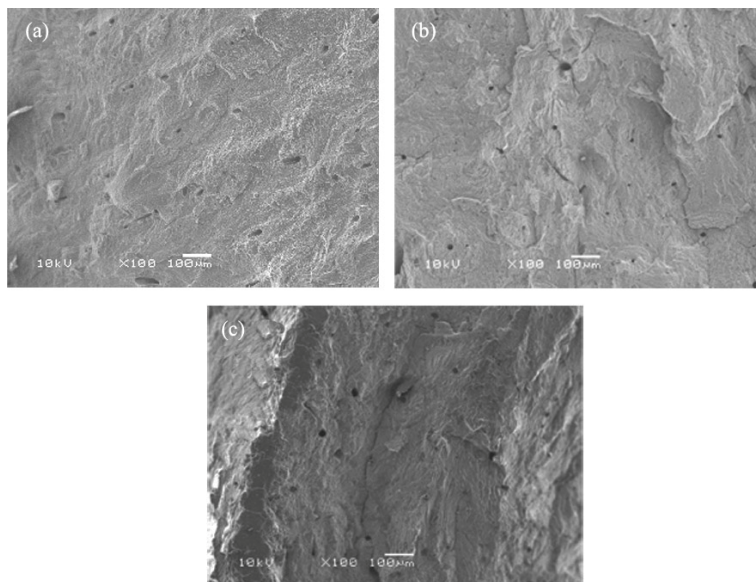


Figura 29: Micrografias eletrônicas com aumento de 100 vezes: (a) MMA (b) MMA + AA  
5% (c) MMA + Metanol 20%

## 6. CONCLUSÕES

A partir do estudo realizado, algumas conclusões capazes de auxiliar na obtenção de materiais com melhores propriedades a partir de ossos bovinos puderam ser tiradas. Em relação às propriedades do osso, foi possível concluir que a composição do osso tratado disponível comercialmente é bastante homogênea, apresentando pequenas quantidades de gordura remanescente. Mostrou-se que a absorção de água do osso ocorre devido à presença de, em média, 8,4% de porosidade e também devido à elevada hidrofiliabilidade dos constituintes do osso, principalmente o colágeno, cuja distância intermolecular aumenta em presença de água, absorvendo assim uma elevada quantidade de água e levando o osso a sofrer um inchamento volumétrico de aproximadamente 16%.

Já em relação ao tratamento de impregnação realizado, concluiu-se que o tamanho das peças de osso não tem influência significativa na impregnação de MMA nas mesmas. Também foi possível concluir que a ação de vácuo tem uma pequena influência na impregnação de MMA e, por sua vez, pressões de 2 bar não têm influência. Mostrou-se que o uso dos promotores de difusão metanol a 20% v:v e ácido acrílico 5% v:v são capazes de acelerar a absorção de MMA pelo osso. Concluiu-se ainda que estes promotores de difusão não só aumentam a absorção de impregnante como também permitem obter valores de %CI mais elevados frente ao MMA puro.

Por fim, concluiu-se que os compósitos obtidos apresentam menor absorção de água e inchamento do que o osso original, mostrando assim que o objetivo do trabalho de reduzir a absorção de água e o inchamento foi alcançado. Os valores de %EEUC = 35,1 e %EAI = 22,1 mostraram que o tratamento empregando MMA + metanol 20% foi o que apresentou melhores resultados, apesar de ainda haver poros não preenchidos.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Determinar as propriedades mecânicas em flexão e tração dos compósitos obtidos.

Através da técnica de espectroscopia Raman determinar se o MMA impregnado encontra-se apenas nos poros do osso ou se este também adentrou a sua estrutura compacta.

Avaliar os parâmetros %EEUC e %EAI variando o %CI para compósitos obtidos utilizando MMA e MMA + Metanol 20%.

Estudar a possibilidade de polimerizar o MMA impregnado de outras formas como, por exemplo, luz ultravioleta ou então utilizar aceleradores da reação radicalar ao invés de utilizar calor.

Realizar o processo de impregnação e polimerização utilizando outros monômeros que não o MMA como, por exemplo, resinas melamina-formaldeído e pré-polímeros de poliuretano.



## 8. REFERÊNCIAS

1. Boletim Semanal IMEA, 29 de agosto de 2008. Disponível em [www.imea.com.br](http://www.imea.com.br).
2. Clímaco, S.M., Ribeiro, E.L.A., Rocha, M.A., Mizubuti, I.Y., Ferreira da Silva, L.D. Noro, L.Y., Turini, T. Características de carcaça e qualidade de carne de bovinos inteiros ou castrados da raça Nelore, suplementados ou não durante o primeiro inverno. *Ciência Rural*, Santa Maria, v. 36, p. 1867-1872, 2006.
3. ROESE, P. B. Design E Materiais: Síntese E caracterização De Um Compósito Osso Bovino (Inorgânico)-Epóxi Para Uso Em Artefatos Diversos (Trabalho de Diplomação), Escola de Engenharia, UFRGS, 2006
4. <http://www.pondicherry.com.au/images/Octagonal-table-WEB.jpg>
5. HILL, A.S.C. Wood Modification: Chemical, Thermal and Other Processes, John Wiley & Sons Ltd, 2006.
6. WOOD, J. H., LONG, G. R., MOREHOUSE, D.F., Long-Term World Oil Supply Scenarios, Energy Information Administration, 2003.
7. [www.corrim.org](http://www.corrim.org)
8. ETCHEPARE, H. D. Contribuição do ecodesign na utilização de materiais de origem animal (ossos e chifres) para fabricação de artefatos diversos (Dissertação de Mestrado em Engenharia), Escola de Engenharia, Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, UFRGS, 2002.
9. SCHUH, T. G., Renewable Materials for Automotive Applications, Daimler-Chrysler AG, Stuttgart, 1996.
10. RATNER, D.B.; HOFFMAN, S.A. Biomaterials Science an Introduction to Materials in Medicine, Academic Press, New York, 1996.
11. FIELD, R.A., RILEY, M. L., MEUO, F. C., CORBFIDGE, M. H., KOTULA, A. W., Bone Composition In Cattle, Pigs, Sheep And Poultry, *Journal of Animal Science*, v. 39, p. 493-499, 1974.

12. ROBERT, M., BILTZ, B.S., EDMUND, D., PELLEGRINO, M.D., The Chemical Anatomy of Bone, *Journal of Bone and Joint Surgery*, v. 51, p. 456-466, 1969.
13. NELSON, D. L.; COX, M. M. *Lehninger Princípios de Bioquímica*. Sarvier, 2002.
14. RAMACHANDRAN, G. N.; REDDI, A. H. *Biochemistry of Collagen*. Plenum Press, 1976.
15. BIENKIEWICZ, K. *Physical chemistry of leather making*, Malabar, 1983.
16. HOC, T., HENRY, L., VERDIER, M., AUBRY, D., SEDEL, L.; MEUNIER, A. Effect of microstructure on the mechanical properties of Haversian cortical bone, *Bone*, v. 38, p. 466–474, 2006.
17. COOPER, D.M.L., TURINSKY, A.L., SENSEN, C.W., HALLGRÍMSSON, B. Quantitative 3D analysis of the canal network in cortical bone by micro-computed tomography, *The Anatomical Record Part B: The New Anatomist*, v. 274, p. 169-179, 2003.
18. [http://www.mhhe.com/biosci/ap/histology\\_mh/canalicl.jpg](http://www.mhhe.com/biosci/ap/histology_mh/canalicl.jpg)
19. WACHTER, N.J., KRISCHAK, G.D., MENTZEL, M., SARKAR, M.R., EBINGER, T., KINZL, L., CLAES, L., AUGAT, P. Correlation of Bone Mineral Density With Strength and Microstructural Parameters of Cortical Bone In Vitro, *Bone* v. 31, p. 90–95, 2002.
20. DEKA, M., SAIKIA, C.N. Chemical modification of wood with thermosetting resin: effect on dimensional stability and strength property. *Bioresource Technology*, v. 73, p. 179-181, 2000.
21. MATHIAS, L.J., LEE, S., WRIGHT, J.R., WARREN, S.C. Improvement Of Wood Properties By Impregnation With Multifunctional Monomers, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 42, p. 55-67, 1991.
22. WRIGHT, J.R., MATHIAS, L.J. New Lightweight Materials: Balsa WPC Based on EHMA. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 48, p. 2225-2239, 1993.

23. ELVY, S.B., DENNIS, G.R., NG, L-T. Effects Of Coupling Agent On The Physical Properties Of Wood-Polymer Composites, *Journal of Materials Processing Technology*, v. 48, p. 365-372, 1995.
24. KHAN, M.A., ALI, K.M.I., AHMAD, M.U. Radiation induced WPC under of combination of monomers, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 45, p. 2113-2119, 1992.
25. HUSAIN, M.M., KHAN, M.A. ALI, M.A., ALI, K.M.I., MUSTAFA, A. I. Impregnation Mode In Wood Plastic Composite, *Radiation Physics and Chemistry*, v. 48, p. 781-786, 1996.
26. HUSAIN, M. M., KHAN, M. A., ALI, K. M. I, MUSTAFA, A. I. Effect of sulfuric acid in wood plastic composite, *Radiation Physics and Chemistry*, v. 47, p. 149-153, 1996.
27. BAKRAJIA, E.H., SALMANA, N., AL-KASSIRI, H., Gamma-irradiation-induced wood-plastic composites from Syrian tree species, *Radiation Physics and Chemistry*, v. 61, p. 137-141, 2001.
28. HUSAIN, M. M., KHAN, M.A., ALI, K.M.I., MOYNUL HASAN, A. J. M. Wood Plastic Composite At Different Urea Concentrations, *Radiation Physics and Chemistry*, v. 45, p. 623-627, 1995.
29. ZAKI, A. Preparation of pinewood/polymer/composites using gamma irradiation, *Radiation Physics and Chemistry*, v. 75, p. 1075-1079, 2006.
30. BAKRAJI, E.H., SALMAN, N. Properties of wood-plastic composites: effect of inorganic additives, *Radiation Physics and Chemistry*, v. 66, p. 49-53, 2003.
31. BEREJKA, A.J., CLELAND, M.R., GALLOWAY, R.A, GREGOIRE, O. X-ray curing of composite materials, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 241, p. 847-849, 2005.
32. GARNETT, J.L., NG, L-T. Aditive effects common to radiation grafting, *Radiation Physics and Chemistry*, v. 48, p. 217-230, 1996.

33. ELVY, S.B., DENNIS, G.R., NG, L-T. Catalyst-Accelerator method for the preparation of WPC at ambient temperature, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 56, p. 591-595, 1995.
34. BAYSAL, E., SONMEZ, A., COLAK, M., TOKER, H. Amount of leachant and water absorption levels of wood treated with borates and water repellents, *Bioresource Technology*, v. 97, p. 2271–2279, 2006.
35. DEVI, R.R., ALI, I., MAJI, T.K. Chemical modification of rubber wood with styrene in combination with a crosslinker: effect on dimensional stability, *Bioresource Technology*, v. 88, p.185–188, 2003.
36. KARTALA; S.N., YOSHIMURAB, T., IMAMURAB, Y. Decay and termite resistance of boron-treated of WPC of allyl glycidyl ether (AGE) with Methyl Metacrylate (MMA), *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 53, p. 111 – 117, 2004.
37. SOLPAN, D., GUEVEN, O. Preservation of beech and spruce wood by allyl alcohol-based copolymers, *Radiation Physics and Chemistry*, v. 54, p. 583-591, 1999.
38. BAYSAL, E., YALINKILIC, M.K., ALTINOK, M., SONMEZ, A. PEKER, H., COLAK, M. Some physical, biological, mechanical, and fire properties of wood polymer composite (WPC) pretreated with boric acid and borax mixture, *Construction and Building Materials*, v. 21, p. 1879–1885, 2007.
39. ROZMAN, H.D., KUMAR, R.N., ABUSAMAH, A., SAAD, M.J. Rubberwood polymer composites based on Glycidyl Methacrylate and diallyl Ftalate, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 67, p. 1221-1226, 1998.
40. HACMI, M.B., FARKLY, B., BELIRLEME, A. ARAPTYRMASY, N.K., Comparative Study of Wood Density by Specific Amount of Void Volume (Porosity), *Turkish Journal of Agriculture and Food science*, v. 27, p. 1-6, 2003.
41. REICH, G. Structural changes of collagen during the leather making process, *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, v. 83, p. 63-79, 1999.
42. DONG, X.N., GUO, X.E., The dependence of transversely isotropic elasticity of human femoral cortical bone on porosity, *Journal of Biomechanics*, v. 37, p. 1281–1287, 2004.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)