

**RENORBIO**  
**Rede Nordeste de Biotecnologia**  
**Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia**  
**Universidade Federal do Ceará**  
**Universidade Estadual do Ceará**

**ESTUDO DE BIOPOLÍMEROS**  
**PARA MODIFICAÇÃO DA POROSIDADE**  
**DURANTE A SINTERIZAÇÃO DA HIDROXIAPATITA**

**Ana Angélica Mathias Macêdo**

**Fortaleza – CE**  
**2010**

**Ana Angélica Mathias Macêdo**

**ESTUDO DE BIOPOLÍMEROS  
PARA MODIFICAÇÃO DA POROSIDADE  
DURANTE A SINTERIZAÇÃO DA HIDROXIAPATITA**

Tese submetida à coordenação do curso de Pós-Graduação em Biotecnologia, como requisito parcial para obtenção do grau de doutor em Ciências.

Orientadora: Profa. Dra. Selma Elaine Mazzetto.

Co-Orientador: Prof. Dr. Cléber Cândido Silva.

Fortaleza – Ce  
2010

M119e

Macêdo, Ana Angélica Mathias

Estudo de biopolímeros para modificação da porosidade durante a sinterização da hidroxiapatita / Ana Angélica Mathias Macêdo. -- Fortaleza, 2010.  
101 f.:il. color. enc.

Orientadora: Profa. Dra. Selma Elaine Mazzetto

Co-Orientador: Prof. Dr. Cléber Cândido Silva

Área de concentração: Recursos Naturais

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Ceará, RENORBIO - Rede Nordeste de Biotecnologia, Fortaleza, 2010.

1. Biopolímeros. 2. Hidroxiapatita. 3. Biocerâmicas. I. Mazzetto, Selma Elaine (Orient.) II. Universidade Federal do Ceará - Pós-Graduação em Biotecnologia. III. Título

CDD 660.6

Ana Angélica Mathias Macêdo

Estudo de biopolímeros para modificação da porosidade durante a  
sinterização da hidroxiapatita

Fortaleza, 04 de junho de 2010

Orientadora: ~~Profa.~~ Dra. Selma Elaine Mazzetto  
Rede Nordeste de Biotecnologia - RENORBIO  
Universidade Federal do Ceará

Co-Orientador: Prof. Dr. Cléber Cândido Silva  
Universidade Federal do Maranhão

~~Profa.~~ Dra. Norma Maria Barros Benevides  
Rede Nordeste de Biotecnologia - RENORBIO  
Universidade Federal do Ceará

Prof/Dr. ~~Antonio~~ Sergio Bezerra Sombra  
Rede Nordeste de Biotecnologia - RENORBIO  
Universidade Estadual do Ceará

Prof. Dr. ~~Julio César~~ Goes Ferreira  
Universidade Federal do Ceará

~~Prof. Dr.~~ Clodomiro Alves Júnior  
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

**Dedico esta tese a três pesquisadores que mostraram a mim,  
a importância e a beleza da pesquisa e são exemplos para mim  
tanto de profissionais, como de seres humanos, são eles:**

**Prof. Dr. Júlio César Góes Ferreira,**

**Prof. Dr. Mén de Sá Moreira de Souza Filho e**

**Profa. Dra. Sônia Duarte Figueiró**

## AGRADECIMENTOS

Esta tese foi desenvolvida porque há pessoas que estão dispostas a contribuir com o que tem de melhor, para o bem estar dos que estão por perto e estas pessoas, que cito o nome abaixo, compartilharam comigo carinho, amizade, apoio, incentivo e compreensão que serviram de motivação para eu chegar até aqui. Quero expressar neste momento, a minha gratidão “MUITO OBRIGADA”, bem como, minha admiração não somente aos profissionais que são com os quais aprendi muitas coisas, mas a minha admiração por serem pessoas maravilhosas. Não vou relatar o que cada um fez, porque cada um de uma forma bem especial contribuiu com uma parte para formar o todo e isso é o que importa. A minha alegria é não pelo simples e complexo fato de a pesquisa ter terminado, mas por todas as pessoas com as quais eu pude interagir para crescer um pouco mais, não somente em conhecimento, mas em discernimento.

Antônio Sérgio Bezerra Sombra, Antônio César Honorato Barreto, Carlos André Evangelista Freitas, Celli Rodrigues Muniz, Cléber Cândido Silva, Clodomiro Alves Júnior, Darcy Mayra Furtado Gondim, Carlos Eduardo Braga de Abreu, Elton Camelo Marques, Enéias Gomes Filho, Erandir Brasil da Silva, Francisco Victor Pereira, Luis Flávio Gaspar Herculano, Francisco de Assis Rocha da Silva, Gerlyson Girão Borges, Gilcenara de Oliveira, Glória Fortaleza Moretz Sohn, Izabel Florindo Guedes, Jacob Alexandre Souza Oliveira, João Carlos da Costa Assunção, José Eivaldo Bezerra de Freitas, Juan Carlos Alvarez Pizarro, Júlio César Góes Ferreira, Karine Ribeiro, Laécio Nobre de Macêdo, Lais Borges de Andrade, Maria Liege Lima Sombra, Marcelo Antônio Santos da Silva, Maria Kueirislene Amâncio Ferreira, Maria Vimá Fernandes Matias, Men de sá Moreira de Souza Filho, Michelle Amaral da Silva, Nathanael Wagner Sales Morais, Norma Maria Barros Benevides, Olga Nunes da Costa Medeiros, Renata Chastinet Braga, Renato Martins Andrade, Ricardo Emílio Ferreira Quevedo Nogueira, Ricardo Sávio Teixeira Moretzsohn, Rita Karine Ribeiro Rodrigues, Rosa Ferreira de Abreu, Selma Elaine Mazetto, Sônia Duarte Figueiró, Tereza Lima Rocha e,  
Em especial,

Ao Autor da Vida.

Por fim, daqui a alguns anos essa pesquisa talvez continue sendo fonte de pesquisa ou não, mas eternamente as pessoas que acima citei continuarão em meu coração.

**Esta pesquisa obteve o apoio das seguintes instituições:**

Laboratório de Química de Materiais do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - Campus Quixadá.

Laboratório de Telecomunicações e Engenharia e Ciência de Materiais (LOCEM) do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará,

Laboratório de Biomateriais do Departamento de Engenharia e Ciências de Materiais da Universidade Federal do Ceará,

Fundação Cearense de Apoio à Pesquisa (FUNCAP),

Departamento de Bioquímica e Biologia Molecular, da Universidade Federal do Ceará,

Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará,

Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq),

Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)

“ Colhi um ramo de flores de outras pessoas;  
nada, além dos fios que as unem, são meus”

*Michel de Montaigne,*  
*1533-1592*

## RESUMO

Macêdo, A.A.M. **Estudo de Biopolímeros para Modificação da Porosidade durante à Sinterização da Hidroxiapatita**. 2010. Tese. Rede Nordeste de Biotecnologia (RENORBIO)/ Universidade Federal do Ceará (UFC), Fortaleza-CE.

Este trabalho descreve o estudo de biopolímeros para modificação da porosidade durante a sinterização da hidroxiapatita. O material utilizado foi hidroxiapatita e biopolímeros, são eles, Galactomanana, Quitosana e Xantana. Biocerâmicas foram obtidas a partir da mistura de hidroxiapatita (HAP) e galactomanana (Gal), galactomanana/quitosana (GalQ) e galactomanana/xantana (GalX) nas concentrações 10, 20 e 30 % de biopolímeros. Os resultados obtidos por difração de Raios- X indicaram que o método de síntese e sinterização foram suficientes para a formação de apenas uma fase de HAP, além de mostrar a fase amorfa da Gal, GalQ e GalX. A espectroscopia de infravermelho mostrou bandas típicas de HAP, Gal, GalQ e GalX, confirmando a presença de Quitosana e Xantana interagindo com a Gal. A viscosidade apresentou comportamento pseudoplástico na GAL, assim como, nas blendas GalQ e GalX, sendo que, GalX apresentou maior viscosidade. O estudo do comportamento térmico, mostrou que a Gal, GalQ e a GalX possuem estabilidade térmica em torno de 300 °C. A permissividade dielétrica revelou que a adição de Xantana e Quitosana favoreceu o aumento da constante dielétrica, confirmando a sinergia entre os biopolímeros. Os ensaios de dureza das biocerâmicas Gal, GalQ e GalX (30, 20 e 10), mostraram que a biocerâmica constituída somente por galactomanana, apresentou maior dureza quando comparada as biocerâmicas (GalQ e GalX), ademais, as biocerâmicas constituídas por maior concentração de HAP, mostraram uma maior dureza. A densidade das biocerâmicas também se mostrou maior para a biocerâmica contendo somente galactomanana, exceto para Gal30. De modo semelhante, aos resultados obtidos com a dureza, as biocerâmicas constituídas com maior quantidade de hidroxiapatita apresentaram maiores valores de densidade. Nas Micrografias (MEV) das biocerâmicas Gal, GalQ e GalX (30, 20 e 10), ampliação 25000 X, apontam que após o tratamento térmico, o tamanho do grão aumentou, eliminando a maior parte da porosidade e conseqüentemente, densificando as amostras. As biocerâmicas com maior quantidade de biopolímeros foram as que mostraram menor constante dielétrica ( $\epsilon'$ ), sendo que o acréscimo de xantana à Gal favoreceu o aumento da  $\epsilon'$  em todas as biocerâmicas. Estes resultados sugerem que há possibilidade de desenvolver biocerâmicas com HAP e Gal, GalQ e GalX para que sejam úteis em implantes.

**Palavras-Chaves:** Biocerâmicas, Biopolímeros e Hidroxiapatita.

## ABSTRACT

Macêdo, A.A.M. **Study of Biopolymers for Modification of the Porosity during the Sintering of the Hydroxyapatite.** 2010. Northeast Network on Biotechnology (RENORBIO)/ Federal University of Ceará (UFC), Fortaleza-CE

This work reports the study of polymers for modification of porosity during sintering of hydroxyapatite. The material used was hydroxyapatite and the biopolymers: galactomannan, xanthan and chitosan. Bioceramics were obtained from the mixture of hydroxyapatite (HAP) and galactomannan (Gal), galactomannan / chitosan (GalQ) and galactomannan / xanthan (Galaxy) in concentrations of 10, 20 and 30% of biopolymers. The results obtained by X-ray diffraction indicated that the method of synthesis and sintering were sufficient to show in the formation of only one phase of the HAP and to the amorphous phase for the Gal, GalQ and GalX. Infrared spectroscopy showed typical bands of HAP, Gal, GalQ and GalX, confirming the presence of Chitosan and Xanthan interacting with Gal. The viscosity showed shear thinning behavior in the GAL, as well as the blends GalQ and galaxies, and that Galaxy had a higher viscosity. The thermal behavior showed that Gal, GalQ and GalX have thermal stability around 300 ° C. The dielectric permittivity showed that the addition of Xanthan and Chitosan favored the increase of dielectric constant, confirming the synergy between the biopolymers. The hardness of bioceramics Gal, GalQ and GalX (30, 20 and 10) showed that the bioceramics composed only of galactomannan, showed a higher hardness when compared to bioceramics (GalQ and GalX), moreover, the bioceramics composed of a higher concentration of HAP showed a higher hardness. The density of the bioceramics was also higher for the bioceramic containing only galactomannan, except for Gal30. Similarly, the results obtained with the hardness, the bioceramics composed with the greatest amount of hydroxyapatite showed higher densities. In micrographs (SEM) of bioceramics Gal (30, 20 and 10), 25000 X, what with the heat treatment, the grain size increased, eliminating most of the porosity, thus consolidating the samples. The bioceramic with higher polymers are those with dielectric constant ( $\epsilon$ ) lower, with the addition of xanthan to Gal favored the increase da  $\epsilon'$  on the bioceramic. These results suggest the possibility of the developing bioceramics with HAP and Gal, GalQ and GalX to be useful in implants.

**Key-words:** Bioceramics, Biopolymers and Hydroxyapatite.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Modelo da estrutura da Hidroxiapatita.....	20
Figura 2. Estrutura da quitina (N-acetil- $\beta$ -D-Glucosamina).....	24
Figura 3. Quitosana parcialmente acetilada, um copolímero caracterizada pelo seu grau médio de acetilação DA.....	25
Figura 4. Estrutura da quitosana (poli (D-glucosamina)).....	25
Figura 5. Estrutura Química da Xantana.....	28
Figura 6. Estrutura Química da Galactomanana.....	30
Figura 7. Árvore <i>Adenantha pavonina</i> L.....	32
Figura 8. Sementes de <i>Adenantha pavonina</i> L.....	32
Figura 9. Síntese de Hidroxiapatita.....	37
Figura 10. Extração da Galactomanana.....	38
Figura 11. Preparação das Blendas.....	39
Figura 12. Preparação de Biocerâmicas de Hidroxiapatita-Biopolímeros.....	40
Figura 13. Mecanismos de Polarização.....	46
Figura 14. Difratoograma de Raio X de HAP submetida à moagem por 20 horas.....	49
Figura 15. Difratoograma de Raios-X da HAP 900 °C com refinamento de Rietveld.....	50
Figura 16. Espectro no infravermelho por reflectância total atenuada (IR/ATR) de HAP, submetida a moagem por 20 horas.....	51
Figura 17. Termograma por DSC da HAP submetida à moagem por 20 horas.....	52
Figura 18. Curva de estabilidade térmica por TG da HAP, submetida à moagem por 20 horas.....	53
Figura 19. Micrografia (5000X) da HAP submetida à moagem por 20 horas.....	54
Figura 20. Diagrama da permissividade ( $\epsilon'$ ) em função da frequência e da perda dielétrica ( $\epsilon''$ ) em função da frequência da HAP, submetida à moagem por 20 horas.....	55
Figura 21. Diagrama da tangente de perda dielétrica ( $\tan \delta$ ) em função da frequência da HAP, submetida à moagem por 20 horas.....	55
Figura 22. Espectro no infravermelho por reflectância total atenuada de galactomanana de <i>Adenantha pavonina</i> L.....	56
Figura 23. Termograma por DSC de galactomanana de <i>Adenantha pavonina</i> L.....	57
Figura 24. Curva de estabilidade térmica por TG de galactomanana de <i>Adenantha pavonina</i> L.....	58

Figura 25. Curva de estabilidade térmica por DTG de galactomanana de <i>Adenanthera pavonina</i> L.....	58
Figura 26. Difratoograma de Raio X de Galactomanana de <i>Adenanthera pavonina</i> L.....	59
Figura 27. Curva da Viscosidade versus Taxa de Cisalhamento de galactomanana de <i>Adenanthera pavonina</i> L.....	60
Figura 28. Diagrama da permissividade ( $\epsilon'$ ) em função da frequência de amostra de galactomanana de <i>Adenanthera pavonina</i> L.....	61
Figura 29. Diagrama da tangente de perda dielétrica ( $\tan \delta$ ) versus frequência da Galactomanana de <i>Adenanthera pavonina</i> L.....	62
Figura 30. Espectro no infravermelho por reflectância total atenuada (IR/ATR) de GalQ e GalX.....	63
Figura 31. Termograma por DSC de blendas GalX e GalQ.....	64
Figura 32. Termograma por TG de blendas GalX e GalQ.....	65
Figura 33. Termograma por DTG de blendas GalX e GalQ.....	65
Figura 34. Difratoograma de Raios-X das blendas GalQ e GalX.....	66
Figura 35. Curva da Viscosidade versus Taxa de Cisalhamento de da solução de blendas GALQ e GALX.....	68
Figura 36. Diagrama da permissividade ( $\epsilon'$ ) versus frequência da GalQ e GalX.....	69
Figura 37. Diagrama da tangente de perda dielétrica ( $\tan \delta$ ) versus frequência GalQ e GalX.....	69
Figura 38. Micrografia das biocerâmicas de HAP com 30 % de Gal (Gal 30).....	72
Figura 39. Micrografia das biocerâmicas de HAP com 20 % de Gal (Gal 20).....	72
Figura 40. Micrografia das biocerâmicas de HAP com 10 % de Gal (Gal 10).....	72
Figura 41. Micrografia das biocerâmicas de HAP com: a) 30 % de Gal (Gal 30), b) 20 % de Gal (Gal 20) e c) 10 % de Gal (Gal 10).....	73
Figura 42. Micrografia das biocerâmicas de HAP com 30 % da blenda GalQ (GalQ30).....	73
Figura 43. Micrografia das biocerâmicas de HAP com 20 % da blenda GalQ (GalQ20).....	73
Figura 44. Micrografia das biocerâmicas de HAP 10% da blenda GalQ (GalQ10).....	74
Figura 45. Micrografia das biocerâmicas de HAP com: a) 30 % da blenda GalQ (GalQ30), b) 20 % da blenda GalQ (GalQ20) e c) 10% da blenda GalQ (GalQ10).....	74
Figura 46. Micrografia das biocerâmicas de HAP com 30 % da blenda GalX (GalX 30).....	74
Figura 47. Micrografia das biocerâmicas de HAP com 20 % da blenda GalX (GalX 20).....	75

Figura 48. Micrografia das biocerâmicas de HAP com 10 % da blenda GalX (GalX 10).....	75
Figura 49. Micrografia das biocerâmicas de HAP com: 30 % da blenda GalX (GalX 30), b) 20 % da blenda GalX (GalX 20), c) 10 % da blenda GalX (GalX 10).....	76
Figura 50. Diagrama da permissividade dielétrica ( $\epsilon'$ ) versus Frequência das Biocerâmicas Gal 30, Gal 20 e Gal 10.....	77
Figura 51. Diagrama da permissividade dielétrica ( $\epsilon'$ ) versus Frequência das Biocerâmicas GalQ 30, GalQ 20 e GalQ 10.....	78
Figura 52. Diagrama da permissividade dielétrica ( $\epsilon'$ ) versus Frequência das Biocerâmicas GalX 30, GalX 20 e GalX 10.....	78
Figura 53. Diagrama da tangente de perda dielétrica ( $\tan \delta$ ) versus Frequência das Biocerâmicas Gal 30, Gal 20 e Gal 10.....	79
Figura 54. Diagrama da tangente de perda dielétrica ( $\tan \delta$ ) versus Frequência das biocerâmicas GalQ 30, GalQ 20 e GalQ 10.....	79
Figura 55. Diagrama da tangente de perda dielétrica ( $\tan \delta$ ) versus Frequência das biocerâmicas GalX 30, GalX 20 e GalX 10.....	80

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1. Fosfatos de cálcio e ocorrência em sistemas biológicos.....	19
Tabela 2. Galactomananas com diferente origem botânica e razão: M/G.....	31
Tabela 3. Bandas de absorção no espectro de infravermelho com as vibrações correspondentes para HAP submetida à moagem por 20 horas.....	51
Tabela 4. Principais bandas no infravermelho com as vibrações correspondentes para galactomanana de <i>Adenanthera pavonina</i> L.....	57
Tabela 5. Principais bandas no infravermelho com as vibrações correspondentes para GalQ e GalX.....	63
Tabela 6. Medidas do ensaio de microdureza Vickers das biocerâmicas Gal, GalQ e GalX (30, 20 e 10).....	70
Tabela 7. Densidade das biocerâmicas Gal, GalQ e GalX (30, 20 e 10).....	71
Tabela 8. Medidas da média do tamanho de grão das biocerâmicas Gal, GalQ e GalX (30, 20 e 10).....	76
Tabela 9. Medidas de Dureza Vickers, Densidade, Tamanho Médio dos Grãos, Permissividade Dielétrica das biocerâmicas Gal, GalQ e GalX (30, 20 e 10).....	81

## LISTA DE ABREVIATURAS E DEFINIÇÕES

ATR – IR.....	Espectroscopia no infravermelho por reflectância total atenuada
ANVISA .....	Agência nacional de vigilância sanitária
$\beta$ TCP.....	Fosfato tricálcico ou witlockita
DCP.....	Hidrogenofosfato de cálcio ou monoetita
DCPD.....	Hidrogenofosfato de Cálcio Diidratado ou brushita
DRX.....	Difração de Raios-X
DSC.....	Calorimetria exploratória diferencial
DTG.....	Derivada da termogravimetria
Gal.....	Galactomanana
Gal30, Gal20 e Gal10.....	Biocerâmicas composta por HAP e 30, 20 e 10 % de Gal
GalQ.....	Galactomanana/Quitossana
GalQ30, GalQ20 e GalQ10... ..	Biocerâmicas composta por HAP e 30, 20 e 10 % de GalQ
GalX.....	Galactomanana/Xantana
GalX30, GalX20 e GalX10.....	Biocerâmicas composta por HAP e 30, 20 e 10 % de GalX
HAP.....	Hidroxiapatita
MEV.....	Microscopia eletrônica de varredura
NRRL.....	Northern regional research laboratory
OCP.....	Fosfato Octacálcico
SUS.....	Sistema Único de Saúde
TG.....	Termogravimetria
TTCP.....	Fosfato Tetracálcico

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>VIII</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>XI</b>
<b>ABREVIATURAS E DEFINIÇÕES.....</b>	<b>XII</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>16</b>
1.1 Biocerâmicas.....	17
1.2 Hidroxiapatita.....	19
1.3 Biopolímeros.....	22
1.4 Quitosana.....	23
1.5 Xantana.....	27
1.6. Galactomanana.....	29
<b>2.HIPÓTESE DE TRABALHO.....</b>	<b>34</b>
<b>3. OBJETIVOS.....</b>	<b>35</b>
3.1.Objetivo Geral.....	35
3.2 Objetivos Específicos.....	35
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>36</b>
<b>4.1. MATERIAIS.....</b>	<b>36</b>
4.1.1 Biopolímeros.....	36
<b>4.2 MÉTODOS.....</b>	<b>36</b>
4.2.1 Síntese da Hidroxiapatita (HAP).....	36
4.2.2. Extração da Galactomanana.....	37
4.2.3 Polissacarídeo em Solução.....	38
4.2.4. Preparação das Blendas.....	38
4.2.5 Preparação das biocerâmicas Hidroxiapatita com Biopolímeros.....	39
<b>4.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....</b>	<b>40</b>

4.3.1	Análise térmica (DSC/TG/DTG).....	40
4.3.1.1	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	41
4.3.1.2	Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG).....	42
4.3.2	Densidade.....	42
4.3.3	Difração de Raio (DRX).....	42
4.3.4	Permissividade ( $\epsilon'$ ) e Perda Dielétrica ( $\delta$ ).....	43
4.3.5	Espectrometria no infravermelho por reflectância total atenuada (IR/ATR).....	46
4.3.6	Dureza Vickers (HV).....	47
4.3.7	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	47
4.3.8	Teor de Cinzas.....	48
4.3.9	Umidade.....	48
4.3.10	Viscosidade ( $\eta$ ).....	48
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>49</b>
<b>5.1</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DA HIDROXIAPATITA (HAP) .....</b>	<b>49</b>
5.1.1	Difração de Raios-X (DRX).....	49
5.1.2	Espectrometria no infravermelho por reflectância total atenuada (ATR).....	50
5.1.3	Análise Térmica.....	52
5.1.3.1.	DSC.....	53
5.1.3.2.	TG.....	53
5.1.4	Dureza Vickers (HV).....	54
5.1.5	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	54
5.1.6.	Espectroscopia Dielétrica.....	54
<b>5.2.</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DA GALACTOMANANA (GAL).....</b>	<b>56</b>
5.2.1	Espectrometria no Infravermelho por Reflectância Total Atenuada.....	56
5.2.2	Análise Térmica (DSC e TG/DTG) .....	57
5.2.2.1	DSC.....	57
5.2.2.2	TG/DTG.....	59
5.2.3	Difração de Raio X (DRX).....	59
5.2.4	Teor de Cinzas.....	59
5.2.5	Teor de Umidade.....	60
5.2.6	Densidade.....	60
5.2.7	Viscosidade.....	60

5.2.8 Espectroscopia Dielétrica.....	61
<b>5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDS GALACTOMANANA/QUITOSANA (GALQ) E GALACTOMANANA/XANTANA (GalX) .....</b>	<b>62</b>
5.3.1 Espectrometria no Infravermelho por Reflectância Total Atenuada.....	63
5.3.2 Análise Térmica (DSC e TG/DTG).....	63
5.3.2.1 DSC.....	63
5.3.2.2 TG e DTG.....	66
5.3.3 Difração de Raio X (DRX).....	66
5.3.4 Teor de Cinzas.....	65
5.3.5 Teor de Umidade.....	67
5.3.6 Densidade.....	67
5.3.7 Viscosidade.....	67
5.3.8 Espectroscopia Dielétrica.....	68
<b>5.4 CARACTERIZAÇÃO DAS BIOCERÂMICAS DE HIDROXIAPATITA/BIOPO-LÍMEROS.....</b>	<b>70</b>
5.4.1 Espectrometria no Infravermelho por Reflectância Total Atenuada.....	70
5.4.2 Análise térmica (DSC e TG).....	70
5.4.3 Dureza Vickers (HV).....	70
5.4.4 Densidade.....	71
5.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	71
5.4.6 Espectroscopia Dielétrica.....	77
<b>6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>82</b>
<b>7. PERSPECTIVAS FUTURAS.....</b>	<b>83</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>84</b>
<b>9. ANEXOS.....</b>	<b>101</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Dentre as diversas patologias que afetam a estrutura óssea, a osteoporose e a perda de massa óssea têm sido estudadas, intensamente, devido aos efeitos devastadores na qualidade de vida das pessoas. Estes problemas atingem tanto indivíduos jovens quanto idosos. Por esse motivo, a busca por materiais sintéticos que facilitem a reparação óssea, visando o restabelecimento rápido das funções fisiológicas, se faz necessário (KAWACHI, *et al.*, 2000; GÖLLER; OKTAR, 2002; REY, *et al.*, 2007). O interesse por implantes que possam substituir ou reparar órgãos e tecidos do corpo humano é resultado das várias causas, como anomalias congênitas ou decorrentes de acidentes em geral.

Os materiais utilizados em diferentes partes do corpo humano como, válvulas do coração, vasos sanguíneos, implantes ósseos de ombros, joelhos, quadris, cotovelos, implantes dentários, biosensores, dentre outros; são biocompatíveis e enquadram-se em uma classe denominada biomateriais (WILLIAMS, 1987; HENCH, 1991; BLACK; HASTINGS, 1998; RAMAKRISHNA, *et al.*, 2001; REY, *et al.*, 2007, GEETHA, *et al.*, 2009).

A área de biomateriais ganhou seu devido reconhecimento após a primeira reunião sobre biomateriais realizada na universidade de Clemson na Carolina do Sul em 1969 e desde então, continua a receber atenção. A demanda de biomateriais cresce de 5 a 15% por ano, visto que, suas potencialidades tem contribuído para melhorar a qualidade de vida e a longevidade dos seres humanos (GEETHA, *et al.*, 2009). Estima-se que nos Estados Unidos são realizadas mais de quinhentas mil cirurgias anuais de substituição das articulações de quadril e joelho (ORÉFICE, *et al.*, 2006). No Brasil, o SUS, 2004, gastou com ortopedia em torno de R\$ 60 milhões, exceto insumos. Somente o procedimento de artroplastia total de quadril gerou quase 10 mil internações, totalizando um gasto de quase R\$ 30 milhões para a compra de próteses. Além disso, houve cerca de 1500 cirurgias de revisão, responsáveis por um custo extra de quase R\$ 7 milhões em próteses. Conforme, ANVISA, há 12 fabricantes nacionais registrados que atendem à área de artroplastia, localizados no Paraná e em São Paulo e os produtos fabricados são na maioria de aço inoxidável, principalmente o aço 316L, onde o maior fornecedor da matéria prima é a "*Villares Metals*". Da mesma forma, outros materiais à base de hidroxiapatita, como os poliméricos e/ou os compósitos, têm sido empregados em sistemas de liberação controlada de fármacos. As pesquisas no Brasil indicam um aumento da competitividade na área de biomateriais, principalmente no momento atual

onde vem crescendo os investimentos na área de inovação tecnológica e transferência de tecnologia (BRASIL, 2004, BRASIL, 2005).

Os biomateriais apresentam propriedades físicas e biológicas compatíveis com os tecidos vivos, de modo a estimular uma resposta adequada, enquanto que os materiais sintéticos utilizados para estes fins podem ser metais, polímeros, compósitos, biocerâmicas e vidros.

Em geral, biomateriais utilizados na reposição dos chamados tecidos moles são muito diferentes dos usados na substituição de tecidos duros. Para os tecidos duros, dependendo do esforço mecânico a que são submetidos, alguns materiais podem ser mais apropriados que outros, devido à sua maior resistência. Dentre os materiais sintéticos usados para biorreparação do tecido ósseo, as biocerâmicas, são as mais empregadas.

## **1. 1. BIOCERÂMICAS**

São usadas para reparar, reconstruir e substituir partes do corpo humano, pois se integram bem com o tecido ósseo. As biocerâmicas apresentam-se na forma de pó, revestimentos ou próteses, e são usadas para reparo, aumento ou substituição de tecidos como, ossos, juntas, dentes dentre outros (KALITA, BHARDWAJ; BHATT, 2007; DAGLILAR; ERKAN, 2007).

Os métodos de conformação das biocerâmicas dependem da dimensão e da geometria desejadas. Na prensagem, por exemplo, o pó é comprimido dentro de um molde metálico e pode ser semi-molhada ou seca. A prensagem pode ser uniaxial ou isostática e neste caso, a pressão é aplicada em todas as direções por um fluido sob pressão para melhorar a uniformidade de compactação.

Após a conformação, os corpos cerâmicos são submetidos à sinterização, tratamento térmico fornecido para uma progressiva transição do estado de aglomeração das partículas.

O aquecimento do material em altas temperaturas, conduz à difusão superficial das partículas do pó, fazendo com que elas se aglomerem e formem um bloco sólido e denso. (KAWACHI, *et al.*, 2000; ORÉFICE, *et al.*, 2006). Nesse processo de sinterização, há várias modificações como: diminuição da área de superfície, do volume da amostra e aumento da fase cristalina, resultando na densificação do material, o que significa a redução da porosidade, aumento da densidade volumétrica e um agregado de elevada resistência mecânica (ROSA, SHAREEF, van NOORT, 2000).

A primeira biocerâmica usada foi alumina ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (HULBERT; COOKE, 1970; BOCANEGRA-BERNAL, *et al.*, 2009), devido a seu caráter bioinerte. Esse material, que é biocompatível e possui elevada resistência mecânica, ainda está sendo usada com frequência em próteses ortopédicas. Além da alumina, outras cerâmicas como a zircônia (ZrO<sub>2</sub>), o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) e os fosfatos de cálcio também têm sido utilizados. As cerâmicas de fosfato de cálcio têm merecido lugar de destaque por apresentarem ausência de toxicidade e de respostas a corpos estranhos ou inflamações. Tais características podem ser explicadas pela natureza química desses materiais, formados basicamente por íons cálcio e fosfato, os quais participam ativamente do equilíbrio iônico entre o fluido biológico e a cerâmica (ORÉFICE, *et al.*, 2006).

Cerâmicas de fosfato de cálcio têm tido lugar de destaque entre as biocerâmicas em substituição óssea, e isso ocorre devido a sua semelhança em termos de composição com a matriz óssea. Tal similaridade favorece a interação entre o tecido vivo e o material. Os vários fosfatos de cálcios são classificados através de sua razão molar Ca/P, conforme Tabela 1 (DOROZHKIN, 2009).

Nos últimos anos, as biocerâmicas, especialmente as denominadas por apatita, a base de fosfato de cálcio, principalmente a hidroxiapatita sintética [Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> (HAP)], tem sido amplamente empregadas nas áreas médica e odontológica, por ser o componente principal do mineral ósseo. Como consequência, ela possui propriedades de biocompatibilidade e bioatividade, ou seja, habilidade em formar ligações químicas com os tecidos duros vizinhos após implantação (HWANG & LIM, 1999; LIU, *et al.*, 2002; RIGO, *et al.*, 1999; VERCIK, 2004).

A composição química, pureza do pó, tamanho das partículas e sua distribuição de tamanho são importantes, pois afetam o processamento e as propriedades do material. Das cerâmicas de fosfato de cálcio, a hidroxiapatita é a mais estudada e utilizada por ser o principal componente presente na fase mineral dos ossos com razão Ca / P 1,67. (SILVA, *et al.*, 2002; DOROZHKIN, 2009).

**Tabela 1.** Fosfatos de Cálcio e Ocorrência em Sistemas Biológicos (Dorozhkin, 2009).

Fosfatos de Cálcio	Fórmula Química	Razão Ca/P
Apatita	$(Ca, Z)_{10}(PO_4, Y)_6(OH, X)_2$	Variável
Fosfato Octacálcico, OCP	$Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$	1,33
Hidrogenofosfato de Cálcio Diidratado DCPD, brushita	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	1,0
Fosfato tricálcico, $\beta$ TCP witlockita	$Ca_3(PO_4)_2$	1,50
Fosfato de Cálcio amorfo, ACP	$(Ca, Mg)_7(PO_4, Y')_7$	Variável
Hidroxiapatita, HAP	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	1,67
Fosfato Tetracálcico, TTCP	$Ca_4(PO_4)_2$	2,0
Hidrogenofosfato de cálcio, DCP (monoetita)	$CaHPO_4$	1,0



## 1. 2. HIDROXIAPATITA

A palavra Hidroxiapatita é formada pela junção das palavras hidroxí, referente ao grupo hidroxila (OH) e apatita, do grego significando decepção, em função de ser confundida com turmalina, berilo e outras. A Hidroxiapatita é um fosfato de cálcio hidratado, componente majoritário dos ossos e dentes humanos. O osso ou o tecido ósseo contém 25% de água, 25% de colágeno e 50 % de sais minerais cristalizados que dão resistência ao osso (TORTORA; GRABOWSKI, 2006).

A fórmula química da Hidroxiapatita é  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ; a qual é utilizada pelos vertebrados como reserva de cálcio e fósforo, mas também é composta por  $Mg^{+2}$ ,  $Na^+$ ,  $CO_3^{-2}$ , permitindo dessa forma o controle desses íons nos líquidos corporais (ORÉFICE, *et al.*, 2006). As formas mais importantes de fosfato de cálcio são o tricálcio  $Ca_3(PO_4)_2$  ou whitlockite ou  $\beta$ -TCP e a hidroxiapatita. Estes materiais diferem na composição e nas propriedades físicas, sendo, a hidroxiapatita considerada o mais biocompatível material inorgânico, com potencial osteogênico maior que a  $\beta$ -TCP (EMADI; ESFAHANI; TAVANGARIAN, 2010).

O que difere a hidroxiapatita biológica presente no tecido ósseo vivo, da obtida por métodos sintéticos, é sua menor cristalinidade, função da substituição dos seus íons ( $Ca^{2+}$ ,  $O^{2-}$

e OH<sup>-</sup>) em sua estrutura (Figura 1), desempenhando um papel importante em seu comportamento biológico (LE GEROS, 1991; MIYAJI; KONO; SUYAMA, 2005).

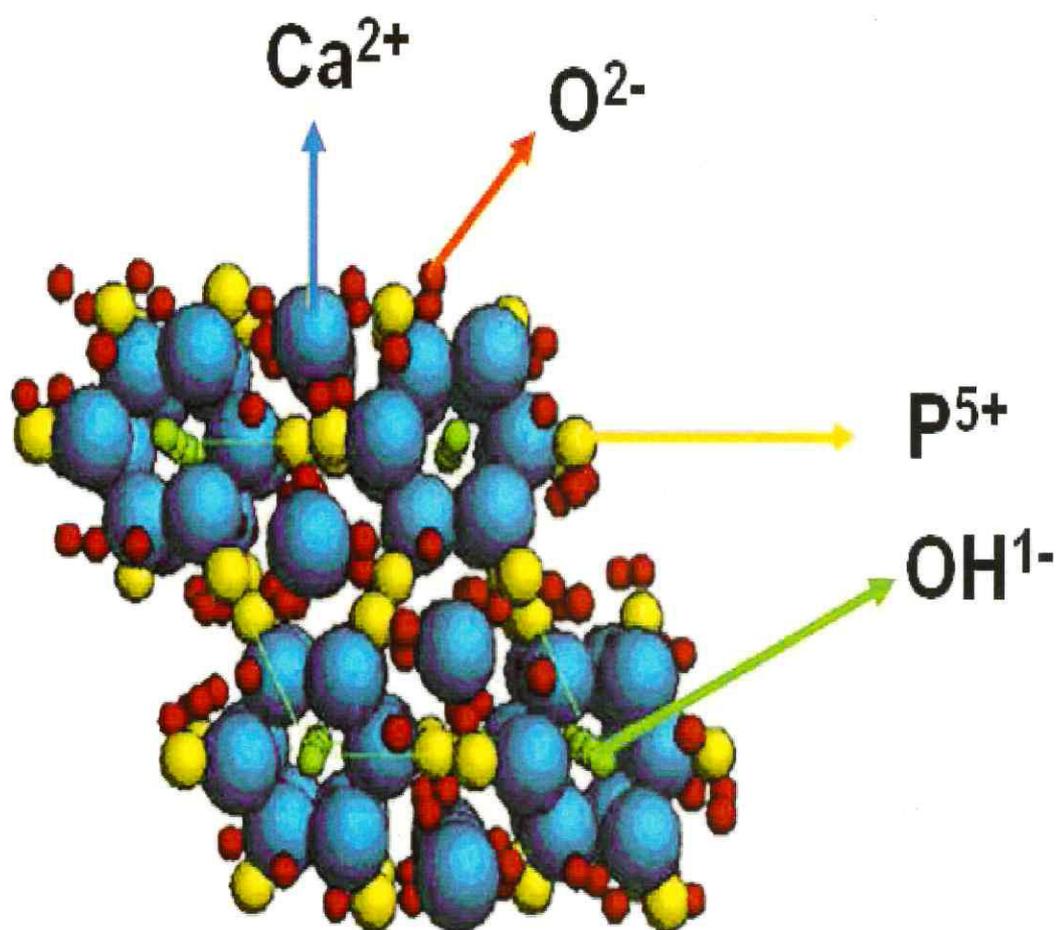


Figura 1. Modelo da Estrutura da Hidroxiapatita

Os materiais sintéticos mais utilizados para reparação óssea e substituição são os biomateriais sintéticos, que incluem vidros bioativos e fosfatos de cálcio (hidroxiapatita de cálcio; fosfato tricálcico, TCP, e fosfato de cálcio bifásico, BCP).

A hidroxiapatita sintética é a única composta de fosfato de cálcio que é intensamente estudada sob a forma de pó, revestimento, como nano ou micropartículas (MOTSKIN, *et al.*, 2009; WANG S, *et al.*, 2009) e tem sido objeto de muitas investigações ao longo dos anos, principalmente como biomateriais, por possuir excelente bioatividade, biocompatibilidade e

osteocondutividade. Ela vem sendo utilizada para várias aplicações clínicas, envolvendo dispositivos médicos e implantes e, mais recentemente, na engenharia de tecidos, em processos industriais e aplicações no meio ambiente, como matéria-prima na produção de adubo, na remediação de solos contaminados por metais pesados e na purificação de águas residuárias (BENGTSSON, *et al.*, 2009; ESLAM; SOLATI-HASHJIN; TAHRIRI, 2009; MADHUMATHI, *et al.*, 2009; WANG S, *et al.*, 2009; WANG Y, *et al.*, 2009).

A síntese da hidroxiapatita tem sido relatada por vários métodos: precipitações em soluções aquosas, processo sol-gel, moagem de alta energia e *gelcasting*. Após a síntese, as partículas do pó são moldadas na forma que se deseja. Há diferentes métodos de conformação, tais como, prensagem, prensagem isostática, extrusão, moldagem plástica em torno e colagem (GRANDE, *et al.*, 2009; AVÉS, *et al.*, 2008; SILVA, *et al.*, 2002, 2003).

A hidroxiapatita possui várias aplicações: reparo ósseo em defeitos odontológicos e ortopédicos, recobrimento de implantes metálicos, substituição do globo ocular, regeneração guiada de tecidos ósseos, filtro solar, dentre outras. (JIANG; WEN; SHI, 2000; MONTENERO, *et al.*, 2000; ARAUJO; LIMA; VALÉRIO, 2007).

O leque de aplicações dos materiais à base de hidroxiapatita, tem se estendido com a adição de materiais biopoliméricos como, colágeno, quitosana, quitina, que podem ser sintetizados por vários métodos: blendas, processo biomimético com simulação do fluido biológico (BBF), precipitação, deposição eletroquímica (CHEN; WANG; LIN, 2002; ZHANG, *et al.*, 2004; MAEDA, *et al.*, 2008; MANARA, *et al.*, 2008; MADHUMATHI, *et al.*, 2009; PANG; CASAGRANDE; ZHITOMIRSKY, 2009).

Kawachi e colaboradores, 1998, estudaram o potencial de interface de biocerâmicas de hidroxiapatita, fosfato tricálcio e pirofosfato de cálcio sintéticos, através de medidas potenciométricas. Observaram que a hidroxiapatita e o fosfato tricálcio apresentaram comportamentos semelhantes, atingindo mais rápido o potencial de interface de equilíbrio, quando o pH da solução diminui e a temperatura aumenta.

Estudos espectroscópicos de  $Fe^{+3}$  em hidroxiapatita, para aplicações como filtros solares, foram realizados obtendo resultados favoráveis para o uso potencial da HAP:  $Fe^{+3}$  como ingrediente ativo. (ARAUJO; LIMA; VALÉRIO, 2007).

Nanocompósitos de celulose bacteriana têm sido sintetizados e caracterizados como sendo materiais biocompatíveis e bioativos, mostrando potencial para aplicações biomédicas (GRANDE, *et al.*, 2009).

Estudos de biocompatibilidade de compósitos com hidroxiapatita–quitosana sugerem que eles podem ser utilizados em engenharia de tecidos (MADHUMATHI, *et al.*, 2009).

### 1. 3. BIOPOLÍMEROS

Polímeros são macromoléculas, compostos por muitas unidades repetidas de segmentos, unidas por ligações intramoleculares, do tipo covalente, formando longas cadeias (ORÉFICE, *et al.*, 2006; CANEVAROLO Jr., 2006). Podem ser classificados em função da sua ocorrência: naturais ou sintéticos; forma molecular: linear, ramificada, reticulada; estrutura química da cadeia: homogênea, heterogênea; método de preparação: adição, condensação e ainda, quanto ao seu comportamento mecânico, podendo ser plástico, elastômeros ou fibras.

Os naturais são encontrados na natureza em moléculas de origem biológica (proteínas, polissacarídeos, polinucleotídeos), os quais apresentam estrutura macromolecular complexa, de um modo geral, com características particulares, como, elevada especificidade e organização molecular. No que se refere aos sintéticos, são obtidos via reações de polimerização, geralmente a partir de moléculas de baixa massa molar (ORÉFICE, *et al.*, 2006).

Os polímeros sintéticos e suas aplicações se estabeleceram no início do século XX com o “baquelite” (resina fenol-formaldeído), todavia, somente se consolidaram na comunidade científica em 1920, com Hermann Staudinger, através da *Hipótese Macromolecular*. Atualmente, vêm sendo utilizados em aplicações biomédicas, em função de suas características físico-químicas, versatilidade estrutural e biodegradabilidade, (ORÉFICE, *et al.*, 2006).

Biopolímeros, incluindo proteínas, lipídios, polissacarídeos ou a sua combinação, têm sido extensivamente estudados, dentre outras aplicações, no preparo de revestimentos ou filmes comestíveis (DI PIERRO *et al.*, 2006; BRUNO *et al.*, 2008; GIANCONE *et al.*, 2009). Há uma série de aplicações potenciais para materiais formados a partir desses biopolímeros, como por exemplo, em alimentos, cosméticos e produtos farmacêuticos.

Estes materiais poderão ser utilizados para encapsular, proteger e carregar componentes bioativos ou funcionais, como sais minerais, peptídios, proteínas, enzimas, fármacos, lipídios e fibras alimentares (CHEN, *et al.*, 2006; EMERICH; THANOS, 2007; GOLDBERG; LANGER; JIA, 2007; JONES; DECKER; MCCLEMENTS, 2009).

Sistemas mistos com biopolímeros têm sido amplamente estudados nas últimas duas décadas, resultando em avanços no conhecimento dos principais parâmetros envolvidos nas interações macromolécula-macromolécula (GIANCONE *et al.*, 2009).

Os polímeros biodegradáveis são de interesse em biomateriais, por possuírem duas grandes vantagens em relação aos não biodegradáveis: são progressivamente absorvidos pelo corpo humano e, alguns deles, são capazes de regenerar tecidos através da interação com células imunológicas (CHU, 2003).

Os biomateriais podem gerar respostas do organismo em locais diferentes da sua implantação, como processos infecciosos, alergias e tumorogêneses, caracterizando-se como uma das pedras angulares da engenharia de tecidos. Uma vasta gama de materiais tem sido utilizada, e as abordagens têm demonstrado uma crescente sofisticação como o emprego de liberação de drogas, microfluidos, e outras tecnologias avançadas (KOHANE; LANGER, 2008).

Williams e Phillips (1995) realizaram um estudo sobre a mistura de biopolímeros com o propósito de resultar em interações sinérgicas desejáveis, conduzindo melhorias nas propriedades reológicas, assim como na qualidade dos produtos. Além disso, a combinação de polissacarídeos pode proporcionar redução nos custos e emprego na manipulação das propriedades reológicas dos sistemas alimentares (HARDING; HILL; MITCHELL, 1995).

Dependendo da natureza do biopolímero, há três tipos de alterações que podem ocorrer em blendas poliméricas, que são: *Incompatibilidade*: resultado da formação de duas camadas líquidas de polímeros, onde cada uma delas é enriquecida com o outro polímero; *Compatibilidade*: resultado da miscibilidade completa, com a formação de uma única fase e *Associação de polímeros*: resultado da co-precipitação dos polímeros na formação de sólido ou gel. Como exemplo, pode-se citar a composição entre a goma xantana e a galactomanana. A goma guar, por exemplo, não se gelifica na presença da goma xantana, mas pode produzir um aumento substancial na viscosidade de soluções (WILLIAMS; PHILLIPS, 1995). Já a sinergia da galactomanana com a xantana em meio aquoso é significativa, se comparada com as propriedades da mistura ou de cada polissacarídeo isoladamente (SECOUARD; GRISEL; MALHIAC, 2007).

#### 1. 4. QUITOSANA

A quitosana é um biopolímero linear policatiônico, amino derivado do processo de desacetilação, parcial ou total da quitina, principal componente estrutural da carapaça de crustáceos (camarão, carangueijo e lagosta). A quitina, também, pode ser encontrada em insetos, moluscos e na parede celular de fungos, caracterizando-se pelo segundo

polissacarídeo, depois da celulose, mais abundante na natureza (CRAVEIRO; CRAVEIRO; QUEIROZ, 1999; ANDRADE, *et al.*, 2001; KLINKESORN; NAMATSILA 2009).

O grupo N-acetil da quitina pode sofrer vários graus de desacetilação (FRANCO, *et al.*, 2005), podendo ser de natureza química, com álcalis (método mais empregado para síntese da quitosana); biológica, por meio de enzimas microbianas; ou enzimática, proveniente de fungos pertencentes aos gêneros *Mucor* e *Zygomycetes*. Todavia, neste caso, a principal fonte é o fungo *Mucor rouxii* (KAFETZOPOULOS; MARTINO; BOURIOTIS, 1993, SOMASHEKAR; JOSEPH, 1996; CHATTERJEE, *et al.*, 2005). A quitina é um homopolissacarídeo que apresenta em sua estrutura química unidades de N-acetil-D-glucosamina ou 2-acetoamido-2-deoxi-D-glicose em ligações  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4) (Figura 2).

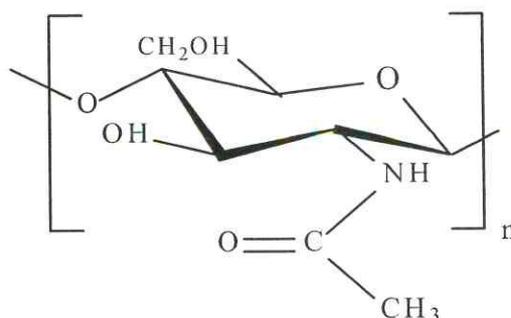


Figura 2. Estrutura da quitina (N-acetil- $\beta$ -D-Glucosamina)

Na desacetilação, ocorre a remoção de acetil, com a liberação de grupamentos amínicos reativos (GOOSEN, 1997; RAVI KUMAR, 2000a; GILDBERG; STEMBERG, 2001). Uma vez parcialmente desacetilada (50%), Figura 3, e dependendo da origem do polímero, a quitosana já se torna solúvel em meio ácido aquoso. Muito embora a quitina seja insolúvel na maioria dos solventes orgânicos, a quitosana é solúvel nos ácidos acético, fórmico, láctico, hidrolórico, em uma faixa de pH entre 3,0 e 6,0 (GOOSEN, 1997). O grau de desacetilação da quitina determina sua aplicabilidade (RINAUDO, 2006) e está intimamente relacionado com as propriedades físico-químicas da quitosana, como solubilidade, pKa, viscosidade, assim como sua degradação.

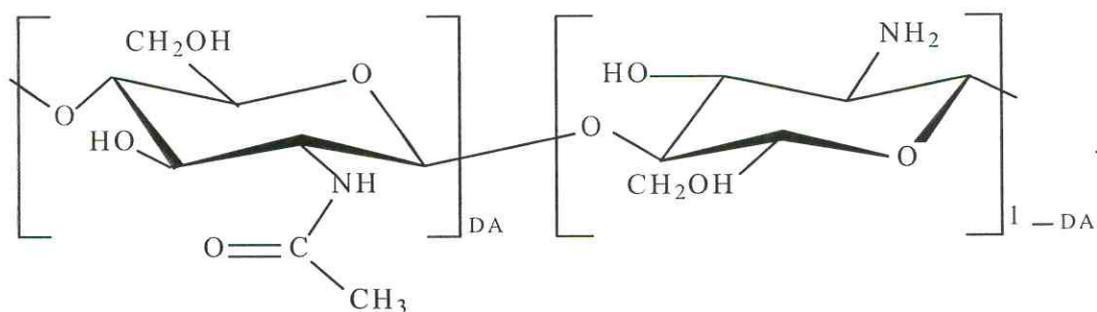


Figura 3. Quitosana parcialmente acetilada, um copolímero caracterizada pelo seu grau médio de acetilação.

Quanto maior a quantidade de  $(\text{NH}_3^+)$  na cadeia polimérica, maior será a repulsão eletrostática, e, conseqüentemente, maior o grau de solvatação em água (SANTOS *et al.*, 2003). A quitosana encontra-se naturalmente carregada e pronta para reagir com outros compostos quando o pKa está em torno de 6,3 (SCHULZ *et al.*, 1998).

A estrutura da quitosana é formada pela repetição de unidades  $\beta$  (1-4) 2-amino-2-deoxi-D-glucose (ou D-glucosamina) apresentando uma cadeia polimérica similar à da celulose (Figura 4).

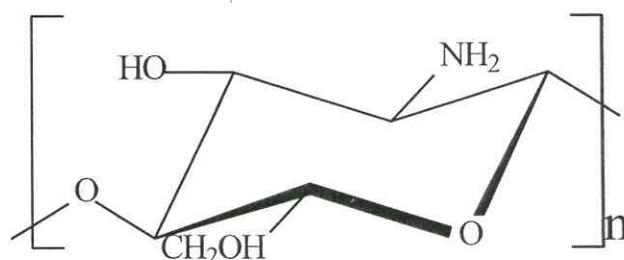


Figura 4. Estrutura da quitosana (poli (D-glucosamina))

A quitosana é de grande interesse comercial, em função do elevado percentual de nitrogênio (6,89%), quando comparada à celulose sintética (1,25%) (JAYAKUMA; NWE; TAMURA, 2007). Ela pode ser utilizada na forma de filamento, em pó, grânulos, soluções, filmes, esponjas, esferas, hidrogéis, nanopartículas e compósitos com poliéster ou algodão (KWEON; SONG; PARK, 2003, RINAUDO, 2006, DUTTA, *et al.*, 2009; SÃO PEDRO, *et al.*, 2009).

Há décadas, a quitosana tem sido considerada um material, potencialmente, atraente para diversos usos, principalmente em engenharia, biotecnologia e medicina, em função da sua natureza não tóxica, atividade antibacteriana e antioxidante, biodegradabilidade, biocompatibilidade; abundância, produção de baixo custo e ecologicamente correta (BERGER, *et al.*, 2004).

Sua versatilidade física, química e mecânica a torna potencialmente atrativa para inúmeras aplicações (CAMPANA FILHO; DESBRIÈRES, 2000; RAVI KUMAR, 2000a; PEÑA, *et al.*, 2006; DUTTA, *et al.*, 2009) como, hemodiálise, liberação de drogas (AMIJI, 1998; BERTHOLD; CREMER; KREUTER, 1996; CHUANG, *et al.*, 1999), suporte de imobilização (KRAJEWSKA, 2004), purificação de água (MUZZARELLI, *et al.*, 1989), clarificação e desacidificação de suco de frutas (SOTO-PERLATA; MULLER; KNORR, 1989), aditivo alimentar (RAVI KUMAR, 2000b), dentre outras.

Também, vem sendo investigada na formação de complexos com metais di e trivalentes, surfactantes, polímeros de cargas opostas como, proteínas, poliânions, DNA (RINAUDO, 2006), estabilizante de emulsões (RODRIGUEZ; ALBERTENGO; AGULLO, 2002; AOKI; DECKER; MCCLEMENTS, 2005), metabolização por enzimas humanas (especialmente lisozima) (MUZZARELLI, 1997), incorporação de substâncias funcionais (vitaminas, sais minerais), bioadesivo, além de proporcionar o aumento na retenção local de aplicação, função da sua carga positiva em pH fisiológico (HE; DAVIS; ILLUM; 1998).

Recentemente, uma crescente atenção tem sido dada para o desenvolvimento de filmes de quitosana, com propriedades antimicrobianas, com a finalidade de melhorar a segurança alimentar (vida útil de prateleira). Biomoléculas ativas como a quitosana e seus derivados, possuem papel significativo na área alimentar, considerando as recentes contaminações alimentares associadas a produtos, e a crescente preocupação com relação ao impacto ambiental negativo das embalagens atuais (DUTTA, *et al.*, 2009).

Biomoléculas ativas como a quitosana também são conhecidas pela atividade biológica anti-inflamatória, tumoral, fúngica, microbiana, seu efeito coagulante, hipocolesterolêmico, hipolipidêmico, analgésico, cicatrizante, além do seu emprego no tratamento de osteoartrite e redução de peso (SHAHIDI; ARACHCHI; JEON, 1999; MAEDA; KIMURA, 2004; KIM; RAJAPAKSE, 2005; COSTA SILVA; SANTOS; FERREIRA, 2006; DUTTA, *et al.*, 2009).

A modificação química da quitosana pode gerar novos materiais biofuncionais, dependendo apenas do grupo a ser introduzido, acarretando na modificação das suas propriedades bioquímicas (KWEON; SONG; PARK, 2003; BERGER, *et al.*, 2004). Os

grupos amino e hidroxila da quitosana, com sulfato, por exemplo, podem gerar com aplicações biomédicas, uma vez que a estrutura dos sulfatados é análoga a do anticoagulante natural do sangue, a heparina, resultando em atividade anticoagulante, anti-esclerótica e anti-virais (DESAI, 2004; JAYAKUMAR; NWE; TAMURA, 2007).

Chatterjee e colaboradores (2009) investigando o emprego de esferas de quitosana para remoção de íons nitrato, revelaram que a absorção aumentou com a diminuição do pH da solução, constatando dessa forma que o processo de adsorção é dependente do pH, e deste depende sua capacidade de absorção.

Fan e colaboradores (2009) avaliaram o efeito do revestimento da quitosana na qualidade de vida de prateleira da carpa prateada, durante o tempo de estocagem. Os resultados microbiológicos, químicos e sensoriais, mostraram que suas características de qualidade e vida útil foram mantidas durante a estocagem.

Sistemas mistos com biopolímeros têm sido amplamente estudados nas últimas duas décadas, resultando em avanços no conhecimento dos principais parâmetros das interações macromolécula-macromolécula. Giancone *et al.*, (2009), estudaram as interações proteína-polissacarídeo, através do comportamento de fases de pectina com farinha de soja, observando que altas concentrações de pectina estabilizam a proteína em solução.

## 1.5. XANTANA

Xantana é um heteropolissacarídeo extracelular, biopolímero aniônico, com alto peso molecular produzido por bactérias *Xanthomonas campestris*, do gênero *Xanthomonas*, que infectam plantas, tais como, alcachofra, algodão, ameixa, berinjela, brócolis, couve, maracujá, mostarda, pimentão, rabanete, repolho, tomate, dentre outras (NCPPB, 2009).

A xantana foi descoberta, em 1950, por pesquisadores do *Northern Regional Research Laboratory* (NRRL) do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos, com objetivo de identificar microrganismos que produzissem gomas solúveis em água, de interesse comercial (BORN; LANGENDORFF; BOULENGUER, 2002).

A produção da xantana consiste nas etapas de pré-inóculo, inóculo, fermentação, pasteurização, remoção de células, precipitação, separação e secagem. Os fatores que influenciam para o crescimento da bactéria e produção da goma são tipo de reator, modo de operação (batelada ou contínuo), meio, e condições de temperatura, pH e concentração de oxigênio dissolvido (GARCÍA-OCHOA, *et al.*, 2000).

Apesar do grande mercado de xantana e de suas diversas aplicações, poucos são os países que a produzem. A xantana consumida no Brasil é totalmente importada, entretanto o país possui matéria-prima para produção, como o açúcar (cana) e o etanol (sucro alcooleiro) (LUVIELMO VENDRUSCOLO; SCAMPARINI, 2007; BORGES, *et al.*, 2009).

A estrutura primária da xantana é formada por unidades repetidas de um pentassacarídeo, formado por duas unidades de glicose, duas de manose, uma de ácido glucurônico e grupos piruvato e acetil. Sua cadeia principal consiste em  $\beta$ -D-glicose com ligações nas posições 1 e 4 (Figura 5). O trissacarídeo da cadeia lateral contém uma unidade de ácido D-glucurônico entre duas unidades de D-manose ligadas na posição O-3 de resíduos de glicose da cadeia principal. A unidade D-manose ligada na cadeia principal contém um grupo acetil na posição O-6 (GARCÍA-OCHOA, *et al.*, 2000; SECOUARD; GRISEL; MALHIAC, 2007; SHOBHA; THARANATHAN, 2009).

A Xantana tem uma estrutura secundária, com dois modelos: simples e dupla hélice. A molécula pode estar em conformação ordenada ou desordenada. A ordenada pode ser nativa ou renaturada. A nativa está presente em temperatura abaixo, do ponto de transição conformacional da molécula e depende, principalmente, da força iônica da concentração da solução. A transição conformacional ordem-desordem é devido à temperatura acima do ponto de transição e/ou redução da força iônica. (BORN; LANGENDORFF; BOULENGUER, 2002 SECOUARD; GRISEL; MALHIAC, 2007; BORGES; VENDRUSCOLO, 2008).

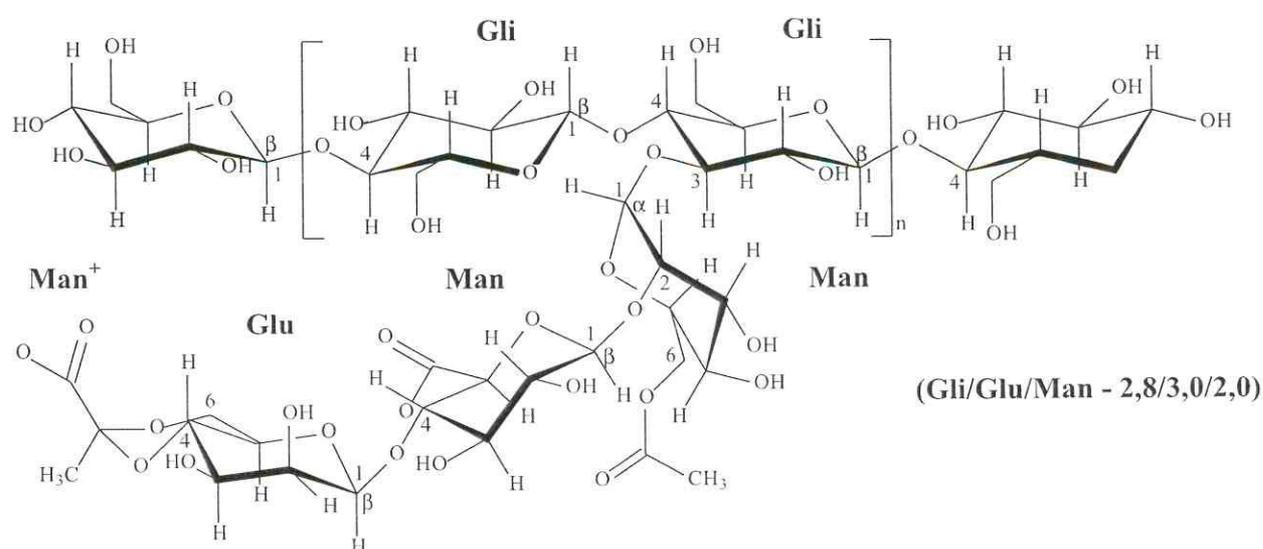


Figura 5. Estrutura Química da Xantana

A xantana, devido sua cadeia ramificada e alta massa molecular, possui elevada viscosidade, mesmo em baixas concentrações e estabilidade em uma ampla faixa de temperatura e pH, exceto em valores de pH >11 e < 2,5; depende da concentração, pois, quanto maior a concentração, maior a estabilidade (PETTITT, 1982 GARCÍA-OCHOA *et al.*, 2000).

A principal característica da xantana é sua capacidade de modificar o comportamento de fluxo das soluções; suas propriedades são determinadas por sua composição química, arranjos e ligações moleculares (CASAS; SANTOS; GARCIA-OCHOA, 2000). É, especialmente, eficaz como emulsificante, espessante, estabilizante e agente sinérgico com outros polímeros em indústrias alimentícias, cosméticas e farmacêuticas, bem como, no campo petrolífero, que é utilizada no fluido de perfuração e recuperação terciária de poços de petróleo. (PAI; KHAN, 2002; WILDE *et al.*, 2004; DICKINSON, 2009; SHOBHA; THARANATHAN, 2009).

A Xantana, usualmente, interage com galactomanana devido às ligações intermoleculares desordenadas presentes na xantana e as regiões não substituídas da galactomanana, contribuindo com várias aplicações na indústria (SHOBHA; THARANATHAN, 2009). Vários modelos foram propostos da interação de xantana com galactomanana sugerindo diferentes arranjos moleculares (CHANDRASEKARAN; RADHA, 1997).

Pesquisas desenvolvidas sobre o efeito das gomas guar e xantana em bolos como substitutos de gordura, objetivando o decréscimo de lipídios, resultaram em gordura próximo de 50% e 60% com maior volume, características similares quando comparadas com o padrão, se substituídos na formulação com níveis iguais ou superiores a 29,20% de gordura. (ZAMBRANO *et al.*, 2005).

Xantanas produzidas por *Xanthomonas arboricola* pv *pruni* como viscosificante de fluido para aplicação na perfuração de poços de petróleo, comparando-as com amostras comerciais foram estudadas por Borges *et al.*, 2009 e os resultados obtidos, apresentam comportamento reológico esperado mesmo, quando utilizadas em solução salina, independente da temperatura.

## 1.6. GALACTOMANANA

Galactomananas são polissacarídeos de reserva, presentes em endospermas de sementes, particularmente leguminosas, pertencentes à família Leguminosae. No Egito antigo eram chamadas como polissacarídeos de faraó *Pharaoh's Polysaccharides* muito empregadas

nos processos de mumificação (DEA; MORRISON, 1975; REID; EDWARDS, 1995; HUSSEI *et al.*, 1998). Além disso, as galactomananas também têm a função de reter e regular a quantidade de água das plantas durante a germinação, e de defendê-las contra possíveis predadores (SCHERBUKHIN; ANULOV, 1999).

São constituídas de cadeias lineares de D-manose, unidas por ligações glicosídicas  $\beta$ -(1-4), com ramificações de galactose, unidas a unidades de D-manose da cadeia linear por ligações glicosídicas  $\alpha$ -(1-6) (KÖK; HILL; MITCHELL, 1999), (Figura 6). Dependendo das espécies e do método de extração, as galactomananas possuem diferentes relações manose:galactose (M/G), que podem variar de 1,0 a 5,0. Essa relação M/G e a distribuição dos grupos de D-galactose ao longo da cadeia principal, exerce um efeito fundamental em suas propriedades físico-químicas: solubilidade, reologia, gelificação, interação de comportamentos (DEA; MORRISON, 1975; MEIER; REID, 1982; CHAUBEY; KAPOOR, 2001, SECOUARD; GRISEL; MALHIAC, 2007; CERQUEIRA *et al.*, 2009). A relação e distribuição de galactose ao longo da cadeia principal afetam as propriedades físico-químicas e conformacionais das galactomananas, enquanto a substituição da galactose altera sua solubilidade em água.

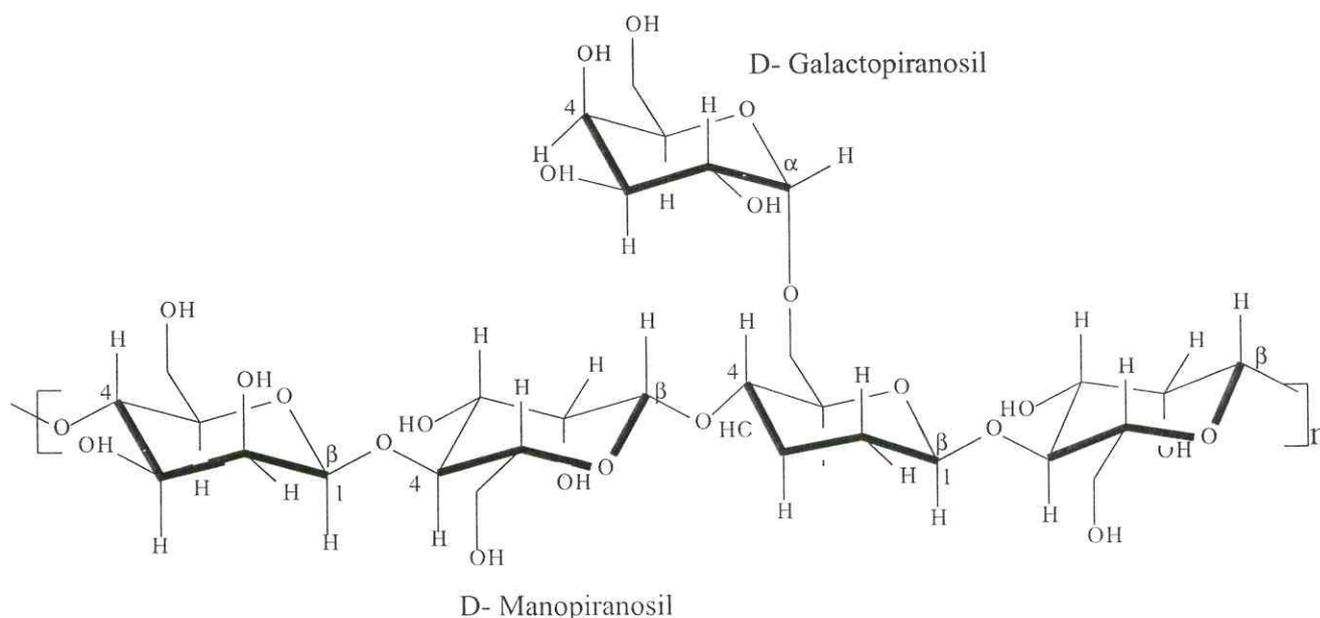


Figura 6. Estrutura Química de Galactomanana

As galactomananas são hidrofílicas e possuem soluções altamente viscosas em água a temperatura ambiente (DEA; MORRISON, 1975). A Tabela 2 ilustra algumas

galactomananas de diferentes origens botânica e razão: M/G. Há exceções, como as investigadas por Gurha e Singh (1988) estudando sementes de *Parkinsonia aculeata* L., cuja estrutura química mostrou a presença de ligações do tipo  $\beta$  - (1 - 4),  $\beta$  - (1 - 3),  $\beta$  - (1 - 6), distribuídas ao longo da cadeia principal.

**Tabela 2. Galactomananas com diferente origem botânica e razão: M/G**

ORIGEM BOTÂNICA	M/G	REFERÊNCIA	ANO
<i>Mimosa scabrella</i>	1.1:1	Ganter, <i>et al.</i> ,	1995
<i>Senna mutijuga</i>	2.3:1	Rechia, <i>et al.</i> ,	1995
<i>Schizolobium amazonicum</i>	3.0:1	Ganter, <i>et al.</i> ,	1995
<i>Schizolobium parahybum</i>	3.0:1	Ganter, <i>et al.</i> ,	1995
<i>Stryphnodendron barbatiman</i>	1.5:1	Ganter, <i>et al.</i> ,	1995
<i>Cássia fastuosa</i>	4.0:1	Mercê, <i>et al.</i> ,	1998
<i>Dimorphandra mollis</i>	2.2:2.7	Panegassi; Serra; Buckeridge	2000
<i>Caesalpinia pulcherrima</i>	2.8:1	Arezo & Andrade	2002
<i>Cássia javanica</i>	3.23:1	Arezo & Andrade	2002
<i>Caesalpinia spinosa</i>	2.7:1	Vendruscolo, <i>et al.</i> ,	2009
<i>Ceratonia siliqua</i>	3.1:1	Vendruscolo, <i>et al.</i> ,	2009
<i>Cyamopsis tetragonolobus</i>	1.6:1	Vendruscolo, <i>et al.</i> ,	2009
<i>Dimorphandra gardneriana</i>	1.84:1	Cunha, <i>et al.</i> ,	2009

As três principais galactomananas de importância comercial são goma guar (GG, *Cyamopsis tetragonolobus* L.), M/G (razão: 2:1), goma tara (TG, *Caesalpinia spinosa* (Mol.) Kuntze, M/G razão: 3:1) e goma de alfarroba ou carob (LBG, *Ceratonia siliqua* L., M/G razão: 3.5:1 (DEA; MORRISON, 1975; DAKIA, *et al.*, 2008). Esses polímeros solúveis em água são largamente utilizados em escala industrial, em uma variedade de aplicações, em virtude do seu poder espessante, gelificante e estabilizante (AREZO; ANDRADE, 2002). Como exemplo, é possível citar a indústria de alimentos, farmacêutica, cosméticos, têxtil, produtos de papel, tintas, rebocos, explosivos e de combate a incêndios (HUSSEIN, *et al.*, 1998; CHENG; BROWN; PRUD'HOMME, 2002). A maioria das galactomananas utilizadas na indústria farmacêutica e cosmética são geralmente, gomas não purificadas; ou seja; com diferentes razões M/G, apontando para uma promissora utilização em biofilmes para revestimentos comestíveis e materiais de embalagem (MIKKONEN *et al.*, 2007).

As características físico-químicas e mecânicas das galactomananas *Mimosa scabrella* Benth. foram estudadas para elucidar sua funcionalidade e garantir seu comportamento

durante a formulação e as fases de produção de medicamentos (VENDRUSCOLO *et al.*, 2009).

Galactomananas de diferentes espécies de sementes leguminosas têm sido estudadas e caracterizadas. Neste trabalho iremos estudar galactomanana de *Adenanthera pavonina* L.

*Adenanthera pavonina* L., família *Fabaceae* e subfamília *Mimosoideae*, é uma planta de médio porte que apresenta 15 a 20 metros de altura; nativa da Ásia tropical e introduzida no Brasil. É conhecida popularmente como carolina, olho de pombo ou olho de dragão; pode ser plantada em ruas largas, parques e jardins residências; suas sementes apresentam o tamanho médio de 10 x 12 mm, e variam de tonalidade, tamanho e formato. Figuras 7 e 8. Apresentam crescimento rápido e são utilizadas como dossel para plantas herbáceas, arbustivas e trepadeiras que não toleram luminosidade. (FONSECA; PEREZ, 2003, SOUZA, *et al.*, 2007).

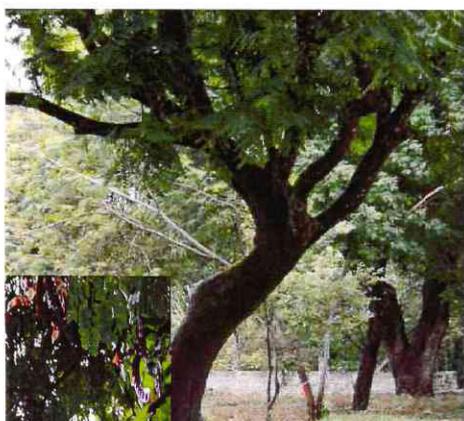


Figura 7. Árvore *Adenanthera pavonina* L. Figura 8. Sementes de *Adenanthera pavonina* L.

Galactomananas de *Adenanthera pavonina* L. possuem a razão M/G 1:35, e contêm pequenas quantidades de outros monossacarídeos, como ramnose, fucose, arabinose, xilose, glicose, e 3,0 - 4,5% de arabinose. Sua massa molecular é igual a  $1,17 \cdot 10^6$  Da (CERQUEIRA, *et al.*, 2009), e possui 97,9% de carboidratos (TAVARES, 1998).

Em 2004, Figueiró e colaboradores estudaram as propriedades físico-químicas e dielétricas de filmes de colágeno / galactomananas de *Adenanthera pavonina* L., reticulados com glutaraldeído e observou que a presença de galactomanana nos filmes, aumentou o entumescimento.

As galactomananas têm sido estudadas em misturas binárias com outros polissacarídeos, como a goma xantana, ágar e kappa-carragenana devido sua formação de géis, suas propriedades reológicas e aplicações em diversos sistemas (FERNANDES;

GONÇALVES; DOUBLIER, 1991; BRESSOLIN, *et al.*, 1999; VENDRUSCOLO, *et al.*, 2005).

O efeito sinérgico da blenda  $\kappa$ -carragenana/goma de guar também foi investigado, através da técnica de transmissão de fóton, e confirmando que a adição da galactomanana aumenta a força do gel, o entumescimento, assim como, altera a textura gel, a elasticidade e sua resistente (DEA; MORRISON, 1975; ARDA; KARA; PEKCAN, 2009).

## 2. HIPÓTESE DE TRABALHO

Nas últimas décadas, o desenvolvimento de novos materiais biocerâmicos à base de fosfatos de cálcio para aplicações em tecidos ósseos humanos tem sido objeto de grande interesse, devido às inúmeras propriedades que estes materiais oferecem. Uma vez que as patologias que afetam a estrutura óssea têm reflexos diretos na qualidade de vida das várias faixas etárias, esses novos materiais se tornam imprescindível por sua reposição.

As biocerâmicas são usadas para reparar, reconstruir e substituir partes do corpo humano, pois se integram bem com o tecido ósseo. Estas se apresentam na forma de pó, revestimentos ou próteses, e são usadas para reparo, aumento ou substituição de tecidos como, ossos, juntas, dentes dentre outros. A produção comercial de compostos à base de fosfatos de cálcio tem como principal produto a hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) que é o principal componente dos tecidos ósseos. A hidroxiapatita sintética tem sido aplicada com bons resultados no recobrimento de próteses e preenchimento de tecidos ósseos.

Dentro deste contexto, então, pergunta-se, será possível desenvolver um novo material biocerâmico com biopolímeros naturais. Para averiguar esta questão, sugere-se estudar o uso de biopolímeros como a galactomanana (Gal), galactomanana com quitosana (GalQ) e galactomanana com xantana (GalX) para modificação da porosidade durante a sinterização da hidroxiapatita para que as biocerâmicas preparadas sejam úteis em implantes, visto que a hidroxiapatita (HAP) possui composição química semelhante a fase mineral dos ossos e dentes e os biopolímeros naturais são biodegradáveis e não tóxicos

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. GERAL

Produzir biocerâmicas de hidroxiapatita utilizando os biopolímeros Galactomanana, Quitosana e Xantana.

#### 3.2. ESPECÍFICOS

- ⇒ Extrair galactomanana de *Adenantha pavonina* L.
- ⇒ Sintetizar hidroxiapatita
- ⇒ Caracterizar a galactomanana de *Adenantha pavonina* L.
- ⇒ Preparar blendas de galactomanana/quitosana e galactomanana/xantana
- ⇒ Caracterizar as blendas de galactomanana/quitosana e galactomanana/xantana
- ⇒ Caracterizar as biocerâmicas de hidroxiapatita/biopolímeros

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. MATERIAIS

#### 4.1.1. Biopolímeros

Os biopolímeros utilizados foram a quitosana e a xantana de procedência Sigma/Aldrich e a galactomanana, obtida a partir da extração do endosperma de sementes de *Adenanthera pavonina* L., coletadas na Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici.

### 4.2. MÉTODOS

#### 4.2.1. Síntese da Hidroxiapatita (HAP)

Pós nanocristalinos de HAP foram obtidas por moagem mecânica de alta energia em moinho de bolas planetário Fritsch Pulverisette 6. Hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) (Vetec 97% com 3% de  $\text{CaCO}_3$ ) e fosfato ácido de cálcio ( $\text{CaHPO}_4$ ) (Aldrich 99%) foram utilizados para sintetizar HAP com estrutura química  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , (Figura 9) empregando quantidades estequiométricas. Através de moagem mecânica, foram produzidos pós nanocristalinos de HAP usando reação pré-definida com tempo de moagem em 20 horas (SILVA *et al.*, 2002, 2003, 2009). Para evitar o excesso de aquecimento do moinho, foram realizados contagens de tempo de moagem, com intervalos de 30 minutos e pausas de 10 minutos.

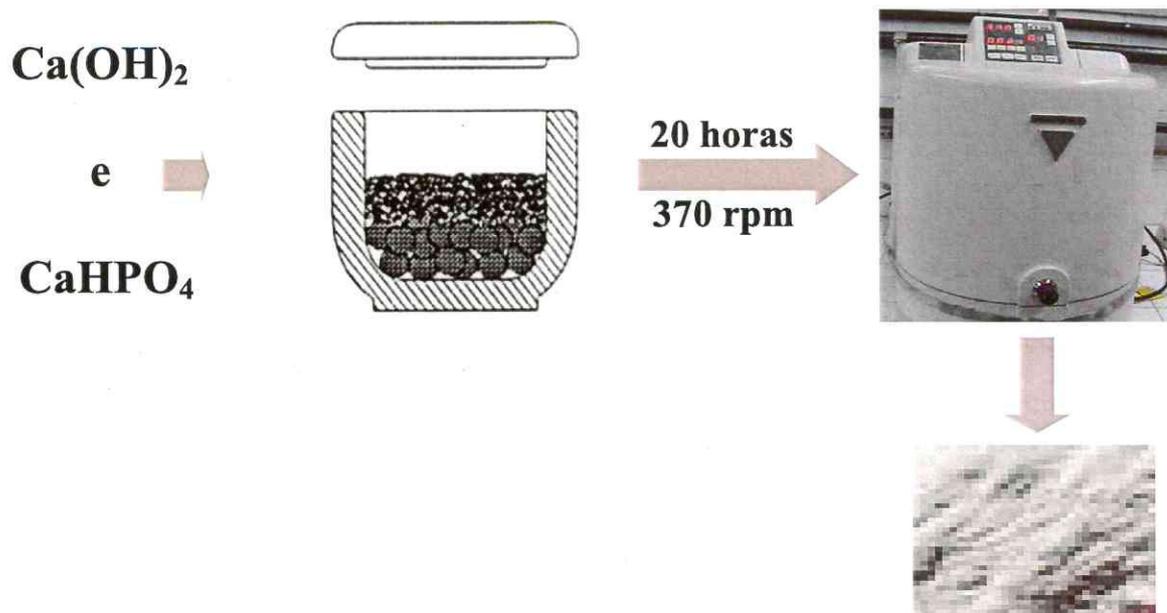


Figura 9. Síntese de Hihroxiapatita

#### 4. 2. 2. Extração da Galactomanana

Os endospermas foram obtidos após aquecimento das sementes em água destilada fervente durante 20 minutos, seguido de intumescimento por 12 horas (Figura 10). Os endospermas foram então separados, manualmente, os tegumentos foram retirados e, em seguida, os endospermas foram separados do embrião e armazenados sob refrigeração, até sua utilização.

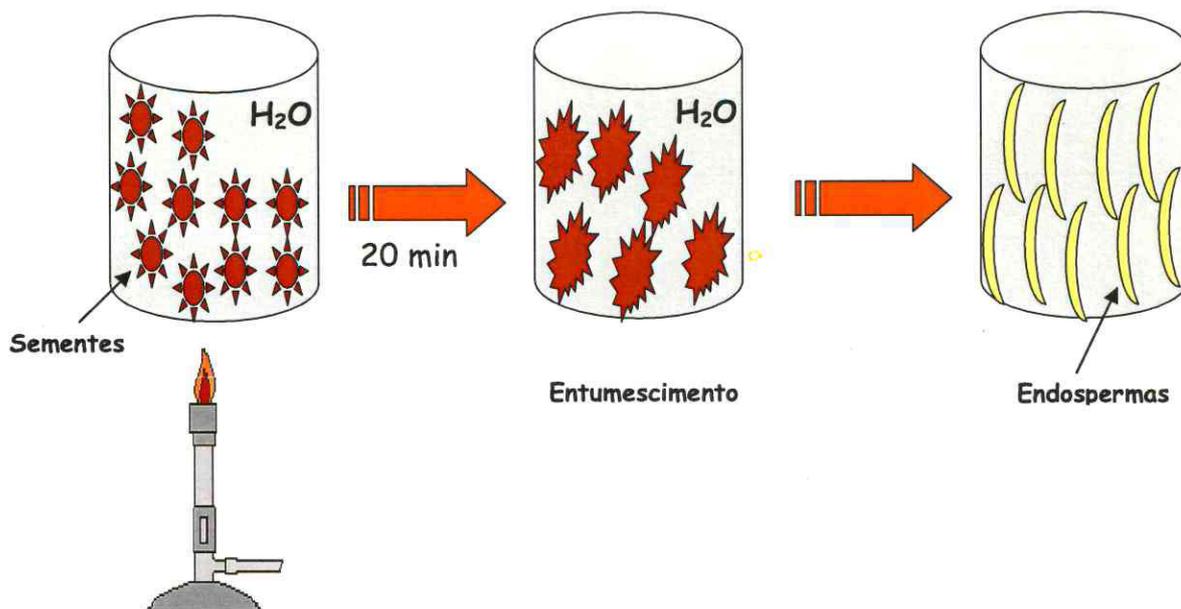


Figura 10. Extração da Galactomanana

#### 4. 2. 3. Polissacarídeo em Solução

A Galactomanana (10 mg/g), Quitosana (5 mg/g) e Xantana (5 mg/g) foram solubilizadas e homogeneizadas em solução de ácido acético 0,1 % a pH 3.

#### 4. 2. 4. Preparação das Blendas

As blendas poliméricas de Galactomanana/Quitosana (GalQ) e Galactomanana/Xantana (GalX) foram preparadas das soluções aquosas pela homogeneização (Figura 11) de galactomanana (10 mg/g) e quitosana (5 mg/g) e galactomanana (10 mg/g) e xantana (5 mg/g), obtidas através de agitação a temperatura ambiente, centrifugadas a 2000 rpm por 20 minutos e armazenadas sob refrigeração até utilização.

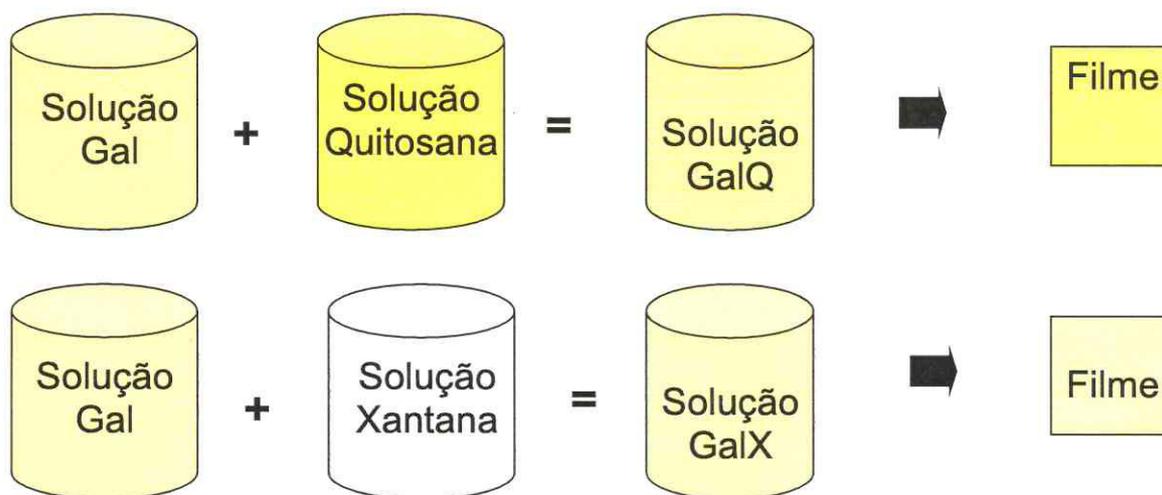


Figura 11. Preparação das Blendas

#### 4. 2. 5. Preparação de Biocerâmicas de Hidroxiapatita-Biopolímeros

As biocerâmicas foram obtidas a partir da mistura da hidroxiapatita com biopolímeros; constituídas por 70, 80 e 90% de hidroxiapatita pó e de 30, 20 e 10% de solução dos biopolímeros: Galactomanana (Gal), Galactomana / Quitosana (GalQ) e Galactomanana / Xantana (GalX), respectivamente, Gal 30, Gal 20 e Gal 10, GalQ 30, GalQ 20 e GalQ 10 e GalX 30, GalX 20 e GalX 10.

As amostras foram preparadas utilizando a pressão uniaxial, pelo emprego de molde cilíndrico de aço carbono, com cavidade central de 12 mm de diâmetro. Depois de misturar a hidroxiapatita com os biopolímeros nas concentrações, acima descrito, as amostras Gal 30, Gal 20 e Gal 10; GalQ 30, GalQ 20 e GalQ 10; GalX 30, GalX 20 e GalX 10 foram colocadas, individualmente, dentro do molde e a seguir foi exercida uma carga de 2 ton, através de uma prensa hidráulica manual, com capacidade para até 15 t (Figura 12). Após compactadas, as amostras com espessura de 1mm foram sinterizadas em forno com incrementos de temperatura de 5 °C / min até atingir 900 °C e incrementos de temperatura de 5 °C / min até 25°C. Após resfriamento, as amostras foram armazenadas, em dessecador, para posterior análise. Devido a adição dos biopolímeros à hidroxiapatita, após sinterização a porosidade da hidroxiapatita aumentará.

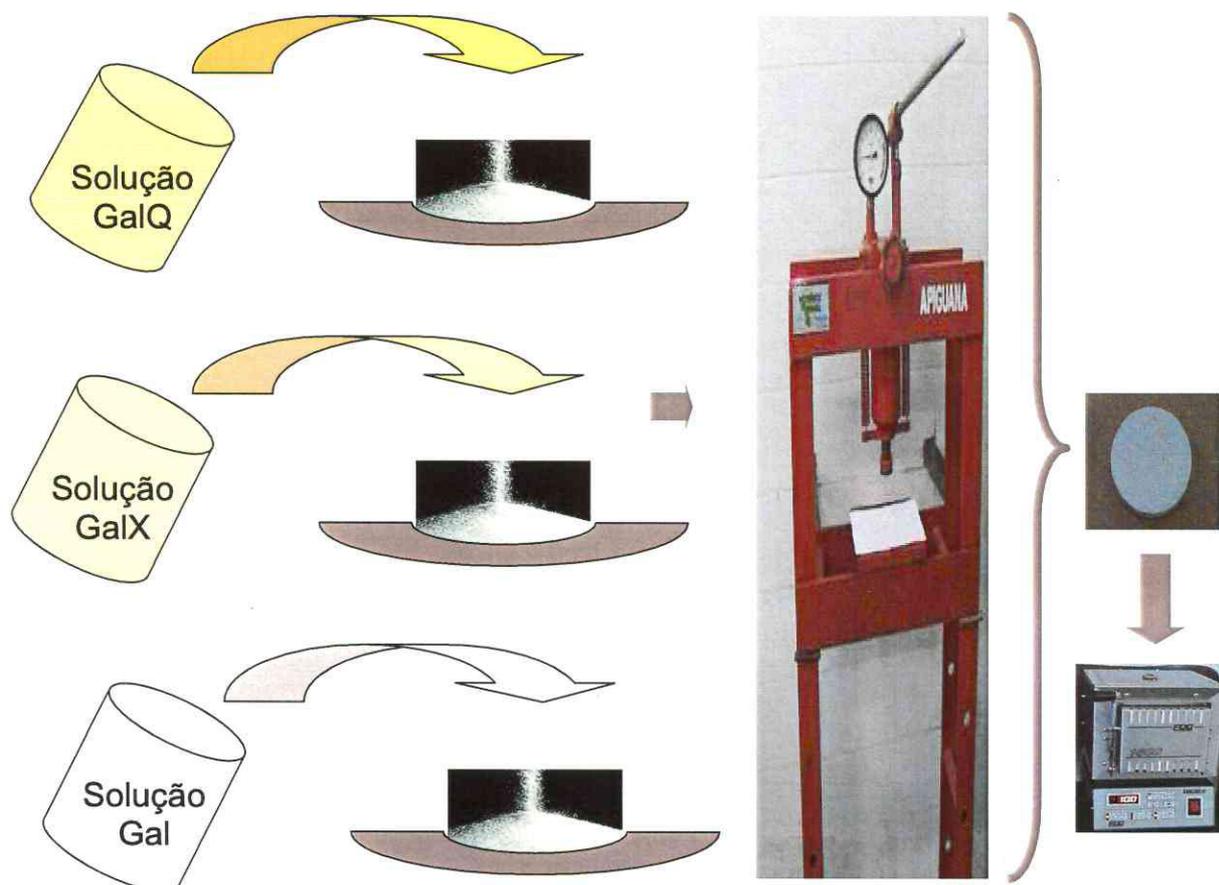


Figura 12. Preparação de Biocerâmicas de Hidroxiapatita-Biopolímeros

### 4. 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

#### 4. 3. 1. Análise Térmica (DSC/TG/DTG)

A análise térmica é um grupo de técnicas que avalia as transições de fase de uma substância submetida a uma programação controlada de temperatura e sob uma atmosfera controlada (ar, inerte) e fornece resultados em forma de curva, que contém dados referentes

ao parâmetro medido. Neste trabalho, foram estudadas as técnicas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Termogravimetria (TG) e sua Derivada (DTG).

#### 4.3.1.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Técnica de caracterização que mede as diferenças de fluxo de calor em uma amostra e em um material de referência, quando submetidos a um aquecimento ou resfriamento controlado.

As análises térmicas foram realizadas por Calorimetria Exploratória Diferencial em um analisador térmico Shimadzu, DSC50.

As amostras (5 mg) foram postas em cadinhos de alumínio hermeticamente fechados e aquecidas em atmosfera inerte de N<sub>2</sub> a uma razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>.

#### 4.3.1.2. Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)

Uma das técnicas de análise térmica em que a variação da massa da amostra é determinada em função da temperatura ou tempo, quando esta é submetida a uma programação controlada de temperatura.

As análises térmicas foram realizadas por Termogravimetria (TG) em um analisador térmico Shimadzu, TGA 50H.

As amostras (10 mg) foram postas em cadinhos de alumínio e aquecidas em atmosfera inerte de N<sub>2</sub> a uma razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>.

#### 4.3.2. Densidade

A densidade das biocerâmicas foi determinada pelo método de Arquimedes (MPIF 42).

Neste trabalho, a densidade foi medida conforme a equação 1:

$$\rho = [A / (B - C)] \text{ g/cm}^3 \quad (1)$$

Onde:

$\rho$  representa densidade específica;

- A, o peso seco;
- B, o peso úmido e
- C, o peso submerso.

### 4. 3. 3. Difração de Raio X (DRX)

A cristalinidade define propriedades químicas e físicas. A difração de raios X utiliza o espalhamento da radiação X por estruturas organizadas e permite realizar estudos morfológicos. O estado ordenado das moléculas configura o estado cristalino, já o arranjo tridimensional desordenado confirma o estado amorfo.

Os padrões de difração de raios-X foram determinados por um difratômetro da marca Rigaku modelo DMAXB configurado em uma geometria do tipo Bragg-Brentano com radiação  $K\alpha$  - Cu (40 kV e 25 mA). O intervalo angular ( $2\theta$ ) foi de  $10^\circ$  a  $70^\circ$  com uma velocidade de varredura de  $1^\circ/\text{min}$ , a temperatura ambiente. Os padrões de difração passaram por um processo de refinamento conhecido por método de Rietveld.

O Método de Rietveld consiste em ajustar os dados observados pelo DRX e os dados calculados por meio de máxima verossimilhança. Este utiliza uma função que representa o modelo estrutural que está sendo analisado (RIETVELD, 1967). O objetivo da análise de Rietveld é refinar os parâmetros estruturais da amostra e aqueles que caracterizam o perfil das linhas de difração. O programa computacional utilizado é o DBWS9207. O erro residual do refinamento Rietveld foi determinado pelas equações 2, 3 e 4. (SILVA *et al.*, 2009).

$$RWP = \sqrt{\frac{\sum w (I_{OBS} - I_{Calc})}{\sum w (I_{OBS})}} \quad (2)$$

$$REXP = \sqrt{\frac{(N - P)}{\sum w (I_{OBS})}} \quad (3)$$

$$S = R_{WP} / R_{EXP} \quad (4)$$

Onde:

$R_{WP}$  representa o valor do erro obtido,  $I_{OBS}$  e  $I_{Calc}$ , as intensidades observadas e calculadas, respectivamente,  $w_i$ , o desvio medido em cada ponto;  $R_{EXP}$ , o valor do erro esperado,  $N$  é o número dos pontos  $i$ , e  $P$  é o número de parâmetros refinados e  $S$  é a razão  $R_{wp}/R_{exp}$ .

### 3.3.4. Permissividade ( $\epsilon'$ ) e Tangente de Perda Dielétrica ( $\tan \delta$ )

Os dielétricos possuem habilidade para armazenar carga (alta capacitância). Materiais cerâmicos e poliméricos são, em sua maioria, dielétricos. O conhecimento das propriedades elétricas possibilita a correta aplicação desses materiais, logo, se faz necessário conhecer alguns princípios para melhor compreender os fenômenos que ocorrem quando um campo elétrico é aplicado.

Se um material dielétrico está sujeito à ação de um campo elétrico, suas cargas, moleculares e atômicas, são alteradas em posições de equilíbrio, originando dipolos induzidos ou orientação de dipolos elétricos permanentes, gerando uma polarização elétrica.

A diferença de um capacitor (dielétrico) para um resistor está no fato de o material dielétrico possuir mecanismos de polarização e se estabelecer um campo elétrico entre seus eletrodos. Há mecanismos que respondem à ação do campo elétrico mais lentamente e há outros que respondem mais rapidamente, chamando-se polarização lenta e polarização instantânea, respectivamente. Quando a polarização é instantânea é mais conveniente analisar o comportamento dielétrico em função da frequência, pois o campo variando rapidamente, os mecanismos que respondem de forma lenta não mais estarão se movimentando, respondendo somente aqueles ligados à polarização instantânea, logo não é conveniente o campo variar com o tempo.

Há seis mecanismos de polarização dos materiais dielétricos:

1. Polarização Eletrônica: Relaciona-se com o deslocamento da nuvem eletrônica em relação ao núcleo do átomo, ocorrendo num intervalo inferior a  $10^{-15}$  s, logo é uma polarização instantânea e independente da temperatura;

2. Polarização Atômica (Iônica ou Molecular): É instantânea, ocorre em intervalo na ordem de  $10^{-13}$  s; praticamente independente da temperatura. É o resultado do deslocamento mútuo entre íons constituintes da molécula.

3. Polarização Dipolar (Orientacional): É lenta, ocorrendo num intervalo  $10^{-6}$  s. Formada pela orientação dos dipolos permanentes do dielétrico, na direção do campo aplicado, provocando uma dissipação de energia a qual dependerá da relaxação dos dipolos.

4. Polarização Interfacial (Efeito Maxwell-Wagner): Contribui para uma polarização lenta e ocorre na descontinuidade de fases, materiais diferentes, vazios e impurezas. Há formação de cargas espaciais nas interfaces dessas regiões, devido às diferentes condutividades e permissividades das regiões.

5. Polarização por Cargas Espaciais nos Eletrodos: Ocorre na interface dielétrico-eletrodo quando os íons se movem em direção aos eletrodos, não havendo neutralização elétrica, devido às imperfeições do contato dielétrico-eletrodo, havendo acúmulo de carga nos eletrodos, distorção do campo elétrico e aumento de perdas e da permissividade relativa.

6. Homocargas e Heterocargas: Ocorre devido ao movimento de cargas elétricas espaciais. A homocarga tem sinal igual à carga do eletrodo e é gerada pelo aprisionamento das cargas próximas ao eletrodo. A distribuição de cargas espaciais próximas dos eletrodos reduzirá o campo elétrico nessa região. A homocarga é formada por campos elétricos relativamente baixos, mas intensos; com sinal oposto ao da carga do eletrodo; após aplicação do campo elétrico, as moléculas carregadas ou os íons podem migrar para os eletrodos com polaridade oposta, nas proximidades onde estão presas.

A Polarização  $P$  pode ser representada em função da constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) e do campo elétrico  $E$  (Equação 5):

$$P = \epsilon_0 (\epsilon' - 1) E \quad (5)$$

Onde:

$$\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1} \text{ (permissividade do vácuo)}$$

Dos seis mecanismos de polarização somente quatro são aplicados a materiais dielétricos, que são: Eletrônica, Atômica (Iônica), Dipolar (Orientacional) e Interfacial (Efeito Maxwell-Wagner) (Figura 13).

A constante dielétrica ou permissividade da parte real ( $\epsilon'$ ) e da parte imaginária ( $\epsilon''$ ) está relacionada com a capacidade do material em armazenar energia e com a habilidade do material em perder energia, como calor, respectivamente. Um fator importante no estudo de materiais dielétricos é o conhecimento do fator de perda dielétrica ( $\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon'$ ). O valor de  $\tan \delta$  está relacionado à dissipação de energia que pode haver na amostra.

O desenvolvimento de materiais dielétricos implica no conhecimento de características físicas, como: permissividade elétrica ( $\epsilon$ ), tangente de perda ( $\tan \delta$ ) em função da frequência, visto que, esses parâmetros vão inferir na absorção do material e alterar a constante dielétrica do material para mais ou menos.

A variação de  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  e  $\tan \delta$  com a frequência ou temperatura; onde  $\epsilon'$  (permissividade elétrica relativa) é a energia necessária para alinhar os dipolos e movimentar as cargas livres,  $\epsilon''$  (componente imaginária denominada de índice de perdas), representa as perdas por aquecimento do material devido ao movimento das cargas livres, responsáveis pela polarização e condutividade do material e  $\tan \delta$  é a tangente de perda que multiplicada pela permissividade ( $\epsilon'$ ) é diretamente proporcional à perda dielétrica da energia (KU; LIEPINS, 1987; CANEVAROLO JR., 2006; ROBERT; KOWALSKI; GOMES, 2008).

$\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  e  $\tan \delta$  são determinados, normalmente, por um analisador de impedância. As medidas dielétricas foram obtidas através de um analisador de impedância HP 4291A em conjunto com HP 4194, o qual cobre uma região entre 100 Hz e 1,8 GHz. O estudo das propriedades elétricas do material em função da temperatura (20 – 370 K) e frequência (relaxação dielétrica), sobretudo as altas frequências, foi realizado em eletrômetro Keithley modelo 617 e a temperatura controlada e medida com Oxford ITC4 (Condutividade AC e DC).

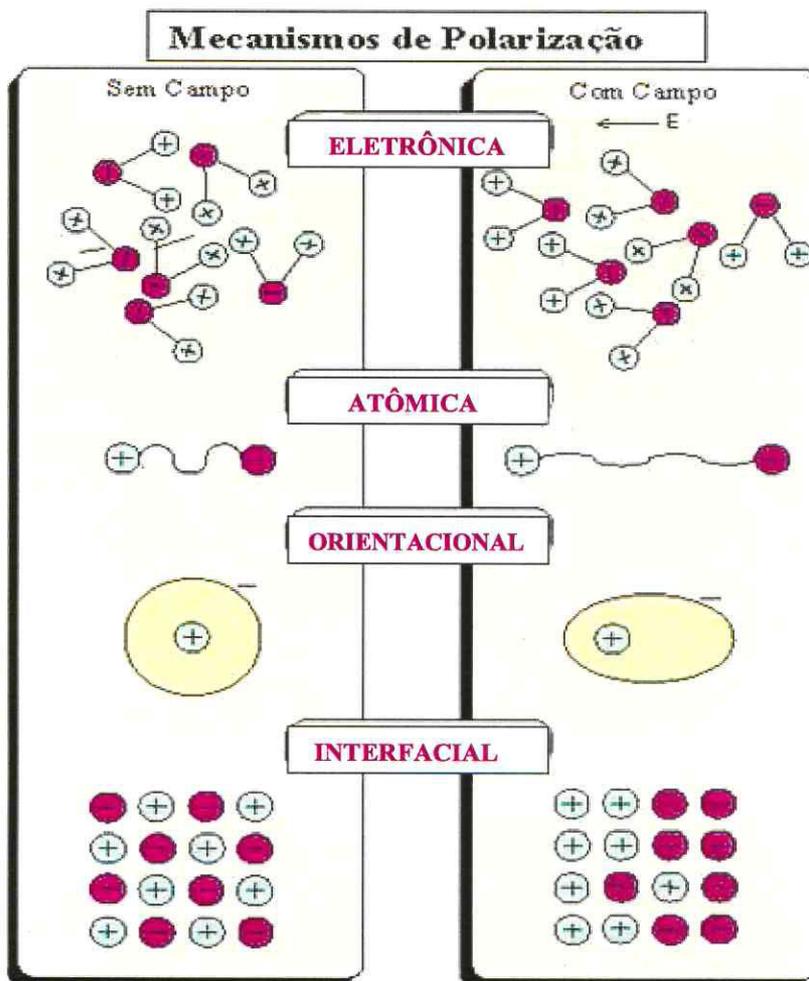


Figura 13. Mecanismos de Polarização (HASS, 1996)

#### 4. 3. 5. Espectrometria no Infravermelho por Reflectância Total Atenuada (IR/ATR)

Os espectros de infravermelho das amostras de HAP, Gal, GalQ, GalX foram obtidos usando KBr, medido na região entre  $400$  e  $4000\text{ cm}^{-1}$  pelo emprego do espectrômetro SHIMATZU FTIR-283B.

#### 4. 3. 6. Dureza Vickers (HV)

Uma propriedade mecânica utilizada para conhecimento da resistência do material é a dureza, pois esta se relaciona com a densidade e a morfologia do material devido às ligações dos átomos na amostra.

Uma das técnicas usada para ensaios de dureza é a Vickers (pirâmide de diamante); para este ensaio, um penetrador de diamante piramidal é forçado contra o corpo de prova.

Para determinação da dureza Vickers, utilizou-se um microdurômetro SHIMADZU HMV2, equipado com um indentador Vickers, com carga usada de 920,7 mN por 20 s. Foram realizadas 10 indentações de cada amostra com 12 mm de diâmetro e 1 mm de espessura.

O cálculo da HV das amostras (CALLISTER, 2008; HOEPFNER; CASE, 2003; ASTM E92; FILHO, *et al.*, 2008), foi determinada conforme equação 6.

$$HV = L / 2d^2 \quad (6)$$

Onde:

$2d^2$  = comprimento médio da diagonal em metro;

L = carga da indentação em Newton.

#### 4. 3. 7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A MEV é uma ferramenta utilizada no estudo e caracterização morfológica de materiais.

A superfície da amostra é rastreada por um feixe de elétrons e este feixe refletido é coletado e mostrado à mesma taxa de varredura. A imagem para visualização pode ser em tubo de raios catódicos (TV) ou fotográfica. Esta imagem representa as características da superfície da amostra (CALLISTER, 2008).

Para realização do MEV, as amostras foram montadas em suportes, usando fita de carbono, cobertas com ouro por *sputtering* em microscópio eletrônico de varredura PHILLIPS XL-30, operando com grupos de elétrons primários limitados entre 12 e 20 KeV. O tamanho médio dos grãos foi calculado, a partir das fotomicrografias.

#### 4.3.8. Teor de Cinzas

O teor de cinzas foi determinado incinerando-se 3 g da amostra em cadinhos previamente calcinados e tarados em mufla a 600 °C durante 3 h. Ao final do processo, a amostra foi colocada em dessecador até atingir temperatura ambiente, logo após faz-se a pesagem do resíduo, e o cálculo do teor de cinzas expresso em porcentagem (FARMACOPÉIA BRASILEIRA, 1977), de acordo com a equação 7:

$$\% \text{ Cinzas} = \frac{\text{Peso inicial} - \text{Peso final}}{\text{Peso inicial}} \times 100\% \quad (7)$$

#### 4.3.9. Umidade

A concentração das amostras foi determinada em triplicata e após, submetida à temperatura de 105 °C ± 1°C, por 2 horas para evaporação do solvente. A seguir, foi colocada em dessecador para resfriamento. Este procedimento foi repetido até atingir peso constante, ou seja, a perda da massa não ultrapassar 5 mg, após 30 minutos do tempo de pesagem (ASTM D1439-72).

#### 4.3.10. Viscosidade ( $\eta$ )

Define-se viscosidade pelo atrito interno nos fluidos que oferece resistência ao escoamento, resultado das interações entre moléculas. A taxa de cisalhamento ( $\gamma$ ) é um dos fatores decisivo que influencia na viscosidade, visto que o crescimento de  $\gamma$  pode alterar o valor da viscosidade para mais ou para menos, ou seja, os fluidos são considerados Newtoniano ou Não Newtonianos. Quando a Taxa de cisalhamento independe das condições de deformação, o fluido é conhecido como Newtoniano, caso o fluido varie com a deformação ou tensão de cisalhamento, seu comportamento refere-se ao fluido não-Newtoniano.

As medidas foram realizadas utilizando 10 mL das soluções dos biopolímeros Gal, GalQ e GalX solubilizados em ácido acético 0,1 % na concentração de 10mg/mL, à temperatura ambiente. O equipamento utilizado foi um viscosímetro Brookfield DV-III Rheometer modelo V3.1 LV com refrigerador modelo TC-500 assistido por computador.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5. 1. CARACTERIZAÇÃO DA HIDROXIAPATITA (HAP)

#### 5. 1. 1. Difração de Raio X (DRX)

Os gráficos abaixo (Figuras 14 e 15) mostram o difratograma de raio-X da amostra de HAP. A Figura 14 refere-se à HAP moída em 20 horas e observa-se que além de picos da HAP, há alguns picos que correspondem ao óxido de cálcio, formado pela dissociação do  $\text{Ca(OH)}_2$  que não reagiu completamente na síntese da HAP.

Na Figura 11, verifica-se o espectro de raios-X da HAP após sinterizada a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  com a análise quantitativa das fases cristalinas ajustadas pelo método de refinamento Rietveld, utilizando o programa DBWS-9207. Os resultados obtidos revelam que a amostra apresenta 100% da fase  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , conforme indicadores estatísticos do refinamento Rietveld. Os dados experimentais foram satisfatoriamente ajustados ao modelo estrutural empregado para o cálculo teórico do perfil de difração, devido aos valores do erro esperado ( $R_{\text{exp}} = 14,13\%$ ) e do erro obtido ( $R_{\text{wp}} = 18,35\%$ ), bem como, da razão  $R_{\text{wp}}/R_{\text{exp}} (S) = 1,30\%$ . O  $R_{\text{wp}}$  é o critério quantitativo mais significativo, visto que, melhor expressa o refinamento, pois a sua expressão analítica envolve o método dos mínimos quadrados, entre as intensidades calculada e a observada, conforme a Equação 3. Os resultados de  $R_{\text{wp}}$  são considerados bons na faixa de 2-10%, enquanto que os valores aceitáveis obtidos variam de 10-20% (FANCIO, 1999).

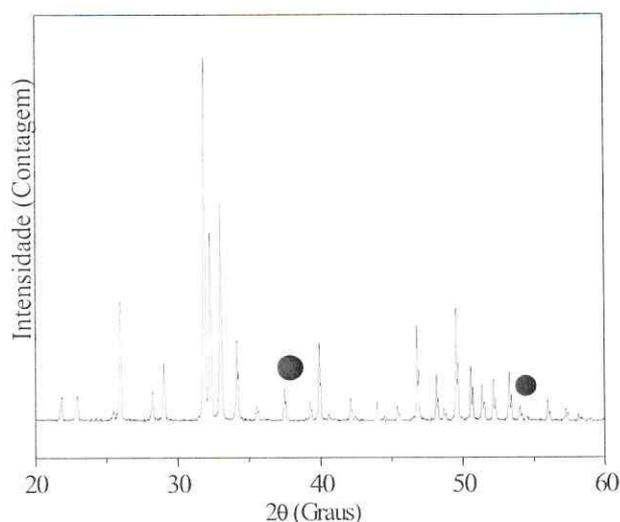


Figura 14. Difratoograma de Raio X de HAP, submetida a moagem por 20 horas

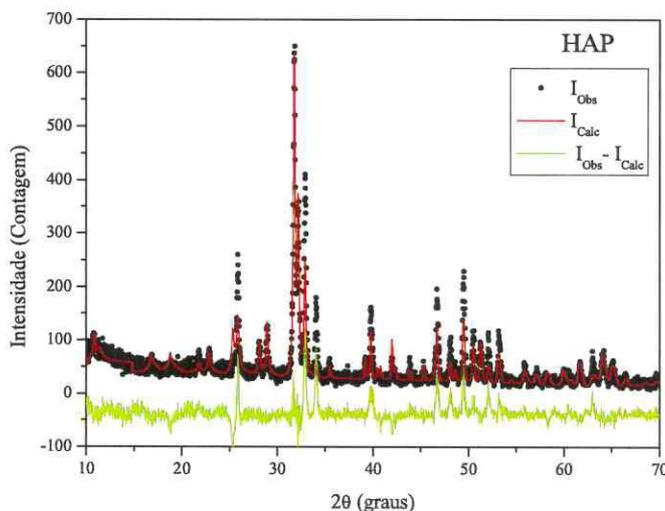


Figura 15. Difratoograma de Raios-X da HAP 900 °C com Refinamento de Rietveld

### 5.1.2. Espectrometria no infravermelho por reflectância total atenuada (ATR)

O espectro de absorção no infravermelho da HAP (Figura 16), na região 2000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , apresentou bandas características de absorção (Tabela 3) e possibilitou a identificação de grupos funcionais fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), Carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) e hidroxila ( $\text{OH}^-$ ). Verifica-se banda em 1649  $\text{cm}^{-1}$  correspondente a  $\text{OH}^-$  livre e referindo-se à deformação simétrica na molécula da  $\text{H}_2\text{O}$  adsorvida no processo de síntese. Bandas em 1469, 1419  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao ( $\nu_3$ )  $\text{CO}_3^{2-}$  e em 1043 e 1093  $\text{cm}^{-1}$  as quais correspondem ao estiramento assimétrico ( $\nu_3$ ) P-O. A Banda em 968  $\text{cm}^{-1}$  foi atribuída ao estiramento simétrico ( $\nu_1$ ) O-P-O. Também, foi possível observar a presença de absorções em 603 e 569  $\text{cm}^{-1}$ , devido aos modos de deformação assimétrica ( $\nu_4$ ) O-P-O e a banda 478  $\text{cm}^{-1}$  refere-se ao  $\nu_2$  P-O. A banda referente ao modo de oscilação dos íons  $\text{OH}^-$  da ligação P-OH correspondente a água adsorvida na superfície está em 630  $\text{cm}^{-1}$ . O perfil desse espectro apresenta concordância com a literatura (BHADANG; ROSS, 2004; SILVA, *et al.*, 2005; SANOSH, *et al.*, 2009; XIA; LIAO; ZHAO, 2009; HAYAKAWA, *et al.*, 2009).

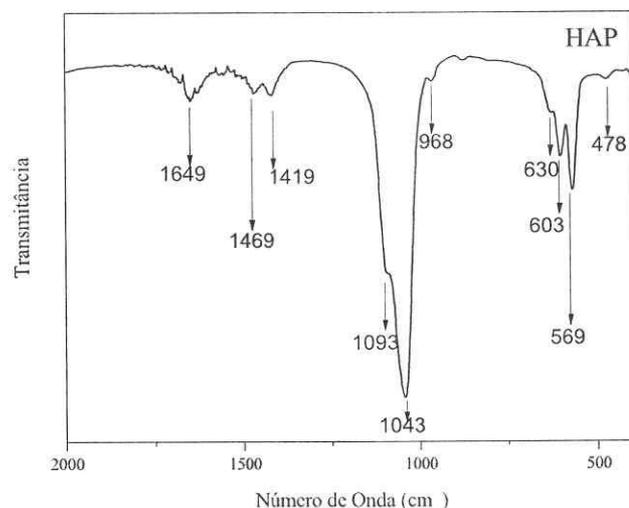


Figura 16. Espectro no infravermelho por reflectância total atenuada (IR/ATR) de HAP, submetida à moagem por 20 horas.

Tabela 3. Bandas de absorção no espectro de infravermelho com as vibrações correspondentes para HAP, submetida a moagem por 20 horas

Nº de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Vibração
478 <sub>w</sub>	$\nu_2$ (P-O) <sub>ss</sub>
569 <sub>s</sub>	$\nu_4$ (O-P-O) <sub>b</sub>
603 <sub>s</sub>	$\nu_4$ (O-P-O) <sub>b</sub>
630 <sub>s</sub>	OH <sup>-</sup>
968 <sub>s</sub>	$\nu_1$ (O-P-O) <sub>ss</sub>
1043 <sub>vs</sub>	$\nu_3$ (P-O) <sub>so</sub>
1093 <sub>vs</sub>	$\nu_3$ (P-O) <sub>so</sub>
1419	$\nu_3$ (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ) <sub>so</sub>
1469	$\nu_3$ (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ) <sub>so</sub>
1649	OH <sup>-</sup>

Observação: (b) = “bending”; (ss) = “stretching” simétrico; (so) = “stretching” fora do plano  
Intensidades das bandas: w = fraca; s = forte; vs = muito forte

### 5. 1. 3. Análise Térmica

#### 5. 1. 3. 1. DSC

A Figura 17 ilustra a curva de DSC para a matriz de HAP, submetida à moagem por 20 horas, na faixa de temperatura de 20-500 °C. Com o aquecimento, em 52,74 °C se observou um pico endotérmico, referente à perda de H<sub>2</sub>O fisicamente adsorvida na molécula de Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> no processo de síntese, conforme mostrado, anteriormente, no espectro do infravermelho (SILVA, *et al.*, 2001).

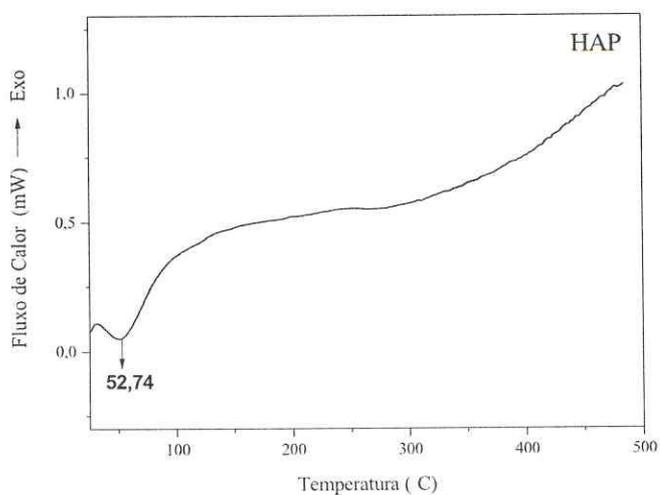


Figura 17. Termograma por DSC da HAP submetida à moagem por 20 horas

### 5. 1. 3. 2. TG

A Figura 18 ilustra as características de uma curva de TG da matriz da HAP para um processo de decomposição que ocorre em duas etapas de 25 a 300 °C e de 300 a 500 °C. A curva representada evidencia de maneira geral, uma perda de massa significativa, decorrentes de decomposição de matéria orgânica e impurezas e após 500 °C, a HAP se apresenta termicamente estável. Confirmando o DSC.

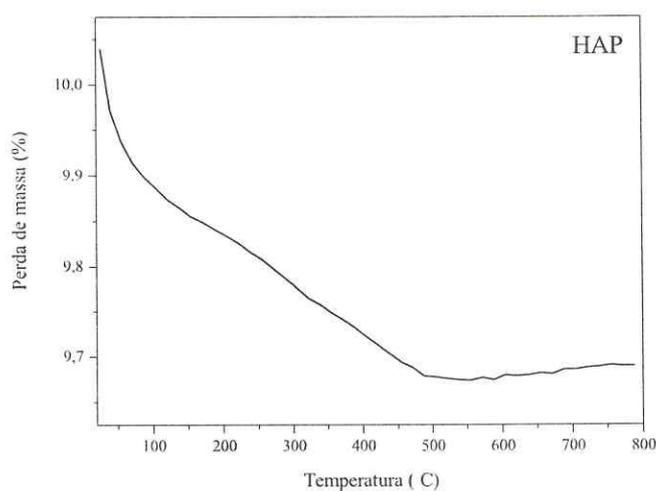


Figura 18. Curva de estabilidade térmica por TG da HAP, submetida à moagem por 20 horas

### 5. 1. 4. Dureza Vickers (HV)

A dureza da HAP submetida à moagem por 20 horas foi de 3,2 GPa e a HAP 900 °C foi 1,9 GPa resultado da sinterização (tratamento térmico). A biocerâmica após o tratamento térmico, densifica, tornando o material mais resistente (FILHO, *et al.*, 2008).

### 5. 1. 5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microestrutura do pó de HAP (20 horas) foi examinada por microscopia eletrônica de varredura (Figura 19). O pó é composto por pequenas partículas e foi possível observar uniformidade no tamanho dos grãos.

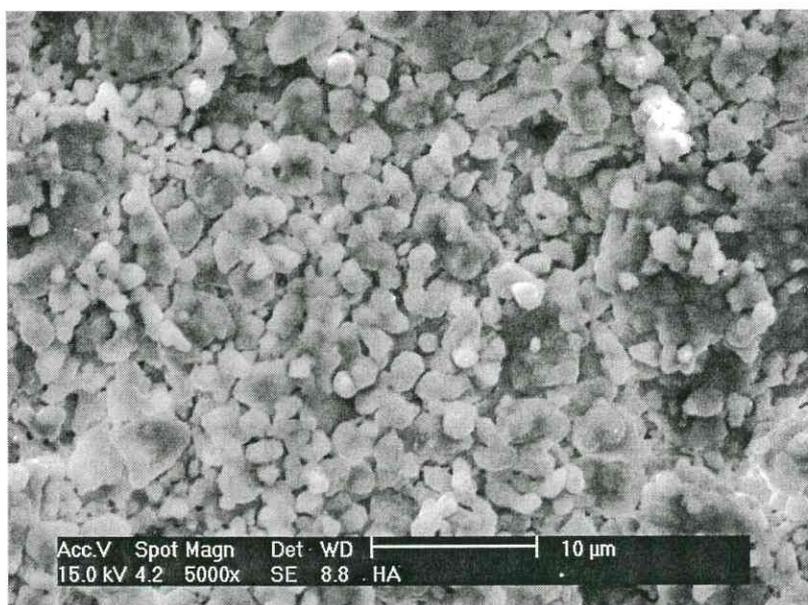


Figura 19. Micrografia (5000X) da HAP submetida à moagem por 20 horas.

### 5. 1. 6. Espectroscopia Dielétrica

A Figura 20 ilustra o comportamento da constante ou permissividade dielétrica ( $\epsilon'$ ) e da perda dielétrica ( $\epsilon''$ ) em uma faixa de frequência de 0,1 a 100 KHz. A  $\epsilon'$  descreve o armazenamento de energia e a  $\epsilon''$  a dissipação da energia. Observa-se que tanto a  $\epsilon'$  como a  $\epsilon''$  diminuem com o aumento da frequência, não apresentando nenhum fenômeno de relaxação. Esta diminuição da  $\epsilon'$  foi devido ao fato de a polarização diminuir e alcançar um valor constante além de um limite de frequências mais altas (BHATT, KRISHNA BHAT, SANTOSH, *in press*).

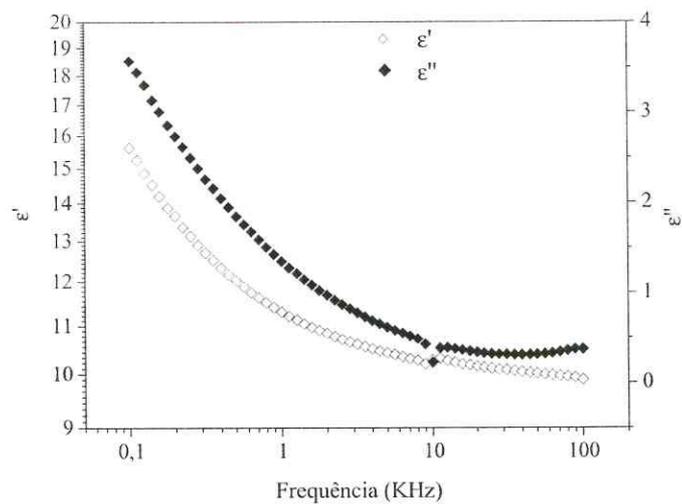


Figura 20. Diagrama da permissividade ( $\epsilon'$ ) em função da frequência e da perda dielétrica ( $\epsilon''$ ) em função da frequência da HAP, submetida a moagem por 20 horas

A Figura 21 exibe a tangente de perda dielétrica ( $\tan \delta$ ), confirmado o resultado da permissividade onde não é observada nenhuma relaxação dielétrica e há um decréscimo da  $\tan \delta$ .

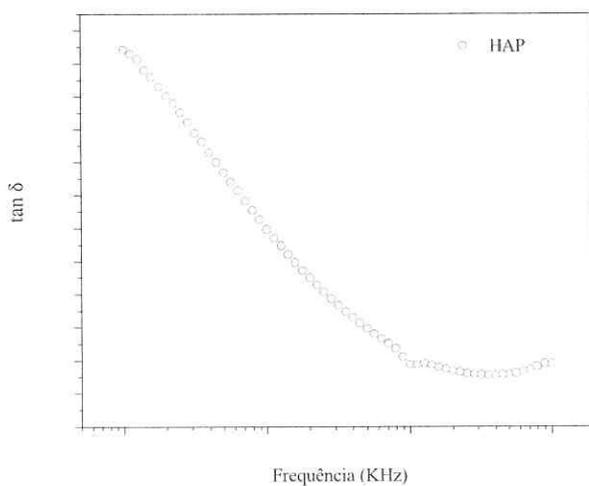


Figura 21. Diagrama da tangente de perda dielétrica ( $\tan \delta$ ) em função da frequência da HAP, submetida a moagem por 20 horas

## 5. 2. CARACTERIZAÇÃO DA GALACTOMANANA (Gal)

### 5. 2. 1. Espectrometria no Infravermelho por Reflectância Total Atenuada (IR/ ATR)

A Figura 22 mostra o espectro no infravermelho da galactomanana de *Adenantha pavonina* L. que apresenta bandas de absorções (Tabela 4) em 812 e 871  $\text{cm}^{-1}$  indicando a presença de unidades  $\alpha$ -D-galactopiranosose e unidades de  $\beta$ -D-mannopiranosose, respectivamente. A banda 968  $\text{cm}^{-1}$  se relaciona à deformação (C–OH) no C-4. A absorção em 1024 e 1070  $\text{cm}^{-1}$  mostram bandas que são comuns em polissacarídeos, tais como, em 1168  $\text{cm}^{-1}$  atribuída a  $\delta$  (C–O) devido ao anel piranosídico. A faixa do espectro 1168–968  $\text{cm}^{-1}$  é caracterizada pela deformação  $\delta$  (C–OH). A banda de absorção em 2931 indicou a presença de grupos C–H. A banda em 3415  $\text{cm}^{-1}$  caracteriza os grupos OH<sup>-</sup> dos polissacarídeos (FIGUEIRÓ *et al.*, 2004; WEI *et al.*, 2007; REIS *et al.*, 2003; SHOBHA *et al.*, 2005; SAVITHA *et al.*, 2006).

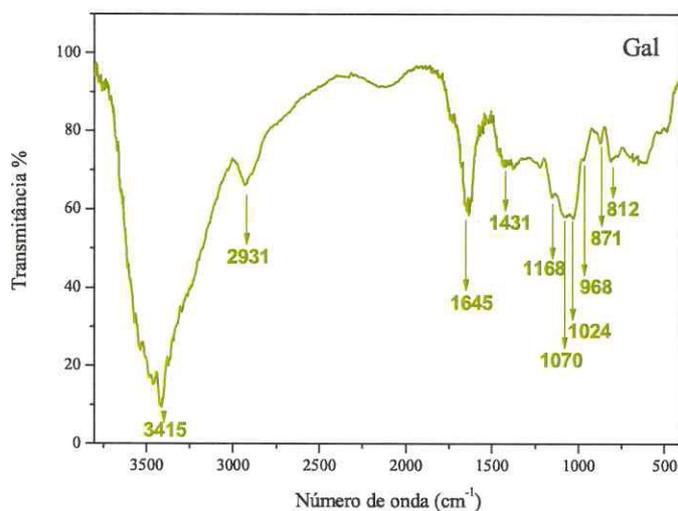


Figura 22. Espectro no infravermelho por reflectância total atenuada de galactomanana de *Adenantha pavonina* L.

Tabela 4. Principais bandas no infravermelho com as vibrações correspondentes para galactomanana de *Adenantha pavonina* L.

Nº de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Vibração
3415	$\nu$ O – H
2931	$\nu$ C – H
1168	$\delta$ C – O
1024 e 1070	Bandas específica de polissacarídeos
968	$\delta$ C – OH no C-4
871	$\beta$ -D-mannopiranoose
812	$\alpha$ -D-galactopiranoose

## 5. 2. 2. Análise Térmica (DSC e TG/DTG)

### 5. 2. 2. 1. DSC

As alterações observadas na transição das temperaturas podem ser utilizadas para descrever efeitos sobre as propriedades físicas (ROOS, 1995; MOTHÉ; RAO, 2000). A Figura 23 mostra o termograma de DSC com duas transições, à primeira endotérmica detectada em torno de 105° C resultado da desidratação, correspondente aos grupos funcionais hidrofílicos da galactomanana e a segunda transição exotérmica em 312 °C devido à decomposição do material orgânico.

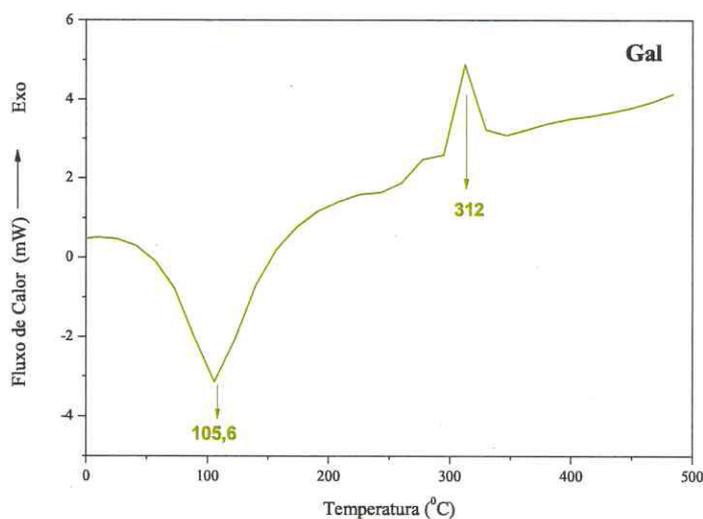


Figura 23. Termograma por DSC de galactomanana de *Adenantha pavonina* L.

### 5. 2. 2. 2. TG/DTG

A decomposição de polímeros orgânicos em atmosfera inerte são produtos de massa molecular baixa. A termogravimetria é um método simples para estudar a decomposição e estabilidade térmica do polímero (BROWN, 2001; ZOHURIAAN; SHOKROLAHI, 2004). A curva de estabilidade térmica por TG (Figura 24) mostrou redução de peso devido à perda de água aderida a amostra e sua curva diferencial, DTG, (Figura 25) com um ponto de inflexão com máxima variação de massa a 314 °C relativa à temperatura de degradação do material, confirmando a degradação da galactomanana nessa temperatura, conforme resultado obtido por DSC.

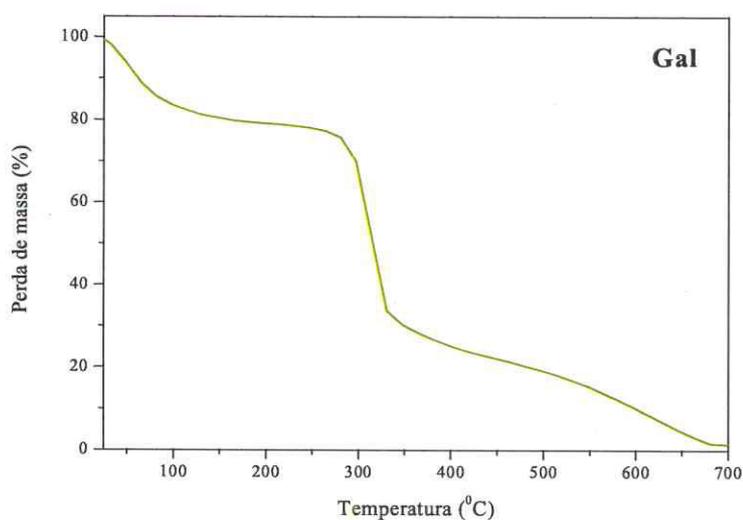


Figura 24. Curva de estabilidade térmica por TG de galactomanana de *Adenantha Pavonina* L.

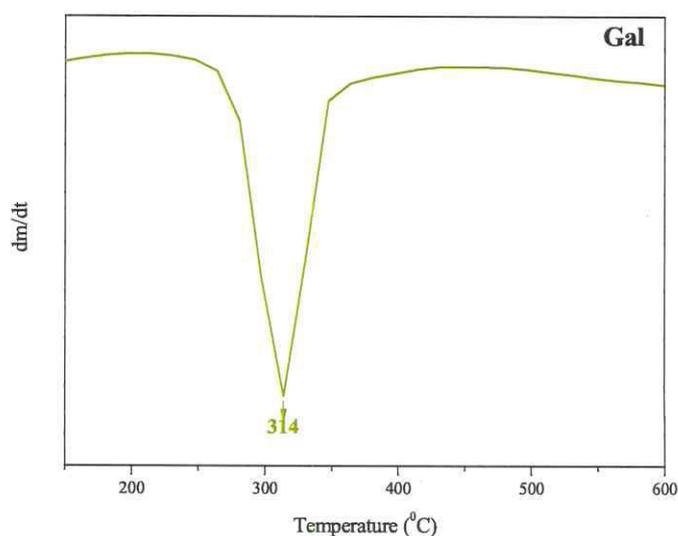


Figura 25. Curva de estabilidade térmica por DTG de galactomanana de *Adenantha pavonina* L.

### 5. 2. 3. Difração de Raio-X (DRX)

A Figura 26 mostra o difratograma de raios-X da Galactomanana que apresenta características amorfas (VENDRUSCOLO, *et al.*, 2009), sendo confirmada pela presença de picos largos, não definidos e com abundantes ruídos, estando às moléculas em arranjo desordenado, indicando que a extração bruta da galactomanana não favorece a cristalização.

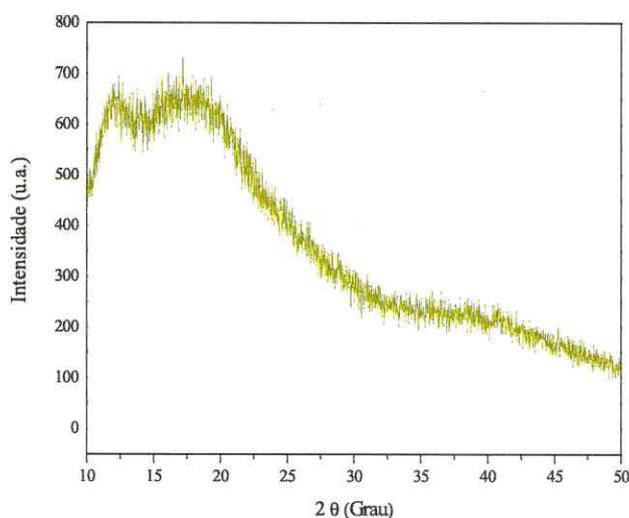


FIGURA 26. Difratograma de Raio-X de galactomanana de *Adenantha pavonina* L.

### 5. 2. 4. Teor de Cinzas

A Gal apresenta o valor de 0,64% de resíduo inorgânico, fração mineral, resultado da completa oxidação da matéria orgânica. Deve-se salientar que a galactomanana que foi utilizada não é purificada (ASTM D1347-72).

### 5. 2. 5. Teor de Umidade

A concentração da Gal utilizada foi 10mg/g determinada por umidade (ASTM D1439-72).

### 5. 2. 6. Densidade

A densidade da solução de Galactomanana foi de 0,9792 g/mL.

### 5. 2. 7. Viscosidade

A viscosidade investigou as propriedades relacionadas com o comportamento de macromoléculas, em solução. como os polissacarídeos (AMANULLAH *et al.*, 1996; MARCOTTE; HOSHAHILI; RAMASWAMY, 2001; SINGH; SRIVASTAVA; TIWARI, 2009). A Figura 27 apresenta o comportamento da viscosidade em função da taxa de cisalhamento. Observa-se que a viscosidade decresce com o aumento da taxa de cisalhamento, esse comportamentos se refere às interações polímero-solvente e demonstra sua natureza pseudoplástico. O aumento da taxa de cisalhamento favorece para as moléculas se alinhar na direção do fluxo.

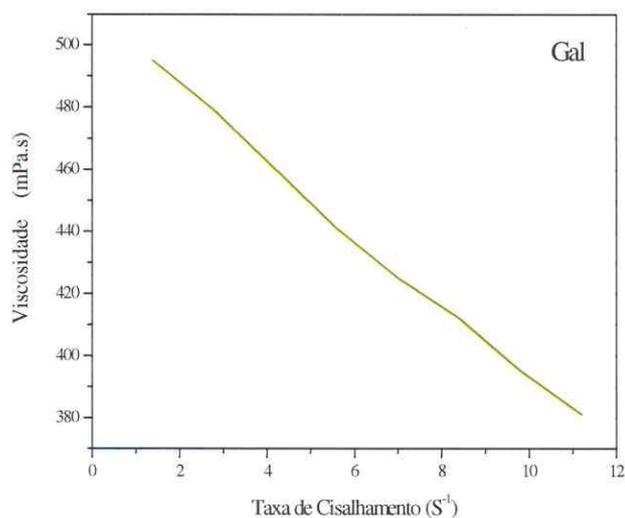


Figura 27. Curva da Viscosidade versus Taxa de Cisalhamento de galactomanana de *Adenantha pavonina* L.

### 5. 2. 8. Espectroscopia Dielétrica

A constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) mede a capacidade do dielétrico de armazenar energia e relaciona as polarizações que ocorrem no polímero quando está sob a ação do campo elétrico. A Figura 28 mostra o comportamento da constante dielétrica da galactomanana em diferentes frequências. Observa-se que, ao contrário da hidroxiapatita, a concavidade da curva está para baixo, bem como, que a permissividade decresceu com o aumento da frequência e não há presença de picos de relaxação. Esse comportamento é comum, em materiais dielétricos e dependentes do tipo de polarização.

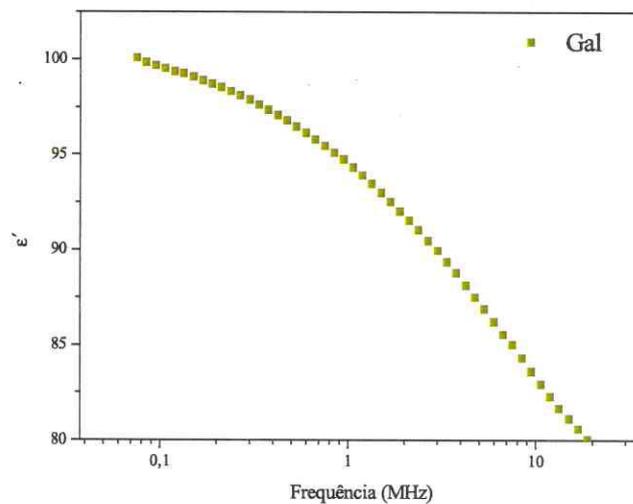


Figura 28. Diagrama da permissividade ( $\epsilon'$ ) em função da frequência de amostra de galactomanana de *Adenantha pavonina* L.

O espectro (Figura 29) apresenta a perda dielétrica ( $\tan \delta$ ) em função da frequência em temperatura ambiente, que determina a relaxação molecular da Galactomanana. Observa-se que a  $\tan \delta$  cresce com o aumento da frequência, assinalando que não há restrição de mobilidade das moléculas sugere-se que seja devido a pouca energia dissipada no processo.

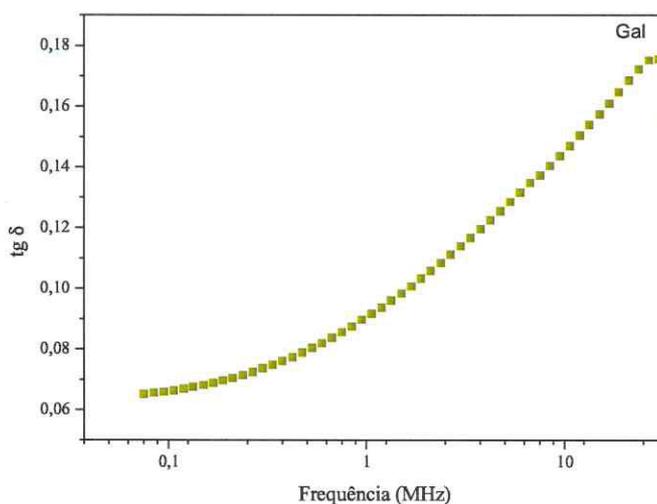


Figura 29. Diagrama da tangente de perda dielétrica ( $\tan \delta$ ) versus frequência da Galactomanana de *Adenantha pavonina* L.

### 5. 3. CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDS DE GALACTOMANANA/QUITOSANA (GalQ) E GALACTOMANANA/XANTANA (GalX).

#### 5. 3. 1. Espectrometria no Infravermelho por Reflectância Total Atenuada (IR/ATR)

Nos espectros no infravermelho (Figura 30) das blends de GalQ e GalX observa-se as bandas de absorções em 200 e 870  $\text{cm}^{-1}$  indicando a presença de unidades  $\alpha$ -D-galactopiranoose e unidades de  $\beta$ -D-mannopiranoose, respectivamente em ambas as blends, absorções, em 1014  $\text{cm}^{-1}$ , 1016  $\text{cm}^{-1}$  banda comum em polissacarídeos, a banda em torno de 2900  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída à deformação (C-H), enquanto a banda larga entre 3155 e 3298  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída a O-H de polissacarídeos. No espectro da GalQ (a) a banda em 1139  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída a deformação simétrica do  $\text{CH}_3$ , em 1525  $\text{cm}^{-1}$  é correspondente à deformação N-H de amins, enquanto em 1660  $\text{cm}^{-1}$  tem-se a banda de amida I ( $\nu$  C=O,  $\delta$  N-H) devido à grupos acetilados residuais. No espectro (Figura 26 (b) há a presença de uma banda de deformação axial da carbonila de ésteres (C=O) em 1605  $\text{cm}^{-1}$  (FIGUEIRÓ *et al.*, 2004; PARK; CHUN; CHOI, 2008).

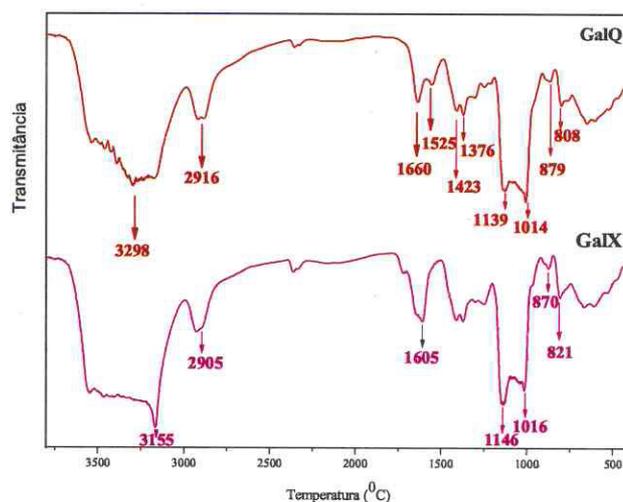


Figura 30. Espectro no infravermelho por reflectância total atenuada (IR/ATR) de GalQ e GalX

Tabela 5. Principais bandas no infravermelho com as vibrações correspondentes para GalQ e GalX

Nº de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Vibração
3298 e 3155	$\nu$ O – H
2916 e 2905	$\nu$ C – H
1660	$\nu$ C=O e $\delta$ N–H
1605	C=O
1525	N – H
1139	CH <sub>3</sub>
1014 e 1016	Bandas específica de polissacarídeos
870 e 879	$\beta$ -D-mannopiranoose
208 e 821	$\alpha$ -D-galactopiranoose

### 5.3.2. Análise Térmica (DSC e TG/DTG)

#### 5.3.2.1 DSC

A Figura 27 apresenta o termograma de DSC para a GalQ e GalX. Observou-se que para ambas as blends ocorreu o surgimento de um pico endotérmico em 85 °C e 140 °C, relativo à perda de água para GalQ e GalX, respectivamente, e o segundo em torno de 290 °C tanto para GalQ como para GalX que pode ser atribuído à decomposição dos polissacarídeos,

conforme a literatura (LIMA, *et al*, 2006; PARK; CHUN; CHOI, 2008). A adição da quitosana e da xantana à galactomanana diminuiu a temperatura de degradação da galactomanana (314 °C).

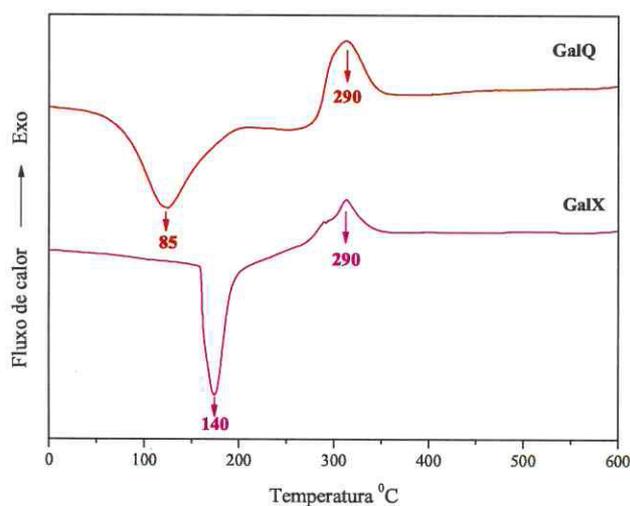


Figura 31. Termograma por DSC de blendas GalQ e GalX

### 5.3.2.2 TG / DTG

Analisando as curvas de TG/DTG, Figuras 32 e 33, verificou-se a presença de dois estágios de transição em duas diferentes temperaturas, que podem ser vistas em ambas figuras. Os termogramas de TG juntamente com as derivadas (DTG) são abaixo exibidos.

A Figura 33 mostra a curva de DTG para blendas GalQ e GalX. Observou-se um ponto de inflexão máximo em 299 °C referente à temperatura de decomposição das amostras, confirmando os resultados do DSC.

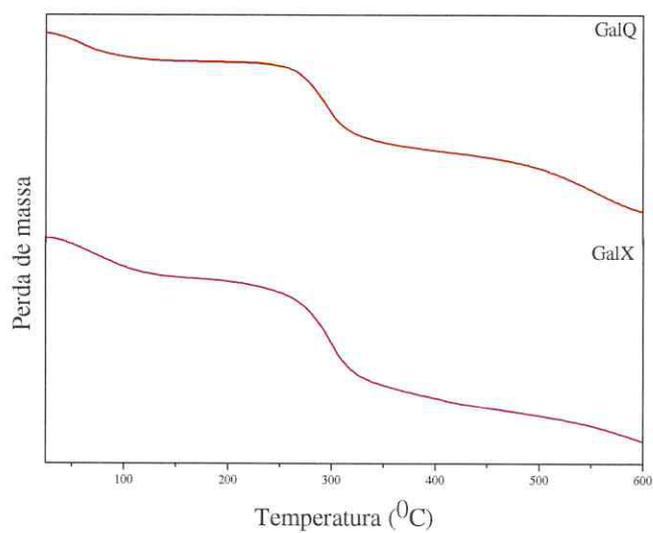


Figura 32. Termograma por TG de blendas GalX e GalQ

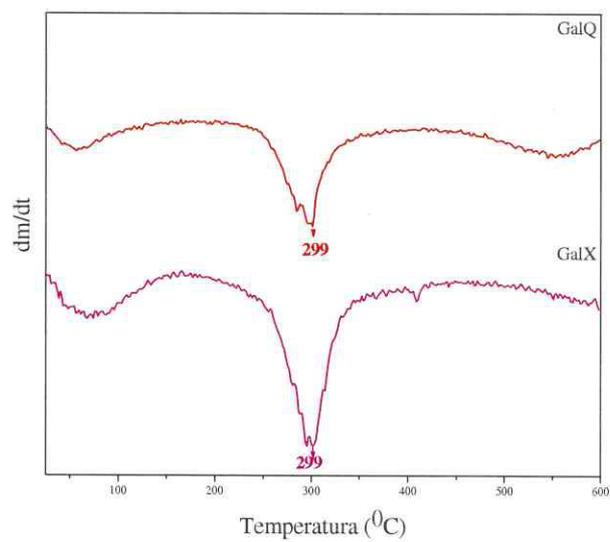


Figura 33. Termograma por DTG de blendas GalX e GalQ

### 5.3.3. Difração de Raio X (DRX)

A Figura 34 mostra o difratograma de raios-X das blendas GalQ e GalX. Observou-se que se trata de um material amorfo ((LIMA, *et al* 2006). O difratograma das blendas indicam que a adição de quitosana e xantana não alteram a estrutura com fase amorfa da galactomanana, adquirindo o mesmo perfil.

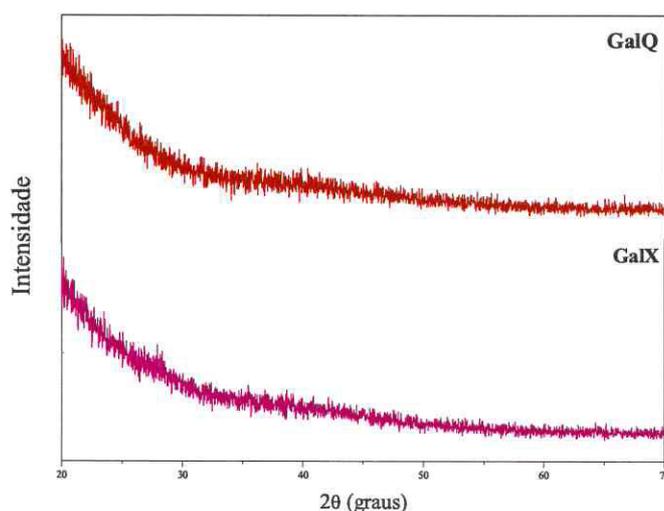


Figura 34. Difratograma de Raios-X das blendas GalQ e GalX

### 5.3.4. Teor de Cinzas

As amostras GalQ e GalX apresentam o teor de cinzas 0,61% e 0,67% , respectivamente, referente a resíduo inorgânico, fração mineral, resultado da completa oxidação da matéria orgânica, deve-se considerar que a galactomanana não é purificada. Observa-se que o teor de cinzas da galactomanana (0,64%), embora não muito expressivo, foi maior que o da GalX e menor que o da GalQ e este teor não corresponde ao somatório dos resíduos minerais de cada polissacarídeo, logo a adição da quitosana e xantana à galactomanana aumenta a quantidade de resíduo nas blendas.

### 5.3.5. Teor de Umidade

A concentração das amostras GalQ e GalX foi 10mg/g, determinada por umidade.

### 5.3.6. Densidade

A densidade das soluções de GalQ e GalX utilizadas foi de 0,9103 e 0,8671 g / mL, respectivamente. Verifica-se que há relação com o teor de cinzas, pois mostrou aumento no resíduo nas blendas GalQ e GalX e o teor de resíduo em GalQ foi maior que em GalX confirmando a densidade.

### 5.3.7. Viscosidade

A Figura 35 ilustra o comportamento da viscosidade das blendas GalQ e GalX em função da taxa de cisalhamento. A compreensão da viscosidade de soluções de blendas não é simples, visto que, o coeficiente de solubilidade da solução não é somente a soma das viscosidades parciais de cada componente da solução, pois cada molécula assume conformações variadas conseqüentemente a velocidade de fluxo difere, acarretando alterações na viscosidade das soluções das blendas. Observa-se que a GalQ e a GalX apresentam o mesmo comportamento pseudoplástico da Gal, pois, em ambas, a viscosidade decresce com o aumento da taxa de cisalhamento todavia percebe-se que a interação GalX, apresenta uma maior viscosidade que a GalQ e ambas apresentam uma viscosidade maior que Gal, sugerindo que há interação entre os biopolímeros e que a sinergia da Quitosana e Xantana ao Galactomanana é favorável, no caso de desenvolvimento de novos materiais à base de Galactomanana e Quitosana; Galactomanana e Xantana.

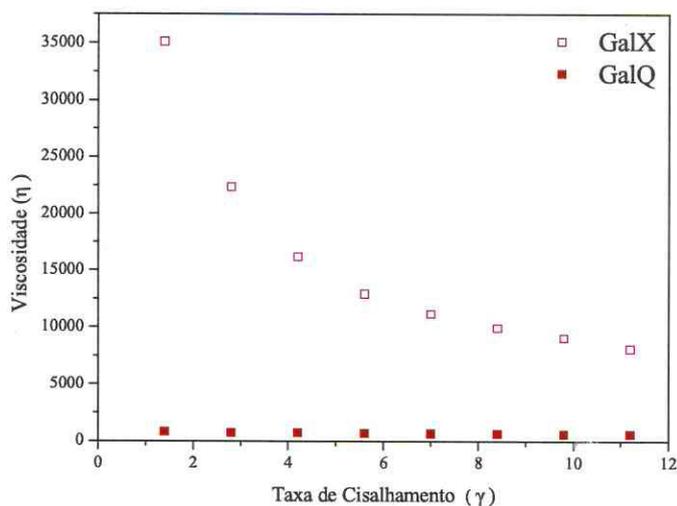


Figura 35. Curva da Viscosidade versus Taxa de Cisalhamento de da solução de blendas GalQ e GalX

### 5.3.8 Espectroscopia Dielétrica

A Figura 36 apresenta o comportamento da constante dielétrica de GalQ e GalX em função da frequência. Verificou-se que houve um comportamento semelhante ao da Gal, ou seja, decréscimo da constante dielétrica com aumento da frequência, contudo com a adição da quitosana (GalQ) e da xantana (GalX), à galactomonana, houve aumento na constante dielétrica das blendas. Pode-se comentar, também que, em baixas frequências, a GalX tem a “ $\epsilon'$ ” maior que a GalQ e ambas maior que a Gal, isto significa que a adição da xantana e quitosana a Galactomanana aumenta a constante dielétrica e esta quanto maior, melhor como capacitor o material. Sugere-se um capacitor à base desses biopolímeros.

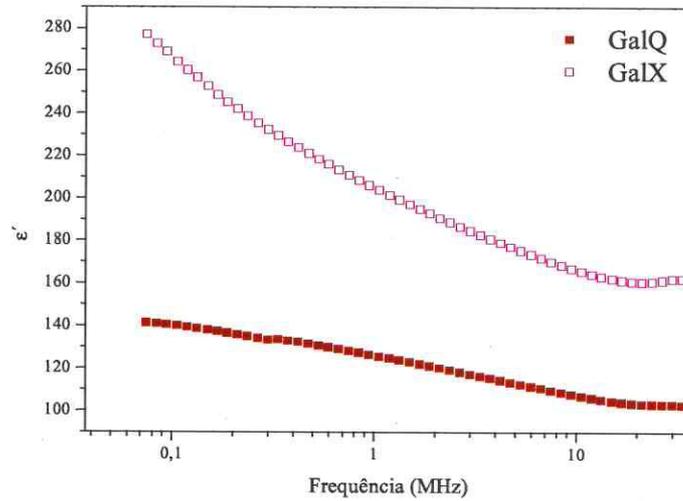


Figura 36. Diagrama da permissividade ( $\epsilon'$ ) versus frequência da GalQ e GalX

A Figura 37 apresenta a perda dielétrica ( $\tan \delta$ ) em função da frequência para as blendas GalQ e GalX. Observa-se que o comportamento da perda dielétrica é semelhante ao da constante dielétrica.

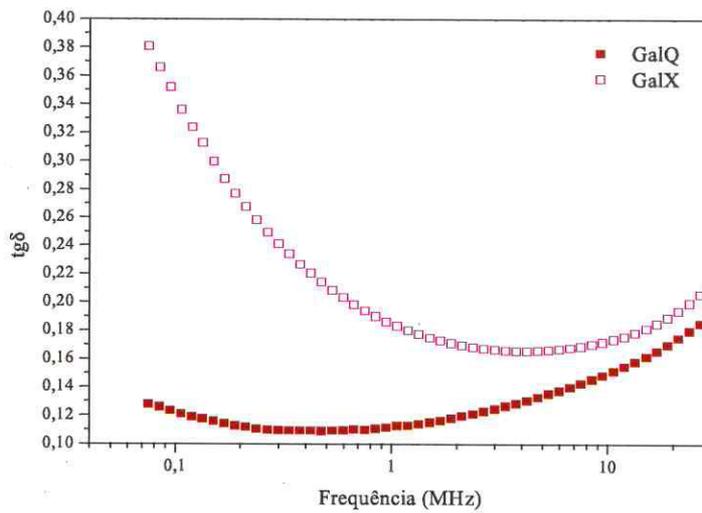


Figura 37. Diagrama da tangente de perda dielétrica ( $\tan \delta$ ) versus frequência GalQ e Gal X.

## 5. 4. CARACTERIZAÇÃO DAS BIOCERÂMICAS DE HIDROXIAPATITA /BIOPOLÍMEROS

### 5. 4. 1. Espectrometria no Infravermelho por Reflectância Total Atenuada (ATR)

Na análise de espectrometria na região do infravermelho, os espectros das biocerâmicas apresentaram as mesmas absorções da HAP 900 °C. Isso aconteceu porque os biopolímeros degradam a 300 °C, logo as biocerâmicas só apresentavam presença de HAP.

### 5. 4. 2. Análise Térmica (DSC e TG)

Não foi observada qualquer tendência de interação entre os componentes, considerando os resultados da espectrometria no infravermelho e de TG.

### 5. 4. 3. Dureza Vickers (HV)

Os resultados do ensaio de dureza das biocerâmicas Gal, GalQ e GalX (30,20 e 10) estão apresentados na Tabela 6. Observa-se que a dureza das biocerâmicas em que há somente galactomanana é maior que a das biocerâmicas GalQ e GalX, bem como, que as amostras com maior quantidade de Hidroxiapatita, possuem uma dureza maior. Este resultado é semelhante ao de PRADO DA SILVA, *et al*, 2002.

Tabela 6. Medidas do ensaio de dureza Vickers das biocerâmicas Gal, GalQ e GalX (30, 20 e 10)

Biocerâmicas	Dureza Vickers (GPa)
Gal 30	1,19
Gal 20	1,20
Gal 10	1,40
GalQ 30	0,73
GalQ 20	0,79
GalQ 10	0,97
GalX 30	0,71
GalX 20	0,73
GalX 10	0,96

#### 5. 4. 4. Densidade

As densidades das biocerâmicas obtidas são apresentadas na Tabela 7. Os resultados evidenciam que as em que há somente solução de galactomanana (0,9792 g/mL) apresentam uma maior densidade, que as biocerâmicas em que há galactomanana/quitosana (0,9103 g / mL), e a que há galactomanana/xantana (0,8671 g / mL). Este resultado confirma o resultado da densidade das amostras Gal, GalQ e GalX, refletindo a composição do material.

Tabela 7. Densidade das biocerâmicas Gal, GalQ e GalX (30, 20 e 10)

<b>Biocerâmicas</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>
Gal 30	2,03
Gal 20	2,46
Gal 10	2,78
<b>GalQ 30</b>	<b>2,20</b>
<b>GalQ 20</b>	<b>2,32</b>
<b>GalQ 10</b>	<b>2,67</b>
<b>GalX 30</b>	<b>2,12</b>
<b>GalX 20</b>	<b>2,25</b>
<b>GalX 10</b>	<b>2,47</b>

#### 5. 4. 5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As fotomicrografias das amostras de biocerâmicas Gal, GalQ e GalX (30, 20 e 10), ampliação 25000 X, estão ilustradas nas Figuras 38 a 49. Observa-se que com o tratamento térmico, o tamanho do grão aumentou, eliminando a maior parte da porosidade, conseqüentemente, densificando as amostras, o que favorece a resistência do material. A Tabela 8 mostra as medidas, da média do tamanho de grão das biocerâmicas, que estão de acordo com os resultados de densidade e dureza, dessa forma, verifica-se que a dureza, a densidade e a morfologia das amostras, bem como a concentração de HAP estão relacionadas, visto que as amostras que possuem maior concentração de HAP são mais densas, com maior valor de dureza e de densidade.



Figura 38. Micrografia das biocerâmicas de HAP com 30 % de galactomanana (Gal 30)

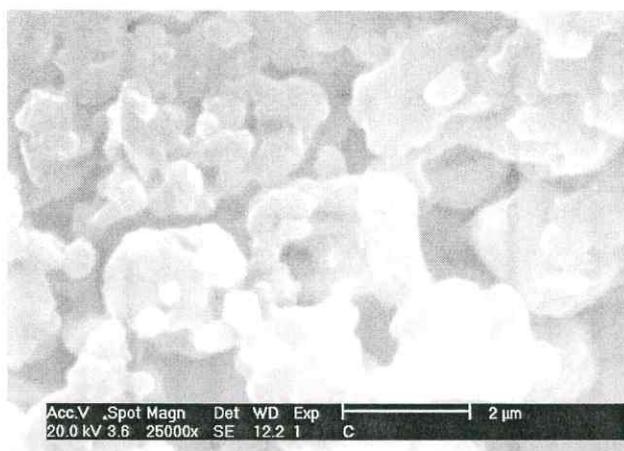


Figura 39. Micrografia das biocerâmicas de HAP com 20 % de galactomanana (Gal 20)

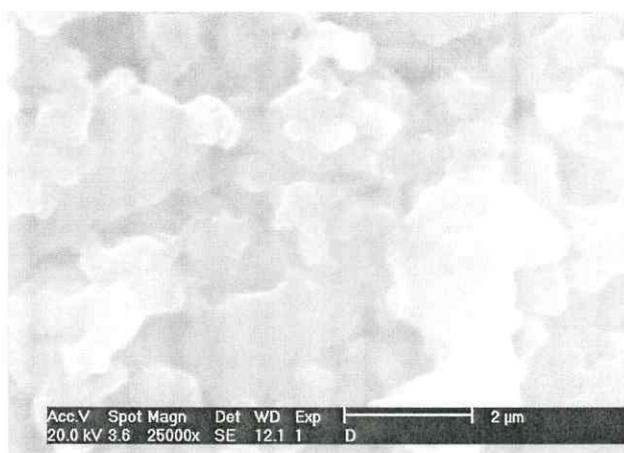


Figura 40. Micrografia das biocerâmicas de HAP com 10 % de galactomanana (Gal 10)

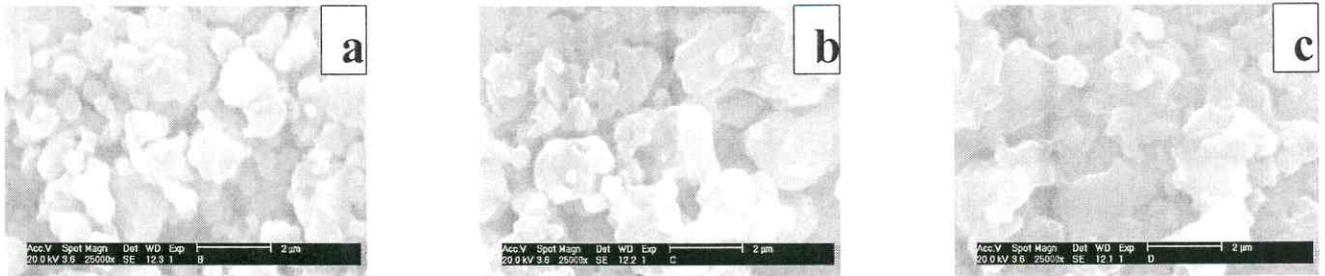


Figura 41. Micrografia das biocerâmicas de HAP com: a) 30 % de galactomanana (Gal30), b) 20 % de galactomanana (Gal20) e c) 10 % de galactomanana (Gal 10) .



Figura 42. Micrografia das biocerâmicas de HAP com 30 % da blenda GalQ (GalQ30 )

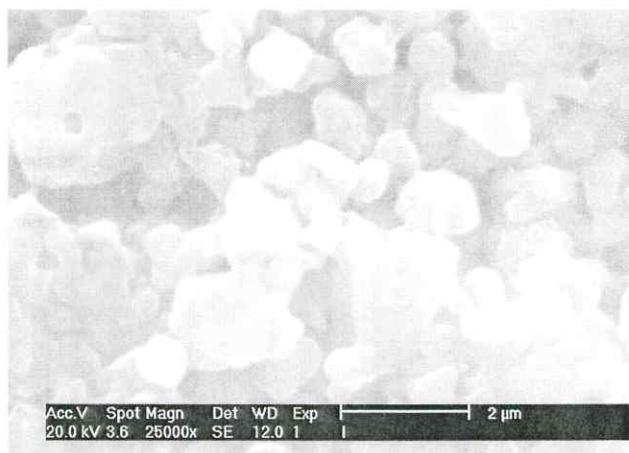


Figura 43. Micrografia das biocerâmicas de HAP com 20 % da blenda GalQ (GalQ20)

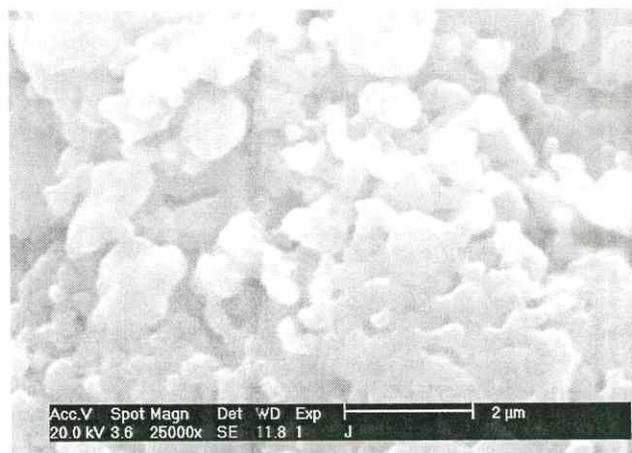


Figura 44. Micrografia das biocerâmicas de HAP com 10 % da blenda GalQ (GalQ 10)



Figura 45. Micrografia das biocerâmicas de HAP com: a)30 % da blenda GalQ (GalQ30 ), b) 20 % da blenda GalQ (GalQ20) e c) 10 % da blenda GalQ (GalQ 10).

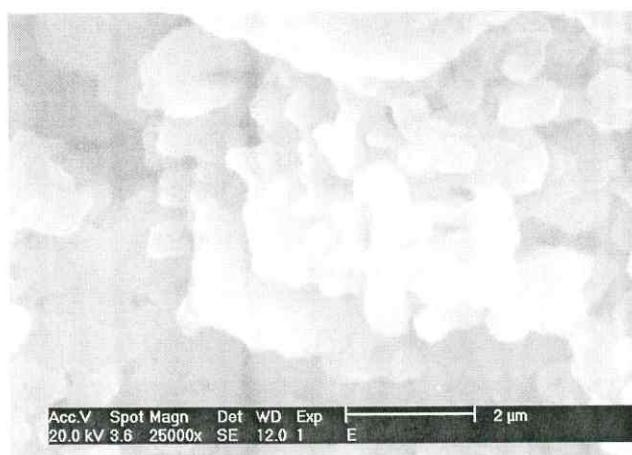


Figura 46. Micrografia das biocerâmicas de HAP com 30 % da blenda GalX (GalX 30)

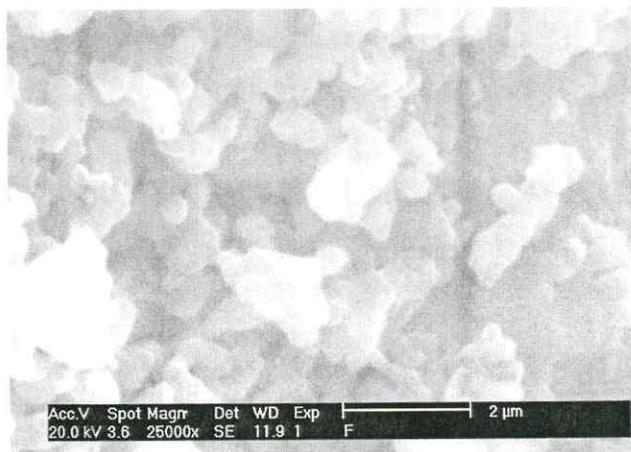


Figura 47. Micrografia das biocerâmicas de HAP com 20 % da blenda GalX (GalX 20)

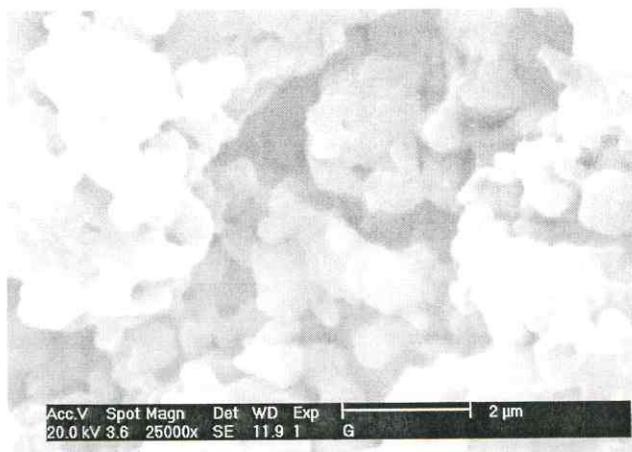


Figura 48. Micrografia das biocerâmicas de HAP com 10 % da blenda GalX (GalX 10)



Figura 49. Micrografia das biocerâmicas de HAP com: a) 30 % da blenda GalX (GalX 30), 20 % da blenda GalX (GalX 20) e 10 % da blenda GalX (GalX 10).

Tabela 8. Medidas da média do tamanho de grão das biocerâmicas Gal, GalQ e GalX (30, 20 e 10).

Biocerâmicas	Tamanho Médio dos Grãos ( $\mu\text{m}$ )
Gal 30	0,72
Gal 20	0,66
Gal 10	0,52
GalQ 30	0,75
GalQ 20	0,69
GalQ 10	0,60
GalX 30	0,79
GalX 20	0,75
GalX 10	0,66

#### 5. 4. 6. Espectroscopia Dielétrica

Podem-se verificar nas figuras 50 a 52 que as biocerâmicas com maior quantidade de biopolímero são, as que possuem constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) menor, favorecendo seu decréscimo; todavia, a adição de xantana à galactomanana favoreceu o aumento de  $\epsilon'$ , em todas as biocerâmicas. As amostras não apresentaram relaxação, indicando que os materiais não apresentam processos de polarização intensos e que a carga armazenada permanece praticamente constante nos materiais. Em todas as amostras, a permissividade diminui com o aumento da frequência.

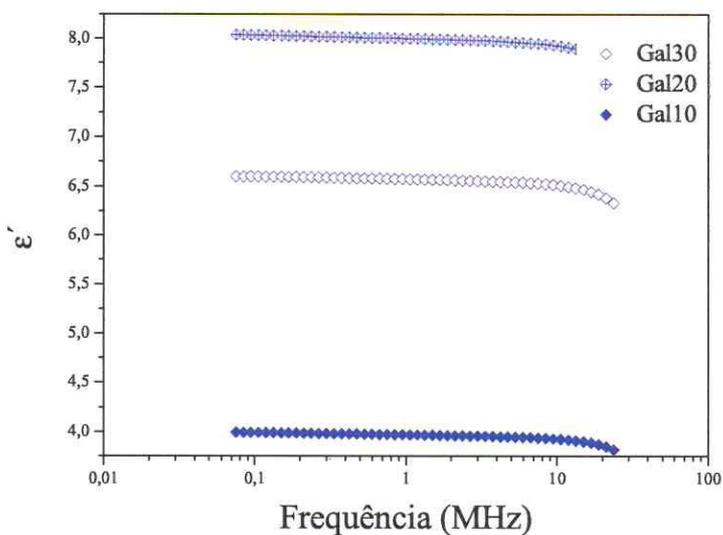


Figura 50. Diagrama da permissividade dielétrica ( $\epsilon'$ ) versus Frequência das biocerâmicas Gal 30, Gal 20 e Gal 10

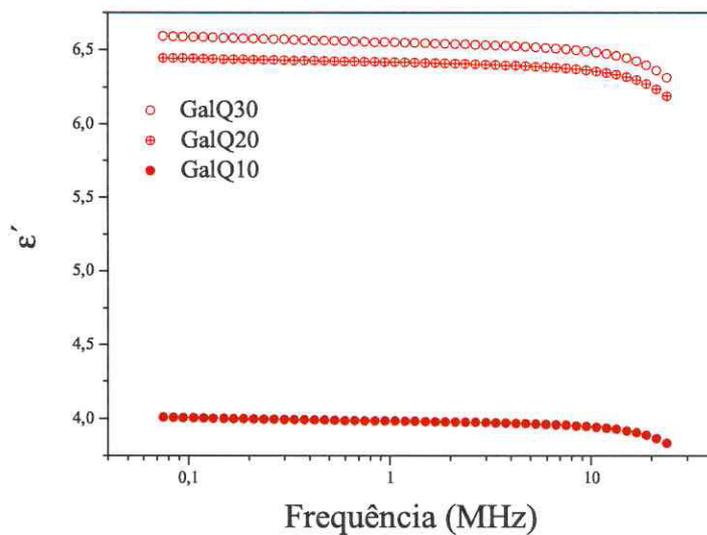


Figura 51. Diagrama da permissividade dielétrica ( $\epsilon'$ ) versus Frequência das biocerâmicas GalQ 30, GalQ 20 e GalQ 10

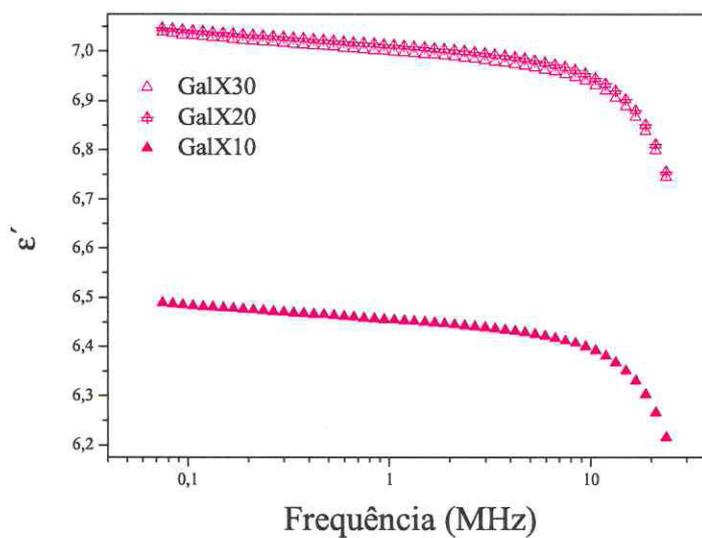


Figura 52. Diagrama da permissividade dielétrica ( $\epsilon'$ ) versus Frequência das biocerâmicas GalX 30, GalX 20 e GalX 10

As figuras 53, 54 e 55 apresentam a perda dielétrica ( $\tan \delta$ ) em função da frequência para as biocerâmicas. Em baixas frequências, a energia dissipada nas cargas é maior que a energia armazenada, para as blendas contendo maior concentração de biopolímeros Gal30, GalQ30 e GalX30.

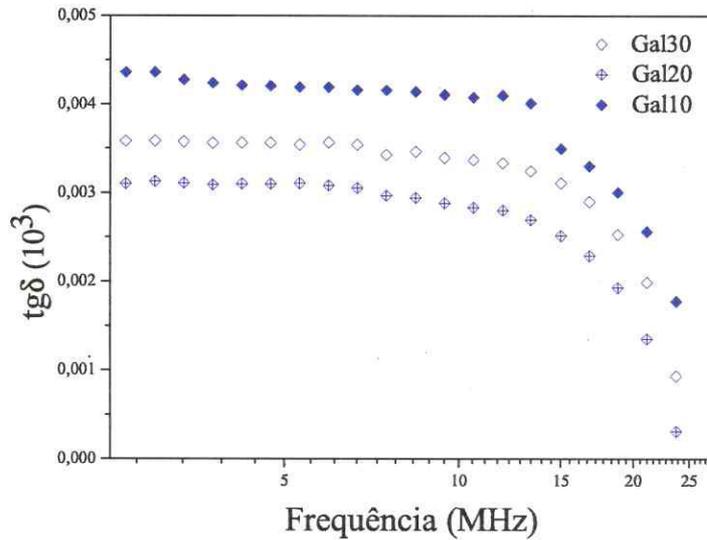


Figura 53. Diagrama da tangente de perda dielétrica ( $\tan \delta$ ) versus Frequência das biocerâmicas Gal 30, Gal 20 e Gal 10

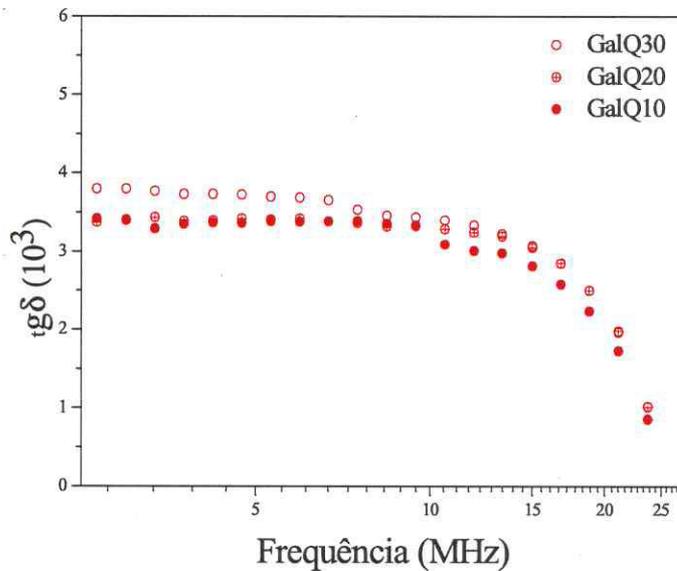


Figura 54. Diagrama da tangente de perda dielétrica ( $\tan \delta$ ) versus Frequência das biocerâmicas GalQ 30, GalQ 20 e GalQ 10

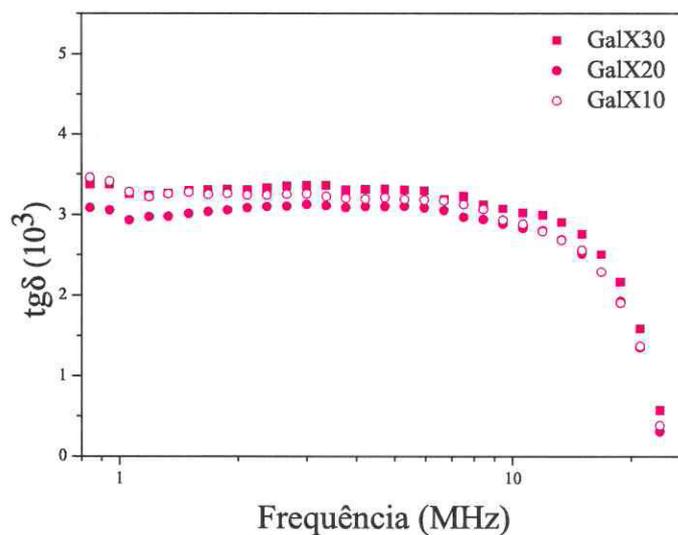


Figura 55. Diagrama da tangente de perda dielétrica ( $\tan \delta$ ) versus Frequência das biocerâmicas GalX 30, GalX 20 e GalX 10.

Na tabela 9, pode-se observar que nas biocerâmicas, o biopolímero, bem como, a concentração, afetam os resultados da dureza, densidade, tamanho de grão e da permissividade dielétrica e que, a escolha do biopolímero deve ser conforme as características que deseja que se tenha no produto a ser desenvolvido.

Tabela 9. Medidas de Dureza Vickers, Densidade, Tamanho Médio dos Grãos, Permissividade, Dielétrica das biocerâmicas Gal, GalQ e GalX (30, 20 e 10).

<b>Biocerâmicas</b>	<b>Dureza Vickers (GPa)</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Tamanho Médio dos Grãos (mm)</b>	<b>Permissividade Dielétrica <math>\epsilon'</math> (1MHz)</b>
Gal 30	1,19	2,03	0,72	6,60
Gal 20	1,20	2,46	0,66	7,99
Gal 10	1,40	2,78	0,52	3,96
<b>GalQ 30</b>	<b>0,73</b>	<b>2,20</b>	<b>0,75</b>	<b>3,98</b>
<b>GalQ 20</b>	<b>0,79</b>	<b>2,32</b>	<b>0,69</b>	<b>6,41</b>
<b>GalQ 10</b>	<b>0,97</b>	<b>2,67</b>	<b>0,60</b>	<b>6,55</b>
<b>GalX 30</b>	<b>0,71</b>	<b>2,12</b>	<b>0,79</b>	<b>7,01</b>
<b>GalX 20</b>	<b>0,73</b>	<b>2,25</b>	<b>0,75</b>	<b>7,00</b>
<b>GalX 10</b>	<b>0,96</b>	<b>2,47</b>	<b>0,66</b>	<b>6,45</b>

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos pelos raios-X indicaram que o método de síntese e calcinação são suficientes para a formação de apenas uma fase de hidroxiapatita e mostra a fase amorfa da galactomanana e das blendas GalQ e GalX. O infravermelho mostrou bandas típicas de hidroxiapatita, galactomanana e das blendas GalQ e GalX, confirmando a presença de Quitosana e Xantana interagindo com a galactomanana. A viscosidade apresentou comportamento pseudoplástico na galactomanana, bem como nas blendas GalQ e GalX, contudo a GalX apresentou uma maior viscosidade. Pelo estudo do comportamento térmico, observou-se que a Gal, GalQ e a GalX possuem estabilidade térmica até em torno de 300 °C. Nos resultados obtidos pela permissividade dielétrica observa-se que a adição de Xantana e quitosana favoreceu o aumento da constante dielétrica, confirmando a sinergia entre os biopolímeros.

Pelos resultados do ensaio de dureza das biocerâmicas Gal, GalQ e GalX (30,20 e 10), observa-se que os valores das biocerâmicas, em que há somente galactomanana, a dureza é maior que a dureza das biocerâmicas GalQ e GalX, bem como, que as amostras com maior quantidade de hidroxiapatita, possuem uma dureza maior .

As densidades das biocerâmicas evidenciam que as biocerâmicas com apenas solução de galactomanana apresentam uma maior densidade, que as biocerâmicas em que há galactomanana/quitosana e a galactomanana/xantana, esse resultado se traduz em maior dureza, refletindo nos resultados da dureza Vickers.

Verifica-se nas fotomicrografias das biocerâmicas Gal, GalQ e GalX (30, 20 e 10), ampliação 25000 X, que com o tratamento térmico (calcinação), o tamanho do grão aumentou, eliminando a maior parte da porosidade, conseqüentemente, densificando as amostras, o que favorece a resistência do material.

As biocerâmicas com maior quantidade de biopolímero são as que possuem constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) menor, sendo que o acréscimo de xantana à galactomanana favoreceu um aumento dessa constante em todas as biocerâmicas.

Os resultados obtidos sugerem que há possibilidades de aplicação das biocerâmicas estudadas em implantes.

## 7. PERSPECTIVAS FUTURAS

*“... partindo sempre de proposições prováveis, se atingirá uma conclusão também provável... Assim, o argumento mais incisivo é aquele que põe a sua conclusão em pé de igualdade com as proposições solicitadas”*

*Aristóteles*

- ⇒ Pesquisar com detalhes os tipos de interações entre os biopolímeros;
- ⇒ Caracterizar os tipos de interações dos biopolímeros e suas blendas;
- ⇒ Avaliar a possibilidade de uso de agentes reticulantes nos biopolímeros para aumentar a resistência das biocerâmicas para aplicação em área médica;
- ⇒ Realizar testes *in vitro* e *in vivo* de biocerâmicas com biopolímeros e blendas poliméricas.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMANULLAH, A.; SERRANO, L. C.; GALINDO, E.; NIENOW, A. W. Reproducibility of pilot scale xanthan fermentations. New York: **Biotechnology Progress**, **12**, 4: 466-473, Jul./Ago. 1996.
- AMIJI, M.M. Platelet adhesion and activation on an amphoteric chitosan derivative bearing sulfonate groups. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces** **10**, 5: 263-271, Abr. 1998.
- ANDRADE, T. C.; COUTINHO, F. M. B.; DIAS, M. L.; LUCAS, E. F.; OLIVEIRA, C. M. F.; TABAK, D. **Dicionário de Polímeros**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2001.
- ANDRADE V. S.; NETO B. B.; SOUZA, W.; CAMPOS-TAKAKI, G. M. A factorial desing analysis of chitin production by *Cunninghamella elegans*. **Canadian Journal of Microbiology** **46**, 11:1042- 1045, Nov. 2000.
- AOKI, E.; DECKER, A.; MCCLEMENTS, D. J. Influence of environmental stresses on stability of O/W emulsions containing droplets stabilized by multilayered membranes produced by a layer-by-layer electrostatic deposition technique. **Food Hydrocolloids**, **19**: 209-220, 2005.
- ARAÚJO, T. S. T.; LIMA, A. R. M.; VALÉRIO, M. E. G. Estudo Espectroscópico de Fe<sup>3+</sup> em Hidroxiapatita para Aplicações como Filtros Solares. **Scientia Plena**, **3**, 7: 285-291, nov. 2007.
- ARDA, E.; KARA, S.; PEKCAN, Ö. Synergistic effect of the locust bean gum on the thermal phase transitions of  $\kappa$ -carrageenan gels. **Food Hydrocolloids** **23**, 2: 451-459, mar. 2009.
- AREZO, E. G.; ANDRADE, C. T. Testing procedures for galactomannan purification. **Polymer Testing**, **21**, 5: 551-556, 2002.
- ASTM D1439-72**, Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials. Methods for Testing Carbo xymethyl Cellulose, American Society for Testing and Materials, Washington, 1973.
- ASTM E92**, Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials. Metals-Mechanical Testing; Elevated and Low Temperature Test; Metallography, ASTM, 1992.

**ASTM D1347-72**, Standard Test Methods for Methylcellulose. American Society for Testing and Materials, Withdrawn, 1995.

AVÉS, E. P.; GALVÁN, J. C.; LIMA, I. R.; GRANJEIRO, J. M.; BASTOS I. N.; SOARES, G. D. Recobrimento da liga Ti-6Al-4V com hidroxiapatita pelo método sol-gel e sua aplicação a hastes femorais não-cimentadas. **Cerâmica**, 54, 332: 476-479, dez. 2008.

BENGTSSON, A.; SHCHUKAREV, A.; PERSSON, P.; SJÖBERG, S. A solubility and surface complexation study of a non-stoichiometric hydroxyapatite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 73, 2: 257-267, jan. 2009.

BERGER, J.; REIST, M.; MAYER, J. M.; FELT, O.; PEPPAS, N. A.; GURNEY, R. Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics** 57, 19-34, 2004.

BERTHOLD, A.; CREMER, K.; KREUTER, J. Preparation and characterization of chitosan microspheres as drug carrier for prednisolone sodium phosphate as model for antiinflammatory drugs. **Journal Controlled Release** 39: 17-25, 1996.

BHADANG, K. A.; GROSS, K. A. Influence of fluorapatite on the properties of thermally sprayed hydroxyapatite coatings. **Biomaterials** 25, 20: 4935-4945, set. 2004.

BHATT, A. S.; BHAT, D. K.; SANTOS, M. S. H. Electrical and magnetic properties of chitosan-magnetitenanocomposites. **Physica B: Condensed Matter** [Article in Press].

BLACK, J.; HASTINGS, G. W. **Handbook of Biomaterials Properties**. London, UK: Chapman and Hall, 1998.

BORGES, C. D.; VENDRUSCOLO, C. T. Goma Xantana: características e condições operacionais de produção. **Semina - Ciências Biológicas e da Saúde**, 29, 2: 171-188, jul./dez. 2008.

BORGES, C. D.; VENDRUSCOLO, C. T.; MARTINS, A. L.; LOMBA, R. F. T. Comportamento Reológico de Xantana Produzida por *Xanthomonas arboricola* pv *pruni* para Aplicação em Fluido de Perfuração de Poços de Petróleo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 19, 2: 160-165, jun. 2009.

BOCANEGRA-BERNAL, M.H.; DOMÍNGUEZ-RIOS, C.; GARCIA-REYES, A.; AGUILAR-ELGUEZABAL, A.; ECHEBERRIA, J.; NEVAREZ-RASCON, A. Fracture toughness of an  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic for joint prostheses under sinter and sinter-HIP conditions. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials** 27, 4: 722-728, Jul. 2009.

BORN, K.; LANGENDORFF, V.; BOULENGUER, P. Xanthan. In: STEINBÜCHEL, A.; VANDAMME, E. J.; DE BAETS, S. (eds.). **Biopolymers**, 5, 259-291, 2002.

BRASIL. Ministério da Saúde. **IDB 2004 Brasil** – Indicadores e Dados Básicos para a Saúde. Rio de Janeiro: Editora MS, 2004.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2005. Disponível em: < [www.anvisa.gov.br](http://www.anvisa.gov.br) >. Acesso em: 30 set. 2009.

BRESOLIN, T. M. B.; MILAS, M.; RINAUDO, M.; REICHER, F.; GANTER, J. L. M. S. Role of galactomannan composition on the binary gel formation with xanthan, **International Journal of Biological Macromolecules** 26, 4: 225–231, dez. 1999.

BRUNO, M.; GIANCONE, T.; TORRIERI, E.; MASI, P.; MORESI, M. Engineering properties of edible transglutaminase cross linked caseinate-based films Online Early publication. **Food and Bioprocess Technology**, 1, 4: 393-404, dez. 2008.

CALLISTER JR, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. 7 ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2008, p. 724.

CHANDRASEKARAN, R.; RADHA, A. Molecular modeling of xanthan: galactomannan interactions. **Carbohydrate Polymers**, 32, 3-4: 201–208, Mar./Abr. 1997.

CAMPANA FILHO, S. P.; DESBRIÈRES, J. Chitin, chitosan and derivatives. In: FROLLINI, E.; LEÃO, A.L.; MATTOSO, L.H.C. (Ed.). **Natural polymers and agrofibers composites**. São Carlos, SP: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2000, p. 41-71.

CANEVAROLO Jr., S. V. **Ciência dos polímeros**. 2. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2006.

CASAS, J. A.; SANTOS, V.; GARCÍA-OCHOA, F. Xanthan gum production under several operational conditions: molecular structure and rheological properties. **Enzyme and Microbial Technology** 26, 2-4: 282-291, fev. 2000.

CERQUEIRA, M. A.; PINHEIRO, A. C.; SOUZA, B. W. S. LIMA, A. M. P.; RIBEIRO, C.; MIRANDA, C.; TEIXEIRA, J. A.; MOREIRA, R. A.; COIMBRA, M. A. M.; GONÇALVES, P.; VICENTE, A. A. Extraction, purification and characterization of galactomannans from non-traditional sources. **Carbohydrate Polymers**, **75**, 3: 408-414, Fev. 2009.

CHATTERJEE, S.; ADHYA, M.; GUHA, A. K.; CHATTERJEE, B.P. Chitosan from *Mucor rouxii*: production and physico-chemical characterization. **Process Biochemistry**, **40**, 1: 395-400, Jan. 2005.

CHATTERJEE, S.; LEE, D. S.; LEE, M. W.; WOO, S. H. Congo red adsorption from aqueous solutions by using chitosan hydrogel beads impregnated with nonionic or anionic surfactant. **Bioresource Technology**, **100**, 17: 3862-3868, set. 2009.

CHAUBEY, M. V.; KAPOOR, P. Structure of a galactomannan from the seeds of *Cassia angustifolia* Vahl. **Carbohydrate Research**, **332**, 4: 439-444, Jun. 2001.

CHEN, F.; WANG, Z. C.; LIN, C. J. Preparation and characterization of nano-sized hydroxyapatite particles and hydroxyapatite/chitosan nano-composite for use in biomedical materials. **Materials Letters** **57**, 4: 858-861, dez. 2002.

CHEN, L. Y.; REMONDETTO, G. E.; SUBIRADE, M. Food protein-based materials as nutraceutical delivery systems. **Trends in Food Science & Technology** **17**, 5: 272-283, 2006.

CHENG, Y.; BROWN, K. M.; PRUD'HOMME, R. K. Preparation and characterization of molecular weight fractions of guar galactomannans using enzymatic hydrolysis. **International Journal of Biological Macromolecules** **31**, 1-3: 29-35, jun. 2002.

CHU, C. C. Biodegradable polymeric biomaterials: An updated overview. In: J.B. PARK and J.D. BRONZINO (ed.). **Biomaterials – principles and applications**. London: CRC PRESS, 2003, p. 95-115.

CHUANG, W-Y.; YOUNG, T-H.; YAO, C-H.; CHIU, W-Y. Properties of the poly(vinyl alcohol)/chitosan blend and its effect on the culture of fibroblast in vitro. **Biomaterials** **20**: 1479-1487, 1999.

COSTA SILVA, H. S. R.; SANTOS, K. S. C. R.; FERREIRA, E. I. Quitosana: derivados hidrossolúveis, aplicações farmacêuticas e avanços. **Química Nova** **29**, 4: 776-785, Jul. 2006.

- CRAVEIRO, A. A.; CRAVEIRO A. C.; QUEIROZ, D. C. **Quitosana – A Fibra do Futuro**. Fortaleza: Ed. Padetec, UFC, 1999.
- CUNHA, P. L. R.; VIEIRA, I. G. P.; ARRIAGA, A. M.C.; PAULA, R.C.M.; FEITOSA, J.P.A. Isolation and characterization of galactomannan from *Dimorphandra gardneriana* Tul. seeds as a potential guar gum substitute. **Food Hydrocolloids** **23**, 3: 880-885, maio 2009.
- DAGLILAR, S., ERKAN, M. E. A study on bioceramic reinforced bone cements. **Materials Letters**, **61**, 7: 1456-1459, 2007.
- DAKIA, P. A.; BLECKER, C.; ROBERTA, C.; WATHELETA, B.; PAQUOTA, M. Composition and physicochemical properties of locust bean gum extracted from whole seeds by acid or water dehulling pre-treatment. **Food Hydrocolloids**, **22**, 5: 807-818, jul. 2008.
- DEA I.C.M.; MORRISON, A. Chemistry and Interactions of Seed Galactomannans. **Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry** **31**, 241-312, 1975.
- DESAI, U. R. New antithrombin-based anticoagulants. **Medicinal Research Reviews**, **24**, 2: 151-181, dez. 2004.
- DI PIERRO, P.; CHICO, B.; VILLALONGA, R.; MARINIELLO, L.; DAMIAO, A. E.; MASI, P.; PORTA, R. Chitosan-whey protein edible films produced in the absence or presence of transglutaminase: analysis of their mechanical and barrier properties. **Biomacromolecules**, **7**, 3: 744-749, fev. 2006.
- DICKINSON, E. Hydrocolloids as emulsifiers and emulsion stabilizers. **Food Hydrocolloids**, **23**, 6: 1473-1482, Ago. 2009.
- DOROZHKIN, S.V. - Calcium Orthophosphate Cements and Concretes, **Materials**, **2**, 221-291, 2009.
- DUTTA, P.K.; TRIPATHI, S.; MEHROTRA, G.K.; DUTTA, J. Perspectives for chitosan based antimicrobial films in food applications. **Food Chemistry**, **114**, 4: 1173-1182, Jun. 2009.
- EMADI, R., ROOHANI ESFAHANI, S.I., TAVANGARIAN, F. A novel, low temperature method for the preparation of  $\beta$ -TCP/HAP biphasic nanostructured ceramic scaffold from natural cancellous bone, **Materials Letters**, **64**, 993-996, 2010.

EMERICH, D.F.; THANOS, C.G. Targeted nanoparticle-based drug delivery and diagnosis. **Journal of Drug Targeting**, **15**, 3: 163–183, 2007.

ESLAMI, H.; SOLATI-HASHJIN, M.; TAHRIRI, M. The comparison of powder characteristics and physicochemical, mechanical and biological properties between nanostructure ceramics of hydroxyapatite and fluoridated hydroxyapatite. **Materials Science and Engineering C**, **29**, 4: 1387-1398, maio 2009.

DU, W-L; NIU, S-S; XU, Y-L; XU, Z-R; FAN, C-L. Antibacterial activity of chitosan tripolyphosphate nanoparticles loaded with various metal ions. **Carbohydrate Polymers** **75**, 3: 385-389, fev. 2009.

FANCIO, E. **Aplicação do Método de Rietveld para análise quantitativa de fases dos polimorfos da Zircônia por difração de raios**. Tese de Doutorado não publicada. São Paulo: Universidade de São Paulo, 1999.

**Farmacopéia Brasileira**. 3 ed. São Paulo: Organização Andrei. 1977. p. 914-916.

FERNANDES, P. B.; GONÇALVES, M. P.; DOUBLIER, J. L. A rheological characterization of Kappa-carrageenan/galactomannan mixed gels: A comparison of locust bean gum samples. **Carbohydrate Polymers**, **16**, 3: 253–274, 1991.

FILHO, F. P.; NOGUEIRA, R. E. F. Q.; GRACA, M. P. F.; VALENTE, M. A.; SOMBRA, A. S. B.; SILVA, C. C. Structural and mechanical study of the sintering effect in hydroxyapatite doped with iron oxide. **Physica B: Condensed Matter**, **403**, 19-20: 3826–3829, Out. 2008.

FIGUEIRÓ, S. D.; GÓES, J. C.; MOREIRA, R. A.; SOMBRA, A. S. B. On the physico-chemical and dielectric properties of glutaraldehyde crosslinked galactomannan–collagen films. **Carbohydrate Polymers**, **56**, 3: 313-320, jul. 2004.

FONSECA, S.; PEREZ, S. Ação do polietileno glicol na germinação de sementes de *Adenantha pavonina* L. e o uso de poliaminas na atenuação do estresse hídrico sob diferentes temperaturas. **Revista Brasileira de Sementes**, **25**, 1: 1–6, 2003.

FRANCO, L. O.; MONTENEGRO, T. C.; STAMFORD, N. P.; G.; CAMPOS-TAKAKI, G. M. *Cunninghamella elegans* (IFM 46109) como fonte de quitina e quitosana. **Revista Analytica**, **4**, 14: 40-44, dez./jan. 2005.

GANTER, J.L.M.S.; HEYRAND, A.; PETKOWICKZ, C.L.O.; RINAUDO, M.; REICHER, F. Galactomannan from Brazilian seeds: characterization of the oligosaccharides produced by mild acid hydrolysis. **International Journal of Biological Macromolecules**, **17**, 1: 13–19, Fev.1995.

GARCÍA-OCHOA, F.; SANTOS, V. E.; CASAS, J. A.; GÓMEZ, E. Xanthan gum: production, recovery, and properties. **Biotechnology Advances**, **18**, 7: 549-579, 2000.

GEETHA, M.; SINGH, A. K.; ASOKAMANI, R.; GOGIA, A.K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. **Progress in Materials Science**, **54**, 3: 397-425, Mai. 2009.

GIANCONE, T.; TORRIERI, E.; MASI, P.; MICHON, C. Protein–polysaccharide interactions: Phase behaviour of pectin–soy flour mixture. **Food Hydrocolloids**, **23**, 5: 1263-1269, 2009.

GILDBERG, A.; STENBERG, E. A new process for advanced utilisation of shrimp waste. **Process Biochemistry** **36**, 8-9: 809-812, mar. 2001.

GOLDBERG, M.; LANGER, R.; JIA, X.Q. Nanostructured materials for applications in drug delivery and tissue engineering, **Journal of Biomaterials Science-Polymer Edition**, **18**, 3: 241–268, 2007.

GÖLLER, G.; OKTAR, F. N. Sintering effects on mechanical properties of biologically derived dentine hydroxyapatite. **Materials Letters** **56**, 3: 142-147, out. 2002.

GOOSEN, M. F. A. **Application of chitin and chitosan**. Switzerland: Technomic Publishing AG, 1997, p. 336.

GRANDE, C. J.; TORRES, F. G.; GOMEZ, C. M.; BAÑÓ, M. C. Nanocomposites of bacterial cellulose/hydroxyapatite for biomedical applications. **Acta Biomaterialia**, **5**, 5: 1605-1615, Jun. 2009.

GURHA, S. G.; SINGH, Lakhendra. Structural studies of the D-galacto-D-mannan from the seeds of *Parkinsonia aculeata* Linn. **Carbohydrate Research**, **183**, 1: 144-149, 15 Nov. 1988.

HARDING, S. E.; HILL, S. E.; MITCHELL, J. R. (eds.) **Biopolymer Mixtures**. Nottingham, U.K: Nottingham University Press Publishers, 1995.

HASS, D. D. **Dielectric Sensing of Ceramic Particle Suspensions**. Tese de Doutorado não publicada. University of Virginia, 1996.

HAYAKAWA, S.; LI, Y.; TSURU, K.; OSAKA, A.; FUJII, E.; KAWABATA, K. Preparation of nanometer-scale rod array of hydroxyapatite crystal. **Acta Biomaterialia**, **5**, 6: 2152-2160, Jul. 2009.

HE, P.; DAVIS, S. S.; ILLUM, L. In vitro evaluation of the mucoadhesive properties of chitosan microspheres. **International Journal of Pharmaceutics**, **166**, 1: 75–88, maio 1998.

HENCH, L. L. Bioceramics: From Concept to Clinic. **Journal of the American Ceramic Society** **74**, 7: 1487-1510, 1991.

HOEPFNER, T. P.; CASE, E. D. The influence of the microstructure on the hardness of sintered hydroxyapatite. *Ceramics International*, **East Lansing**, **29**, 6: 699 - 706, 2003.

HULBERT, S. F.; COOKE, F. W. **Journal of Biomedical Materials Research Symposium** **4**, 1, 1970.

HUSSEIN, M. MAGDEL-DIN; HELMY, W. A.; SALEM, H. M. Biological activities of some galactomannans and their sulfated derivatives. **Phytochemistry**, **48**, 3: 479-484, jun. 1998.

HWANG, k.; LIM, Y. Chemical and structural changes of hydroxyapatite films by using a sol-gel method. **Surface and Coatings Technology** **115**, 2-3: 172-175, Jul. 1999.

JAYAKUMAR, R.; NWE, N. S.; TAMURA, T. H. Sulfated chitin and chitosan as novel biomaterials. **International Journal of Biological Macromolecules**, **40**, 3: 175-181, Fev. 2007.

JIANG, G., WEN, J.; SHI, D. In vitro bioactive behavior of hydroxyapatite-coated porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal Biomedical Materials Research**, B53, 457–466, 2000.

JONES, O. G.; DECKER, E. A.; MCCLEMENTS, D. J. Formation of biopolymer particles by thermal treatment of  $\beta$ -lactoglobulin-pectin complexes. **Food Hydrocolloids**, **23**, 5: 1312-1321, Jul. 2009.

KAFETZOPOULOS, D.; MARTINO, A.; BOURIOTIS, V. Bioconversion Of Chitin To Chitosan: Purification And Characterization Of Chitin Deacetylase From *Mucor Rouxii*. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, U.S.A: 90, 2564-2568, 1993.

KALITA, S. J., BHARDWAJ, A. e BHATT, H. A. Nanocrystalline calcium phosphate ceramics in biomedical engineering. **Materials Science and Engineering: C**, 27, 3: 441-449, 2007.

KAWACHI, E. Y.; BERTRAN, C. A.; KUBOTA, L. T. Interface potential of calcium phosphate in simulated body fluid. **Biomaterials** 19, 24: 2329-2333, dez. 1998.

KAWACHI, E. Y.; BERTRAN, C. A.; DOS REIS, R. R.; ALVES O. L. Biocerâmicas: Tendências e Perspectivas de uma Área Interdisciplinar. **Química Nova** 23, 4: 518-522, 2000.

KIM, S. K.; RAJAPAKSE, N. Enzymatic production and biological activities of chitosan oligosaccharides (COS): a review. **Carbohydrate Polymers**, 62, 4: 357-368, dez. 2005.

KLINKESORN, U.; NAMATSILA, Y. Influence of chitosan and NaCl on physicochemical properties of low-acid tuna oil-in-water emulsions stabilized by non-ionic surfactant. **Food Hydrocolloids**, 23, 5:1374-1380, Jul. 2009.

KOHANE, D.S.; LANGER, R. Polymeric biomaterials in tissue engineering. **Pediatric Research**, 63, 5: 487-491, maio 2008.

KÖK, M.S.; HILL, S.E.; MITCHELL, J.R. Viscosity of galactomannans during high temperature processing: Influence of degradation and solubilisation. **Food Hydrocolloids**, 13, 6: 535-542, nov. 1999.

KRAJEWSKA, B. Application of chitin and chitosan based materials for enzyme immobilizations: a review. **Enzyme and Microbial Technology**, 35: 126-139, 2004.

KU, C. C.; LIEPINS, R. Electrical Properties of Polymers - Chemical Principles. Nova York: Hanser Publishers, 1987.

KWEON, D. K.; SONG, S. B.; PARK, Y. Y. Preparation of water-soluble chitosan/heparin complex and its application as wound healing accelerator. **Biomaterials**, 24, 9: 1595-1601, Abr. 2003.

LE GEROS, R. Z. Calcium Phosphates in Oral Biology and Medicine. In: H.M. MYERS; K. BASEL (eds.). **Monographs in Oral Science**, 15, 108-129, 1991.

LIMA, C. G. A.; OLIVEIRA, R.S.; FIGUEIRÓ, S. D.; WEHMANN, C. F.; GÓES, J.C. SOMBRA, A. S. B. DC conductivity and dielectric permittivity of collagen–chitosan films. **Materials Chemistry and Physics**, 99, 2-3: 284–288, 2006.

LIU, D. M.; YANG, Q.; TROCZYNSKI, T.; TSENG, W. J. Structural evolution of sol-gel derived hydroxyapatite. **Biomaterials** 23, 7: 1679-1687, 2002

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de Polímeros**. Rio de Janeiro: E-papers, 2001.

LUVIELMO, M. M.; VENDRUSCOLO, C. T.; SCAMPARINI, A. R. S. Seleção de linhagens de *Xanthomonas campestris* para a produção de goma xantana. **Semina - Ciências Exatas e Tecnológicas** 28, 2: 161-172, jul./dez. 2007.

MADHUMATHI, K.; SHALUMON, K. T.; DIVYA, V.; RANI, V.; TAMURA, H.; FURUIKE, T.; SELVAMURUGAN, N.; NAIR, S. V.; JAYAKUMAR, R. Wet chemical synthesis of chitosan hydrogel–hydroxyapatite composite membranes for tissue engineering applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, 45, 1: 12-15, Jul. 2009.

MAEDA, Y.; KIMURA, Y. Antitumor effects of various low-molecular-weight chitosans are due to increased natural killer activity of intestinal intraepithelial lymphocytes in sarcoma 180-bearing mice. **Journal of Nutrition**, 134, 945–950, Abr. 2004.

MAEDA, Y.; JAYAKUMAR, R.; NAGAHAMA, H.; FURUIKE, T.; TAMURA, H. Synthesis, characterization and bioactivity studies of novel  $\beta$ -chitin scaffolds for tissue-engineering applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, 42, 5: 463-467, Jun. 2008.

MANARA, S.; PAOLUCCI, F.; PALAZZO, B.; MARCACCIO, M.; FORESTI, E.; TOSI, G.; SABBATINI, S.; SABATINO, P.; ALTANKOV, G.; ROVERI, N. Electrochemically-assisted deposition of biomimetic hydroxyapatite–collagen coatings on titanium plate. **Inorganica chimica acta**, 361, 6: 1634–1645, 2008.

MARCOTTE, M.; HOSHAHILI, A. R. T.; RAMASWAMY, H. S. Rheological properties of selected hydrocolloids as a function of concentration and temperature. **Food Research International**, 34, 8: 695-703, 2001.

MEIER, H.; REID, J.S.G. Reserve polysaccharides other than starch in higher plants. In: F.A. LOEWUS; W. TANNER (eds). **Encyclopedia of plant physiology**. Berlin: Springer-Verlag, 1982, p. 418.

MERCÊ, A.L.R.; LOMBARDI, S.C.; MANGRICH, A.S.; REICHER, F.; SZPOGANICZ B.; SIERAKOWSKI, M.R. Equilibrium studies of galactomannan of *Cassia fastuosa* and *Leucaena leucocephala* and  $\text{Cu}^{2+}$  using potentiometry and EPR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, **35**, 1-2: 13–20, 1998.

MIYAJI, F.; KONO, Y.; SUYAMA, Y. Formation and Structure of Zinc-Substituted Calcium Hydroxyapatite. **Materials Research Bulletin**, **40**, 2: 209-220, fev. 2005.

MIKKONEN, K.S.; RITA, H.; HELÉN, H.; TALJA, R.A.; HYVÖNEN, L.; TENKANEN, M. Effect of polysaccharide structure on mechanical and thermal properties of galactomannan-based films. **Biomacromolecules**, **8**, 10: 3198–3205, out. 2007.

MONTENERO, A.; GNAPPI, G.; FERRARI, F.; CESARI, M.; SALVIOLI, E.; MATTOGNO, L.; KACIULIS, S.; FINI, M. Sol-gel derived hydroxyapatite coatings on titanium substrate. **Journal of Materials Science** **35**, 11: 2791–2797, jun. 2000.

MOTSKIN, M.; WRIGHT, D.M.; MULLER, K.; KYLE, N.; GARD, T.G.; PORTER, A.E.; SKEPPER, J.N. Hydroxyapatite nano and microparticles: Correlation of particle properties with cytotoxicity and biostability. **Biomaterials** **30**, 19: 3307-3317, Jul. 2009.

**MPIF Standard 42**. Determination of Density Compacted or Sintered Metal Powders, 1986.

MUZZARELLI, R. A. A. Human enzymatic activities related to the therapeutic administration of chitin derivatives. **Cellular and Molecular Life Sciences** **53**, 2: 131–140, fev. 1997.

MUZZARELLI, R.A.A.; WECKX, M.; FILLIPINI, O.; SIGON, F. The removal of trace metal ions from industrial waters, nuclear effluents and drinking water with the aid of cross-linked carboxymethyl chitosan. **Carbohydrate Polymers** **11**, 293–296, 1989.

**NCPPB 2009**. National Collection of Plant Pathogenic Bacteria. Disponível em: < [www.ncppb.com](http://www.ncppb.com)>. Acesso em: 30 set. 2009.

ORÉFICE, R. L.; PEREIRA, M. P.; MANSUR, H. S. **Biomateriais: Fundamentos e Aplicações**. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2006.

PAI, V. B.; KHAN, S. A. Gelation and rheology of xanthan/enzyme-modified guar blends. **Carbohydrate Polymers**, **49**, 2: 207-216, Ago. 2002.

PANEGASSI, V.R.; SERRA, G.E.; BUCKERIDGE, M.S. Potencial tecnológico do galactomanano de sementes de feveiro (*Dimorphandra mollis*) para uso na indústria de alimentos. **Ciência e Tecnologia Alimentar**, **20**, 3: 406-415, set./dez. 2000.

PANG, X.; CASAGRANDE, T.; ZHITOMIRSKY, I. Electrophoretic deposition of hydroxyapatite-CaSiO<sub>3</sub>-chitosan composite coatings. **Journal of Colloid and Interface Science**, **330**, 2: 323-329, fev. 2009.

PARK, S-H.; CHUN, M-K.; CHOI, H-K. Preparation of an extended-release matrix tablet using chitosan/Carbopol interpolymer complex. **International Journal of Pharmaceutics**, **347**, 1-2: 39-44, Jan. 2008.

PEÑA, J.; IZQUIERDO-BARBA, I.; MARTÍNEZ, A.; VALLET-REGÍ, M. New method to obtain chitosan/apatite materials at room temperature. **Solid State Sciences**, **8**, 5: 513-519, maio 2006.

PETTITT, D. J. Xanthan gum. In: M. GLICKSMAN (ed.). **Food Hydrocolloids**. Boca Raton: Ed. CRC Press, vol. 1, 127-149, 1982.

PRADO DA SILVA, M. H.; LEMOS, A. F.; GIBSON FERREIRA, J. M. F., SANTOS, J. D. Porous Glass reinforced hydroxyapatite materials produced with different organic Additives. **Journal of Non- Crystalline Solids** **304**, 1-3: 286- 292, jun. 2002.

RAMAKRISHNA, S.; MAYER, J.; WINTERMANTEL, E.; LEONG, K. W. Biomedical applications of polymer-composite materials: a review. **Composites Science and Technology**, **61**, 9: 1189-1224, 2001.

RAVI KUMAR, M. N. V. A review of chitin and chitosan applications. **Reactive and Functional Polymers** **46**, 1: 1-27, 2000a.

RAVI KUMAR, M. N. V. Nano and microparticles as controlled drug delivery devices. **Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences** **3**, 2: 234-258, 2000b.

RECHIA, C. G. V.; SIERAKOWSKI, M. R.; GANTER, J. L. M. S.; REICHER, F. Polysaccharides from the seeds of *Senna multijug*. **International Journal of Biological Macromolecules**, **17**, 6: 409-412, 1995.

REID, J. S. G.; EDWARDS, M. E. Galactomannans and other cell wall storage polysaccharides in seeds. In: A.M. STEPHEN (ed.). **Food polysaccharides and their application**. New York: Marcel Dekker Inc, 1995, p. 155–186.

REIS, A. V.; CAVALCANTI, O. A.; RUBIRA, A. F.; MUNIZ, E. C. Synthesis and characterization of hydrogels formed from a glycidyl methacrylate derivative of galactomannan. **International Journal of Pharmaceutics**, **267**, 1-2: 13–25, Nov. 2003.

RIETVELD, H.M. Line profile of neutron powder-diffraction peaks for structure Refinement. **Acta Crystallographica**, v.22, p.151, 1967.

RIGO, E. C. S.; OLIVEIRA, L. C.; SANTOS, L. A.; BOSCH, A. O.; CARRODEGUAS, R.G. Implantes metálicos recobertos com hidroxiapatita. **Revista Brasileira de Engenharia Biomédica**, **15**, 1-2: 21-29, 1999.

RINAUDO, M. Chitin and chitosan: Properties and applications. **Progress in Polymer Science** **31**, 7: 603–632, jul. 2006.

ROBERT, R.; KOWALSKI, E. L.; GOMES, D. M. Corrente de absorção e reabsorção em dielétricos. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, **30**, 3, 3307.1- 3307. Set. 2008.

ROBERTS, G.A.F. **Chitin Chemistry**. Macmillan Press, London, 350 p., 1992.

RODRIGUEZ, M. S.; ALBERTENGO, L. A.; AGULLO, E. Emulsification capacity of chitosan. **Carbohydrate Polymers**, **48**, 271–276, 2002.

ROOS, Y. H. Characterization of food polymers using state diagrams. **Journal of Food Engineering** **24**, 3: 339-360, 1995.

ROSA, A. L.; SHAREEF, M. Y.; van NOORT, R. Efeito das condições de preparação e sinterização sobre a porosidade da hidroxiapatita. **Pesquisa odontológica brasileira** **14**, 3: 273-277, jul./set. 2000.

SANOSH, K.P.; CHU, M-C; BALAKRISHNAN, A.; LEE, Y-J.; KIM, T. N.; CHO, S-J. Synthesis of nano hydroxyapatite powder that simulate teeth particle morphology and composition. **Current Applied Physics**, **9**, 6: 1459-1462, nov. 2009.

SANTOS, J. E.; SOARES, J. P.; DOCKAL, E. R.; CAMPANA FILHO, S. P.; CAVALHEIRO, É. T. G. Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens. **Polímeros** **13**, 4: 242-249, dez. 2003.

SÃO PEDRO, A.; CABRAL-ALBUQUERQUE, E.; FERREIRA, D.; SARMENTO, B. Chitosan: An option for development of essential oil delivery systems for oral cavity care? **Carbohydrate Polymers** **76**, 4: 501-508, maio 2009.

SAVITHA, P. M. R.; PARVATHY, K. S.; SUSHEELAMMA, N. S.; HARISH, P. K. V.; THARANATHAN, R. N.; CHAC, A.; ANILKUMAR, G. Galactomannan esters—A simple, cost-effective method of preparation and characterization. **Food Hydrocolloids** **20**, 8: 1198–1205, dez. 2006.

SCHERBUKHIN, V. D.; ANULOV, O. V. Legume seed galactomannans. **Applied Biochemistry and Microbiology**, **35**, 3: 229-244, 1999.

SCHULZ, P. C.; RODRÍGUEZ, M. S.; DEL BLANCO, L. F.; M. PISTONESI; AGULLÓ, E. Emulsification properties of chitosan. **Journal Colloid & Polymer Science** **276**, 12: 1159-1165, dez. 1998

SECOUARD, S.; GRISEL, M.; MALHIAC, C. Flavour release study as a way to explain xanthan–galactomannan interactions. **Food Hydrocolloids**, **21**, 8: 1237–1244, 2007.

SHAHIDI, F.; ARACHCHI, J.K.V.; JEON, Y-J. Food applications of chitin and chitosans. **Trends in Food Science and Technology**, **10**, 2: 37–51, fev. 1999.

SHOBHA, M. S.; VISHU-KUMAR, A. B.; THARANATHAN, R. N.; KOKA, R.; GAONKAR, A. K. Modification of guar galactomannan with the aid of *Aspergillus niger* Pectinase. **Carbohydrate Polymers**, **62**, 3: 267-273, dez. 2005.

SHOBHA, M. S.; THARANATHAN, R.N. Rheological behaviour of pullulanase-treated guar galactomannan on co-gelation with xanthan. **Food Hydrocolloids**, **23**, 3: 749-754, Maio 2009.

SILVA, C. C.; THOMAZINI, D.; PINHEIRO, A.G.; ARANHA, N.; FIGUEIRÓ, S.D.; GOÉS, J.C.; SOMBRA, A.S.B. Collagen–hydroxyapatite films: piezoelectric properties. **Materials Science and Engineering B86**, 3: 210–218, Out. 2001.

SILVA, C. C.; THOMAZINIB, D.; PINHEIRO, A. G.; LANCIOTTI JR, F.; SASAKIC, J. M.; GOÉS, J. C.; SOMBRA, A. S. B. Optical properties of hydroxyapatite obtained by mechanical alloying. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, **63**, 9: 1745-1757, set. 2002.

SILVA, C. C.; PINHEIRO, A. G.; MIRANDA, M. A. R. B.; GÓES, J. C.; SOMBRA, A. S. B. Structural properties of hydroxyapatite obtained by mechanosynthesis. **Solid State Sciences** 5, 4: 553–558, Abr. 2003.

SILVA, C. C.; ROCHA, H. H. B.; FREIRE, F. N. A.; SANTOS, M. R. P.; SABOIA, K. D. A.; GOES, J. C.; SOMBRA, A. S. B. Hydroxyapatite screen-printed thick films: optical and electrical properties. **Materials Chemistry and Physics**, 92, 1: 260–268, Jul. 2005.

SILVA, C. C.; GRAÇA, M P. F.; VALENTE, M. A.; SOMBRA, A. S. B. Structural study of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped calcium phosphates obtained by the mechanical milling method **Physica Scripta**, 79, 5: 055601, Maio 2009.

SILVA, M. H. P.; LEMOS, A. F.; GIBSON, I. R.; FERREIRA, J. M. F.; SANTOS, J. D. Porous glass reinforced hydroxyapatite amaterials produced with different organic additives. **Journal of Non-Crystalline Solids** 304, 1: 286–292, jun. 2002.

SINGH, V.; SRIVASTAVA, A.; TIWARI, A. Structural elucidation, modification and characterization of seed gum from *Cassia javahikai* seeds: A non-traditional source of industrial gums. **International Journal of Biological Macromolecules**, 45, 3: 293–297, Out. 2009.

SOMASHEKAR, D.; JOSEPH, R. Chitosanases – properties and application: a review. **Bioresource Technology** 55, 1: 35-45, jan. 1996.

SOTO-PERLATA, N. V.; MULLER, H.; KNORR, D. Effect of chitosan treatments on the clarity and color of apple juice. **Journal of Food Science**, 54, 495–496, 1989.

SOUZA, E. B.; PACHECO, M. V. MATOS, V. P.; FERREIRA, R. L. C. Germinação de sementes de *Adenantha pavonina* L. em função de diferentes temperaturas e substratos. Viçosa-MG: **Sociedade de Investigações Florestais**, 31, 3: 437-443, 2007.

TADIC, D.; EPPLE, M. A thorough physicochemical characterisation of 14 calcium phosphate-based bone substitution materials in comparison to natural bone. **Biomaterials**, 25, 6: 987-994, mar. 2004.

TAVARES, R. O. **Galactomanana de *Adenantha pavonina* L. Aplicação para o isolamento de lectinas galactose-específicas**. Dissertação de Mestrado. Departamento de Bioquímica e Biologia Molecular, Universidade Federal do Ceará, 1998.

TORTORA, G. J.; GRABOWSKI, S. R. **Corpo Humano** - Fundamentos de anatomia e fisiologia. 6 ed. Porto Alegre: Artmed, 2006, p. 718.

VENDRUSCOLO, C. W.; ANDREAZZA, I. F.; GANTER, J. L. M. S.; FERRERO, C.; BRESOLIN, T. M. B. Xanthan and galactomannan (from *M. scabrella*) matrix tablets for oral controlled delivery of theophylline. **International Journal of Pharmaceutics**, **296**, 1-2: 1-11, maio 2005.

VENDRUSCOLO, C. W.; FERRERO, C.; PINEDA, E. A. G.; SILVEIRA, J. L. M. FREITAS, R.; JIMÉNEZ-CASTELLANOS, A. M. R.; BRESOLIN, T. M. B. Physicochemical and mechanical characterization of galactomannan from *Mimosa scabrella*: Effect of drying method. **Carbohydrate Polymers**, **76**, 1-2: 86-93, mar. 2009.

VERCIK, L. C. O. **Estudo do recobrimento da hidroxiapatita sobre superfícies de Ti cp e liga Ti-6Al-4V, sem e com a Deposição de TiO<sub>2</sub> por plasma spray**. Tese Doutorado não publicada. São Paulo: Universidade Estadual Paulista, 2004.

WANG, S.; KEMPEN, D. H.R.; YASZEMSKI, M. J.; LU, L. The roles of matrix polymer crystallinity and hydroxyapatite nanoparticles in modulating material properties of photocrosslinked composites and bone marrow stromal cell responses. **Biomaterials**, **30**, 20: 3359-3370, Jul. 2009.

WANG, Y-J; CHEN, J-H; CUI, Y-X; WANG, S-Q; ZHOU, D-M. Effects of low-molecular-weight organic acids on Cu(II) adsorption onto hydroxyapatite nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, **162**, 2-3: 1135-1140, Mar. 2009.

WEI, W.; ZHOU, W.; ZANG, N. Z.; JIANG, L. Structural analysis of a polysaccharide from *Fructus Mori Albae*. **Carbohydrate Polymers**, **70**, 3: 341-344, out. 2007.

WILDE, P.; MACKIE, A.; HUSBAND, F.; GUNNING, P.; MORRIS, V. Proteins and emulsifiers at liquid interfaces. **Advances in Colloid and Interface** **108-109**, 63-71, Maio 2004.

WILLIAMS, D. F. **Definitions in biomaterials**. Amsterdam: Ed.Elsevier, 1987, p. 66-71.

WILLIAMS, P. A.; PHILLIPS, G. O. Interactions in mixed polysaccharides systems. In: STEPHEN, A. M. (ed.) **Food Polysaccharides and their applications**. New York: Marcel Dekker, 1995, p. 483-500.

XIA, Z.; LIAO, L.; ZHAO, S. Synthesis of mesoporous hydroxyapatite using a modified hard-templating route. **Materials Research Bulletin**, **44**, 8: 1626-1629, Ago. 2009.

ZAMBRANO, F.; HIKAGE, A.; ORMENESE, R. C. C.; MONTENEGRO, F. M.; RAUENMIGUEL, A. M. Efeito das Gomas Guar e Xantana em Bolos como Substitutos de Gordura. **Brazilian Journal of Food Technology**, **8**, 1: 63-71, jan./mar. 2005.

ZHANG, L. J.; FENG X.S.; LIU, H. G.; QIAN, D.; ZHANG, J. L.; YU X.L.; CUI. F. Z. Hydroxyapatite/collagen composite materials formation in simulated body fluid environment. **Materials Letters**, **58**, 5: 719–722, fev. 2004.

ZOHURIAAN, M. J.; SHOKROLAHI, F. Thermal Studies on Natural and Modified Gums. **Polymer Testing** **23**, 5: 575-579, ago. 2004.

## 9. ANEXOS



0000220907319952

espaço reservado para protocolo

**DEPÓSITO DE PEDIDO DE PATENTE OU DE CERTIFICADO DE ADIÇÃO**

**Ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial:**

O requerente solicita a concessão de um privilégio na natureza e nas condições abaixo indicadas:

**1. Depositante (71):**

- 1.1 Nome: **UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
1.2 CNPJ/CPF: **07272636000131**  
1.3 Endereço completo: **AV. DA UNIVERSIDADE 2853, BENFICA**  
1.4 CEP: **60020-180**  
1.5 Telefone: **(85) 33669434** 1.6 Fax: **(85) 33669941**  
1.7 E-mail: **selma@ufc.br**

continua em folha anexa

2. Natureza:  Invenção  Modelo de Utilidade  Certificado de Adição

Escreva, obrigatoriamente, e por extenso, a Natureza desejada: **INVENÇÃO**

**3. Título da Invenção, Modelo de Utilidade ou Certificado de Adição (54):**

**"PROCEDIMENTOS OBTENÇÃO DE FILMES A PARTIR DE GALACTOMANANAS DE ADENANTHERA PAVONINA E DE BLENDA DESSA GALACTOMANANA COM OUTROS BIOPOLÍMEROS".**

continua em folha anexa

4. Pedido de Divisão: do pedido Nº :                      Data de Depósito: / /

5. Prioridade:  interna  unionista

O depositante reivindica a(s) seguinte(s) prioridade(s)

Pais ou organização de origem	Número do depósito	Data do depósito
		/ /
		/ /
		/ /

**6. Inventor (72):**

Assinale aqui se o(s) mesmo(s) requer(em) a não divulgação de seu(s) nome(s)

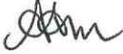
- 6.1 Nome: **SELMA ELAINE MAZZETTO**  
6.2 Qualificação: **QUÍMICA-DRA** 6.3 CPF: **03192940808**  
6.4 Endereço completo: **RUA JÚLIO ALCIDES 323, CASA 13 - MARAPONGA**  
6.5 CEP: **60710680**  
6.6 Telefone: **(85) 91785222** 6.7 Fax: (      )  
6.8 E-mail: **sélma@ufc.br**

continua em folha anexa

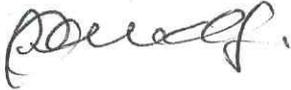


## INVENTOR (CONT)

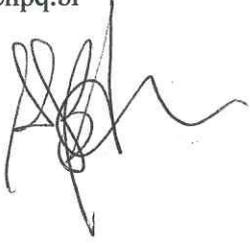
**6. Nome (72): Ana Angélica Mathias Macêdo**

- 6.1 Nome: Ana Angélica Mathias Macêdo 
- 6.2 Qualificação: Mestre
- 6.3 CPF: 358.532.803-25
- 6.4 Endereço completo: Rua: Capitão Gustavo, 3374 casa A
- 6.5 CEP: 60120140
- 6.6 Telefone: (85) 87129248
- 6.7 Fax: (85) 3366. 9333
- 6.8 E-mail: anaangellica@yahoo.com.br ou anaangelica@ifce.edu.br

**6. Nome (72): Cléber Cândido da Silva**

- 6.1 Nome: Cléber Cândido da Silva 
- 6.2 Qualificação: Doutor
- 6.3 CPF: 735842664-91
- 6.4 Endereço completo: Rua: Lauro Maia, 1195 Aptº 302ª Fortaleza-CE
- 6.5 CEP: 60055-210
- 6.6 Telefone: (85) 99919855
- 6.7 Fax: (85) 3366. 9333
- 6.8 E-mail: ccsilva@fisica.ufc.br ou cleber.silva@pq.cnpq.br

**6. Nome (72): Antônio Sérgio Bezerra Sombra**

- 6.1 Nome: Antônio Sérgio Bezerra Sombra 
- 6.2 Qualificação: Doutor
- 6.3 CPF: 11420618334
- 6.4 Endereço completo: Campus do Pici Bl 930 Fortaleza-CE
- 6.5 CEP: 60455-760
- 6.6 Telefone: (85) 3366. 9340
- 6.7 Fax: (85) 3366. 9333
- 6.8 E-mail: sombra@fisica.ufc.br

6. **Nome (72):** Rosa Ferreira Araujo de Abreu

6.1 Nome: Rosa Ferreira Araujo de Abreu

*Rosa Ferreira Araujo de A.*

6.2 Qualificação: Mestre

6.3 CPF: 16649702315

6.4 Endereço completo: Rua: Gov. Parsifal Barroso, 300, Aptº901 Fortaleza-CE

6.5 CEP:

6.6 Telefone: (85) 99694713

6.7 Fax:

6.8 E-mail: rosafaa@yahoo.com.br

30/11/2009

013090000939  
11:32 DECE



0000220907319910

espaço reservado para protocolo

**DEPÓSITO DE PEDIDO DE PATENTE OU DE CERTIFICADO DE ADIÇÃO**

**Ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial:**

O requerente solicita a concessão de um privilégio na natureza e nas condições abaixo indicadas:

**1. Depositante (71):**

1.1 Nome: **UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**

1.2 CNPJ/CPF: **07272636000131**

1.3 Endereço completo: **AV. DA UNIVERSIDADE 2853, BENFICA**

1.4 CEP: **60020-180**

1.5 Telefone: **(85) 33669434**

1.6 Fax: **(85) 33669941**

1.7 E-mail: **selma@ufc.br**

continua em folha anexa

**2. Natureza:**  Invenção  Modelo de Utilidade  Certificado de Adição

Escreva, obrigatoriamente, e por extenso, a Natureza desejada: **INVENÇÃO**

**3. Título da Invenção, Modelo de Utilidade ou Certificado de Adição (54):**

**“PROCEDIMENTOS PARA OBTENÇÃO DE ESPONJAS A PARTIR DE FALACTOMANANAS DE ADENANTHERA PAVONINA E DE BLENDS DESSA GALACTOMANANA COM OUTROS BIOPOLÍMEROS”.**

continua em folha anexa

**4. Pedido de Divisão:** do pedido Nº :      Data de Depósito:  **/ /**

**5. Prioridade:**  interna  unionista

O depositante reivindica a(s) seguinte(s) prioridade(s)

País ou organização de origem	Número do depósito	Data do depósito
		/ /
		/ /
		/ /

**6. Inventor (72):**

Assinale aqui se o(s) mesmo(s) requer(em) a não divulgação de seu(s) nome(s)

6.1 Nome: **SELMA ELAINE MAZZETTO**

6.2 Qualificação: **QUÍMICA-DRA**      6.3 CPF: **03192940808**

6.4 Endereço completo: **RUA JÚLIO ALCIDES 323, CASA 13 - MARAPONGA**

6.5 CEP: **60710680**

6.6 Telefone: **(85) 91785222**      6.7 Fax: (      )

6.8 E-mail: **selma@ufc.br**

continua em folha anexa



## INVENTOR (CONT)

6. **Nome (72): Ana Angélica Mathias Macêdo**

6.1 Nome: Ana Angélica Mathias Macêdo 

6.2 Qualificação: Mestre

6.3 CPF: 358.532.803-25

6.4 Endereço completo: Rua: Capitão Gustavo, 3374 casa A

6.5 CEP: 60120140

6.6 Telefone: (85) 87129248

6.7 Fax: (85) 3366. 9333

6.8 E-mail: anaangellica@yahoo.com.br ou anaangelica@ifce.edu.br

6. **Nome (72): Cléber Cândido da Silva** 

6.1 Nome: Cléber Cândido da Silva

6.2 Qualificação: Doutor

6.3 CPF: 735842664-91

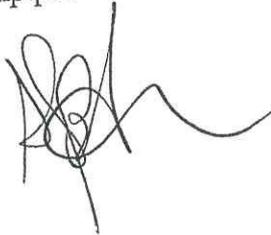
6.4 Endereço completo: Rua: Lauro Maia, 1195 Aptº 302ª Fortaleza-CE

6.5 CEP: 60055-210

6.6 Telefone: (85) 99919855

6.7 Fax: (85) 3366. 9333

6.8 E-mail: ccsilva@fisica.ufc.br ou cleber.silva@pq.cnpq.br

6. **Nome (72): Antônio Sérgio Bezerra Sombra** 

6.1 Nome: Antônio Sérgio Bezerra Sombra

6.2 Qualificação: Doutor

6.3 CPF: 11420618334

6.4 Endereço completo: Campus do Pici B1 930 Fortaleza-CE

6.5 CEP: 60455-760

6.6 Telefone: (85) 3366. 9340

6.7 Fax: (85) 3366. 9333

6.8 E-mail: sombra@fisica.ufc.br

6. Nome (72): Rosa Ferreira Araujo de Abreu

6.1 Nome: Rosa Ferreira Araujo de Abreu

*Rosa Ferreira Araujo de Abreu*

6.2 Qualificação: Mestre

6.3 CPF: 16649702315

6.4 Endereço completo: Rua: Gov. Parsifal Barroso, 300, Aptº901 Fortaleza-CE

6.5 CEP:

6.6 Telefone: (85) 99694713

6.7 Fax:

6.8 E-mail: rosafaa@yahoo.com.br