



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DOS MATERIAIS - PPGCEM



ÉRICO DRUMMOND DANTAS DA SILVEIRA

**OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E DEPOSIÇÃO DA  
HIDROXIAPATITA OBTIDA A PARTIR DA ESCAMA DO PIRARUCU  
UTILIZANDO O PROCESSO *HIGH VELOCITY SUSPENSION PLASMA  
SPRAY* (HVSPS)**

MANAUS  
JUNHO-2019



ÉRICO DRUMMOND DANTAS DA SILVEIRA



**OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E DEPOSIÇÃO DA  
HIDROXIAPATITA OBTIDA A PARTIR DA ESCAMA DO PIRARUCU  
UTILIZANDO O PROCESSO *HIGH VELOCITY SUSPENSION PLASMA  
SPRAY* (HVSPS)**

Dissertação apresentada a Universidade Federal do Amazonas, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais sob orientação do Prof. Dr. José Costa de Macedo Neto e Co orientação do Prof. Dr. Jean Carlos Silva Andrade.

MANAUS  
JUNHO-2019



## Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

S587o Silveira, Érico Drummond Dantas da  
Obtenção, caracterização e deposição da hidroxiapatita obtida a partir da escama do pirarucu utilizando o processo high velocity suspension plasma spray (HVSPS). / Érico Drummond Dantas da Silveira. 2019  
59 f.: il.; 31 cm.

Orientador: José Costa de Macedo Neto  
Coorientador: Jean Carlos Silva Andrade  
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Biocerâmica. 2. Hidroxiapatita. 3. Calcinação. 4. Aspersão térmica. I. Macedo Neto, José Costa de II. Universidade Federal do Amazonas III. Título



ÉRICO DRUMMOND DANTAS DA SILVEIRA



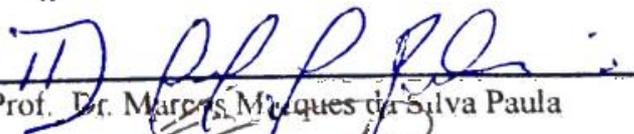
**OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E DEPOSIÇÃO DA  
HIDROXIAPATITA OBTIDA A PARTIR DA ESCAMA DO PIRARUCU  
UTILIZANDO O PROCESSO *HIGH VELOCITY SUSPENSION PLASMA  
SPRAY* (HVSPS)**

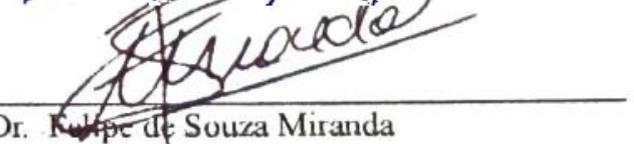
Dissertação apresentada a Universidade Federal do Amazonas, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais sob orientação do Prof. Dr. José Costa de Macedo Neto e Co orientação do Prof. Dr. Jean Carlos Silva Andrade.

Aprovado em 24/06/2019

BANCA EXAMINADORA

  
Prof. Dr. José Costa de Macedo Neto

  
Prof. Dr. Marcos Marques da Silva Paula

  
Dr. Felipe de Souza Miranda

## **DEDICATÓRIA**

*Dedico este trabalho ao meu pai, Luiz Ronaldo Peixoto, minha mãe Rosa Maria Dantas, minhas irmãs, Andressa Dantas e Wanessa Dantas, família Silveira, por sempre me oferecer o suporte e apoio necessário, para que todos os meus objetivos possam ser alcançados.*

*Dedico também a minha companheira Natachy Pereira Luz, por sempre estar ao meu lado, em todos os momentos, me proporcionando um ambiente agradável e propício para o nosso desenvolvimento.*

*Em especial a minha linda filha, Cecília Luz da Silveira, que apesar da sua pouca idade, já compreende que o trabalho é longo e a dedicação é necessária.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a DEUS por iluminar minha mente, vida e meu caminho para que eu possa continuar a minha jornada em busca dos meus sonhos e objetivos e tomar sempre sábias decisões.

Agradeço a Universidade Federal do Amazonas - UFAM, por estar sempre empenhada no exercício da educação, me proporcionando a possibilidade de aperfeiçoar a minha carreira acadêmica, e a realização de mais um sonho.

Ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM, que muito bem conduzida pelo Professor Dr. Edgar Sanches, me atendeu em todas as minhas solicitações e acompanhou de perto através da secretaria do curso, que também se mostra bastante empenhada com o bom funcionamento e manutenção do programa.

Ao meu coorientador o Professor Dr. Jean Carlos Silva Andrade, que acreditou em mim a carta de aceite à realização do concurso e seguir assim sua linha de pesquisa. Permitindo também a minha atual orientação e participando efetivamente para minha formação.

Ao meu orientador, o Professor Dr. José Costa de Macedo Neto, por conduzir de forma segura todos os passos da pesquisa, e dando o suporte necessário para a continuação de todas as atividades concluídas.

Ao Dr. Felipe Miranda, pois sua presença neste trabalho foi de fundamental importância e agradeço também a enorme dedicação no fortalecimento da pesquisa entre a UFAM-ITA, contribuindo de forma efetiva.

Agradeço também ao Professor Dr. Marcos Marques, a Professora Claudia da UEA, e aos outros Professores, Mestres e Doutores que de forma direta e indireta colaboraram com este trabalho com sua dedicação e atenção.

Aos meus Colegas de turma, permanecendo unidos nesta jornada de muita dedicação e perseverança.

Aos meus irmãos de farda, que por várias vezes, sem medirem esforços, me proporcionaram a oportunidade de estar presente à minha Instituição de ensino.

*“ O que realmente dignifica, não é o êxito conquistado, mas a garra com que buscamos  
nossos objetivos”*

*Autor desconhecido.*

## RESUMO

Neste estudo, duas amostras foram obtidas pelo tratamento térmico de calcinação da escama do pirarucu, calcinada a 500°C e a 750°C, objetivando obter hidroxiapatita (HA), que é uma biocerâmica com características bioativas de interação com organismo vivo. Com intuito de verificar o potencial deste material obtido, como alternativa à HA sintética (comercial), utilizando o processo de aspersão térmica, *high velocity suspension plasma spray* (HVSPS), para tratamento superficial do aço inoxidável AISI 316L. Para a caracterização das amostras foram utilizadas as técnicas de fluorescência de Raios X, Difração de raios X, Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier - FTIR e Espectroscopia Raman. Os resultados evidenciaram por fluorescência uma relação Ca/P=2,0, característica do fosfato tetracálcico – TeCP, atribuído a presença de material orgânico afetando a relação. O DRX da escama *in-natura* comprovou a presença de HA na fase amorfa com influência de matéria orgânica de fibras e colágeno. Na amostra calcinada a 500°C foi evidenciado a fase fosfato de cálcio amorfo - ACP com picos característicos de HA. Na amostra calcinada a 750°C foi possível observar picos característicos da HA cristalina. Houve também um pico característico da fase fosfato tricálcico – TCP, na forma alotrópica  $\beta$ -TCP. As bandas dos modos vibracionais  $\nu_1, \nu_2, \nu_3$  e  $\nu_4$  dos grupos ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) e ( $\text{OH}^-$ ) foram evidenciados em ambos os resultados de FTIR. Bandas características de íons carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), foram observados na região entre 1600 – 1300  $\text{cm}^{-1}$ , associado a impureza, característica de HA carbonatada. Apenas a amostra calcinada a 750°C, foi caracterizada por espectroscopia Raman. Bandas vibracionais das ligações P – O, com pico intenso de estiramento simétrico foi observado em 960  $\text{cm}^{-1}$ , e P – O de estiramento anti-simétrico nas bandas, 1026  $\text{cm}^{-1}$ , 1043  $\text{cm}^{-1}$  e 1075  $\text{cm}^{-1}$ . O – P – O em 578  $\text{cm}^{-1}$ , 585  $\text{cm}^{-1}$  e 605  $\text{cm}^{-1}$  atribuído a vibrações anti-simétrica e ligações O – P – O em 428  $\text{cm}^{-1}$  e 447  $\text{cm}^{-1}$  associadas a modos de deformação, que indicam claramente a presença de fase HA na amostra. Na banda 1075  $\text{cm}^{-1}$ , pode ser observado a presença de Íons ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), assim como no FTIR. Para aplicação no processo HVSPS foi necessário dispersar o pó em água destilada. Foi observado por DRX, pós aspersão, que houve a manutenção da cristalinidade da HA, e a eliminação da fase fosfato tricálcico (TCP- $\beta$ ), O ensaio de microindentação evidenciou valores médios de microdureza vikers (HV), e do módulo de elasticidade (Eit), de 93,25 HV e 77,85 GPa para o revestimento de HA, respectivamente. O fato de a amostra obtida permanecer cristalina, pós aspersão térmica, apresentando a fase HA, sob a superfície do substrato utilizado, revela o potencial desta amostra como alternativa à HA sintética.

Palavras-chave: Biocerâmica, Hidroxiapatita, Calcinação, Aspersão térmica.

## ABSTRACT

In this study, two samples were obtained by the thermal treatment of calcination of the pirarucu scale, calcined at 500°C and 750°C, aiming to obtain hydroxyapatite (HA), which is a bioceramic with bioactive characteristics of interaction with living organism. In order to verify the potential of this material obtained, as an alternative to synthetic (commercial) HA, using the high velocity suspension plasma spray (HVSPS) thermal spray process for surface treatment of AISI 316L stainless steel. For the characterization of the samples were used the techniques of X - ray fluorescence, X - ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy - FTIR and Raman spectroscopy. The results showed by fluorescence a Ca/P=2.0 ratio, characteristic of tetracalcium phosphate - TeCP, attributed to the presence of organic material affecting the relationship. The X-ray of the in natura scale proved the presence of HA in the amorphous phase with the influence of fiber and collagen organic matter. The calcined sample at 500°C showed the amorphous calcium phosphate phase - ACP with characteristic peaks of HA. In the calcined sample at 750°C it was possible to observe characteristic peaks of crystalline HA. There was also a characteristic peak of the tricalcium phosphate phase - TCP in the allotropic form  $\beta$ -TCP. The bands of vibrational modes  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  and  $\nu_4$  of groups ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) and ( $\text{OH}^-$ ) were evidenced in both FTIR results. Carbonate ion ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) characteristic bands were observed in the region between 1600 - 1300  $\text{cm}^{-1}$ , associated with impurity, characteristic of carbonated HA. Only the sample calcined at 750°C was characterized by Raman spectroscopy. V - bands of the P - O bonds with intense peak of symmetrical stretching were observed at 960  $\text{cm}^{-1}$ , and P - O of anti - symmetrical stretching in the bands 1026  $\text{cm}^{-1}$ , 1043  $\text{cm}^{-1}$  and 1075  $\text{cm}^{-1}$ . O - P - O at 578  $\text{cm}^{-1}$ , 585  $\text{cm}^{-1}$  and 605  $\text{cm}^{-1}$  attributed to anti-symmetrical vibrations and O - P - O connections at 428  $\text{cm}^{-1}$  and 447  $\text{cm}^{-1}$  associated with deformation modes, which clearly indicate the presence of HA phase in the sample. In the 1075  $\text{cm}^{-1}$  band, the presence of ions ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) can be observed, as well as in the FTIR. For application in the HVSPS process it was necessary to disperse the powder in distilled water. It was observed by XRD, after spraying, that there was maintenance of the crystallinity of HA, and the elimination of the tricalcium phosphate phase (TCP- $\beta$ ). The microindentation test showed average values of vickers microhardness (HV) and modulus of elasticity (Eit) of 93.25 HV and 77.85 GPa for HA coating, respectively. The fact that the sample obtained remains crystalline after thermal spraying, presenting the HA phase, under the surface of the substrate used, reveals the potential of this sample as an alternative to synthetic HA.

Keywords: Bioceramics, Hydroxyapatite, Calcination, Thermal spray.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 01: Projeto de implante de quadril usando tecnologia laser.....	20
Figura 02: A célula unitária e arranjo simplificado de hidroxiapatita.....	21
Figura 03: Revestimento por aspersão térmica.....	23
Figura 04: Esquema do sistema HVSPS: (1) Tocha de plasma do tipo tandem, (2) vaso.....	25
Figura 05: Estrutura das escamas de pirarucu.....	27
Figura 06: Escamas após limpeza.....	29
Figura 07: a) escama calcinada a 500°C; b) escama calcinada a 750°C; c) peneira Pavitest.....	30
Figura 08: Amostra “a” a 500°C e amostra “b” a 750°C.....	30
Figura 09: Aplicação da amostra no plasma spray. ....	33
Figura 10: Relação Ca/P das amostras calcinadas a 500°C, esquerda e a 750°C, a direita.....	37
Figura 11: Padrão de difração da escama <i>in natura</i> com picos de HA. ....	38
Figura 12: Amostra calcinada a 500°C com os picos da fase HA.....	39
Figura 13: Padrão de difração da amostra da escama calcinada a 750°C com picos de HA.....	40
Figura 14: Padrão de difração da amostra obtida da escama calcinada a 750°C e da HA ficha...	40
Figura 15: FTIR da amostra obtida da escama calcinada a 500°C, 4000 - 400 cm <sup>-1</sup> .....	41
Figura 16: FTIR da amostra obtida da escama calcinada a 750°C. 4000 - 400 cm <sup>-1</sup> .....	42
Figura 17: FTIR, modos dos grupos funcionais da amostra da escama calcinadas 500°C.....	43
Figura 18: FTIR, modos dos grupos funcionais da amostra da escama calcinadas 750°C.....	43
Figura 19: FTIR da amostra obtida da escama calcinada a 500°C. 750 - 500 cm <sup>-1</sup> .....	44
Figura 20: FTIR da amostra obtida da escama calcinada a 500°C. 3700-3500 cm <sup>-1</sup> .....	45
Figura 21: FTIR da amostra obtida da escama calcinada a 500°C. 1600-1200 cm <sup>-1</sup> .....	45
Figura 22: Espectroscopia RAMAN amostra 750°C.....	47
Figura 23: Substrato (aço inox AISI 316), a) sem camada aspergida e b) com camada.....	48

Figura 24: Superfície do substrato. Ampliado 40X.....	48
Figura 25: Superfície do metal após a aspersão a) zona sem aglomerado. b) zona com.....	49
Figura 26: Camada de aspersão com valor estimado de espessura. Ampliado 200X.....	50
Figura 27: Camada de aspersão. Ampliado 1000X.....	50
Figura 28: Padrão de difração do revestimento da camada obtida.....	51
Figura 29: Deslocamento de carga do revestimento da amostra obtida.....	52
Figura 30: Deslocamento de carga, substrato.....	53
Figura 31: Relação aumento de microdureza e modulo de elasticidade do revestimento.....	54
Figura 32: Indentação com poros e aglomerados do revestimento de HA.....	55

## LISTA DE TABELAS

Tabela 01: Métodos de obtenção da hidroxiapatita.....	23
Tabela 02: Processos de aspersão térmica.....	25
Tabela 03: Resultado da pesquisa “obtenção de hidroxiapatita”.....	29
Tabela 04: Fichas padrão JCPDS utilizadas para comparação das fases de apatita.....	33
Tabela 05: Análise quantitativa dos elementos, porcentagem em massa (g/100g).....	36
Tabela 06: Picos HA, JCPDS 09-0432, <i>in natura</i> e das amostras 500 °C e 750°C.....	38
Tabela 07 : FTIR dos grupos.....	46
Tabela 08: Dados da nanoindentação para o revestimento da camada obtida.....	52
Tabela 09: Dados da nanoindentação para o substrato.....	53

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT - Associação brasileira de normas técnicas

AMS - American Society of Material

AT - Aspersão Térmica

TBC - Thermal Barrier Coating

THSP - Thermal Spraying

HVOF - High Velocity Oxi-Fuel

FS - Flame Spray

D-GUN - Aspersão Térmica por Detonação

ASP - Arc Spray Process

APS - Atmospheric Plasma Spraying

AISI - American Iron and Steel Institute

TeCP - Fosfato tetracálcico

HA - Hidroxiapatita

ACP - Fosfato de cálcio amorfo

TCP - Fosfato tricálcico

TCP ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) – Fases alotrópicas do Fosfato tricálcico

OCP - Fosfato octacálcico

ASTM - American Society for Testing and Materials

LPPS - Liquid precursor plasma spray

HVSPS – High Velocity Solution Plasma Spray

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO.....</b>	<b>16</b>
1.1 Objetivos.....	18
1.1.1 Objetivo Gerais.....	18
1.1.2 Objetivo Específico.....	18
<b>CAPÍTULO II - REFERENCIAL TEÓRICO.....</b>	<b>19</b>
2.1 Biomateriais.....	19
2.2 Biocerâmicas.....	20
2.2.1 Hidroxiapatita.....	21
2.3 Processo de Aspersão Térmica.....	23
2.3.1 Aspersão Térmica por Plasma.....	25
2.3.2 Acabamento Das Camadas Depositadas.....	27
2.3.3 Características e propriedades dos revestimentos.....	27
2.4 Preparação da superfície.....	23
2.5 Escamas do Pirarucu.....	23
<b>CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>30</b>
3.1 Obtenção das Amostras a partir da escama do Pirarucu.....	30
3.2 Caracterização das amostras obtidas.....	32
3.2.1 Fluorescência de Raios X – FRX.....	32
3.2.2 Difração De Raios X – DRX.....	32
3.2.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR.....	33
3.2.4 Espectroscopia Raman.....	33
3.3 Aplicação da amostra no <i>plasma spray</i> .....	33
3.4 Caracterização da camada aspergida.....	34
3.4.1 Caracterização por microscopia ótica digital.....	34

3.4.2 Caracterização por DRX da camada aspergida.....	34
3.4.3 Estudo da nanoindentação.....	35
<b>CAPÍTULO IV - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....</b>	<b>36</b>
4.1 Caracterização das amostras.....	36
4.1.1 Fluorescência de Raios X – FRX.....	36
4.1.2 Difração De Raios X – DRX.....	37
4.1.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR.....	41
4.1.4 Espectroscopia Raman.....	46
4.2 Caracterização da camada aspergida.....	47
4.2.1 Caracterização por microscopia ótica digital.....	49
4.4 Caracterização por DRX da camada aspergida.....	51
4.2.3 Estudo da nanoindentação.....	52
<b>CAPÍTULO V - CONCLUSÕES.....</b>	<b>56</b>
<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>58</b>

## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO

O melhoramento das propriedades das superfícies metálicas, como o grau de pureza, o acabamento superficial, a rugosidade e a interação com o organismo vivo são de grande interesse da indústria da medicina e da odontologia e está sendo alvo de estudos (MIRANDA et. al. 2019). Assim como técnicas de revestimentos superficiais, como a aspensão térmica (AT), tem sido investigada utilizando a hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ), HA, como material de deposição para o beneficiamento de ligas metálicas utilizadas como implantes e próteses no corpo humano, que apesar de possuírem características de biocompatibilidade, não promovem o processo de diferenciação celular (ANTÔNIO, 2018).

Em estudos recentes, como o de Iskandar et. al (2013) e Surmeneva et. al, (2015), a necessidade de controlar e retardar a degradação de ligas biocompatíveis que hoje são utilizadas como alternativa as ligas de titânio, a exemplo, as ligas a base de magnésio, se dá por meio de revestimentos superficiais com a hidroxiapatita. Ainda segundo Iskandar et. al, (2013), o revestimento de HA também pode melhorar a biocompatibilidade de implantes metálicos e aumentar a resposta osteoblástica, promovendo assim a osteointegração. Além de controlar a degradação de Mg, fornecendo um ambiente propício para a regeneração do tecido ósseo.

Seguindo este caminho, diversas técnicas podem ser empregadas para a produção de revestimentos contendo a biocerâmica de hidroxiapatita. Surmeneva et. al, (2015), depositou um filme de nano partículas de HA via pulverização catódica por radiofrequência em liga de magnésio, onde não foi observado a mudança de fase da HA, e obteve um bom desempenho contra corrosão. Enquanto Lewis (2017), depositou HA utilizando a técnica liquid precursor plasma spray (LPPS) onde o revestimento de HA foi depositado usando uma tocha de plasma por aspensão térmica em liga de titânio, porém este revestimento apresentou quantidades muito pequenas de fosfato tricálcico e fases de óxidos de cálcio.

Ainda no estudo de Lewis (2017), a técnica de revestimento de hidroxiapatita por deposição de sol-gel foi estudada em liga de aço inoxidável 316L. As desvantagem para esta aplicação foi devido a necessidade de ser realizada em duas etapas onde a primeira para a síntese do sol-gel e na segunda etapa uma necessidade de tratamento térmico por calcinação/sinterização do substrato beneficiado.

Neste estudo, o processo utilizado para a deposição da hidroxiapatita obtida, foi o high velocity solution plasma spray (HVSPS), que difere dos processos citados, pois utiliza um porta amostra dinâmico de aspersão térmica por plasma, que gera um jato de plasma supersônico, com injeção axial que proporciona transferência de calor entre plasma e partícula de até 200% maior do que as convencionais (Miranda et al, 2018). A aspersão utilizada promoveu uma camada de deposição sem alterar a cristalinidade da HA, evitando assim tratamentos térmicos pós aspersão. Observou-se que houve a eliminação da fase fosfato tricálcico observada na amostra obtida antes da aspersão, preservando a fase HA. Segundo Surmeneva et. al, (2015), aumenta a resposta osteoblástica, promovendo assim uma melhor osteointegração, quando utilizado em implantes.

## 1.1 Objetivos

### 1.1.1 Objetivo Geral

Obter a hidroxiapatita a partir da escama do pirarucu e verificar sua estabilidade física, química e mecânica, após sua deposição pelo processo *high velocity suspension plasma spray* (HVSPS) em substrato de aço inoxidável AISI 316L.

### 1.1.2 Objetivo Específico

Obter a hidroxiapatita através da calcinação das escamas do pirarucu (500°C e 750°C). Com moagem manual e posterior passagem pela peneira.

Caracterizar a amostra obtida através da utilização de técnicas de caracterização:

- Fluorescência de Raios X – FRX;
- Difração de Raios X – DRX;
- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR e
- Espectroscopia RAMAN.

Estudar:

- A amostra de HA obtida, para uma análise do perfil das condições operacionais para a aplicação no processo HVSPS, como a necessidade de dispersar o pó da HA em solução, bem como o tempo de aplicação afim de obter uma camada desejada para o estudo.

- A microdureza e o modulo de elasticidade da camada obtida, por meio do ensaio de nanoindentação.

- A caracterização da amostra obtida, pós Aspersão Térmica, por difração de raios X – DRX.

## CAPÍTULO II - REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Biomateriais

Todos os materiais metálicos, cerâmicos, poliméricos, compósitos e semicondutores, podem ser usados como biomateriais. Os biomateriais são empregados para interação com o corpo humano afim de substituir partes do corpo danificadas ou doentes. Estes materiais devem ser isentos de substâncias nocivas aos organismos vivos, e devem ser compatíveis com os tecidos do corpo sem que haja reações biológicas adversas (WILLIAM, 2018).

De forma análoga a classificação dos materiais, os biomateriais são classificados em quatro grupos: biometais, biopolímeros, biocerâmicas e biocompósitos. Os biomateriais também possuem classificação de acordo com a interação fisiológica, sendo bioinertes, bioativos ou reabsorvíveis. O biomaterial que possui melhor interação com organismo vivo sem reações contrárias são os bioativos, conhecidos por estabelecerem uma ligação com o tecido humano. Exemplos de bioativos são as biocerâmicas de fosfato de cálcio, como a hidroxiapatita (HA) (HENCH, 2016).

O magnésio (Mg) e suas ligas têm sido amplamente investigados como materiais de implante biodegradáveis para aplicações ortopédicas, assim como as ligas de titânio. As ligas de magnésio, permitem a diminuição da taxa de reabsorção de magnésio puro, com aplicação na medicina, porém, devido à baixa resistência à corrosão das ligas de magnésio, uma ampla aplicação desses materiais é limitada ( SURMENEVA et. al, 2015). As ligas de titânio são utilizadas em implantes, principalmente devido a alta estabilidade química, propriedades mecânicas além da biocompatibilidade, contudo não favorece a uma interação efetiva entre os tecidos e a osteointegração, sendo necessário o revestimento superficial destes metais para garantir resistência a corrosão (MIRANDA et, al. 2019).

Devido a essas vantagens, os biomateriais vêm ganhando cada vez mais importância devido à sua aplicação frente ao envelhecimento da população e dos tratamento a doenças, assim como a diminuição dos custos de saúde para atender às necessidades de um aumento populacional (HENCH, 2016). Pesquisas sobre o desenvolvimento de novos biomateriais ou a manipulação de propriedades físicas, mecânicas, químicas ou de estrutura na composição de biomateriais existentes têm sido alvo de pesquisas com intuito de melhorar as propriedades dos dispositivos biomédicos (PU'AD et, al. 2019).

## 2.2 Biocerâmicas

Algumas cerâmicas como a HA, são geralmente consideradas cerâmicas bioativas para interação com os ossos. Estes são materiais que, geralmente, em contato com o tecido ósseo auxiliam na calcificação, tornam estes mais fortes (HENCH, 2016). Ainda segundo Hench, a alta resistência da ligação de tecidos duros e moles a implantes bioativos está relacionada ao crescimento *in vivo* de uma densa camada de aglomerados de cristais nanométricos de hidroxiapatita carbonatada (HCA), que se ligam a fibras de colágeno.

Miranda et, al. (2019), estudaram um projeto de implante de quadril usando tecnologia laser para sinterizar a HA sobre liga de titânio, para uma interação efetiva entre os tecidos e a osteointegração, para garantir resistência a corrosão. A figura 01 mostra um esquema de utilização no implante.



Figura 01 : Projeto de implante de quadril usando tecnologia laser. (adaptado de MIRANDA et. al, 2019)

"Apatita" foi o nome dado primeiro por Werner em 1788 para descrever um grupo de cristais mineralizados facilmente confundidos com minerais ou pedras mais preciosas como, ametista, topázio etc. devido as várias tonalidades (LEGEROS, 2014).

Vidros bioativos e vitrocerâmicos também estão sendo alvo de pesquisas atuais, utilizados como biomateriais para aplicações ortopédicas e odontológicas, bem como engenharia de tecido ósseo, adequados para reparo e regeneração óssea e dentária, como alta bioatividade, osteocondução e osteoestimulação (PACHECO et. al, 2015). O sucesso clínico do uso de vidro bioativo para regeneração óssea é uma evidência citada por Hench, (2016) de

que este conceito funciona, assim como o uso de pós de vidro bioativo na prevenção da deterioração dos tecidos, também evidenciados, são possíveis.

### 2.2.1 Hidroxiapatita (HA)

A hidroxiapatita é uma biocerâmica com características bioativas. É o principal mineral encontrado no tecido ósseo, podendo chegar a um percentual de 70% da massa total (HENCH, 2016). Vários são os métodos de obtenção da HA, por esse motivo vem sendo uma das biocerâmicas com maior visibilidade nas pesquisas relacionadas a biocompatibilidade associadas a osteointegração através do beneficiamento de superfícies de implantes e próteses. (PU'AD, et. al, 2019).

Sua formula molecular é  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , com uma estrutura cristalográfica definida pertencente ao sistema hexagonal, pertencente ao grupo espacial (P 63/m), e parâmetros de rede  $a = b = 0.942 \text{ nm}$  e  $c = 0.688 \text{ nm}$ , quanto a célula unitária da HA, possui 10 íons de  $\text{Ca}^{2+}$ , 6 íons de fosfatos  $\text{PO}_4^{3-}$  e 2 íons de hidroxila  $\text{OH}^-$ , cada íon é distribuído na estrutura hexagonal de forma a ocupar sítios característicos aos grupos funcionais específicos. Na molécula de HA, os íons de Ca ocupam 2 sítios, sendo 4 íons no sítio I, (Ca(I)) e 6 íons no sítio II, (Ca(II)). Os 24 íons de oxigênio pertencente aos 6 íons de fosfato, se distribuem em 3 sítios, sendo 6 íons no sítio O(I), 6 íons no sítio O(II) e 12 íons no sítio O(III). Tanto o grupo  $\text{PO}_4^{3-}$  quanto o grupo  $\text{OH}^-$  ocupam 1 sítio cada (LEGEROS et. al, 2014).

Segundo LeGeros et al, a estrutura da apatita possui uma grande afinidade para substituições dos grupos ( $\text{PO}_4$ ), (Ca) e (OH) por outros íons, ocasionando mudanças nas propriedades, como exemplo: parâmetros de rede, morfologia, solubilidade, entre outros, sem alterar significativamente a simetria hexagonal.

O carbonato, ( $\text{CO}_3^{-2}$ ), pode substituir sítios de  $\text{OH}^-$  (tipo A) e de fosfatos  $\text{PO}_4^{-3}$  (tipo B), estes dois tipos de substituição têm efeitos opostos nos parâmetros de rede, pois o grupo ( $\text{CO}_3^{-2}$ ) é maior que a hidroxila e menor que o grupo fosfato, gerando mudanças no tamanho e na forma do cristal de apatita (LEGEROS et. al, 2014).

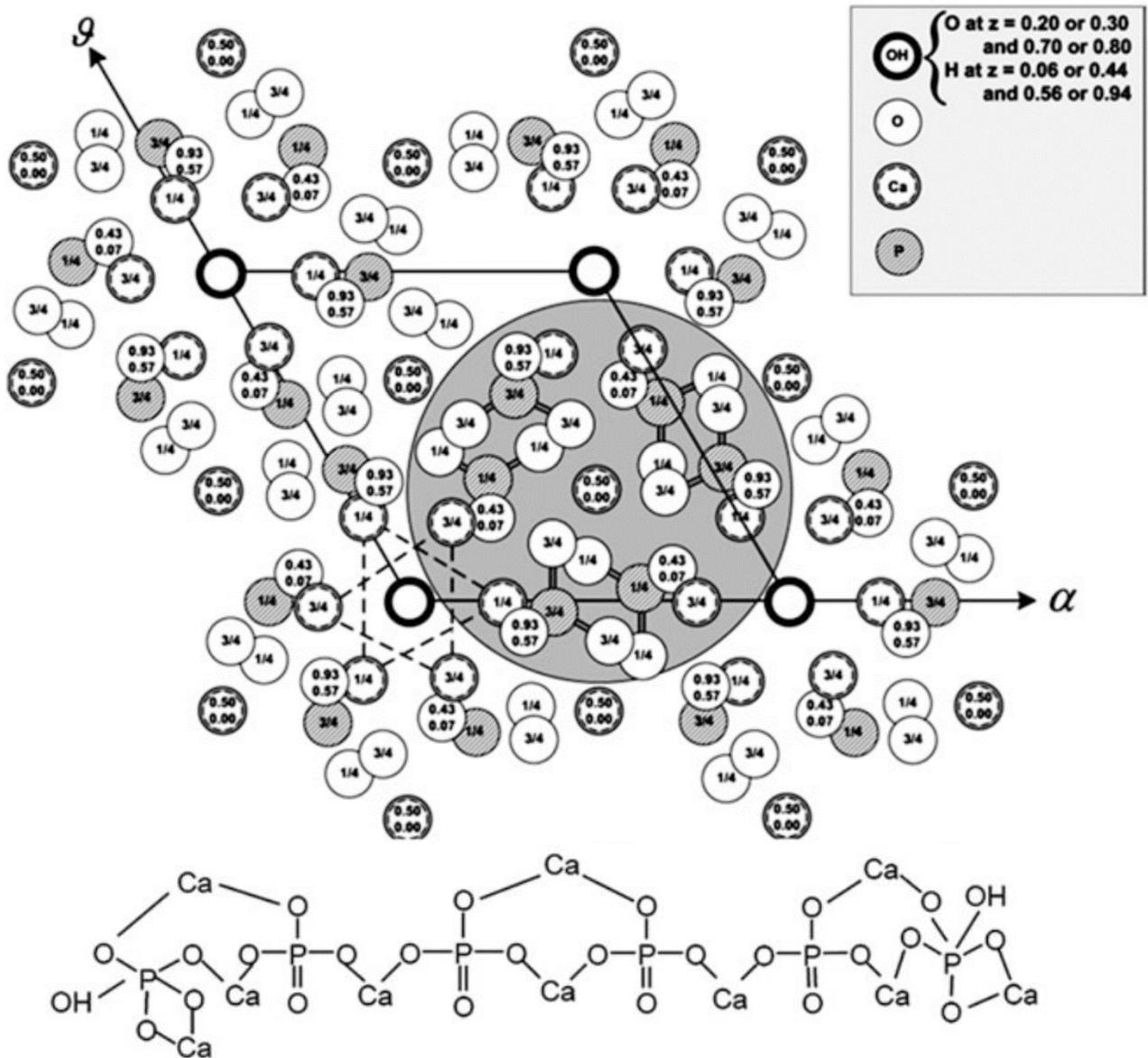


Figura 02: A célula unitária e arranjo simplificado da hidroxiapatita (adaptado de LEGEROS et. al, 2014).

As características da HA contendo componentes nanoestruturados, em comparação com as cerâmicas convencionais, permitem o controle de algumas propriedades tais como tamanho de partículas, molhabilidade ou tensão superficial, auxiliando à interação das partículas da HA com proteínas morfogenéticas, melhorando características na adesão de células ósseas e, desta forma promovendo um aumento no tempo de vida útil e da funcionalidade dos implantes. (LEGEROS et. al, 2014).

HA pode ser sintetizada quimicamente ou extraído de fontes naturais. Pesquisas apontam os vários métodos para sintetizar HA sintética e natural. A hidroxiapatita natural é geralmente extraída de fontes biológicas ou resíduos, tais como ossos de mamíferos, espinhas

ou escamas de peixes, dentre outros, para obtenção da hidroxiapatita para ossos, escamas e espinhas se dá através de calcinação, hidrólise alcalina, hidrotérmica ou uma combinação destes. Já para obtenção da HA sintética pode ser através de métodos a seco, métodos por via úmida como, precipitação química, hidrólise, sol-gel, hidrotérmica, emulsão e sonoquímica e processos de alta temperatura, como a combustão (PU'AD et, al. 2019).

Obtenção por agente natural foi observado nos trabalhos de Panda et. al (2014), onde hidroxiapatita foi obtida a partir da calcinação da escama dos peixes (*Labeo rohita* e *Catla catla*) característicos de água doce. Pu'ad et, al (2019), relataram em seu trabalho que para a maioria dos métodos de obtenção da HA a partir de ossos de mamíferos foi usando o método de calcinação aquecendo o osso em um forno a diferentes temperaturas de até 1400°C, a fim de remover completamente a matéria orgânica e matar os patógenos que podem estar presentes. Processo de obtenção também observado no estudo de Sun et. al (2017), que além da calcinação do osso utilizou uma calcinação alcalina em solução de hidróxido de sódio.

Uma tabela foi elaborada com base na literatura para mostrar os tipos de obtenção da hidroxiapatita, tanto para obtenção a partir de agentes naturais quanto para obtenção da hidroxiapatita sintética (PU'AD et. al, 2019).

Tabela 01: Métodos de obtenção da hidroxiapatita

Obtenção da hidroxiapatita	Métodos
Via agente natural	calcinação; hidrólise alcalina; precipitação sol-gel; químico mecânico; irradiação por microondas; precipitação química; irradiação ultrassônica.
Via Sintética	métodos secos (estado sólido e mecânicos); métodos úmidos (precipitação química, hidrólise, sol-gel, hidrotérmico, emulsão e sonoquímica) e processos de alta temperatura (combustão e pirólise).

### 2.3 Processo de Aspersão Térmica

Entende-se por aspersão térmica AT, também conhecido por “*Thermal Spraying*” (TS), como sendo um grupo de processos que utilizam da deposição de camadas de materiais metálicos ou não metálicos, aspergidos em uma superfície já preparada (substrato), podendo ser de metais cerâmicos e polímeros. Nestes processos, o material é fundido utilizando uma fonte de calor, elétrica ou química, e aspergidos até o substrato, por um impulso utilizando ar

comprimido ou outros gases. As partículas depositadas aderem à superfície por mecanismos de natureza mecânica, química-metalúrgica e física dependendo da temperatura da fonte de calor e velocidade imposta às partículas, que pela sobreposição formam camadas de estrutura lamelar, também conhecido como “panquecas”, com óxidos e poros (SOUZA, 2014).

Os “vazios”, figura 03, simbolizam os espaços existentes nos interstícios entre as partículas e as lamelas do revestimento, fato que levar o pesquisador a confundir com os poros, que são os defeitos internos das lamelas e partículas, como consequência de elevadas temperaturas durante a aspersão, assim como micro trincas, partículas solidas e inclusão de óxidos. Em aspersões utilizando soluções e suspensões, quanto menor a partículas mais preenchido será o recobrimento, evitando concentradores de tensão e pontos de fragilidade (MIRANDA et. al, 2018). Através da AT, obtêm-se revestimentos com porosidade variável, afetando diretamente propriedades físicas como condutividade elétrica e térmica, diminuindo a coesão das camadas e sua aderência ao substrato (SILVA, 2016).

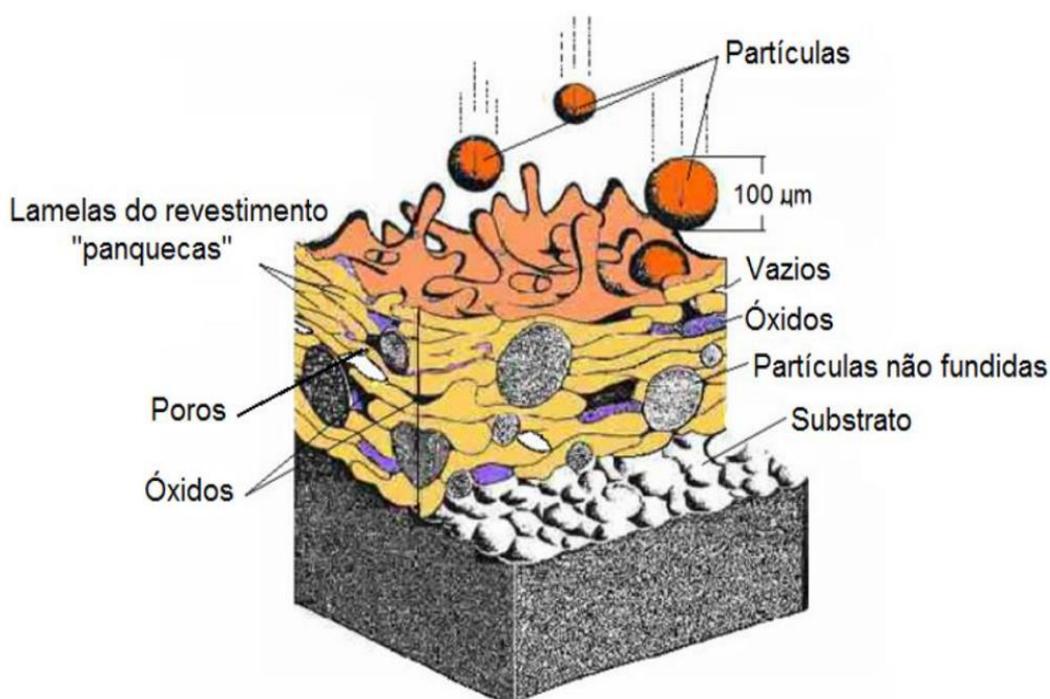


Figura 03: Revestimento por aspersão térmica (SOUZA, 2014).

A classificação dos processos de AT levam em consideração o material a ser melhorado, o tipo de fonte energética utilizada assim como a velocidade das partículas a serem aspergidas. Sendo dividido em dois grupos de acordo com a fonte de calor, sendo gás (química ou cinética) ou eletricidade (CORTÉS, 2012).

A tabela 02 cita os processos de aspersão térmica com base nas siglas utilizadas, e suas respectivas traduções para melhor compreensão durante o estudo.

Tabela 02: Processos de aspersão térmica.

Processo (sigla)	Definição	Tradução	Citações
FS	Flame Spray	Aspersão por chama	RODRIGUEZ et. al, (2007)
HVOF	High Velocity Oxi-Fuel	Aspersão térmica a chama de alta velocidade	MARDALI et. al, (2019)
D-GUN	Detonation-Gun	Aspersão térmica por detonação	GLEDHILL et. al, (2001)
ASP	Arc Spray Process	Aspersão térmica por arco elétrico	GUERRERO et. al, (2006)
SPS	Solution Plasma Spraying	Aspersão térmica por Plasma	ZHENG et. al, (2017)
CGS	Cold-gás Spray	Aspersão com gás frio	TANG et. al, (2019)

Após uma vasta pesquisa relacionada aos processos de aspersão térmica, foi possível observar que em grande parte da literatura atual, utilizam processos alternativos a estes citados na tabela 02, como nos estudos de Silveira, (2018) onde revestimentos de ligas ferrosas a base de magnésio foram depositados por processos de aspersão térmica, ar-combustível de alta velocidade (HVAF), processo alternativo ao HVOF, apresentando propriedades equivalentes e com menor custo operacional. No estudo de SILVA, (2016), onde o processo por chama arame representa uma alternativa de menor custo aos processos, como o HVOF na deposição de revestimentos metálicos ou cerâmicos.

ROLANDO et. al, (2018) utilizaram no lugar do pó, um líquido precursor no processo plasma spray , liquid precursor plasma spray (LPPS) devidamente preparado afim de que as propriedades do material a ser aspergido não modifique suas características, como manutenção da fase, nas camadas de deposição, levando desta forma a resultados mais eficientes e em alguns casos verificando partículas em escala manométrica melhorando o desempenho na formação das camadas.

### 2.3.1. Aspersão Térmica por Plasma

O processo de AT por plasma (gás altamente ionizado), veio a atender as exigências atuais. Uma nova família de materiais e técnicas de deposição para enorme gama de aplicações industriais foram criadas, utilizando materiais consumíveis exclusivamente sob a forma de pó, assim como processos emergentes, liquid precursor plasma spray (LPPS) permitem a deposição de revestimentos usando líquidos precursores como matéria-prima, o que elimina a etapa tecnológica da preparação do pó (ROLANDO et. al, 2018).

Plasma, é o nome dado a gases elevados a um nível energético superior ao estado gasoso normal pois se comportam de acordo com leis próprias (CORTÉS, 2012). O processo de AT por plasma, o material a ser aspergido é aplicado a partir do pó ou líquido precursor e utiliza o calor proveniente do plasma para provocar a fusão do material de aspersão. O plasma é composto por um gás, podendo ser inerte, ionizado que é forçado a passar através de um bocal, onde o eletrodo é fixado concentricamente (ROLANDO et. al, 2018).

O processo de aspersão térmica citado neste estudo, figura 04, é também uma alternativa ao processo que utiliza o pó na aplicação por plasma, *high velocity suspension plasma spray* (HVSPS), a deposição de camadas se dá partir do pó associado a um dispersante formando uma suspensão, em uma injeção axial no interior da tocha de plasma (MIRANDA et. al. 2017).

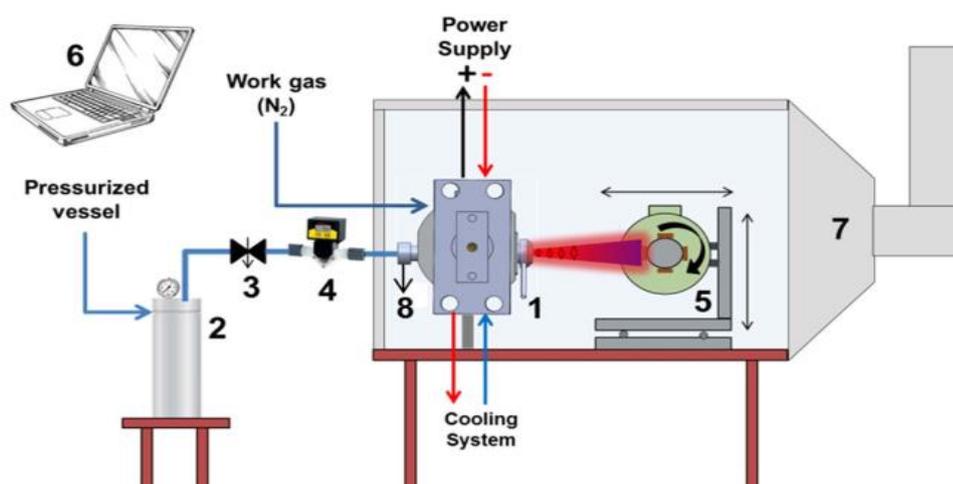


Figura 04: Esquema do sistema HVSPS: (1) Tocha de plasma do tipo tandem, (2) vaso pressurizado, (3) válvula de agulha, (4) fluxômetro de solução, (5) suporte de amostra dinâmico, (6) sistema de controle e aquisição de dados, (7) sistema de exaustão e (8) bocal do atomizador. (MIRANDA et. al. 2017).

### **2.3.2 acabamento das camadas depositadas**

O processo de AT impõe sobre a superfície do substrato uma rugosidade grosseira, o que leva a um trabalho posterior de usinagem ou retificação, porém se aplicação do revestimento tiver como intenção proteger contra corrosão não há exigência de acabamento superficial, podendo ser realizado somente um tratamento pós AT como a selagem. Os fatores que levam a um acabamento das camadas depositadas são: tipo de material a ser acabado; forma da peça; grau de acabamento (rugosidade) e tolerância dimensionais; tipo de equipamento disponível; meio onde será exposta a camada depositada; custo inerente aos processos (CORTÉS, 2012).

### **2.3.3 características e propriedades dos revestimentos**

As diversas técnicas de aspersão, associadas aos diversos tipos de substratos que podem ser utilizados, impõem as análises dos processos de AT variáveis complexas, o que leva a estudos mais aprofundados das características e propriedades dos revestimentos aplicados, afim de garantir o que se espera do processo, como a espessura, tensões residuais, porosidade, micro trincas, aderência e óxidos (SILVEIRA, 2018). Ainda segundo SILVEIRA, 2018, verificou que o uso de oxigênio como comburente no processo HVOF aumentou a oxidação dos revestimentos, enquanto o processo que utiliza ar comprimido, apresentou revestimentos com menor teor de óxidos, diminuindo também características associadas a dureza do material como tensões residuais e trincas.

## **2.4 Preparação da superfície**

A preparação da superfície é necessária para garantir a qualidade da aderência das camadas a serem depositadas, pela ancoragem mecânica. A preparação da superfície segue quatro etapas: limpeza, rugosidade da superfície, camada de ligação e preaquecimento do substrato (CORTÉS, 2012). O preaquecimento do substrato, que também pode ser considerado como etapa de limpeza, induz tanto a porosidade quanto os vazios a diminuírem. Um aumento na temperatura do substrato favorece também a maior oxidação de certos elementos de liga, como exemplo cromo, silício e manganês e de modo contrário, elementos de ferro, molibdênio e níquel aumentando a adesão do material no substrato, e como é atmosférico o contato com ar faz oxidar ainda mais se for dinâmico (MIRANDA et. al. 2017; SILVA, 2016).

## 2.6 escamas do pirarucu

As escamas do pirarucu, de nome científico *Arapaima gigas*, considerado um dos maiores peixes de água doce do mundo possuindo um comprimento que varia de 2 a 2,5 m e massa superior a 150 Kg, são compostas de duas camadas: uma é composta de fibras de colágeno com diâmetro aproximado de 1  $\mu\text{m}$ , paralelas, e uma camada superficial dura e altamente mineralizada. (YANG et. al., 2014).

A figura 05 mostra, na letra b, a escama do pirarucu com a orientação transversal e longitudinal, regiões mais escuras são expostas e as regiões mais claras são cobertas por outras escamas. Na letra c, uma micrografia eletrônica de varredura da seção transversal de uma escama, que revela o lado interno e externo da escama do pirarucu. Na letra d, a figura mostra a parte interna com lamelas de diferentes orientações, compostas de fibras de colágeno e o lado externo mineralizado (YANG et. al., 2014).

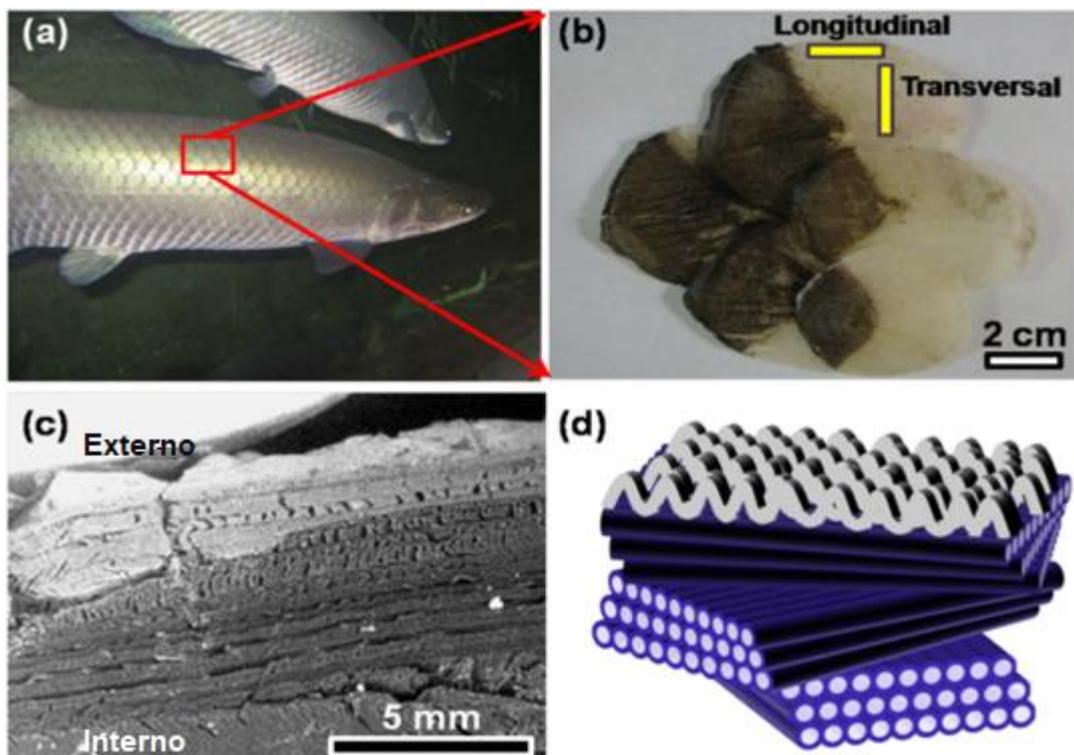


Figura 05: Estrutura das escamas de pirarucu (adaptada de YANG et. al., 2014).

A maioria das escamas de peixes tem materiais constituintes semelhantes: hidroxiapatita deficiente em cálcio (HA), parte mineralizada da escama e fibrilas de colágeno pertencente a parte orgânica (YANG et. al., 2014).

Foi realizado no dia 17/06/2019, uma visita ao site do Instituto Nacional da Propriedade Industrial – INPI, <http://www.inpi.gov.br/menu-servicos/informacao/busca-de-patentes>, com intuito de verificar o número de patentes referente ao título, “obtenção de hidroxiapatita”, possibilitando o acesso ao banco de dados, conforme tabela 03. O resultado mostra que até a data da pesquisa não há patentes relacionada a obtenção de hidroxiapatita pela calcinação da escama do pirarucu. Isto mostra a relevância e atualidade desta pesquisa.

Tabela 03: Resultado da pesquisa “obtenção de hidroxiapatita”.

Título	IPC
Processo de obtenção e uso de sistemas clareadores dentais contendo nanopartículas de hidroxiapatita	A61K 8/19
Processo de obtenção de esponjas de hidroxiapatita de fosfato tricálcico esponjas assim obtidas e uso das mesmas	C04B 38/06
Composição de hidroxiapatita parcialmente substituída com nióbio e processo para sua obtenção	C01B 25/32
Material biocerâmico de hidroxiapatita bovina e biovidro niobo-fosfato, uso e processo de obtenção	A61L 27/12
Processo de obtenção de gel, complexos com hidroxiapatita e/ou cerâmica óssea, filmes, esponjas e microcristais ricos em fibras de colágeno tipo i puro Dcpd	A61K 38/39
Processo de obtenção de compósito de hidroxiapatita contendo oxifosfato de nióbio na forma de pós ou blocos com distribuição homogênea e estável para aplicação como material de preenchimento ósseo	A61F 2/28
Processo de obtenção de hidroxiapatita via calcinação do osso de peixe	A61K 6/033
Processo de obtenção de hidroxiapatita nanocristalina por moagem de alta energia	C01B 25/32
Processo para a obtenção de compósitos de zircônia parcialmente estabilizada com cálcio-hidroxiapatita, aparelhagem, e peças cerâmicas estruturais obtidas pelo processo.	C04B 35/64
Processo de obtenção de material biocerâmico (hidroxiapatita)	A61L 27/00

FONTE: (INPI, acesso 17/06/2019) às 18:25 PM

## CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 obtenção das amostras a partir da escama do pirarucu.

Para a obtenção das amostras, a escama do peixe passou por quatro etapas:

1° etapa: as escamas de pirarucu foram coletadas na feira municipal Manaus moderna, localizada no centro de Manaus, AM. Em seguida as escamas do peixe, e foram separadas em ambiente limpo e livre de impurezas para a próxima etapa.

2° etapa: a limpeza das escamas foi realizada com água corrente sem adição de nenhum produto químico, e posterior secagem a temperatura ambiente e ao ar livre. Obtendo a escama, parte interna e externa ao peixe está conforme a figura 06.

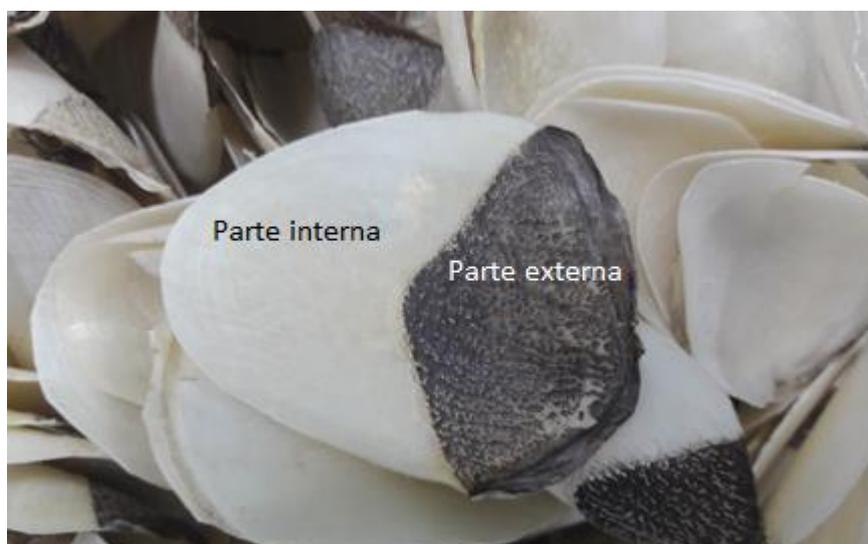


Figura 06: Escamas após limpeza. Parte branca interna e parte preta externa, da escama.

3° etapa: as escamas foram calcinadas, no forno Mufla Microprocessado - Q318M da marca QUIMIS, localizada no laboratório de soldagem da Universidade do Estado do Amazonas -UEA, em duas diferentes temperaturas, 500° C e 750° C. O período de permanência de 8hrs, após atingir as temperaturas desejadas, a taxa de aquecimento foi de 10°C por minuto. Após o período de permanência, a escama foi resfriada dentro da mufla até atingir a temperatura ambiente, com taxa de 10°C por minuto.

4° etapa: após a retirada da mufla, já calcinada, figura 07, a escama foi moída manualmente com auxílio de pistilo e almofariz, em seguida peneirada, com uma peneira de abertura  $425\text{ }\mu\text{m}$ , ABNT / ASTM 40 e TAYLER/MESH 35. Este procedimento foi realizado no laboratório de materiais da Universidade do Estado do Amazonas -UEA.



Figura 07: a) Escama calcinada a  $500^{\circ}\text{C}$ ; b) Escama calcinada a  $750^{\circ}\text{C}$

O resultado foi a obtenção de duas amostras em forma de pó, sendo a amostra calcinada a  $500^{\circ}\text{C}$  com um aspecto acinzentado e a amostra a  $750^{\circ}\text{C}$  com um aspecto esbranquiçado, figura 08. Tal fato pode estar relacionado a possível presença de fração orgânica na amostra obtida da calcinação da escama a  $500^{\circ}\text{C}$ . As amostras então seguiram para a caracterização.



Figura 08: Amostra calcinada a  $500^{\circ}\text{C}$  em “a” e amostra calcinada a  $750^{\circ}\text{C}$  em “b”.

## 3.2 Caracterização das amostras obtidas

### 3.2.1 Fluorescência de Raios X – FRX

As análises foram realizadas em equipamento de fluorescência de raios-x por dispersão de ondas (WD-XRF) da marca Rigaku, modelo Supermini com tubo de paládio, tempo de exposição de 200s, com potência de 200W. As condições foram ajustadas, levando-se em consideração a matriz da amostra, o porta amostras, e o suporte da amostra. Todos os elementos foram identificados por suas energias  $K\alpha$  e/ou  $K\beta$ . Foram utilizados os cristais analisadores LIF 200, PET e RX25. Neste equipamento estão disponíveis os detectores SC e PC, ambos utilizados nas análises destas amostras.

Para cada amostra, com o auxílio de uma prensa de 10.000 Kgf, foram preparadas pastilhas do pó fino com granulometria uniforme, cuja composição apresenta 1,000g da amostra, homogeneizada com 4,000g de  $H_3BO_3$ , de alta pureza em almofariz de ágata. Todas as amostras foram analisadas em triplicata.

### 3.2.2 Difração de Raios X – DRX

A caracterização foi realizada no equipamento de DRX (Empyrean) localizado no laboratório de física da Universidade Federal do Amazonas - UFAM. tamanho de passo de  $0,02^\circ$ , intervalo  $2\theta$  de  $5-60^\circ$  e tempo predefinido de 0.6s Para todas as amostras a coluna “y” das Intensidades dos picos de difração estão “contados” numa faixa de unidades arbitrárias e a coluna “x” referente ao ângulo  $2\theta$  dos picos de difração que varia de  $5^\circ$  a  $60^\circ$ .

A difração de raios X – DRX foi utilizada para caracterizar as estruturas da escama na forma *in-natura* e das amostras obtidas a  $500^\circ C$  e  $750^\circ C$  afim de verificar o comportamento estrutural de cristalinidade e a presença de HA e possíveis outras fases de apatitas.

A interpretação dos dados foi realizada comparando os ângulos  $2\theta$  dos picos característicos da HA, assim como a presença de picos de outras fases, com fichas padrão, das fases da apatita, presentes na base de dados Joint Committee for Powder Diffraction Studies, e das fichas ICSD (International Crystal Structure Database). As fichas ICSD utilizadas foram a 26204 (HA) e 200202 ( $\beta$ -TCP), tabela 04.

Tabela 04: Fichas padrão JCPDS utilizadas para comparação das fases de apatita.

Fases de apatita	Número das fichas padrões
Hidroxiapatita - HA	74-0565
Hidroxiapatita deficiente em cálcio - HAD	86-0740
Fosfato de cálcio amorfo – ACP	18-0303
Fosfato octacálcico – OCP	26-1056
Fosfato tricálcico - TCP	70-2065
DCPD	72-1240
Apatita carbonatada do tipo A	35-0180
Apatita carbonatada do tipo B	19-0272

### 3.2.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier – FTIR

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para complementar a técnica de caracterização por DRX. As características vibracionais de infravermelho das amostras foram obtidas utilizando um equipamento Perkin Elmer Frontier no modo ATR, com 32 acumulações, instalado no laboratório de caracterização dos materiais, do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA).

### 3.2.4 Espectroscopia RAMAN

A coleta dos espectros Raman foi realizada em equipamento da Horiba modelo Evolution, com comprimento de onda de excitação no visível (532 nm), instalado no Laboratório de Caracterizações de Materiais do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (LabMat/ITA).

### 3.3 Aplicação da amostra no plasma spray.

Para a aplicação no processamento e deposição por HVSPS, figura 09, a amostra utilizada foi a obtida da calcinação a 750°C, pois esta foi a que menos apresentou influência orgânica da escama, tocha de aspersão não fosse contaminada. O pó foi preparado em uma solução dispersante a base de água destilada. Em uma proporção de 500ml de água para 5g da amostra obtida. O substrato usado foi o aço inoxidável AISI 316. O tempo de aplicação foi de 5min pós aquecimento, em 5 amostras do material base. Não houve um preparo superficial do substrato, figura 09.

Características do Processo HVSPS: distância de aplicação de 90 mm do bocal da tocha de plasma; as amostras são giradas a 80 rpm; taxa de fluxo de gás N<sub>2</sub> de 270 L / min; taxa de fluxo do líquido precursor de 80 mL / min; utiliza-se um suporte de amostra dinâmico com posição tridimensional (3D) e controle de rotação com a capacidade de processar oito amostras simultaneamente; Os parâmetros operacionais da tocha de plasma foram fixados na corrente e tensão de 100 A e 340 V, respectivamente; é necessário pré-aquecimento de 2 minutos a 200°C, antes de iniciar o processo de deposição (MIRANDA, et. al., 2018).

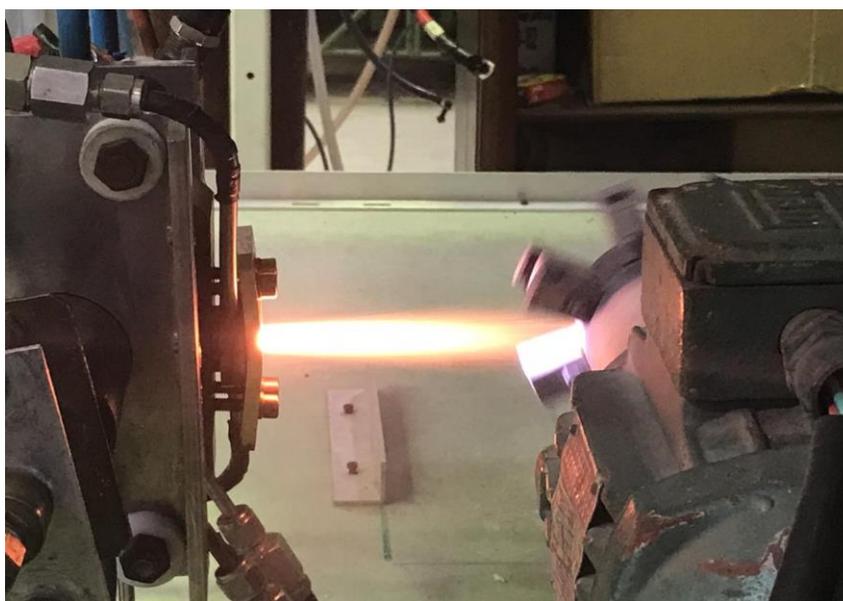


Figura 09: Aplicação da amostra no plasma spray.

### **3.4 Caracterização da camada aspergida.**

#### **3.4.1 Caracterização por microscopia ótica digital**

As imagens das camadas aspergidas foram obtidas pelo microscópio digital, Keyence VHX-100 encontrado na empresa SHOA de Manaus, como cortesia. As análises da camada foram ampliadas de 200X e 1000X.

#### **3.4.2 Caracterização por DRX da camada aspergida**

A técnica utilizada para caracterizar a camada depositada pelo processo plasma, foi o DRX, usando um difratômetro X'Pert Powder (Panalytical), com um tamanho de passo de 0,02°, intervalo 2 $\theta$  de 15–100° e tempo de etapa de 10s. localizado no laboratório de materiais do Instituto Tecnológico da Aeronáutica (ITA), com o objetivo de verificar possíveis mudanças nas características da HA presente nas amostras obtidas e previamente caracterizadas antes da aspersão.

### **3.4.3 Estudo da nanoindentação**

O ensaio de nanoindentação foi realizado no equipamento, FISCHERSCOPE HM 2000, presente no Laboratório de Pesquisa e desenvolvimento da Universidade Estadual do Amazonas (UEA), de acordo com as normas ASTM E 384-17 (Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials), e ASTM E 2546-15 (Standard Practice for Instrumented Indentation Testing). Carga utilizada foi de 1000mN por 5s. Com intuito de verificar a dureza e outras características mecânicas do material antes da aspersão e pós aspersão.

## CAPÍTULO IV - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### 4.1 Caracterização das amostras obtidas

#### 4.1.1 Fluorescência de raios X – FRX

A tabela 05, obtida pela técnica de fluorescência de Raios X, evidencia a presença dos elementos cálcio (Ca) e fosforo (P) nas amostras, características das apatitas, assim como a presença de outros elementos em percentuais inferiores a 0,1%.

No estudo de Boyd et. al, (2015), cita que numerosas impurezas como flúor, magnésio, sódio, potássio, carbonato e cloreto também podem ser encontradas em ossos. Além disso, pequenas quantidades de elementos como estrôncio, bário, cobre, zinco e ferro são comumente associados à apatita biológica e podem ser vistos como substituintes na estrutura da apatita.

Tabela 05: Análise quantitativa dos elementos, porcentagem em massa (g/100g)

Amos- tra	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Zn	Fe	Sr	Ag
HA 500°C		0,0309		0,0044	1,9539	0,0103	0,0135	0,0360	3,9185	0,0051		0,0095	
HA 750°C	0,0767	0,0406	0,0048	0,0060	1,5976	0,0114	0,0044	0,0245	3,2753	0,0051	0,0055	0,0094	0,0221

Os gráficos da figura 10, foram obtidos a partir dos dados da tabela 05 para os elementos presente nas amostras das escamas calcinadas a 500°C e a 750°C, com intuito de mostrar com mais clareza a relação Ca/P das amostras obtidas. Em ambos o resultado, a relação Ca/P foi de (2,00).

Pon-On et. al, 2016, encontrou a mesma relação Ca/P, (2,00), no seu estudo sobre HA bioativas e biológicas derivada da escama de peixe em comparação com as da HA sintetizada, obtida por co-precipitação a partir de solução química.

Ainda por, Boyd et. al, (2015), foi observado a relação Ca/P de  $(1,67 \pm 0,25)$ , que trata da HA com pureza e cristalinidade, obtida em seu estudo, antes da deposição pelo processo de pulverização catódica por radiofrequência em liga de titânio, e apontou esta relação como esperada e associou a presença de HA carbonatada.

A relação Ca/P da HA extraído do osso de mamíferos, relatado na pesquisa de Pu'ad, et. al, (2019), variou de (1,5 a 2,13), segundo o autor, o método de calcinação resulta em um alto valor de Ca /P em comparação, com outros métodos de obtenção, e o uso de altas

temperaturas de calcinação pode resultar na formação da fase  $\beta$ -TCP (fase alotrópica do fosfato tricálcico), de composição  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  de HA, que pode reduzir a relação Ca/P.

Sun et. al, (2017), também empregou método de calcinação para extrair o HA do osso bovino aquecendo a uma temperatura de  $750^\circ\text{C}$  por 2 h. Este processo resultou em a formação de HA com relação Ca/P maior que (1,67). Para Sun et al, 2017, esta relação Ca/P foi maior que 1,67 devido à troca de íons, como o carbonato, na estrutura HA e concluiu que a presença de  $\beta$ -TCP, não foi formada a partir da decomposição da HA, e sim originado do osso bovino.

Miranda et. al, (2019), utilizaram a tecnologia a laser para sinterizar HA, na superfícies de liga de titânio para implantes, e verificaram que o processo de sinterização por laser degradou a HA devido a alta energia do processo, explicando tal fato utilizando também a relação Ca/P, que no seu teste desvio para valores menores que dá HA natural com razão molar de (1,67). Com isso podemos dizer que a relação encontrada neste estudo está muito próxima do valor atribuído a HA encontrando em agentes naturais, conforme as literaturas, e que é viável para a aplicação no plasma.

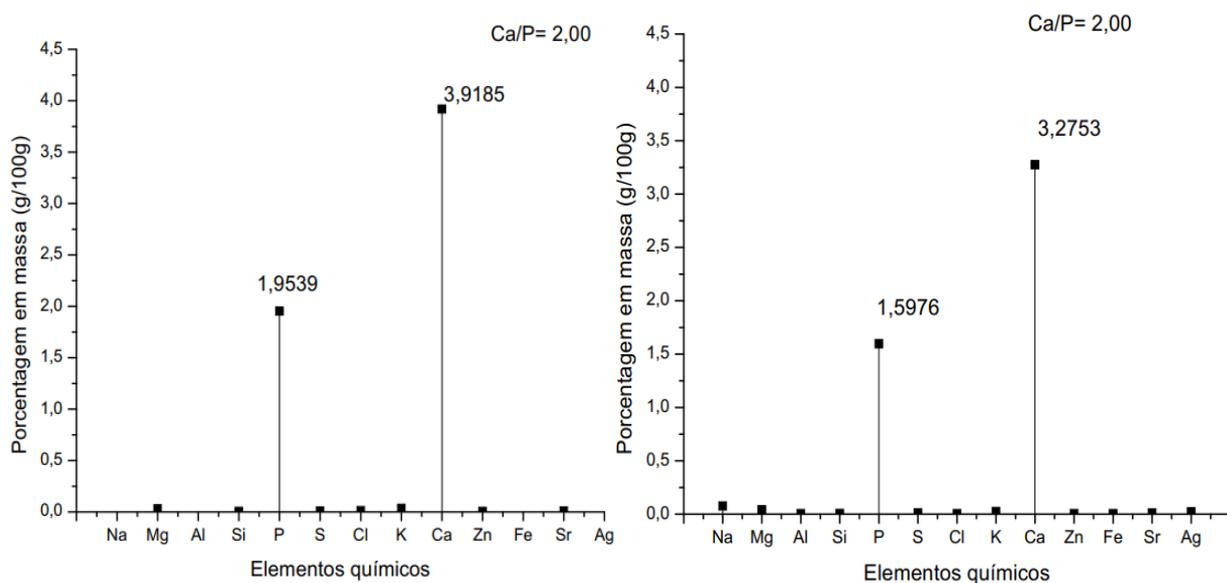


Figura 10: Relação Ca/P das amostras calcinadas a  $500^\circ\text{C}$ , esquerda e a  $750^\circ\text{C}$ , a direita.

#### 4.1.2 Difração de Raios X – DRX

Na tabela 06 os picos característicos das amostras obtidas por calcinação da escama a  $500^\circ\text{C}$ , calcinação da escama a  $750^\circ\text{C}$ , da escama *in-natura*, foram comparadas com a ficha, Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS) número 09-0432, da hidroxiapatita. Foi observado picos característicos da HA em todos os padrões de difração de todas as amostras. O padrão de difração da escama *in natura*, apresentou um padrão da HA amorfa, figura 11.

Segundo Legeros, (2014), estas diferenças na cristalinidade (tamanho do cristal) podem ser atribuídas às diferenças nas concentrações dos constituintes menores por exemplo, (Mg, N, CO<sub>3</sub>, HPO<sub>4</sub>), fato que pode estar associado a fração orgânica que são compostos principalmente de colágeno, proteínas do tecido conjuntivo, água e outros tipos de proteínas, presente na amostra *in natura* (PANDA et. al, 2014).

Tabela 06: Picos característicos, HA (JCPDS 09-0432), *in natura* e das amostras 500 °C e 750°C.

Amostra	2Theta						
HA JCPDS	31,8	33,0	49,5	46,8	34,0	48,0	39,8
<i>IN NATURA</i>	26,1	31,8	39,8	44,6			39,7
HA 500°C	31,8	33,0	49,5	46,8	34,0		39,7
HA 750°C	31,8	33,0	49,5	46,8	34,0	48,0	39,9

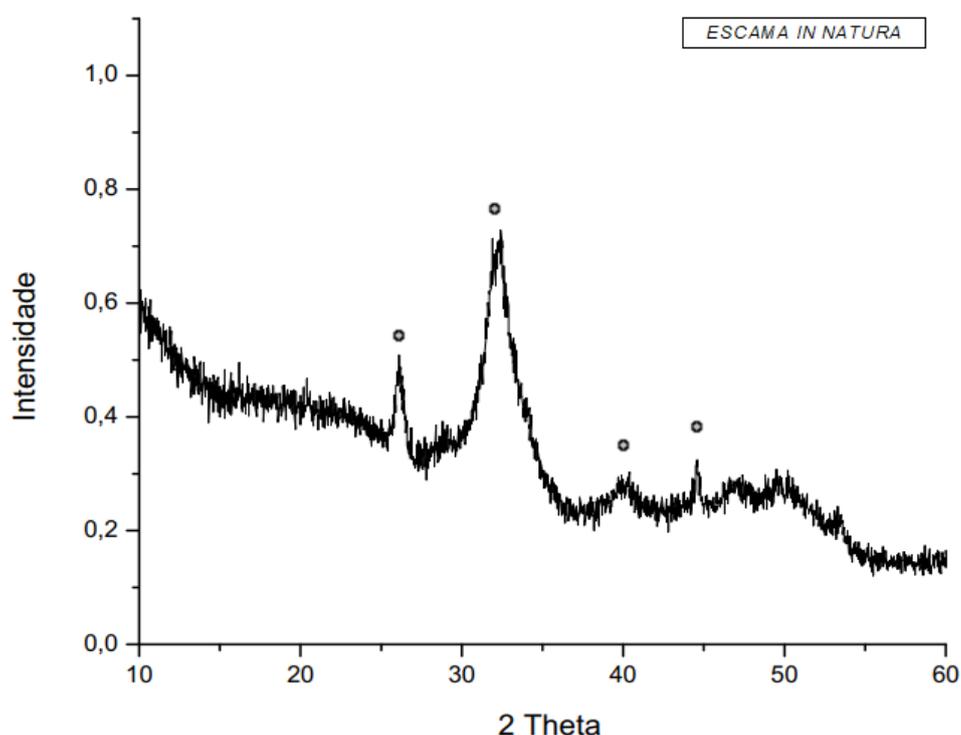


Figura 11: Padrão de difração da escama *in natura* com picos de HA.

O padrão de difração da amostra obtida pela escama calcinada a 500°C, figura 12, evidenciou picos característicos da hidroxiapatita, com plano principal de difração [211], próximo ao ângulo de Bragg  $2\theta = 31,8^\circ$ , conforme Tabela 06. Da mesma forma, o padrão de difração da amostra obtida pela escama calcinada a 750°C, figura 13, evidenciou a presença da fase hidroxiapatita cristalina, com mais picos de difração quando comparada a amostra calcinada a 500°C, e com os mesmos picos de difração quando comparados com a ficha, JCPDS

09-0432. Panda et. al, (2014), também caracterizou as amostras obtidas da calcinação das escamas de peixe com vista a obtenção de HA, e o pico característico de maior intensidade foi o mesmo, no ângulo  $2\theta = 31,8^\circ$  assim como o plano principal de difração [211].

No gráfico da figura 12, também é possível observar um aumento na cristalinidade da fase HA, porém o padrão de difração da amostra obtida pela escama calcinada a  $750^\circ\text{C}$  foi a que apresentou a melhor cristalinidade, sendo possível comparar a cristalinidade com a ficha padrão da HA ICSD (International Crystal Structure Database), 26204 (HA) e 200202 ( $\beta$ -TCP), figura 14. A cristalização completa das amostras foi confirmada devido à intensidade do pico acentuado e aos picos bem resolvidos nos padrões de difração em temperaturas mais altas de calcinação (PANDA et. al, 2014).

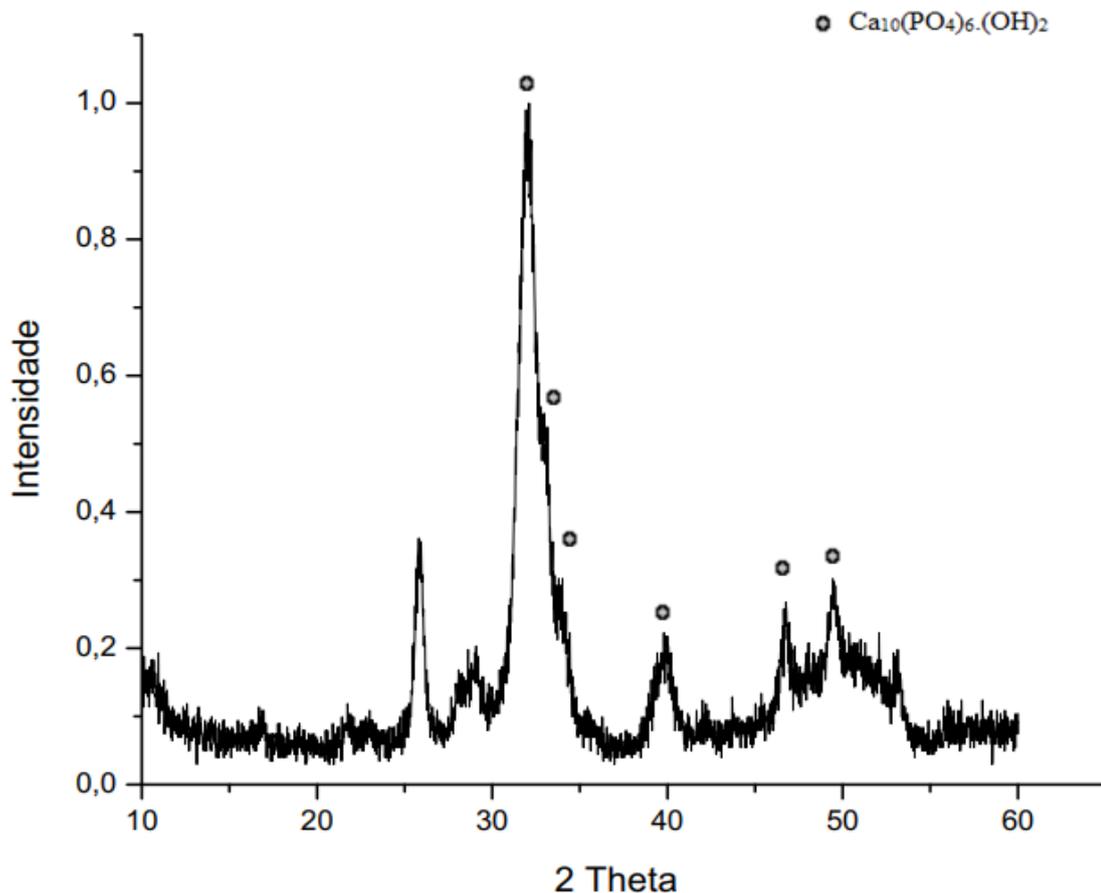


Figura 12: Amostra calcinada a  $500^\circ\text{C}$  com os picos da fase HA.

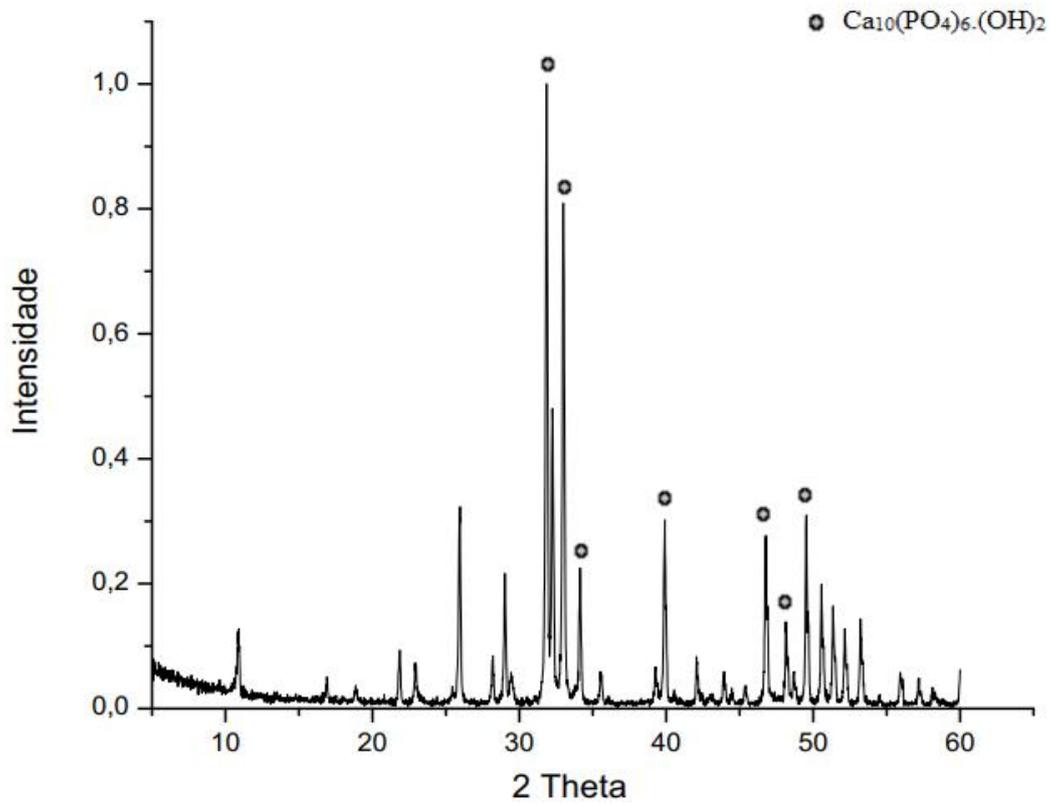


Figura 13: Padrão de difração da amostra da escama calcinada a 750°C com picos de HA.

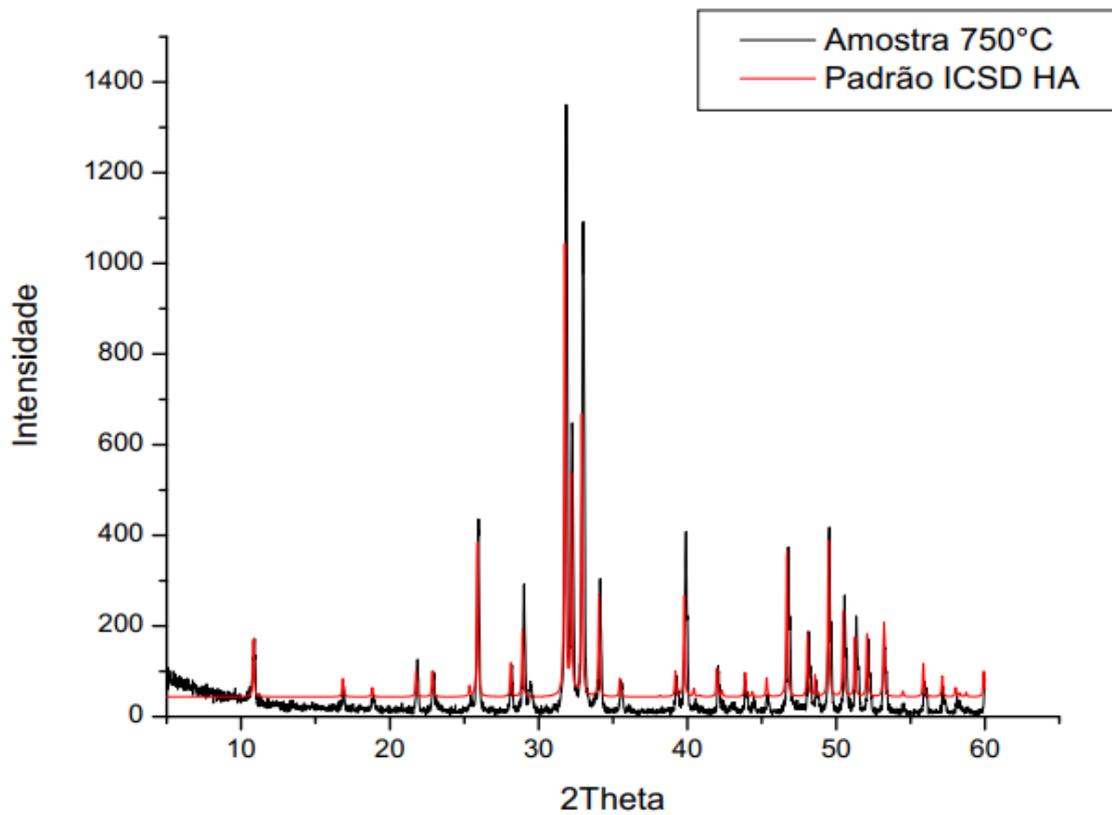


Figura 14: Padrão de difração da amostra obtida da escama calcinada a 750°C e da HA ficha padrão ICSD.

### 4.1.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR

Os espectros de FTIR das amostras obtidas da escama calcinadas a 500°C e a 750°C evidenciam os modos característicos de absorção, nas bandas de intervalo de 4000 - 400  $\text{cm}^{-1}$ , figuras 15 e 16, respectivamente, dos grupos funcionais fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) e hidroxila ( $\text{OH}^-$ ), característicos da hidroxiapatita., assim como a presença do grupo carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) (XU, 2016; ROLANDO, 2017; SUN, 2017; MONDAL et. al. 2016).

Panda et. al, (2014), também verificou a presença de picos de absorção característicos de HA na faixa de 4.000-400  $\text{cm}^{-1}$  em sua amostra obtida através da escama de peixe, pela técnica de caracterização por infravermelho. A primeira indicação para a formação de HA está presente na bandas entre 1.000-1.100  $\text{cm}^{-1}$ , associado ao modo de vibração de alongamento assimétrico para o grupo P-O.

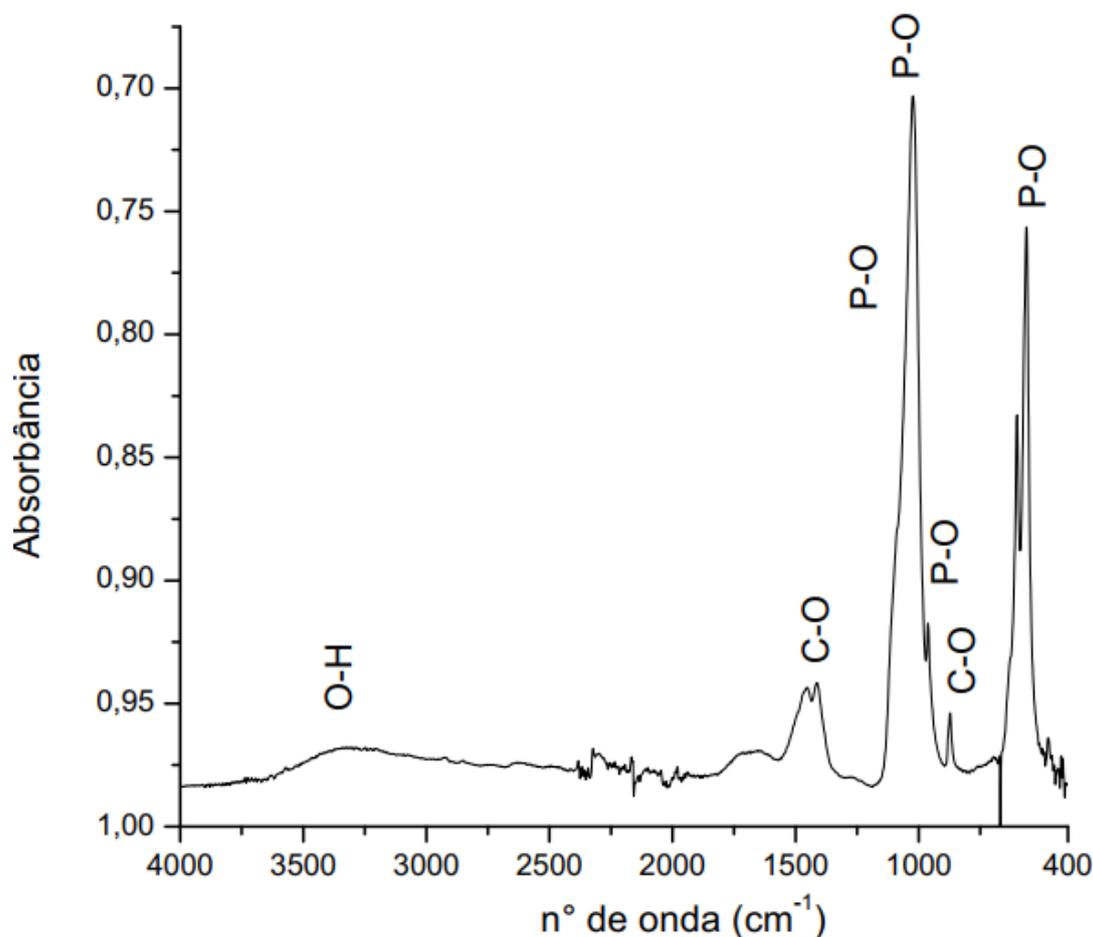


Figura 15: FTIR da amostra obtida da escama calcinada a 500°C, intervalo de 4000 - 400  $\text{cm}^{-1}$ .

O modo de estiramento simétrico,  $\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$  centrado em  $961\text{ cm}^{-1}$ , as duas bandas intensas encontradas a  $1031\text{ cm}^{-1}$  e  $564\text{ cm}^{-1}$ , relacionadas ao estiramento anti-simétrico  $\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$  e de deformação anti-simétrica  $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$ , respectivamente, nas bandas entre  $1200$  e  $400\text{ cm}^{-1}$  indicam segundo Rolando et, al (2018), uma HA cristalizada. Ainda entre  $1200$  e  $400\text{ cm}^{-1}$ , é possível identificar a presença do modo de deformação simétrica  $\nu_2(\text{CO}_3^{2-})$ , centrado em  $873\text{ cm}^{-1}$ , tal fato é explicado devido à interação do dióxido de carbono com as amostras. (ROLANDO et, al 2018). Observação tanto para amostra obtida da escama calcinadas a  $500^\circ\text{C}$ , figura 17 quanto para a amostra obtida da escama calcinadas  $750^\circ\text{C}$ , figura 18.

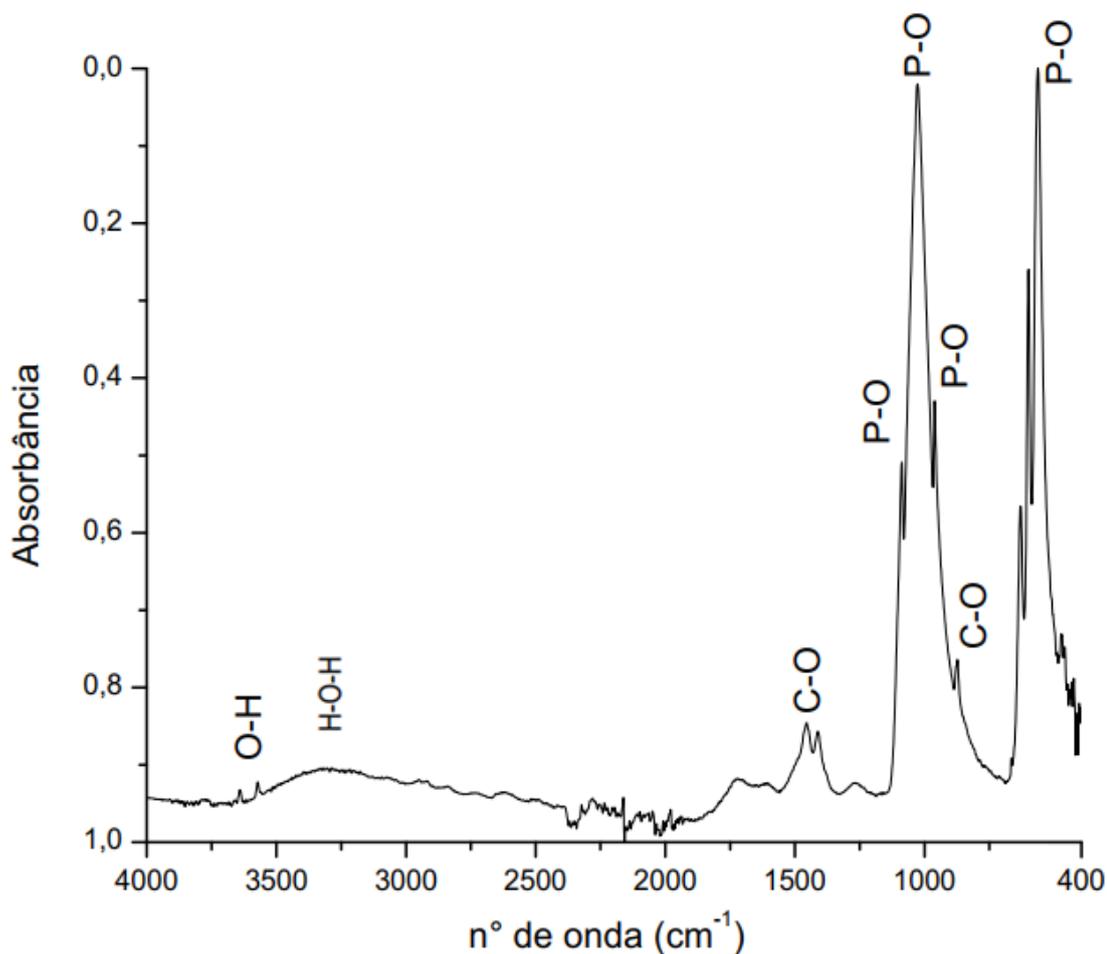


Figura 16: FTIR da amostra obtida da escama calcinada a  $750^\circ\text{C}$ . intervalo de  $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$

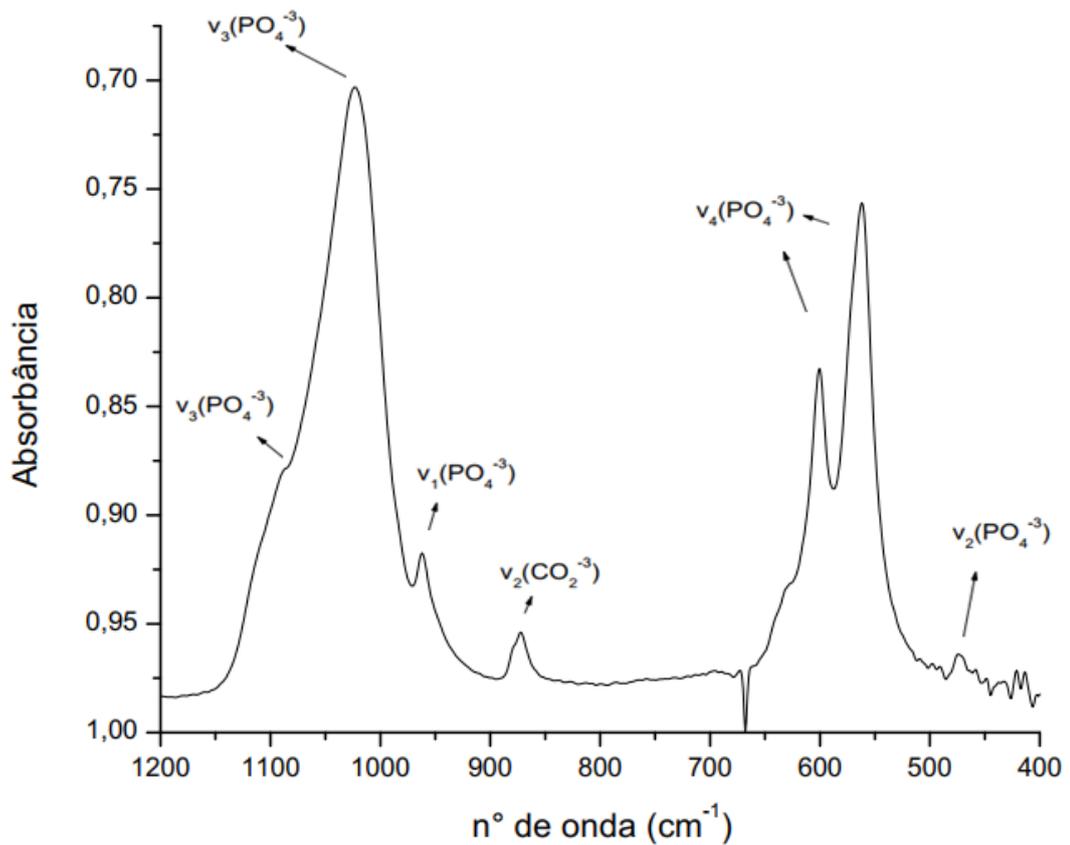


Figura 17: FTIR, modos dos grupos funcionais da amostra obtida da escama calcinadas 500°C.

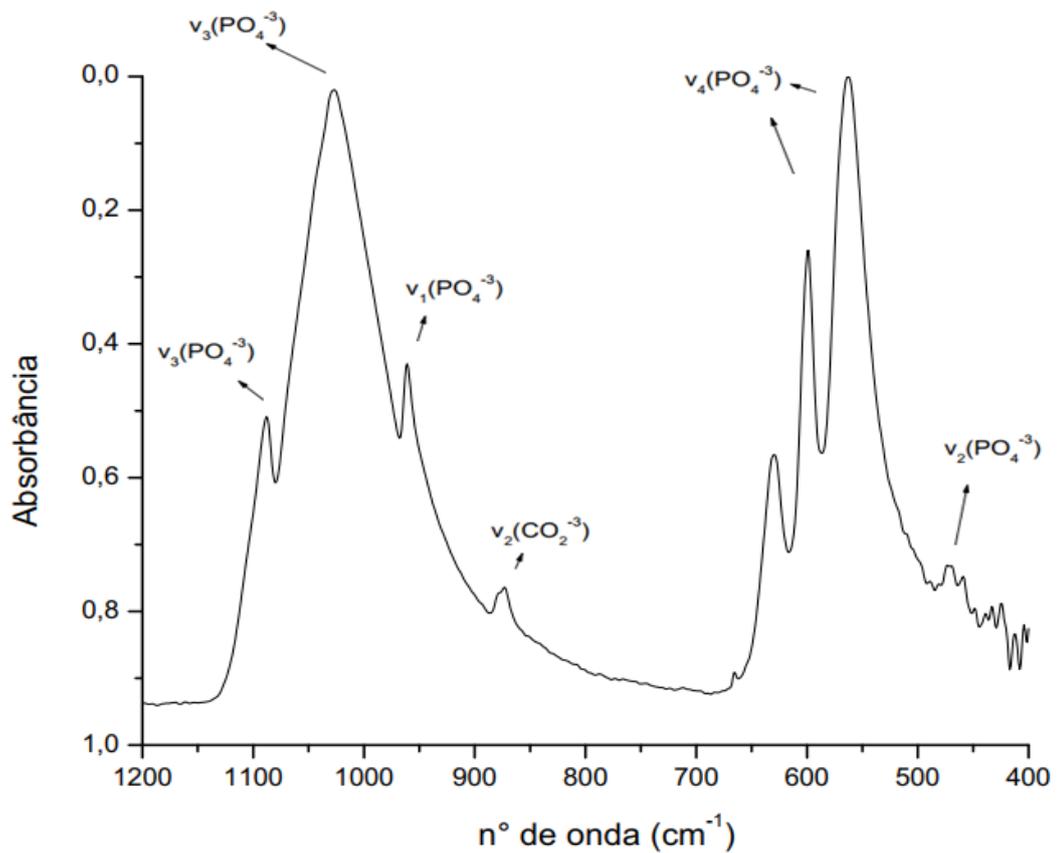


Figura 18: FTIR, modos dos grupos funcionais da amostra obtida da escama calcinadas 750°C.

Com relação ao modo de oscilação dos íons hidroxila,  $\nu_L(\text{OH}^-)$ , é verificado que com o aumento da temperatura de calcinação das escamas de  $500^\circ$  para  $750^\circ\text{C}$ , surge um aumento de intensidade em torno de  $631\text{ cm}^{-1}$ , este aumento está relacionado a aparição de íons  $\text{OH}^-$  e é esperada para a formação da fase HA cristalina, assim como os componentes do modo de deformação anti-simétrico  $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$  em  $601$  e  $564\text{ cm}^{-1}$ , entre as bandas  $750$  a  $500\text{ cm}^{-1}$ , que tendem a se tornar mais intensas e mais estreitas, à medida que a estrutura se torna mais cristalina, figura 19 (HOSSEINZADEH et. al, 2014).

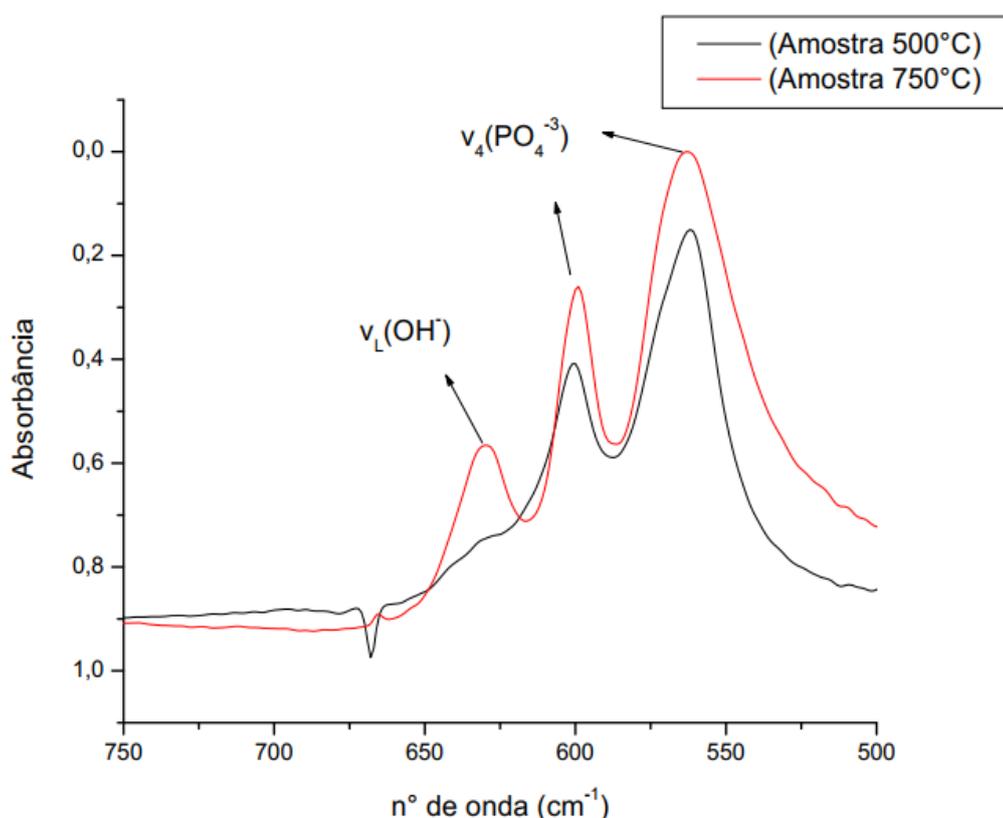


Figura 19: FTIR da amostra obtida da escama calcinada a  $500^\circ\text{C}$ . Intervalo de  $750 - 500\text{ cm}^{-1}$

Em torno de  $3641$  e  $3571\text{ cm}^{-1}$  são correspondentes às vibrações dos modos de estiramento da hidroxila,  $\nu_1(\text{OH}^-)$ , figura 20, assim como o aumento da intensidade em  $631\text{ cm}^{-1}$ , figura 19, para o modo de oscilação dos íons hidroxila,  $\nu_L(\text{OH}^-)$ , está associada ao aumento da temperatura de calcinação das escamas de  $500^\circ$  para  $750^\circ\text{C}$ , indicando a fase cristalina da HA (HOSSEINZADEH et. al, 2014).

A figura 21 mostra a região situada entre  $1600 - 1200\text{ cm}^{-1}$ , onde é possível verificar bandas correspondentes às impurezas de íons carbonato  $\text{CO}$ , características de hidroxiapatita carbonatada, do tipo A ocupando sítios de hidroxilas, em torno de  $1454\text{ cm}^{-1}$ , e do tipo B, em torno de  $1415\text{ cm}^{-1}$ , ocupando sítios de fosfatos (PON-ON et. al, 2016).

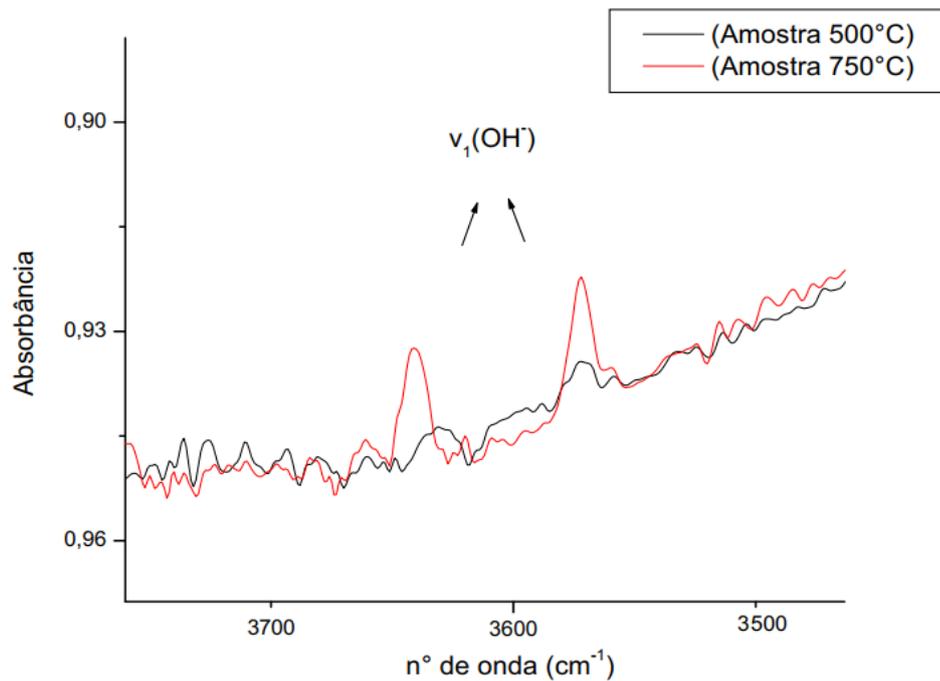


Figura 20: FTIR da amostra obtida da escama calcinada a 500°C. Intervalo de 3700-3500  $\text{cm}^{-1}$

É observado com o aumento da temperatura de calcinação das escamas de 500° para 750°C, que a intensidade dos picos de carbonatos do tipo A e do tipo B na região entre 1600 – 1200  $\text{cm}^{-1}$ , apresentaram uma diminuição na amostra da escama calcinada a 750°C, devido ao tempo de permanência a alta temperatura (PON-ON et. al, 2016). A diminuição da intensidade com o aumento da temperatura de calcinação das escamas, está associada a eliminação dessas impurezas, tornando o material mais cristalino (LEGEROS, 2014), figura 21.

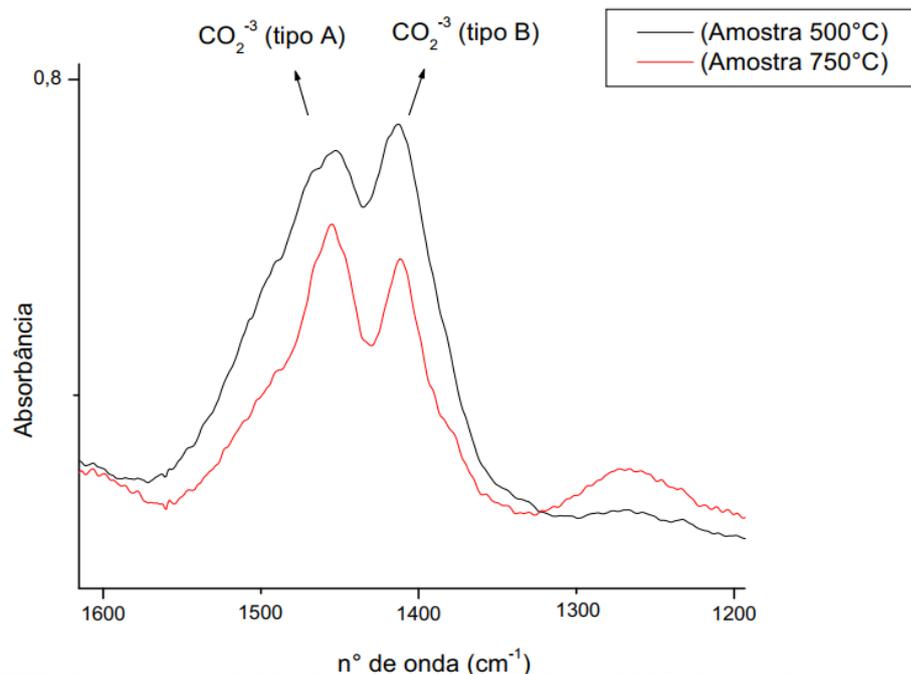


Figura 21: FTIR da amostra obtida da escama calcinada a 500°C. Intervalo de 1600-1200  $\text{cm}^{-1}$

A tabela 07 foi elaborada com dados de bandas FTIR características dos modos vibracionais da HA, com base na literatura encontrada neste estudo, em comparação com as bandas encontradas na amostra calcinada da escama a 500°C e da amostra calcinada da escama a 750°C (SOUZA et. al, 2019; BOYD, 2015; PON-ON,2016; ROLANDO, 2018).

Tabela 07 : FTIR dos grupos

Grupos	HA	HA carbonatada	Amostra 750°C	Amostra 500°C
OH <sup>-</sup>	3578		3571	
$\nu_1(\text{OH}^-)$			3641	
H <sub>2</sub> O	1630	1630	1610	1641
$\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$		1469		
$\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$	1460	1454	1454	1454
$\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$	1419	1415	1415	1415
$\nu_3(\text{PO}_3^{-4})$	1088	1090	1090	1090
$\nu_3(\text{PO}_3^{-4})$	1065	1060		
$\nu_3(\text{PO}_3^{-4})$	1035	1032	1031	1031
$\nu_1(\text{PO}_3^{-4})$	962	961	961	961
$\nu_2(\text{CO}_3^{2-})$	875	873	873	873
OH <sup>-</sup>	631	634	631	631
$\nu_4(\text{PO}_3^{-4})$	602	605	601	601
$\nu_4(\text{PO}_3^{-4})$	574	575		
$\nu_4(\text{PO}_3^{-4})$	565	568	564	564

#### 4.1.4 Espectroscopia RAMAN

A Figura 22 mostra o espectro Raman da amostra da escama calcinada a 750°C uma vez que não pode ser aplicada esta caracterização para a amostra da escama calcinada a 500°C, devido à forte presença de matéria orgânica. Como pode ser visto na figura, uma faixa intensa em 960 cm<sup>-1</sup> é atribuída ao modo de estiramento simétrico do grupo fosfato  $\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$  característico da HA (ARUNA et. al, 2017). Além disso, bandas de vibração encontradas em 1026 cm<sup>-1</sup>, 1043 cm<sup>-1</sup> e 1075 cm<sup>-1</sup>, correspondem ao estiramento anti-simétrico de  $\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$  associados a ligação P – O. São observados picos centrados das ligações O – P – O em 578 cm<sup>-1</sup>, 585 cm<sup>-1</sup> e 605 cm<sup>-1</sup> atribuído a vibrações  $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$  anti-simétrica. E modos associados as ligações O – P – O em 428 cm<sup>-1</sup> e 447 cm<sup>-1</sup> estão associadas ao modo de deformação  $\nu_2(\text{PO}_4^{3-})$ , que indicam claramente a presença de fase HA na amostra. (ROLANDO, 2019).

Assim como nos resultados de FTIR, foi possível observar a presença de íons de  $\text{CO}_3$  ocupando sítios de fosfato (tipo B) em  $1075 \text{ cm}^{-1}$ , evidenciando a hidroxiapatita carbonatada (PON-ON et. al, 2016). O carbonato, ocupando sítios de grupos funcionais da HA, é considerado como impureza do mineral, estando assim associado a presença de fração orgânica devido ao colágeno da escama do pirarucu (HOSSEINZADEH et. al, 2014). Pode também alterar a cristalinidade da HA, assim como as dimensões ocupadas, possuindo um intervalo limitado para a presença de carbonato na estrutura molecular sem que haja o rompimento do cristal (LEGEROS, 2014).

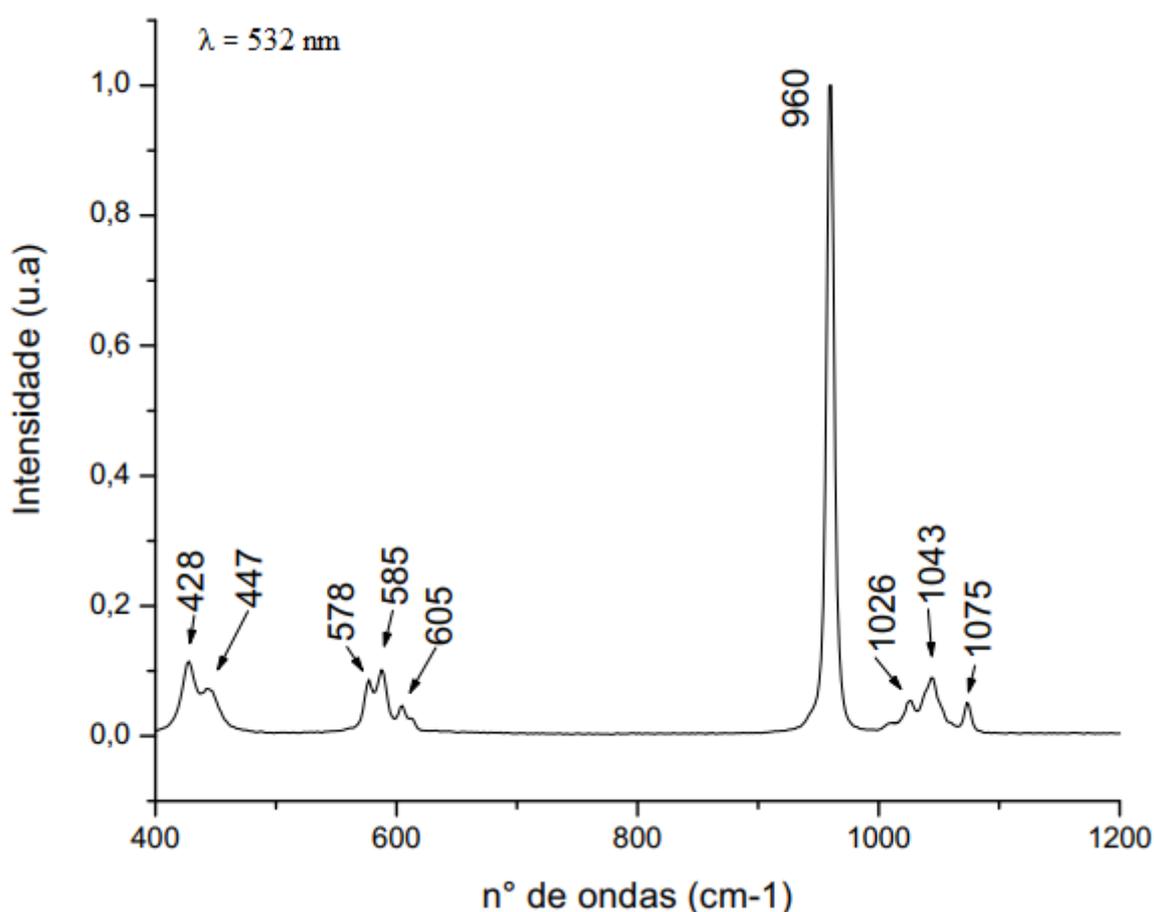


Figura 22: Espectroscopia RAMAN amostra  $750^\circ\text{C}$ .

#### 4.2 Caracterização da camada aspergida.

A figura 23 mostra o aço inoxidável AISI316L antes e depois do recobrimento aplicado, evidenciando o resultado da aspersão de HA da amostra obtida por calcinação da escama a  $750^\circ\text{C}$ .

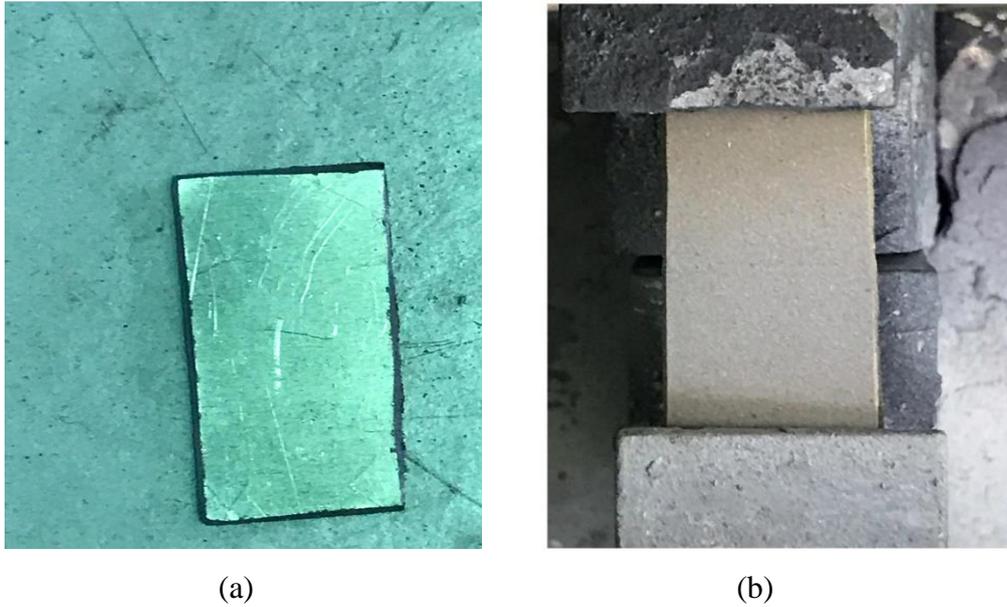


Figura 23: Substrato (aço inox AISI 316), a) sem camada aspergida e b) com camada

A imagem da figura 24, retirada do ensaio de nanoindentação, antes da impressão das calotas, evidenciou as imperfeições com microcavidades na superfície do substrato marcado em (a) na figura. Este resultado foi esperado pois o substrato não sofreu uma preparação prévia à aspersão.



Figura 24: Superfície do substrato. Ampliado 40X.

A imagem da figura 25, também retirada do ensaio de nanoindentação, antes da impressão das calotas, evidenciou a camada de aspersão sobre a superfície do aço inoxidável AISI316L. A partir do estudo da superfície de revestimento, uma microestrutura de “duas zonas”, marcada em (a) e (b) na figura, comum em plasma spray, pode surgir, exibindo numerosos aglomerados semelhantes a “couve-flor” zona (a), que resultam da alta concentração da matéria-prima da suspensão e ao pó que não obteve a preparação necessária como um refinamento adequado, assim como zonas sem aglomerados em (b) (ARUNA, 2017; ROLANDO, 2017). A suspensão foi injetada axialmente na tocha de aspersão com um fluxo contínuo, resultando na fragmentação de gotículas que quando entram em contato com a tocha de plasma, atomizam e evaporam o solvente (veículo) da suspensão de forma rápida.

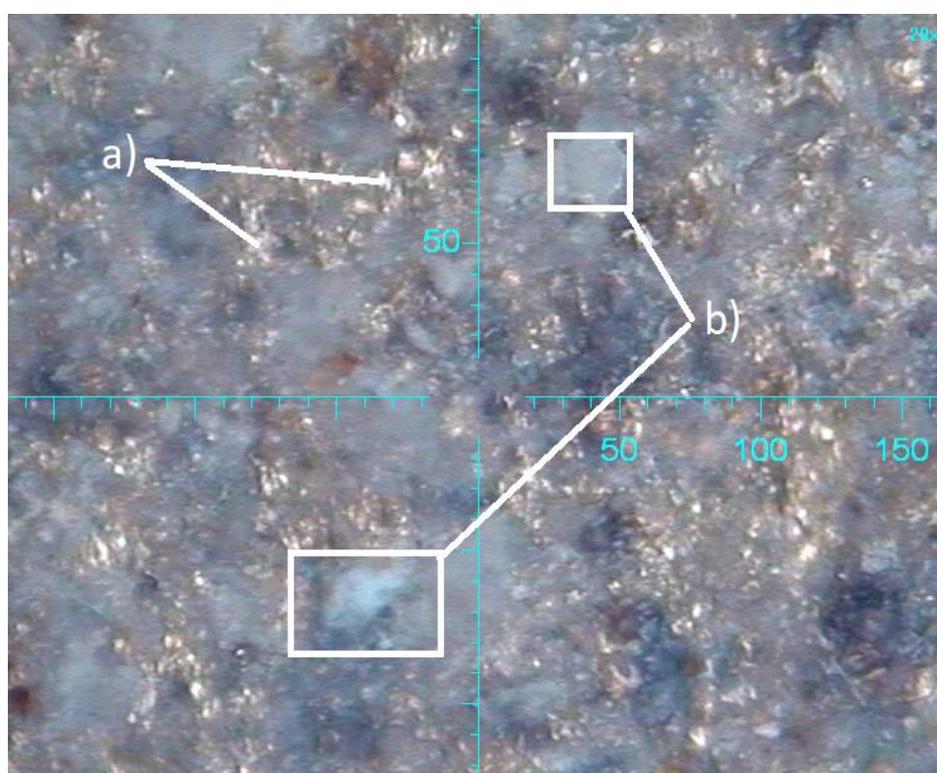


Figura 25: Superfície do metal após a aspersão a) zona sem aglomerado. b) zona com aglomerados. Ampliado 20X.

#### 4.2.1 Caracterização por microscopia óptica digital

A imagem da secção transversal, figura 26, ampliada em 200X, obtida pelo microscópio digital, mostra revestimentos da aspersão térmica, da amostra da escama calcinada a 750°C, relativamente densos com algumas microporosidades marcadas em (a) e parece exibir pontas semelhantes a cones marcadas em (b), que são típicas de revestimentos aspergidos com matéria-prima de suspensão precursora, com espessura estimada em 60µm (ROLANDO et. al, 2017).

A imagem da secção transversal da figura 27, ampliado 1000X, colabora com a evidência da imagem anterior pois revela a característica de depósitos obtidos a partir de uma suspensão altamente concentrada mostrando as partículas aglomeradas compostas de fissuras marcadas em “b”, e partículas com micrósoros em “a”. As morfologias das partículas encontradas nas figuras 26 e 27, estão associadas ao processo usado neste estudo, que utiliza uma suspensão onde já existe a parte sólida e o líquido apenas carrega a partícula que fundida e acelerada se deposita no substrato. (MIRANDA et. al, 2017).

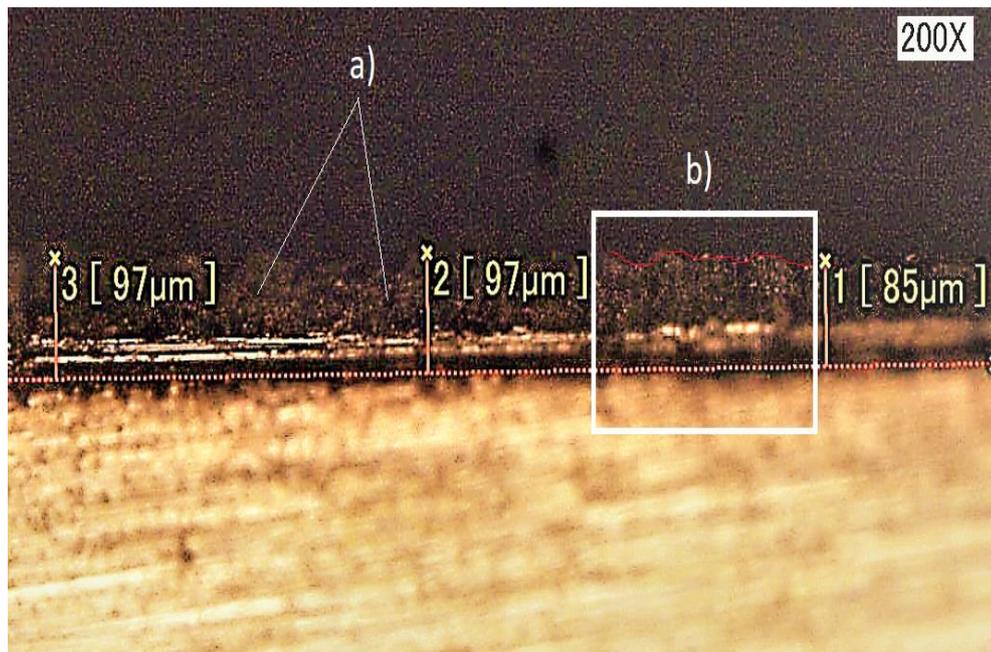


Figura 26: Camada de aspersão com valor estimado de espessura. Ampliado 200X

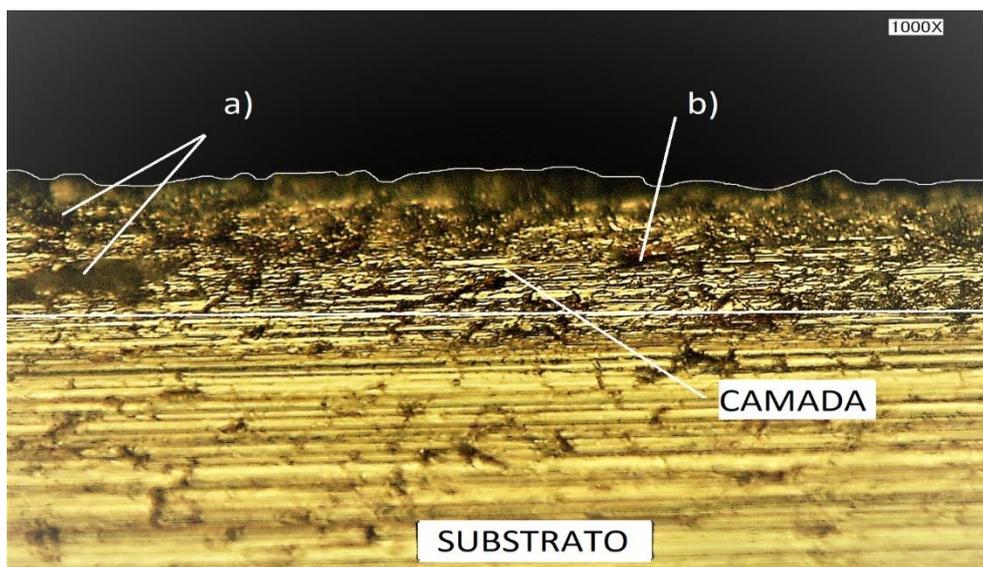


Figura 27: Camada de aspersão. Ampliado 1000X

#### 4.2.2 Caracterização por DRX da camada aspergida

O padrão de difração realizado pós aspersão térmica, apresentou para a amostra aspergida, uma estrutura cristalina com os picos,  $2\theta = 31,8^\circ$  de maior intensidade,  $33^\circ$ ,  $49,5^\circ$ ,  $46,8^\circ$ ,  $34^\circ$ ,  $39,8^\circ$  e  $48^\circ$ , característicos da HA, com plano principal de difração [211], figura 28. Este resultado difere dos resultados obtidos no estudo de Canas et.al, 2018, que encontrou estruturas de revestimentos amorfos, porem tal resultado já era esperado pelo autor que utilizou distâncias longas e plasma de baixa energia para a deposição da matéria-prima.

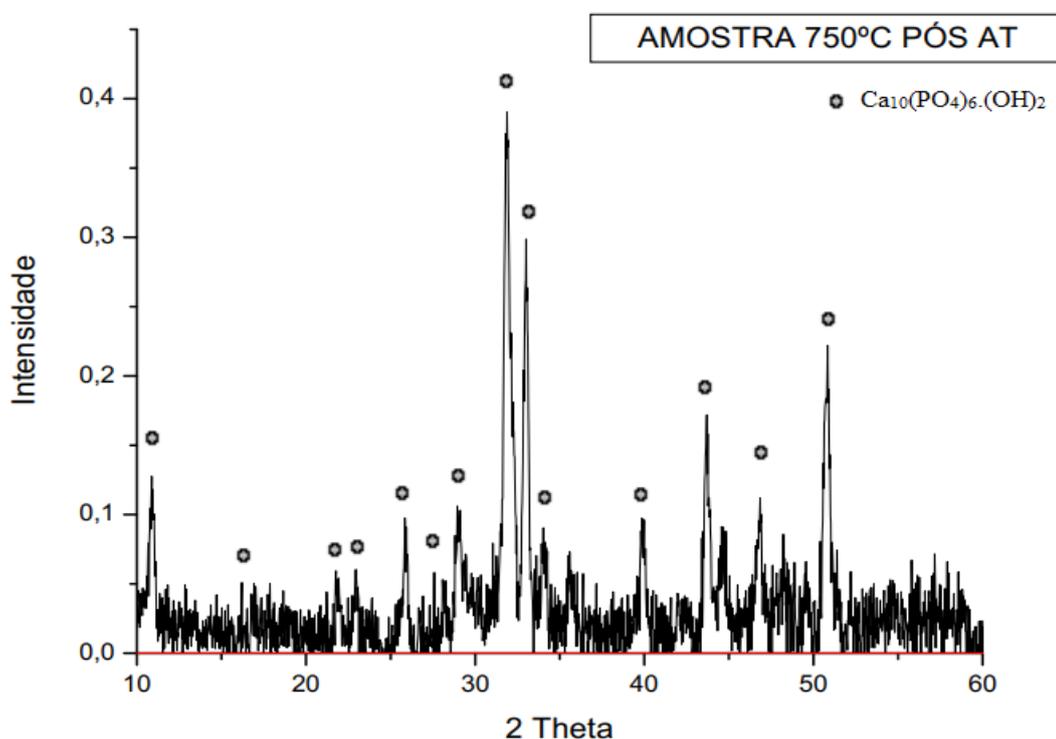


Figura 28: Padrão de difração do revestimento da camada obtida.

A manutenção da cristalinidade da amostra aspergida pode estar relacionada com a passagem da amostra pelo plasma a alta temperatura, que atinge por volta de  $6000^\circ\text{C}$  porém com rápido resfriamento, também colaborando com a eliminação de impurezas associadas a presença de íons de carbonato na amostra, evitando outras fases da hidroxiapatita (ROLANDO et. al, 2015).

As propriedades e o desempenho da deposição de HA utilizada pelo processo plasma spray estão intimamente relacionados ao seu processo de fabricação. Os revestimentos e seu mecanismo de formação estão associados as diferentes variáveis do processo, a cristalinidade da deposição por si só não induz a qualidade do revestimento devido ao aparecimento de várias formas de HA, como, não fundidas, recristalizadas e com ausência de hidroxilas. O controle no processo de aspersão térmica foi de fundamental importância para um bom resultado (XU et. al, 2016).

### 4.2.3 Estudo da nanoindentação

As curvas típicas de deslocamento de carga obtidas para o substrato não revestido e para o revestimento de HA depositado no aço inoxidável AISI 316L, carga de 1000mN por 5s, são mostradas nas figuras 29 e 30 respectivamente. As curvas carga-deslocamento mostraram que o comportamento de deformação do revestimento e do substrato foi plástico com alguns componentes elásticos, ou seja, quando a carga foi removida, uma parte da deformação relaxou. O substrato não revestido exibiu rendimento na carga máxima e permitiu uma deformação plástica considerável, figura 30 (SURMENEVA et. al, 2015).

Tabela 08: Dados da nanoindentação para o revestimento da camada obtida.

Revestimento de HA	HV	EIT (GPa)	hmax (μm)
média	93.25	77.85	7.2614
desvio Padrão	67,22	42,53	2,4610
coeficiente de variação	58,05	43,99	27,29
mínimos	42,7	42,3	4,868
máximos	172,4	124,1	9,712

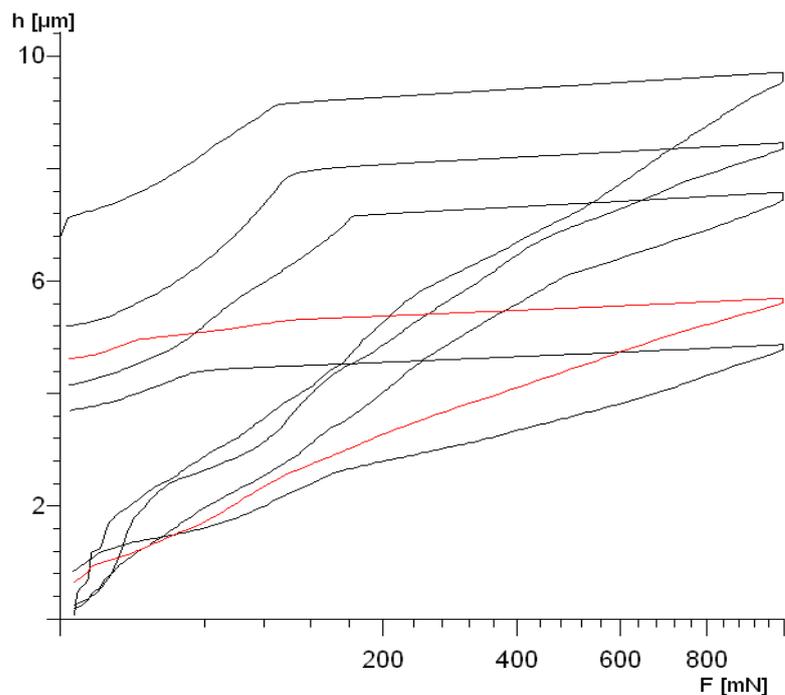


Figura 29: Deslocamento de carga do revestimento da amostra obtida.

Tabela 09: Dados da nanoindentação para o substrato.

Substrato	HV	EIT (GPa)	hmax ( $\mu\text{m}$ )
média	196,57	136,45	4,5748
desvio Padrão	21,64	10,83	0,2020
coeficiente de variação	8,86	6,39	3,56
mínimos	183,2	126,0	4,290
máximos	227,1	146,0	4,699

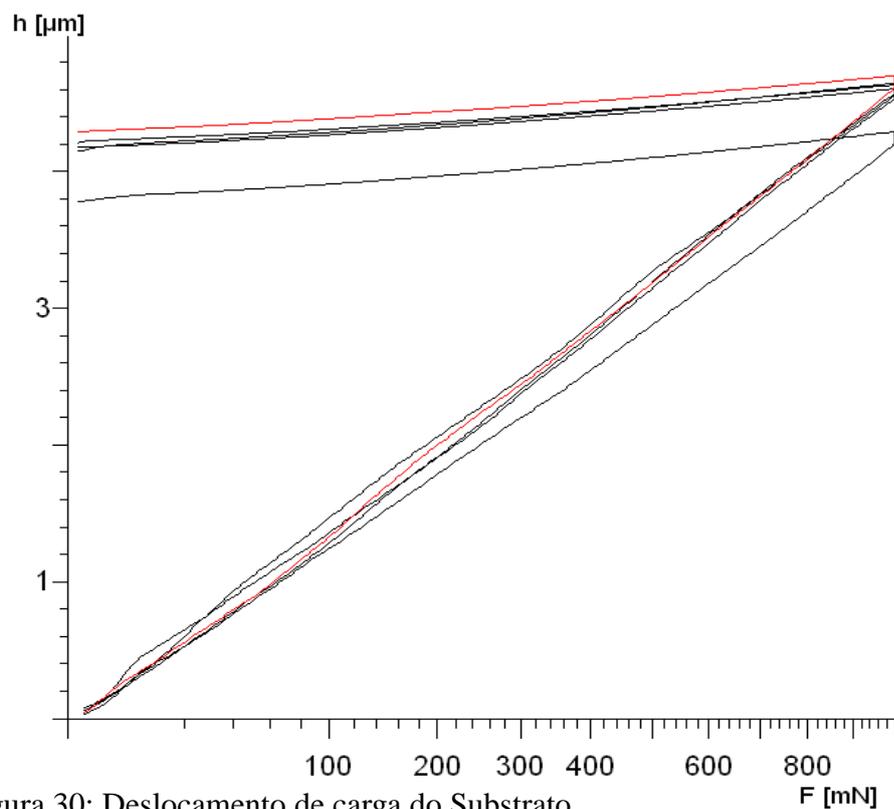


Figura 30: Deslocamento de carga do Substrato.

Com uma carga de 1000 mN, a profundidade máxima de penetração do indentedor no revestimento de HA foi de 9,72  $\mu\text{m}$ . Para o substrato não revestido, foi de 4,699  $\mu\text{m}$ . Os valores médios de microdureza vickers (HV), e do módulo de elasticidade (Eit), com relação a profundidade de indentação foram de 93,25 HV e 77,85 GPa para o revestimento de HA, tabela 08, e 96,57 HV e 136,45 GPa para o substrato sem revestimento, tabela 09. Observou-se que a microdureza e o módulo de elasticidade, para o revestimento de HA diminuíram com uma

profundidade de penetração crescente, devido a uma maior influência do substrato (diferença de espessuras das camadas), figura 31 (SURMENEVA et. al, 2015).

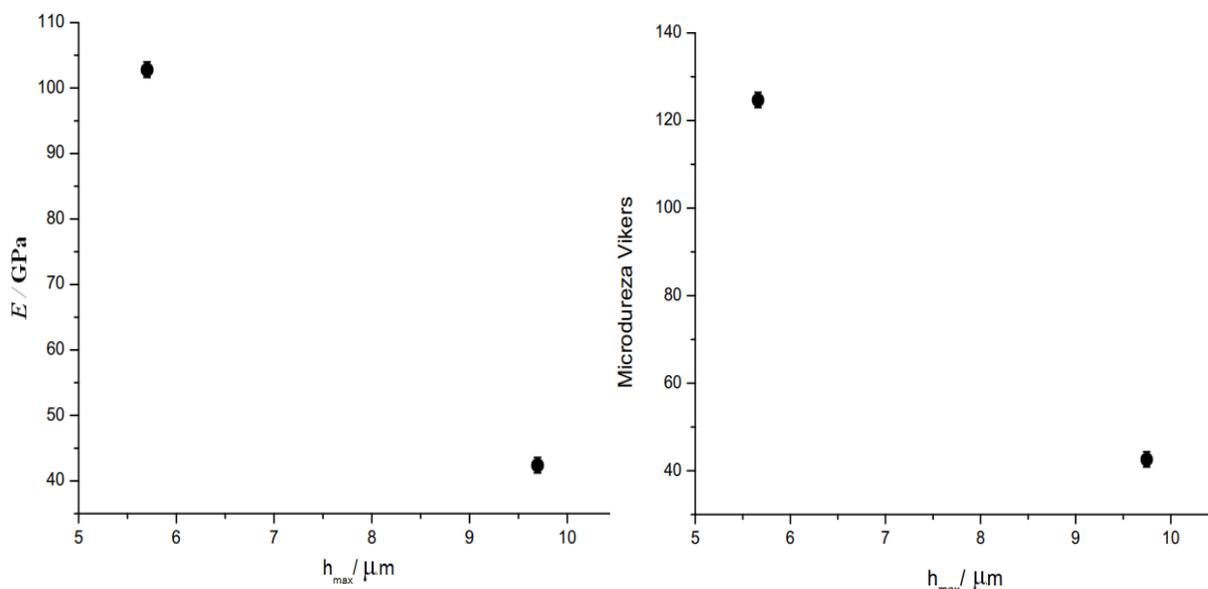


Figura 31: Relação aumento de microdureza e modulo de elasticidade do revestimento de HA.

Karimzadeh et. al, (2014), discutiu sobre o aumento do modulo de elasticidade com ensaio de nanoindentação para a HA, sinterizadas a diferentes temperaturas, encontrando valores próximos do modulo de elasticidade deste estudo (77,85 GPa), para a hidroxiapatita sinterizada a 1100°C da ordem de 74 GPa.

Dey et. al, (2009) estudou as características mecânicas de nanoindentação para revestimentos de HA aplicado por plasma spray, em aço inoxidável 316L. Observou o módulo de Young dos revestimentos aspergidos com plasma, com a média de 80 GPa. Dey, verificou que uma carga mais alta de indentação, que no seu estudo foi de 1000  $\mu\text{N}$ , a profundidade de penetração foi maior e, como resultado, em uma área de penetração maior, as possibilidades são altas de interações entre o indentador e uma grande variedade de fissuras profundas, poros e outros defeitos, figura 37, com uma grande variedade de orientação espacial local aleatória. Este fato colabora para o resultado encontrado neste estudo, quanto aos afastamentos dos valores médios na indentação dos revestimentos de HA, 58,05% para a microdureza, 43,99% para o modulo de elasticidade e 27,29% para a profundidade atingida pelo indentador, tabela 09.

Surmeneva et. al, (2015), estudou os efeitos da nanoindentação (dureza e o módulo de elasticidade) nos revestimentos aplicados em liga de magnésio, e encontrou resultados divergentes deste estudo. Porém a discussão da autora foi devido a utilização de um revestimento mais duro que o substrato usado de liga de magnésio, evidenciando assim uma maior resistência a penetração do indentador no revestimento de hidroxiapatita do que na liga sem revestimento.

A profundidade de indentação mínima e máxima, 4,868  $\mu\text{m}$  e 9,712  $\mu\text{m}$ , respectivamente, da indentação do revestimento da amostra obtida, figura 32, correspondeu a aproximadamente 6 e 12% da espessura estimada da camada de HA obtida da calcinação da escama a 750°C, (80 $\mu\text{m}$ ), respectivamente. Valor semelhante ao encontrado no ensaio de nanoindentação sobre o revestimento de HA por Surmeneva et. al, 2015.

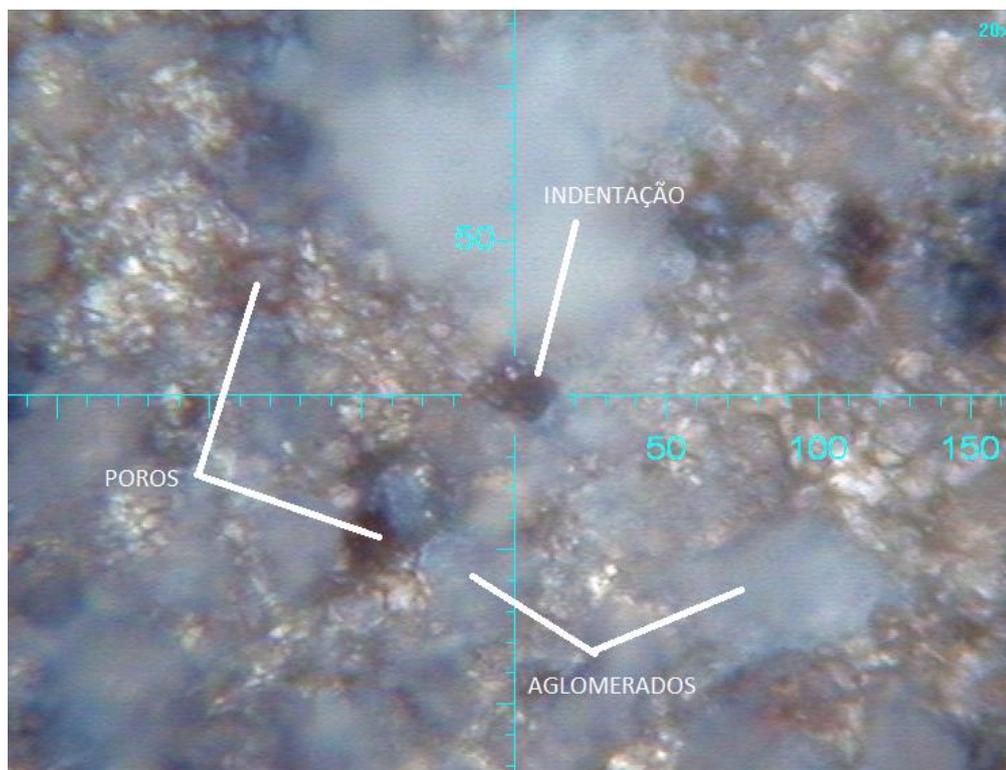


Figura 32: Indentação com poros e aglomerados do revestimento de HA.

## CAPÍTULO V - CONCLUSÕES

Neste estudo, duas amostras foram obtidas a partir da escama do pirarucu pelo tratamento térmico de calcinação a 500°C e a 700°C de temperatura. Para a caracterização das amostras foram utilizadas as técnicas de Fluorescência de Raios X -FRX, Difração de Raios X – DRX, Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier e Espectroscopia RAMAN. As seguintes conclusões foram observadas:

- A razão Ca/P=2 obtida por FRX apontaram para a apatita Fosfato Tetracálcico (TeCP).O desvio desta relação para o resultado esperado da HA, que seria de 1,67, pode ser atribuído a forte presença de matéria orgânica afetando as amostras.

- Foi identificado a presença de HA na fase amorfa pela técnica de DRX da escama na forma in-natura.

- A amostra obtida por calcinação a 500°C apresentou por DRX, picos da fase fosfato de cálcio amorfo (ACP), na composição  $(Ca_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O)$ , assim como picos de HA. Nesta temperatura a amostra obtida se assemelha a síntese de HA por via úmida observados em pesquisas.

- A amostra obtida por calcinação a 750°C apresentou por DRX uma estrutura cristalina da HA comparada com a ficha ICSD ficha 26204 da HA. É possível concluir que temperaturas de calcinação mais elevadas contribuem para a obtenção de uma melhor cristalinidade da HA. Foi possível observar a presença da fase da apatita  $\beta$ -TCP, fase alotrópica da fase fosfato tricálcico- TCP.

- A caracterização por FTIR evidenciaram para ambas as amostras a presença de íons de carbonato -  $CO_3$ , ocupando sítios dos grupos hidroxila (tipo A) e sítios de fosfato (tipo B) na região de 1600- 1300  $cm^{-1}$ , sugerindo a HA carbonatada.

- Os resultados de FTIR também revelaram que a amostra calcinada a 750°C possui picos menos intensos na região de 1600- 1300  $cm^{-1}$ , concluindo que temperaturas mais elevadas de calcinação tendem a eliminar impurezas de carbonato na estrutura da HA, favorecendo a estruturas mais cristalinas. Na região entre 1300 – 800 $cm^{-1}$  a amostra a 750°C obteve uma mudança no modo de estiramento anti-simétrico  $\nu_3(PO_4^{-3})$  em torno de 1090  $cm^{-1}$  atribuído ao aumento da cristalinidade.

- A espectroscopia RAMAN foi realizada apenas na amostra a 750°C, fato atribuído a presença de matéria orgânica afetado a amostra a 500°C. Foi observado os modos  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  e  $\nu_4$  dos grupos Hidroxila e Fosfato assim como do íon carbonato ocupando sítios do tipo B na banda 1075  $\text{cm}^{-1}$ , sugerindo assim como no FTIR, HA carbonatada. O Pico em 960  $\text{cm}^{-1}$ , de maior intensidade, evidencia a presença de HA cristalina na amostra.

- Quanto a aplicação da amostra calcinada a 750°C no processo plasma spray (HVSPS), foi necessário dispersar o pó em água destilada devido ao tamanho dos grãos, pela quantidade disponibilizada e para prova de conceito. A dispersão, muitas das vezes é utilizado para partículas muito pequenas para obter uma melhor aplicação.

- Foi observado pelo DRX, pós aspensão, que houve a manutenção da cristalinidade da HA.

- Houve também a eliminação da fase fosfato tricálcico (TCP- $\beta$ ), anteriormente observada antes do processo de AT, fato associado a passagem da suspensão de HA disperso em água destilada, onde a passagem do material no pé do arco, região mais quente da tocha de plasma, se dá devido a injeção axial pelo plasma a alta temperatura. Evitando assim a necessidade de aumentar a temperatura da mufla quando na síntese da amostra.

- Na caracterização mecânica por nanoindentação a profundidade de indentação mínima e máxima, correspondeu a aproximadamente 6 e 12% da espessura estimada da camada que foi de 80 $\mu\text{m}$ .

- Foi verificado que, a profundidade de penetração é maior com o aumento da carga, podendo resultar em uma maior possibilidade de interações entre o indentador e uma grande variedade de fissuras profundas, poros e outros defeitos.

- Observou-se também que a microdureza e o módulo de elasticidade, para o revestimento de HA diminuíram com uma profundidade de penetração crescente, associado a diferenças entre as espessuras da camada revestida.

- O fato de a amostra obtida permanecer cristalina, pós aspensão térmica, apresentando a fase HA e com boa ancoragem mecânica sob a superfícies do substrato utilizado, revela o potencial desta amostra como alternativa à HA sintética.

## BIBLIOGRAFIA

ANTÔNIO, C. A., “**deposição de revestimento bioativo em titânio por oxidação eletrolítica com plasma**” Universidade Estadual Paulista, Sorocaba-SP, 2018.

ARUNA S.T., KULKARNI S. CHAKRABORTY M., KUMAR S. S., MANDAL N. B. C. “A comparative study on the synthesis and properties of suspension and solution precursor plasma sprayed hydroxyapatite coatings” **Ceramics International**. Volume 43, Issue 13, September 2017, Pages 9715-9722.

BOYD, A.R., RUTLEDGE L., RANDOLPH, L.D., MEENAN, B.J. “Strontium-substituted hydroxyapatite coatings deposited via a co-deposition sputter technique” **Materials Science and Engineering C** 46 (2015). Pages, 290–300.

CAÑAS, E., ORTS, M.J., BOCCACCINI, A.R, SÁNCHEZ, E. “Solution Precursor Plasma Spraying (SPPS): A novel and simple process to obtain bioactive glass coatings” **Materials Letters** Volume 223, 15 July 2018, Pages 198-202.

CORTÉS P. R. “**Aspersão Térmica**”. Universidade Federal do Paraná- Curitiba-PR, 2012.

DEY, A. MUKHOPADHYAY A.K. GANGADHARAN, S. SINHA M.K. BASU, D. BANDYOPADHYAY, N.R “Nanoindentation study of microplasma sprayed hydroxyapatite coating” **Ceramics International** 35 (2009). Pages, 2295–2304

GLEDHILL H.C., TURNER I.G., DOYLE C. “In vitro fatigue behaviour of vacuum plasma and detonation gun sprayed hydroxyapatite coatings” **Biomaterials** Volume 22, Issue 11, 1 June 2001, Pages 1233-1240.

GUERRERO, G. E. , PAREDES R. S., VLASSOV, D. , PUKASIEWICZ A. “**influência da geometria do bocal da pistola de aspersão térmica por arco elétrico na microestrutura de revestimentos do aço aws 309 I**” 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

HENCH L.L., “**Bioactive Glass Bone Grafts: History and Clinical Applications**” Handbook of Bioceramics and Biocomposites pp 23-33, 21 April 2016.

HOSSEINZADEH, E., DAVARPANAH M, HASSANZADEH N., TAVAKOLI S. A “Fabrication of a Hard Tissue Replacement Using Natural Hydroxyapatite Derived from Bovine Bones by Thermal Decomposition Method” **Int J Organ Transplant Med**. 2014; 5(1): 23–31.

ISKANDAR, M. E., ASLANI, A., LIU, H., “The effects of nanostructured hydroxyapatite coating on the biodegradation and cytocompatibility of magnesium implants” **J Biomed Mater Res Part A** (2013):101A:2340–2354.

KARIMZADEHA, A., M. R. AYATOLLAHIA, M. R., BUSHROAB, A.R , HERLIANSYAHD, M.K “Effect of sintering temperature on mechanical and tribological properties of

hydroxyapatite measured by nanoindentation and nanoscratch experiments” *Ceramics International* 0272-8842, **j.ceramint**.2014.01.131.

LEWIS, G., “Nanostructured Hydroxyapatite Coating on Bioalloy Substrates:Current Status and Future Directions” **Journal of Advances in Nanomaterials**, Vol. 2, No. 1, March 2017.

LEGEROS, R. Z., “Introduction to Synthetic and Biologic Apatites” **Advances in Calcium Phosphate Biomaterials** pp 1-17, 28 February 2014.

MARDALIA M., SALIMIJAZIA H.R., KARIMZADEHA F., LUTHRINGERB B., BLAWERTB C., LABBAFA S. “Comparative study on microstructure and corrosion behavior of nanostructured hydroxyapatite coatings deposited by high velocity oxygen fuel and flame spraying on AZ61 magnesium based substrates”, **Applied Surface Science** 465 (2019) 614–624.

MIRANDA, FS. CALIARI, FR. CAMPOS, T.M. ESSIPTCHOUK, A.M FILHO, G.P. “Deposition of graded sio<sub>2</sub>/sic coatings using high-velocity solution plasma spray”. **Ceramics International** Volume 43, Issue 18, 15 December 2017, Pages 16416-16423.

MIRANDA G., SOUSA, F., COSTA, M.M., BARTOLOMEU, F., SILVA, F.S. CARVALHO, O., “Surface design using laser technology for Ti6Al4V-hydroxyapatite implants” **Optics & Laser Technology** Volume 109, January 2019, Pages 488-495.

MONDAL B. S., MANDAL, N. “Fish scale derived hydroxyapatite scaffold for bone tissue engineering” **Materials Characterization** Volume 121, November 2016, Pages 112-124.

PACHECO, M. V., HENCH L.L., BOCCACCINI, A. R., “ Bioactive glasses beyond bone and teeth: Emerging applications in contact with soft tissues” **Acta Biomaterialia** Volume 13, February 2015, Pages 1-15.

PANDA, N.N., PRAMANIK, K., SUKLA, L.B., “Extraction and characterization of biocompatible hydroxyapatite from fresh water fish scales for tissue engineering scaffold, Bioproc. Biosyst”. **Bioproc. Biosyst.** Eng. 37 (2014) 433–440

PU'AD N.A.S.M., KOSHY P., ABDULLAH H.Z, IDRIS M.I., LEE T.C. “Syntheses of hydroxyapatite from natural sources” **Heliyon** (2019) e01588.

PON-ON, W., SUNTORNSARATOON P., CHAROENPHANDHU N., THONGBUNCHOO, J., KRISHNAMRA, N., TANG I. M. “Hydroxyapatite from fish scale for potential use as bone scaffold or regenerative material” **Materials Science and Engineering C** 62 (2016) 183–189.

ROLANDO T. C. J., SOKOŁOWSKI, P., PAWŁOWSKIA, L, NANA,G.L., CONSTANTINESCU, C., DENOIRJEAN A. “Development of hydroxyapatite coatings by solution precursor plasma spray process and their microstructural characterization” **Surface and Coatings Technology** Volume 318, 25 May 2017, Pages 39-49.

ROLANDO T. C. J., SERGIC, R., JOUINA, J., NOGUERA, O., PAWŁOWSKIA, L. “Advanced microstructural study of solution precursor plasma sprayed Zn doped

hydroxyapatite coatings” **Journal of the European Ceramic Society** Volume 38, Issue 4, April 2018, Pages 2134-2144.

SILVEIRA, L. L., “**Resistência à corrosão e cavitação de revestimentos femncrsi depositados por processos de aspersão térmica de alta velocidade**” Universidade Tecnológica Federal do Paraná – PR, 2018.

SILVA V. C. “**análise do revestimento em aço inoxidável duplex af 2209 depositado via aspersão térmica chama arame com e sem substrato pré-aquecido**”, Universidade Federal do Paraná, 2016

SOUZA, M., M. “**Avaliação do comportamento tribológico e das propriedades de superfície do aço 4140 revestido pelos processos HVOF e cromo duro eletrodepositado**” Dissertação, JOINVILLE, SC, BRASIL. 2014.

SOUZA, T. S., RANGEL F. C., M.S. TOKUMOTO M.S., LÔBO, I.P., CRUZ, R.S. “**Síntese, caracterização e modificação da hidroxiapatita com zinco para aplicação na reação de esterificação**” revista Matéria, v.24, n.1, 2019.

SUN, R.-X. LV Y., NIU, Y.-R. ZHAO, X.-H CAO, D.-S. TANG, J. . SUN, X.-C., CHEN, K.Z “**Physicochemical and biological properties of bovine-derived porous hydroxyapatite/collagen composite and its hydroxyapatite powders**”, **Ceramics International** (2017), 0272-8842.

SURMENEVA, M.A., SURMENEV, R.A., “**Microstructure characterization and corrosion behaviour of a nanohydroxyapatite coating deposited on AZ31 magnesium alloy using radio frequency magnetron sputtering**” **Vacuum** 117 (2015) 60e62.

TANG, J., ZHAO, Z. LIU Z. H., CUI X., WANG J., XIONG T. “**A novel bioactive Ta/hydroxyapatite composite coating fabricated by cold Spraying**” , **Ceramics International** 35 (2009) 2171–2178.

**WILLIAM D. CALLISTER, JR. DAVID G. RETHWISCH** “**Materials Science and Engineering: An Introduction, Enhanced eText**”, 10th Edition – 2018.

YANG, W. et. al “**Protective role of Arapaima gigas fish scales: Structure and mechanical behavior**”. **Acta Biomaterialia** Volume 10, Issue 8, August 2014, Pages 3599-3614.

XU H., GENG X., LIU. G., XIAO J., LI D., ZHANG Y., ZHU P., ZHANG C. “**Deposition, nanostructure and phase composition of suspension plasma-sprayed hydroxyapatite coatings**”, **Ceramics International** Volume 42, Issue 7, 15 May 2016, Pages 8684-8690.

ZHENG B., LUO Y., LIAO H., ZHANG C. “**Investigation of the crystallinity of suspension plasma sprayed hydroxyapatite coatings**” **Journal of the European Ceramic Society** Volume 37, Issue 15, December 2017, Pages 5017-5021.