



P P G E M



Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais
Instituto Federal da Bahia

Dissertação de Mestrado

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS CONSTITUÍDOS POR LIGAS
DE TITÂNIO E HIDROXIAPATITA OBTIDA A PARTIR DE RESÍDUOS DE
PEIXES.

Autor: Cristiane Oliveira De Carvalho

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Estevam Coelho

Maio, 2023.



P P G E M



Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais
Instituto Federal da Bahia

CRISTIANE OLIVEIRA DE CARVALHO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS CONSTITUÍDOS POR LIGAS
DE TITÂNIO E HIDROXIAPATITA OBTIDA A PARTIR DE RESÍDUOS DE
PEIXES.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Materiais do IFBA, como parte integrante dos
requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de
Materiais.

Área de Concentração: Processamento de Materiais

Linha de Pesquisa: Desenvolvimento de Materiais de Engenharia

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Estevam Coelho

Salvador, Maio, 2023.

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELO SISTEMA DE BIBLIOTECAS DO IFBA, COM OS
DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)

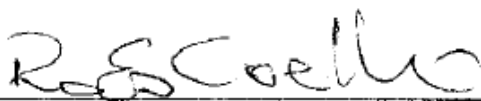
C331s Carvalho, Cristiane Oliveira de
 Síntese e caracterização de compósitos
 constituídos por ligas de titânio e hidroxiapatita
 obtida a partir de resíduos de peixes / Cristiane
 Oliveira de Carvalho; orientador Rodrigo Estevam
 Coelho -- Salvador, 2023.
 118 p.
 Dissertação (Programa de Pós-Graduação em
 Engenharia de Materiais) -- Instituto Federal da
 Bahia, 2023.
 1. Resíduos de peixes. 2. Hidroxiapatita. 3. Moagem
 de alta energia. 4. Ligas de titânio. 5. Biomaterial.
 I. Coelho, Rodrigo Estevam, orient. II. TÍTULO.
 CDU 546.82

CRISTIANE OLIVEIRA DE CARVALHO

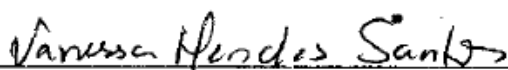
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS CONSTITUÍDOS POR LIGAS
DE TITÂNIO E HIDROXIAPATITA OBTIDA A PARTIR DE RESÍDUOS DE
PEIXES.

Dissertação de mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Materiais (PPGEM) do Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia da Bahia (IFBA), como requisito parcial para obtenção do título de
Mestre em Engenharia de Materiais.

BANCA EXAMINADORA:



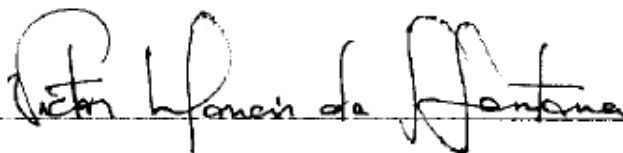
Prof. Dr. Rodrigo Estevam Coelho – Orientador



Prof.ª Dr.ª. Vanessa Mendes Santos- Examinador IFBA



Prof. Dr. Pedro Cunha Lima – Examinador IFBA



Prof. Dr. Victor Mancir da Silva Santana – Examinador Externo UFBA

Apresentado e aprovado em: 19/05/2023

Local da defesa: IFBA, Campus Salvador-BA.

AGRADECIMENTOS

A Deus e a Nossa Senhora pela força e coragem de não ter desistido, apesar dos inúmeros obstáculos e dificuldades nos anos que seguiram esta jornada.

À minha família, que me incentivou, motivou e acolheu para que pudesse me sentir segura para continuar a minha pesquisa. Em especial, à minha irmã, Gabriela Carvalho, companheira de alegrias e tristezas e, mesmo com a distância, sempre esteve presente na minha vida. Ao meu companheiro, Pedro Magalhães, que me apoiou e me incentivou nos momentos cansativos, não tenho como expressar a minha gratidão por tudo nesses anos complicados. À minha sogra, Sirlete Magalhães, que me estimulou e foi parceira nos momentos em que precisei dos seus olhos para não errar. Aos meus pais, Joselito Carvalho e Maria Carvalho, pelo dom da vida, educação e incentivo. Ao meu sogro, Aristides Magalhães, por estar sempre disponível. E à minha amada afilhada, Clara Carvalho, que tem sido a minha recarga mental e emocional, proporcionando-me os mais genuínos e amorosos momentos da vida. Eu amo vocês!

Ao meu orientador, Rodrigo Estevam Coelho, pela excelsa confiança no meu trabalho, incentivando-me e guiando-me durante a pesquisa.

Aos técnicos e amigos Carina Soares, Yuri Campos e Helder Cerqueira, que me auxiliaram extremamente e promoveram momentos de leveza durante o percurso para que eu me mantivesse firme na caminhada.

Aos mestres do Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Materiais do IFBA, pela disponibilidade e contribuição na minha construção profissional, pelas ideias e todo o conhecimento repassado. Aos professores, Pedro Cunha de Lima e Victor Mancir da Silva Santana, pela disponibilidade e atenção quanto ao uso dos laboratórios externos ao IFBA.

Aos professores, Pedro Cunha de Lima, Victor Mancir da Silva Santana e Vanessa Mendes Santos, por participarem da banca, pela atenção e contribuição ao meu trabalho.

À Blenda Cordeiro, amiga e coordenadora, que compreendeu em diversos momentos a necessidade de estar focada na pesquisa, estendendo prazos de entregas e tranquilizando-me para que eu pudesse concluir mais esta etapa.

RESUMO

A busca por novos materiais que satisfaçam requisitos de biocompatibilidade é atual e crescente, pois o envelhecimento da população tem exigido um aumento das aplicações no tratamento de doenças ligadas a mobilidade do corpo humano. O foco das pesquisas destes materiais tem sido direcionado a melhorar as propriedades mecânicas e biocompatíveis, de forma que as reações e rejeições adversas possam ser evitadas. Nesse sentido, o presente estudo foi delineado para produção de compósitos constituídos de ligas de titânio (Ti) e hidroxiapatita [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HA]. Os pós das ligas dos sistemas titânio-silício-boro (TiSiB) e titânio-nióbio (TiNb) foram obtidos por moagem de alta energia. A hidroxiapatita (HA) foi extraída das escamas e ossos de peixes por calcinação a 900°C e encaminhada para moagem de alta energia a fim de obtê-la em pó. As amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por energia dispersiva (EDS), fluorescência de raios-X (FRX), difração de raios-X (DRX), espectroscopia de fluorescência com transformada de Fourier (FT-IR). Nos resultados desta pesquisa foi possível a obtenção da hidroxiapatita (HA), a partir das escamas e ossos de peixes calcinados e moídos. Foram obtidas as ligas dos sistemas titânio-nióbio (TiNb) e ligas dos sistemas titânio-silício-boro (TiSiB). Além disto, com porosidade, a qual já era esperada, foi conseguido também obter o compósito da hidroxiapatita (HA) com os elementos titânio-nióbio (TiNb) e titânio-silício-boro (TiSiB).

Palavras-chave: Resíduos de peixes, Hidroxiapatita, Moagem de alta energia, Ligas de Titânio, Biomaterial.

ABSTRACT

The search for new materials that meet biocompatibility requirements is current and growing, as the aging of the population has required an increase in applications in the treatment of diseases linked to the mobility of the human body. The focus of research on these materials has been directed to improving the mechanical and biocompatible properties, so that adverse reactions and rejections can be avoided. In this sense, the present study was designed for the production of composites made of titanium alloys (Ti) and hydroxyapatite [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HA]. Powders of titanium-silicon-boron (TiSiB) and titanium-niobium (TiNb) alloys were obtained by high-energy grinding. Hydroxyapatite (HA) was extracted from fish scales and bones by calcination at 900°C and sent to high-energy milling in order to obtain it in powder form. The samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray fluorescence (FRX), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform fluorescence spectroscopy (FT-IR). In the results of this research, it was possible to obtain hydroxyapatite (HA) from the scales and bones of calcined and ground fish. Alloys of titanium-niobium systems (TiNb) and alloys of titanium-silicon-boron systems (TiSiB) were obtained. In addition, with porosity, which was already expected, it was also possible to obtain the composite of hydroxyapatite (HA) with the elements titanium-niobium (TiNb) and titanium-silicon-boron (TiSiB).

Keywords: Fish waste, Hydroxyapatite, High energy grinding, Titanium alloys, Biomaterial.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: As duas formas cristalográficas existentes do titânio puro: a) Estrutura Hexagonal (fase α); b) Estrutura cúbica de corpo centrado (fase β).-----	15
Figura 2: Elementos de liga que estabiliza cada uma das fases do titânio. -----	16
Figura 3: Microestruturas das principais ligas de Titânio (Ti). -----	18
Figura 4: Diagrama de equilíbrio binário do titânio-boro (TiB). -----	20
Figura 5: Informações das reações invariantes do sistema titânio-boro (TiB). -----	20
Figura 6: Diagrama de fases Binário do titânio-silício (TiSi). -----	22
Figura 7: Informações das reações invariantes do sistema titânio-silício (TiSi).-----	22
Figura 8: Diagrama de equilíbrio do sistema binário titânio-nióbio (TiNb).-----	25
Figura 9: Célula unitária da hidroxiapatita (HA).-----	26
Figura 10: Célula unitária representando os íons que compõem a hidroxiapatita (HA). -----	26
Figura 11: Aplicabilidade da hidroxiapatita (HA). -----	28
Figura 12: Hidroxiapatita obtida a partir de bioresíduos para aplicações biomédicas. -----	29
Figura 13: Tipos de vibrações moleculares. -----	37
Figura 14: Higienização das escamas de peixes. -----	40
Figura 15: Escamas limpas e aquecidas. -----	40
Figura 16: Higienização dos ossos de peixes. -----	41
Figura 17: Secagem dos ossos e escamas. -----	41
Figura 18: Material calcinado: a) ossos calcinados a 900°C por 4h, b) escamas calcinadas a 900°C por 1h. -----	47
Figura 19: Pós calcinados a 900°C: a) pó de hidroxiapatita-ossos calcinado por 4h e moído por 50min; b) pó de hidroxiapatita-escamas calcinado 1h e moído por 10min. -----	48
Figura 20: Imagens de MEV do pó de hidroxiapatita-ossos calcinados a 900°C por 4h e moído por 50min.-----	49
Figura 21: Imagens de MEV do pó de hidroxiapatita-escamas calcinados a 900°C por 1h e moído por 10min. -----	49
Figura 22: Imagens de MEV e EDS pó de hidroxiapatita-ossos calcinados a 900°C por 4h e moído por 50min. -----	50
Figura 23: Imagens de MEV e EDS pó de hidroxiapatita-escamas calcinados a 900°C por 1h e moídos por 10min. -----	50

Figura 24: Imagem do Mapa: pó de hidroxiapatita-ossos calcinados 900°C por 4h e moídos por 50min.-----	51
Figura 25: Imagem do Mapa: pó de hidroxiapatita-escamas calcinados a 900°C por 1h e moídos por 10min.-----	51
Figura 26: Espectro Infravermelho do pó de hidroxiapatita-escamas calcinados a 900°C por 1h e moído por 10min. -----	53
Figura 27: Espectro Infravermelho do pó de hidroxiapatita-ossos calcinados a 900°C por 4h e moído por 50min. -----	55
Figura 28: Difratoograma dos pós hidroxiapatita obtidos a partir de escamas e ossos de peixes. - -----	58
Figura 29: Sobreposição dos picos de hidroxiapatita-escamas com os picos das cartas cristalográficas PDF's card's utilizadas.-----	58
Figura 30: Sobreposição dos picos de hidroxiapatita-ossos e com os picos das cartas cristalográficas PDF's card's utilizadas.-----	58
Figura 31: Corpos verdes: compactados a 20kN a) hidroxiapatita-escamas e b) hidroxiapatita-ossos; compactados a 40kN c) hidroxiapatita-escamas e d) hidroxiapatita-ossos.-----	62
Figura 32: Imagem de MEV do pó de hidroxiapatita-ossos compactada a 20kN e sinterizada a 1200°C por 10min.-----	63
Figura 33: Imagem de MEV do pó de hidroxiapatita-ossos compactada a 40kN e sinterizada a 1200°C por 10min.-----	63
Figura 34: Imagem de MEV do pó de hidroxiapatita-escamas compactada a 20kN e sinterizada a 1200°C por 10min.-----	64
Figura 35: Imagem de MEV do pó de hidroxiapatita-escamas compactada a 40kN e sinterizada a 1200°C por 10min.-----	64
Figura 36: Imagem de MEV do pó de hidroxiapatita-escamas compactada a 20kN e sinterizada a 1200°C por 10min.-----	66
Figura 37: Imagem de MEV do pó de hidroxiapatita-escamas compactada a 40kN e sinterizada a 1200°C por 10min.-----	66
Figura 38: Amostras do sistema titânio-silício-boro (TiSiB) apresentando porosidade interna sinterizadas a 1150°C por 10 min: a) compactadas a 40kN; b) compactadas a 50kN.-----	67
Figura 39: Amostras sinterizadas do sistema titânio-silício-boro (TiSiB): a) 85Ti10Si5B; b) 91Ti6Si5B. -----	68

Figura 40: Imagens de MEV das ligas do sistema titânio-silício-boro (TiSiB) compactadas a 60kN, sinterizadas a 1150°C por 10min: a) 85Ti10Si5B; b) 91Ti6Si3B.-----	68
Figura 41: Imagem de MEV das ligas do sistema titânio-silício-boro (TiSiB) produzida por moagem de 2h no moinho atritor, compactação de 60kN e sinterização de 1150°C: 85Ti10Si5B.-----	69
Figura 42: Imagens de MEV das ligas com composição Ti-18Si-6B do sistema titânio-silício-boro (TiSiB): a) moagem de 60h; b) moagem de 80/86h.-----	70
Figura 43: Imagens de MEV das ligas do sistema titânio-silício-boro (TiSiB): a) 85Ti10Si5B; b)70Ti20Si5B.-----	70
Figura 44: Imagem de EDS das ligas do sistema titânio-silício-boro (TiSiB): a) 85Ti10Si5B; b) 91Ti6Si3B.-----	71
Figura 45: Difratogramas dos pós com composição nominal 85Ti10Si5B do sistema titânio-silício-boro (TiSiB): a) sem moagem, b) pó moído por 10h e c) amostra sinterizada.	72
Figura 46: Difratogramas dos pós com composição nominal de 91Ti6Si3B do sistema titânio-silício-boro (TiSiB): a) sem moagem, b) moído por 10h e c) amostra sinterizada.-----	73
Figura 47: Imagens de MEV das amostras do sistema titânio-silício-boro (TiSiB) compactadas a 40kN sinterizadas a 1150°C por 10min: a) 76,5Ti9Si4,5B+ 10% hidroxiapatita-ossos; 81,9Ti5,4Si2,7B+ 10% hidroxiapatita-ossos.-----	76
Figura 48: Amostra 91Ti6Si3B do sistema titânio-silício-boro (TiSiB) recoberta com hidroxiapatita-ossos.-----	77
Figura 49: Imagem de MEV da amostra 91Ti6Si3B do sistema titânio-silício-boro (TiSiB) recoberta com hidroxiapatita-ossos.-----	77
Figura 50: Produção das amostras do sistema titânio-nióbio (TiNb) compactadas a 40kN sinterizadas a 1200°C por 30min.-----	78
Figura 51: Amostras de titânio-nióbio (TiNb) com e sem pó hidroxiapatita-ossos envolvidas dióxido de titânio (TiO ₂).-----	80
Figura 52: Amostras do sistema titânio-nióbio (TiNb) compactadas a 40kN, sinterizadas 1200°C por 10min com atmosfera de argônio a 8L/min e proteção com pó de dióxido de titânio (TiO ₂) e hidroxiapatita-ossos.-----	81
Figura 53: Imagens de MEV das amostras do sistema titânio-nióbio (TiNb) compactadas a 40kN, sinterizadas 1200°C por 10min com atmosfera de argônio a 8L/min: a) 44Ti56b envolvida em hidroxiapatita-ossos; b) 40Ti50Nb +10% hidroxiapatita-ossos envolvidas no dióxido de titânio(TiO ₂).-----	81

Figura 54: Imagens de MEV das amostras do sistema titânio-nióbio (TiNb) com composição nominal 44Ti56Nb compactadas a 40kN, sinterizadas 1200°C por 10min com atmosfera de argônio a 8L/min e envolvidas com dióxido de titânio (TiO₂): a) magnitude 5.00kx; b) 10.00kx.-

----- 82

Figura 55: Imagens do MEV das amostras do sistema titânio-nióbio (TiNb) com composição nominal 61Ti39Nb compactadas a 40kN, sinterizadas 1200°C por 10min com atmosfera de argônio a 8L/min e envolvidas com dióxido de titânio (TiO₂): a) magnitude 1.00kx; b) 5.00kx.-

----- 82

Figura 56: Amostras sinterizadas do sistema titânio-nióbio (TiNb) compactadas a 60kN e sinterizadas a 1200°C por 10min com atmosfera de argônio a 10L/min.-----83

Figura 57: Imagens de MEV das amostras do sistema titânio-nióbio (TiNb) com composição nominal 65Ti39Nb compactadas a 60kN, sinterizada a 1200°C por 10min com atmosfera de argônio a 10L/min e envolvida com hidroxiapatita-ossos: a) magnitude 500x; b) magnitude 5.000x.----- 84

Figura 58: Imagens de MEV das amostras do sistema titânio-nióbio (TiNb) com composição nominal 44Ti56Nb compactada a 60kN, sinterizada a 1200°C por 10min com atmosfera de argônio a 10L/min e envolvidas com hidroxiapatita-ossos + dióxido de titânio (TiO₂): a) magnitude 500x; b) magnitude 5.000x.----- 84

Figura 59: Imagens de MEV das amostras do sistema titânio-nióbio (TiNb) com composição nominal 61Ti39Nb compactada a 60kN, sinterizada 1200°C por 10min com atmosfera de argônio a 10L/min e envolvidas com hidroxiapatita-ossos + dióxido de titânio (TiO₂): a) magnitude 500x; b) magnitude 5.000x.----- 85

Figura 60: Amostras sinterizadas do sistema titânio-nióbio (TiNb) compactadas a 70kN e sinterizadas a 1200°C por 10 min com atmosfera de argônio a 12L/min: a) composição nominal 44Ti56Nb; b) composição nominal 61Ti39Nb.----- 85

Figura 61: Imagens de MEV da mostrando as microestruturas do sistema titânio-nióbio (TiNb) compactadas a 70kN sinterizadas a 1200°C por 10min com atmosfera de argônio a 12L/min: a) composição nominal 44Ti56Nb; b) composição nominal 61Ti39Nb.----- 86

Figura 62: Imagem de EDS das amostras do sistema titânio-nióbio (TiNb) compactadas a 70kN sinterizadas a 1200°C por 10min com atmosfera de argônio a 12L/min: a) composição nominal 44Ti56Nb; b) composição nominal a 61Ti39Nb.----- 86

LISTA DE TABELAS

Tabela III.1 Propriedades dos materiais. -----	14
Tabela IV.1: Composição nominal das ligas do sistema titânio-silício-Boro (TiSiB). -----	43
Tabela IV.2: Composição nominal das ligas do sistema titânio-nióbio (TiNb). -----	43
Tabela V.1: EDS- Elementos encontrados no material calcinado e moído. -----	51
Tabela V.2: Resultados obtidos do FRX. -----	52
Tabela V.3: Valores dos elementos obtidos no EDS das ligas do sistema titânio-silício-boro (TiSiB). -----	72
Tabela V.4: Valores dos elementos obtidos no EDS das ligas do sistema titânio-nióbio (TiNb). -----	87

LISTA DE QUADROS

Quadro III.1: Pesquisas envolvendo a obtenção da hidroxiapatita (HA) usando resíduos de peixe e calcinação. -----	09
Quadro III.2: Características e aplicações de diferentes classes de biomateriais. -----	12

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A= Ampere

°C= Temperatura em graus Celsius

°C/s= Graus Celsius por segundo

EDS= Espectroscopia de Raios-x por Energia Dispersiva

eV= elétron-volt

g/cm³= Gramas por centímetro cúbico

FRX= Fluorescência de Raios-X

FT-IR= Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

GPa= Gigapascal

H= Hora

HA= Hidroxiapatita

HF= Ácido fluorídrico

HNO₃= Ácido nítrico

H₂O= Água

kN= Quilonewton

kV= Quilovolt

keV = Quilo elétron-volt

L/min= Litros por minuto

mA= Miliampere

MEV= Microscópio Eletrônico de Varredura

Min= Minuto

ml= Mililitro

MPa= Megapascal

µm= Micrometro

rpm= Rotações por minuto

Ton= Toneladas

V= Volts

W= Watts

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 OBJETIVOS GERAIS	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3 REFERENCIAL TEÓRICO	4
3.1 PROCESSOS	4
3.1.1 Metalurgia do Pó	4
3.1.2 Calcinação Térmica.....	6
3.2 BIOMATERIAIS	11
3.3 TITÂNIO E LIGAS DE TITÂNIO (Ti)	13
3.3.1 Ligas do sistema Titânio-Boro (TiB)	19
3.3.2 Ligas do sistema Titânio-Silício (TiSi)	21
3.3.3 Ligas dos sistemas Titânio-Silício-Boro (TiSiB)	22
3.3.4 Ligas dos sistemas Titânio-Nióbio (TiNb).....	24
3.4 ESTRUTURA E PROPRIEDADES DA HIDROXIAPATITA (HA)	25
3.5 FORMAS DE OBTENÇÃO DA HIDROXIAPATITA (HA)	28
3.5.1 Escamas e espinhas (ossos) de peixes	30
3.6 COMPOSIÇÃO QUÍMICA	31
3.7 COMPÓSITOS DE TITÂNIO-NIÓBIO-HIDROXIAPATITA (TiNbHA)	32
3.8 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO	34
3.8.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	34
3.8.2 Espectroscopia de Raios-x por Energia Dispersiva (EDS)	35
3.8.3 Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (FRX)	36
3.8.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	36
3.8.5 Difração de raios- X (DRX).....	38
4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	39
4.1 PRODUÇÃO DOS PÓS METÁLICOS	39
4.1.1 Pó Titânio-Silício-Boro (TiSiB).....	39
4.1.2 Pó Titânio-Nióbio (TiNb)	39
4.2 OBTENÇÃO DA HIDROXIAPATITA (HA)	39
4.2.1 Coleta do Material.....	39

4.2.2 Preparo do Material.....	40
4.3 CONFECÇÃO DOS COMPACTADOS	43
4.3.1 Compactados com Titânio-Silício-Boro-Hidroxiapatita (TiSiHA).....	43
4.3.2 Compactados com Titânio-Nióbio-Hidroxiapatita (TiNbHA).....	43
4.3.3 Preparação e Análise microestrutural.....	44
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS DE HIDROXIAPATITA	46
5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS	61
5.2.1 Corpos Cerâmicos	61
5.2.2 Amostras de Titânio-Silício-Boro (TiSiB) e Titânio-Silício-Boro-Hidroxiapatita (TiSiBHA).....	67
5.2.3 Amostras de Titânio-Nióbio (TiNb) e Titânio-Nióbio-Hidroxiapatita (TiNbHA) .	78
6 CONCLUSÃO	89
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	89
REFERÊNCIAS	91

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento e o aprimoramento de biomateriais acompanham o processo de evolução técnico-científico e o aumento da expectativa de vida humana. Desde os tempos remotos, esses materiais usados no corpo humano tinham como principal objetivo proporcionar uma melhoria na qualidade de vida humana no que diz respeito a saúde e bem-estar da população, restaurando ou corrigindo funcionalidades dos indivíduos acometidos por doenças, lesionados por acidentes ou ainda pelo próprio envelhecimento do corpo. A importância dos biomateriais promove intensas pesquisas a fim de conseguir materiais com propriedades e características superiores, biocompatibilidade adequada e viabilidade econômica de produtos direcionados as áreas biomédica e odontológica. Cada classe de material possui um conjunto de propriedades peculiares, colocando os compósitos biomédicos em foco e ascensão, por combinarem dois ou mais componentes, concedendo propriedades e características que nenhum dos materiais constituintes sozinho poderia fornecer.

As propriedades complementares dos compósitos formados por titânio (Ti) e hidroxiapatita (HA) os tornam materiais promissores com potencial significativo para aplicações biomédicas. O titânio (Ti) e suas ligas são materiais metálicos que estão sendo requisitados para implantes médicos e odontológicos pela resistência mecânica, boa resistência à corrosão e pela sua excelente biocompatibilidade no meio fisiológico (OZAN, 2020; RODRIGUES-CONTRERAS *et al.*, 2021). Perante a necessidade de produzir materiais de maneira eficiente, é que se propõe o uso de produtos à base de titânio (Ti) e suas ligas, com baixa rigidez e elevada resistência mecânica. As ligas de titânio (Ti) do tipo beta (β) vem sendo objeto de estudo por apresentarem: elevada resistência mecânica; módulo de elasticidade mais baixos, quando comparados aos módulos de elasticidade das demais ligas, e que podem se aproximar do osso humano; elementos de liga tolerados pelos tecidos vivos e responsáveis por estabilizar a fase beta (β) (KASUGA, 2019; NAKANO, 2019). A propriedade de baixo módulo de elasticidade uma liga é geralmente alcançado pela quantidade predominante de fase β , que pode ser obtida pela adição de elementos de liga ao titânio (Ti) para valores que variam de 40 a 90 GPa (FUJII *et al.*, 2022) como o nióbio (Nb), silício (Si) e boro (B) utilizados neste trabalho, com intuito de auxiliar na redução do módulo de elasticidade.

Ainda que os elementos de liga influenciem na redução do módulo de elasticidade das ligas de titânio (Ti), esses materiais não satisfazem efetivamente aos critérios de osseointegração que envolve uma ligação eficiente dos implantes e tecido ósseo circundante.

Uma forma de contornar esse problema é utilizar a combinação de materiais que melhoram as propriedades do titânio (Ti) e suas ligas, que é o foco deste estudo. Portanto, o objetivo foi avaliar o uso do composto hidroxiapatita (HA), um material cerâmico, como agente de melhoria das propriedades das ligas de titânio (Ti). A hidroxiapatita $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2, \text{HA}]$ é, por sua vez, um material pertencente ao grupo das cerâmicas e apresentam características, tais como bioatividade, elevada biocompatibilidade, osteocondutividade e osteoindutividade (PAL *et al.*, 2017 SATHISKUMAR *et al.*, 2019). A hidroxiapatita (HA) pode ser produzida por muitas rotas sintéticas, como irradiação por micro-ondas, precipitação química, reação hidrotermal, síntese sol-gel, reações de estado sólido, técnica mecanoquímica e outras (AGBEBOH *et al.*, 2020; LE HO *et al.*, 2022). No entanto, o alto custo, a produção de subprodutos, a complexidade desses processos, bem como, o apelo ambiental sustentável que vislumbra uma conscientização acerca da redução de recursos extraídos e do reaproveitamento de resíduos sólidos têm conduzido muitas pesquisas a extrair, caracterizar e utilizar a hidroxiapatita (HA) derivadas de fontes naturais. Neste estudo optou-se pela hidroxiapatita advinda de resíduos da piscicultura, uma vez que o peixe é considerado uma rica fonte de alimento, com muitos constituintes nutricionais benéficos à saúde humana e consumido por todo o mundo, gerando milhões de toneladas de resíduos descartados, que ao se degradarem provocam danos ambientais, como odores e poluição para sociedade (YAMAMURA *et al.*, 2018).

A combinação superior das propriedades das ligas de titânio (Ti) e da hidroxiapatita (HA) natural pode ser favoráveis, por exemplo, na reparação de tecidos ósseos, conseguindo conciliar a resistência às cargas aplicadas, compatibilidade do módulo de elasticidade que a valores mais próximos ao osso natural e ligação química entre implante/osso e desenvolvimento ósseo.

Diante disso, este trabalho visa produzir, especialmente pelas etapas da metalurgia do pó, ligas de titânio (Ti) com adição de silício (Si), boro (B) e nióbio (Nb) com a intenção de possível formação de fase beta (β) e combiná-las com a hidroxiapatita (HA) natural obtida por calcinação térmica e moagem de alta energia de resíduos de peixes. Adicionalmente, é possível vislumbrar um fim ecologicamente adequado para os resíduos de peixes, menor custo ou custos mínimos vinculados a matéria-prima e processos, utilizando-os para produzir hidroxiapatita (HA) bioativa e, conseqüentemente, melhorar a ligação do material/osso, uma vez que o titânio (Ti) é biologicamente inativo; reduzir custos na produção de biomateriais a base de titânio (Ti) e definir parâmetros de composição, calcinação, moagem e sinterização para agregar informações à literatura, visando o uso desses materiais na medicina e odontologia.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este estudo tem como objetivo geral o processamento e caracterização de compósitos produzidos por ligas dos sistemas titânio-silício-boro (TiSiB) e titânio-nióbio (TiNb) com inserção de hidroxiapatita (HA) obtida a partir de resíduos de peixes visando investigações direcionadas à aplicações em implantes dentários.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Obter a hidroxiapatita (HA) natural a partir de resíduos de peixes;
- ✓ Caracterizar a microestrutura, composição química e propriedades físicas da hidroxiapatita (HA) em pó e compactada e sinterizada;
- ✓ Produzir compósitos com estruturas densas com diferentes composições, baseados nos sistemas titânio-silício-boro (TiSiB) e titânio-nióbio (TiNb) e adição de 10% (% em massa) de hidroxiapatita (HA);
- ✓ Caracterizar e comparar os compósitos com estruturas densas.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 PROCESSOS

A conversão da matéria-prima em produto final requer a aplicação de diferentes processos que visam modificar as propriedades físico-químicas, a geometria e as características intrínsecas dos materiais, conferindo-lhes novas formas, estruturas e funcionalidades. Essas transformações são realizadas por meio de uma série de operações de processamento, que englobam diversas técnicas e etapas para atender aos requisitos preestabelecidos, garantindo o resultado desejado e a qualidade do produto final. Neste estudo, compreender e dominar os parâmetros envolvidos na metalurgia do pó e no tratamento de calcinação térmica foram essenciais para obter amostras com formatos e propriedades específicas proporcionadas por tais processos.

3.1.1 Metalurgia do Pó

A metalurgia do pó convencional (*Conventional powder metallurgy-PM*), de modo simplificado e abrangente, é um processo que visa a compactação e sinterização de pós finos misturados de forma homogênea (GROOVER, 2021; MUNIR *et al.*, 2020; RODRIGUEZ-CONTRERAS *et al.*, 2021). A metalurgia do pó pode ser considerada como um processo relativamente econômico para produção de componentes e ferramentas a partir de pós metálicos, cerâmicos ou compósitos (EL-ESKANDARANY, 2020). Além de ser um método que apresenta baixo custo, é possível produzir, por meio da metalurgia do pó, elementos com geometrias complexas que satisfazem elevados requisitos mecânicos (PAŁKA; POKROWIECKI; KRZYWICKA, 2019). Prakash *et al.* (2020) afirmam que a rota metalurgia do pó convencional é uma das tecnologias mais aplicadas na produção de implantes porosos pela relação custo-benefício, controle de tamanho dos poros, densidade e morfologia.

O processo de metalurgia do pó envolve diversas etapas tais como moagem de alta energia, compactação e sinterização as quais serão descritas brevemente a seguir.

Moagem de alta energia

A moagem de alta energia, ainda conhecido pelo termo *Mechanical Alloying* (MA), está relacionado ao processamento do pó em que ocorre mudanças estruturais, reações químicas e transformações de fase suscitada em pó pela aplicação de energia mecânica. Esse processo de cominuição (fragmentação) mecânica abrange diferentes eventos como a deformação plástica,

promovendo a modificação da morfologia, soldagem e/ou fratura das partículas dos pós provocadas pelas sucessivas colisões das esferas de moagem metálicas ou cerâmicas, em uma máquina de moagem de alta energia, comumente conhecida como moinho. Nesse processo, a energia de impacto é repassada para o pó a partir das esferas do moinho (COELHO, 2001; MUNIR *et al.*, 2020; NEIVOK, 2019). Durante a moagem, as partículas de pós ficam presas as esferas em colisão e sofrem deformação, soldagem ou fratura, repetidas vezes, até atingir o equilíbrio do sistema, mas tudo depende do comportamento mecânico dos componentes do pó (COELHO, 2001; EL-ESKANDARANY, 2020; NEIVOK, 2019). É importante lembrar que, normalmente, é introduzido na moagem 1 a 5% (em massa da carga do pó) de alguns compostos orgânicos (ácido esteárico, ácido bórico, álcool etílico e outros) conhecidos como Agente Controlador de Processo (ACP), que são responsáveis por inibir a aglomeração de partículas na moagem, principalmente de materiais dúcteis, que sempre sofrem deformação plástica severa e trabalho a frio levando os pós a ficarem presos nas superfícies das esferas e na superfícies internas sem quebrar as partículas de pó (EL-ESKANDARANY, 2020).

Compactação

A compactação é a próxima etapa após a homogeneização dos pós e, tem como principal função conseguir um compactado verde (“verde” significa não totalmente processado) dotado de resistência suficiente para suportar o manuseio, mas com resistência inferior à adquirida na sinterização (RODRIGUEZ-CONTRERAS *et al.*, 2021). A compactação dos pós passa por três estágios. O primeiro estágio é a reorientação/rearranjo e empacotamento dos pós particulados no qual ocorre a redução dos espaços vazios criados no enchimento do pó e consequente aumento do número de pontos de contato entre as partículas. O segundo estágio em decorrência do aumento da pressão, leva as partículas para o próximo estágio, quando há o aumento das áreas superficiais de contato entre as partículas. As partículas são deformadas elástico-plasticamente, conduzindo as partículas adicionais realizarem contato. O terceiro e último estágio é a deformação plástica maciça e ocorre a redução adicional do volume dos poros (GROOVE, 2021; RODRIGUEZ-CONTRERAS *et al.*, 2021).

Sinterização

O processo de sinterização consiste na densificação de um pó compactado, que abrange a eliminação de porosidade entre as partículas iniciais e a união, ou a coalescência, e formação de ligações consideradas fortes entre as partículas próximas. Nesse fenômeno ocorre

a aglomeração de partículas por difusão no estado sólido em temperaturas inferiores ao ponto de fusão do metal principal. A qual precisa ser mantida nessa temperatura por determinado período de tempo para que o processo seja concluído com sucesso. Groove (2021) salienta que o tratamento é efetuado em temperaturas entre 0,7 e 0,9 do ponto de fusão do metal. Variáveis como temperatura, tempo, tamanho de partícula inicial, composição química e pressão devem ser controladas de forma adequada para conseguir uma melhor densificação (TANZI; FARÈ; CANDIANI, 2019). No caso do titânio (Ti) e suas ligas, objeto deste estudo, há necessidade que a sinterização ocorra em condições de vácuo ou fluxos de gases inertes. A sinterização atmosférica é, comumente, realizada em uma atmosfera inerte de argônio (Ar) ou hélio (He) pela elevada afinidade do titânio (Ti) com nitrogênio (N), oxigênio (O), hidrogênio (H) e carbono (C), e pequenas quantidades de gases reativos podem gerar a fragilidade das amostras sinterizadas (RODRIGUEZ-CONTRERAS *et al.*, 2021).

3.1.2 Calcinação Térmica

Outro processo a ser descrito será a calcinação térmica. Uma técnica muito utilizada para a produção da cerâmica hidroxiapatita (HA), dentre outras, e que foi a técnica aplicada neste trabalho para produção da hidroxiapatita (HA). A calcinação térmica ou calcinação é um tratamento térmico utilizado para obter hidroxiapatita (HA) de recursos naturais, em especial, fontes mamíferas e marinhas. Essa técnica requisita elevadas temperaturas para vencer a energia de ativação e conseguir uma melhor solubilidade do óxido de cálcio (CaO) ou hidróxido de cálcio $[Ca(OH)_2]$, que pode ser considerados como impurezas (AROKIASAMY *et al.*, 2022; TERZIOĞLU; HAMDIÖĞÜT; AYŞEKALEMTAŞ, 2018). A calcinação foi escolhida por ser um tratamento térmico simples, barato e que necessita de métodos e equipamentos básicos e de baixo custo para sintetizar hidroxiapatita (HA) a partir de resíduos de peixe. Além disso, os tratamentos térmicos realizados em elevadas temperaturas são responsáveis por remover patógenos orgânicos e ameaçadores (MAIDANIUC *et al.* 2020). Hernández-Ruiz *et al.* (2022) citam que as temperaturas de calcinação na produção de hidroxiapatita (HA) por fontes naturais variam de 500 a 1400°C, com aumento progressivo da temperatura, em tempos que variam de 1 a 24h. Os autores ainda afirmam que dentre as temperaturas mencionadas as mais empregadas são 700 e 800°C, pois podem reduzir a porosidade do produto final e interferir na bioatividade e interações com demais materiais. Entretanto, temperaturas elevadas podem ajudar no desempenho da hidroxiapatita (HA), pelo fato de possibilitar um melhor acúmulo de grãos cerâmicos (AROKIASAMY *et al.*, 2022). A temperatura, o tempo, o método de extração e a

natureza dos ossos e das escamas são os principais fatores que influenciam nas propriedades dos fosfatos de cálcio, tais como a razão entre cálcio:fosfóro (Ca:P), morfologia, pureza de fase, distribuição de tamanho e área de superfície (AROKIASAMY *et al.*, 2022; TERZIOĞLU; HAMDIÖĞÜT; AYŞEKALEMTAŞ, 2018).

As escamas e ossos de peixes tornaram-se foco de pesquisas para determinar parâmetros e propriedades da obtenção de hidroxiapatita (HA) natural, por ser abundante e mais barata que as demais fontes (Silva *et al.*, 2022). Algumas dessas pesquisas são destacadas abaixo.

Paul *et al.* (2017) estudaram a influência de oligoelementos na sinterização e na bioatividade da hidroxiapatita (HA) obtida por escamas de peixe. Concluíram que, o pó de hidroxiapatita (HA) extraído das escamas por tratamento térmico conservou oligoelementos naturais como estrôncio (Sr) e magnésio (Mg), naturalmente encontrados nas escamas de peixe. Além disso, os autores realizaram um comparativo entre as sínteses que demonstrou que o menor tamanho do cristalino foi da hidroxiapatita (HA) obtida por escamas e análises dos ensaios *in vitro* de citotoxicidade mostraram que a mesma não é tóxica.

Chai e Tagaya (2018) usaram o processo de imersão em solução das escamas de peixe para obter a hidroxiapatita (HA) nanoestruturada. Segundo os autores, foi observado um acúmulo de íons de cálcio (Ca^{2+}) e fosfato (PO_4^{3-}) nas escamas no processo de imersão. Nesse estudo ainda foi possível notar o crescimento da hidroxiapatita (HA) e a formação de mesoporos pelo tratamento térmico de calcinação. Chai, Nishikawa e Tagaya (2018) aplicaram uma metodologia similar em conjunto com incorporação de nanopartículas de ouro (Au) nas nano/micro estruturas da hidroxiapatita (HA) das escamas de peixe.

Deb *et al.* (2019 a) desenvolveram um *scaffold* ósseo constituído por uma matriz de polimetilmetacrilato (PMMA) e por agentes de reforço de hidroxiapatita (HA) obtida por escamas de peixe e variando o teor de hidroxiapatita (HA) de 60 a 80% em peso do PMMA identificaram poros interconectados com o uso de 60-70% de hidroxiapatita (HA), no conteúdo do *scaffold*, ideal para crescimento ósseo. O estudo ainda mostra que a resistência à compressão aumenta e a porosidade reduz, conforme o aumento do teor de hidroxiapatita (HA) chega até 70% e a bioatividade *in vitro* do *scaffold* com 70% de hidroxiapatita (HA) apresentou a formação de apatita óssea após imersão por 28 dias em fluido corporal simulado (SBF). Em seu estudo, Deb *et al.* (2019 b) certificaram-se que houve a formação de hidroxiapatita (HA) cristalina produzida a partir das escamas de peixe e quando isolada apresentou-se estável a temperatura de 800°C. Os autores ainda verificaram a formação de pó de hidroxiapatita (HA)

policristalino com partículas de tamanho de 0,7-1,4 μ m e ao sinterizar a cerâmica, obtiveram uma morfologia altamente porosa.

Prasad *et al.* (2017a) e Prasad *et al.* (2017b) realizam pesquisas parecidas com uso de escamas de peixe por calcinação.

Nam; Hoa; Trung (2019) produziram, caracterizaram e compararam hidroxiapatitas (HA) derivadas de quatro diferentes de tipos de peixes. Os autores relataram a presença de vários oligoelementos como sódio (Na), potássio (K), magnésio (Mg), estrôncio (Sr), zinco (Zn) e alumínio (Al). Relataram ainda a elevada porosidade e nanopartículas uniformes e constataram que a morfologia e o tamanho das partículas de hidroxiapatita (HA) obtidas dependem da temperatura de calcinação e das fontes de peixes.

Em seus testes, Maidaniuc *et al.* (2020) analisaram a hidroxiapatita (HA) derivada de espinhas de peixe, caracterizando o material antes (matéria-prima) e após a sinterização (corpos cerâmicos). Findando as análises, compreenderam que o aumento da temperatura de calcinação influenciou nas propriedades finais do material, aumento na densificação e no tamanho dos grãos, fases residuais, redução da resistência à compressão, microdureza, etc.

Khamkongkao *et al.* (2021) compararam o pó da hidroxiapatita (HA) natural com o pó da hidroxiapatita (HA) comercial e dentre os resultados, identificaram uma maior quantidade de magnésio (Mg) na hidroxiapatita (HA) natural, e verificaram grupos de carbonato (CO_3^{2-}) em ambos os pós. Diferentemente do pó hidroxiapatita (HA) comercial, o pó dos resíduos ósseos de peixe apresentou fases hidroxiapatita (HA) e beta-fosfato tricálcico (β -TCP). Logo após o processo de sinterização, os pesquisadores relataram que as propriedades da cerâmica pode levá-la a ser considerada para uso odontológico e biomédico.

Em seu estudo, Modolon *et al.* (2021) concluíram que é possível obter a hidroxiapatita biológica nanoestruturada com elevado grau de pureza pela calcinação da espinha de peixe. Entenderam que o controle da temperatura e o tempo de moagem influenciam na cristalinidade e no tamanho do cristalito e que a reação da Ca/P está próxima à estequiométrica confirmando a formação de hidroxiapatita (HA) como fase cristalina e detectaram magnésio (Mg) e sódio (Na) nas análises. Le Ho *et al.* (2022) encontraram nano-pós de hidroxiapatita (HA) com elementos minerais tais como ferro (Fe), potássio (K), sódio (Na), selênio (Se), zinco (Zn) e, principalmente, uma elevada quantidade de magnésio (Mg). Nesse estudo, ainda foram feitas análises toxicológicas em camundongos e coelhos, bem como, avaliações de toxicidades aguda e subcrônica, e os resultados confirmaram que não houve nenhum efeito tóxico. Mondal *et al.*

(2019); Pal *et al.* (2017); Shi *et al.* (2018); Yamamura *et al.* (2018) também realizaram calcinação para obter hidroxiapatita (HA) natural a partir de ossos de peixe.

Todos esses estudos demonstram diferentes parâmetros para conversão de escamas e ossos de peixes em hidroxiapatita (HA), resumidos no Quadro III.1. No entanto, todos concordam que o material obtido possui um valor por ser uma matéria-prima disponível e sustentável, podendo ser obtidas por métodos simples, eficazes, acessíveis e com propriedades satisfatórias para serem utilizadas em diferentes aplicações biomédicas.

Quadro III.1 Pesquisas envolvendo a obtenção da hidroxiapatita (HA) usando resíduos de peixe e calcinação (continua).

Referência	Bioresíduo- Espécie	Limpeza/ Pré-tratamento	Calcinação/ Pós- calcinação
PAUL <i>et al.</i> (2017)	Escama- <i>Catla</i>	Fervidas em água por 20-25min mais imersão em água por 24h em temperatura ambiente; Secas em estufa a 60°C por 3-4h e trituradas.	Calcinação: 200°C, 400°C, 800°C, 1000°C e 1200°C, por 1h.
CHAI, TAGAYA (2018)	Escamas- Não mencionado	Água, 120 mM Na ₂ PO ₄ (5min), Água, 200 mM CaCl ₂ + 100nM tris; Secagem:60°C.	Calcinação: 250°C e 550°C.
CHAI; NISHIKAW; TAGAYA (2018)	Escama- Tilápia (<i>Oreochromis</i> sp.)	Água+ 1N NaOH (12h), água, 120 mM Na ₂ PO ₄ (5 min), água, 200mM CaCl ₂ + 100nM tris (5min); Secagem:60°C (12 h).	Calcinação: 250°C por 3h e 550°C por 4h.
DEB <i>et al.</i> (2019 a)	Escama- <i>Puntius conchoni</i>	Lavadas com água; Desproteínização: 1(N) de ácido clorídrico (HCl) e lavagem em água destilada; Secagem em estufas 12h a 50°C.	Calcinação:1000°C, por 4h
DEB <i>et al.</i> (2019 b)	Escama- <i>Labeo rohita</i> (Rohu)	Lavadas com água; Secagem em condições ambientais; Desproteínização: 1(N) de ácido clorídrico (HCl); Secagem em estufas 12h a 50°C.	Calcinação:1000°C, por 4h

Fonte: Autora (2023).

Quadro III.1 Pesquisas envolvendo a obtenção da hidroxiapatita (HA) usando resíduos de peixe e calcinação (conclusão).

Referência	Bioresíduo- Espécie	Limpeza/ Pré-tratamento	Calcinação/ Pós- calcinação
NAM; HOA; TRUNG (2019)	Espinha- Pangasius hipofalmo (bagre), Oreochromis (tilápia), Calcarífero tardio (robalo) e Thunnus Albacares (atum albacora)	Os peixes foram picados e misturados com 100mL de água e agitados por 5min; Inserido 0,40mL de Alcalase suspensão anterior; Separação de fases líquida e sólida; A fase sólida (osso cru) foi lavada e seca até 100°C.	Calcinação: 700°C, por 2h Moagem: parâmetros não mencionados
MAIDANIUC <i>et al.</i> (2020)	Espinha- <i>Cyprinus carpio</i> , (carpa)	Fervidos duas Vezes em água destilada (por 2 h/cada operação); Secagem: Dessecador por 48h; Remoção dos componentes orgânicos: 500°C, por 2h.	Calcinação: 800°C, 1000°C e 1200°C, por 2, 4 e 6h respectivamente; Moagem: almofariz e pilão de ágata; Prensagem: 10MPa por 3min; Sinterização: a 1200°C.
KHAMKONGKAEU <i>et al.</i> (2021)	Espinha: <i>Oreochromis niloticus</i> (tilápia do Nilo)	Higienizados em água fervente; Secagem ao sol por três dias e cortado.	Calcinação-800°C por 5h; Moagem-10min
MODOLON <i>et al.</i> (2021)	Espinha: <i>Oreochromis niloticus</i> (tilápia do Nilo)	Lavados com água fervente; triturados em moinho.	Tratamento térmico em estufa - 600°C, 900°C e 1200°C por 120 min; Moagem- 1h, 2h, 3h
LE HO, <i>et al.</i> (2022)	Espinha: Lates calcarífer (<i>perca-gigante</i>)	Fervidos em água por 1h; Fervido com NaOH; Secagem 60°C; Moídos.	Calcinação 650°C por 4h; Triturada e moída.

Nessa perspectiva, este trabalho visa produzir a hidroxiapatita (HA) a partir de resíduos de peixes e combiná-la com ligas dos sistemas titânio-silício-boro (TiSiB) e titânio-nióbio (TiNb), a fim de reunir as melhores propriedades de cada classe de material, apresentando um grande potencial para melhor cumprir as funções mecânicas, químicas e biológicas no corpo humano quando aplicadas na forma de implantes. Para tanto outros processos foram utilizados envolvendo a tecnologia da metalurgia do pó e serão descritos a seguir.

3.2 BIOMATERIAIS

O desgaste humano e as enfermidades relacionadas à idade incentivam a pesquisa e o desenvolvimento de materiais que possam reparar, reconstituir ou substituir tecidos danificados, viabilizando o potencial de regeneração do corpo humano. Tais materiais, manipulados para tratar o corpo, são conhecidos como biomateriais e no decorrer dos anos, o ramo dos biomateriais experimentou transformações e um crescimento contínuo e progressivo envolvendo diferentes disciplinas como ciência dos materiais, engenharia, ciências médicas e clínicas, biologia e química (ARIOMASKY *et al.*, 2022; BOSE; BANERJEE; BANDYOPADHYAY, 2017; TANZI; FARÈ; CANDIANI, 2019).

As diferentes propriedades mecânicas, físicas, químicas e estruturais dos biomateriais possibilitam seu uso em diferentes aplicações, a depender da biocompatibilidade e características. Vishnu *et al.* (2019) reitera que para um material ser considerado biocompatível é necessário que sua composição química não incite efeito tóxico ou alérgico; que não seja corrosivo quando em contato com os fluidos corporais, isso é, não pode se dissolver ou liberar componentes prejudiciais; que seja dotado de propriedades mecânicas satisfatórias, inclusive elevada resistência e rigidez análoga a do osso humano, reduzindo o desgaste e evitando o fenômeno *stress shielding* (blindagem de tensões) e, como consequência, que pode levar ao afrouxamento dos implantes; que tenha estrutura porosa, favorecendo o crescimento do tecido, consentindo a osseointegração e que possua vida útil que restaure a qualidade de vida do paciente.

Os biomateriais são, normalmente, classificados de acordo com a biocompatibilidade. A biocompatibilidade que pode ser entendida como a capacidade de um material executar sua função associado a terapia médica sem causar efeitos locais ou sistêmicos prejudiciais ao beneficiário. O material deve provocar uma resposta celular ou tecidual favorável e adequada para cada caso e otimizar o desempenho clinicamente necessário da terapia. Portanto, a aceitação dos biomateriais, sejam de origem sintética ou natural, está relacionada com a ausência de reações adversas ao tecido e reações imunológicas ao corpo. Assim, com base na biocompatibilidade, os biomateriais sintéticos podem ser (SHANMUGAM; SAHADEVAN, 2018; TANZI; FARÈ; CANDIANI, 2019):

- **Bioinertes-** materiais que não produzem reações adversas relevantes ao tecido ou órgão e interagem com o sistema. Exemplos desses materiais são aço inoxidável, titânio, alumina, zircônia parcialmente estabilizada e polietileno. Uma cápsula fibrosa recobre o material bioinerte separando-o do tecido adjacente.

- **Bioativos-** materiais que interagem com os tecidos adjacentes conseguindo estabelecer interfaces quimicamente formadas. Quando essa interação está associada a regeneração ou reparo do tecido ósseo é designada como osseointegração, que é um mecanismo de deposição de colágeno e fase mineral, de modo direto, na superfície do material implantado. A camada de carbonato apatita biologicamente ativa (CHA) depositada no implante, produzida pela reação de troca aniônica com fluidos corporais, é um exemplo. Ao realizar análises químicas e cristalográficas é possível constatar que essa camada é similar a parcela mineral óssea. Biomateriais pertencentes a essa classe são: hidroxiapatita sintética $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$, vitrocerâmicas, biovidro, revestimento de hidroxiapatita bioativa em implante dentário metálico.

- **Bioreabsorvíveis-** materiais que se dissolvem no meio fisiológico ao entrarem em contato com o corpo humano e os fluidos biológicos. Seguidamente, os mesmos são reabsorvidos pelo corpo com auxílio de processos metabólicos e são substituídos, progressivamente, por tecido de formação recente. Alguns biomateriais que fazem parte dessa classificação são: fosfato tricálcico $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$ e copolímeros de ácido polilático-poliglicólico.

Os biomateriais sintéticos, mais comuns, são os mesmos aplicados pela engenharia e ciência dos materiais: polímeros, metais, cerâmicas e compósitos (BOSE; BANERJEE; BANDYOPADHYAY, 2017; SHANMUGAM; SAHADEVAN, 2018; FARZAN; IMRAN, 2022). O Quadro III.2 apresenta algumas propriedades, limitações e usos desses materiais.

Quadro III.2: Características e aplicações de diferentes classes de biomateriais (continua).

Tipo de Biomateriais	Propriedades	Limitações	Usos
Metais e suas ligas (Zn, Mg, Ti e suas ligas, Ligas com efeito memória de forma, Aço, Co-Cr)	Elevada resistência mecânica; Boa ductilidade; Excelente resistência à fadiga; Bioinerte.	Corrosivo; Baixa adesão celular; Alto módulo elasticidade em comparação com o osso; Baixa biocompatibilidade.	Fixação de fraturas; <i>Stents</i> ; Válvulas cardíacas; Implantes dentários; Substituição óssea; Implantes de suporte de carga, crânio.

Fontes: Adaptado de Bose; Banerjee; Bandyopadhyay (2017); Shanmugam, Sahadevan (2018), Farzan; Imran (2022).

Quadro III.2: Características e aplicações de diferentes classes de biomateriais (conclusão).

Tipo de Biomateriais	Propriedades	Limitações	Usos
Polímeros (ácido polilático (PLA), policaprolactona (PCL), polifumarato de propileno (PPF), polimetil metacrilato (PMMA), polietileno (PE) polipropileno)	Biodegradação (polímeros biodegradáveis); Biocompatível; Elevada resiliência; Fabricação simples; Resistência Mecânica; Propriedades controladas.	Propriedades mecânicas ruins; Baixa resistência mecânica; Não é resistente; Deforma com o tempo; Podem degradar (produtos da degradação pode ser preocupantes).	Engenharia de tecidos; Sistema de liberação de drogas, Cimento ósseo; Lentes de contato e intraoculares; Suturas; Copos acetabulares para substituições em quadril.
Materiais Compósitos	Excelentes propriedades mecânicas; Biocompatibilidade, resistente à corrosão.	Caro; Dificuldade no preparo; Falta de homogeneidade.	Obturações Dentárias; Aplicações Médicas Regenerativa; Implantes de joelho, quadril; Implantes artificiais articulações.

Fontes: Adaptado de Bose; Banerjee; Bandyopadhyay (2017); Shanmugam, Sahadevan (2018), Farzan; Imran (2022).

3.3 TITÂNIO E LIGAS DE TITÂNIO (Ti)

O titânio (Ti) ocupa a nona posição entre os elementos mais abundantes na crosta terrestre sendo extraído de óxidos que contêm fontes minerais de titânio (Ti) como o rutilo, brookita e anatase (KAUR; SINGH, 2019). Localizado no quarto período da tabela periódica, o titânio é um metal de transição altamente reativo e conhecido pela sua leveza e pelas suas excelentes propriedades (PRASAD *et. al*, 2015; TANZI; FARÈ; CANDIANI, 2019). O titânio comercialmente puro (Ti-Cp) foi, originalmente, desenvolvido para aplicações aeroespaciais, mas juntamente com suas ligas, está sendo amplamente empregados em aplicações biomédicas, por produzir efeitos colaterais mínimos no corpo humano, no entanto, é importante salientar que nenhum metal é completamente inerte *in vivo*, pois sofrerá alguma corrosão nos fluidos corporais com o tempo (BOSE; BANERJEE; BANDYOPADHYAY, 2017 ; KAUR ; SINGH, 2019; HAWANA, 2019; SRIVASTAVA; GHOSH, 2018; TANZI; FARÈ; CANDIANI, 2019; OZAN, 2020).

O titânio (Ti) é utilizado para confecção de implantes médicos e dentários, pelas excelsas propriedades como boa resistência à corrosão, excelente biocompatibilidade e baixo módulo de elasticidade, quando comparados aos aços inoxidáveis e as ligas de cobalto-cromo

(CoCr), confirmado na Tabela III.1, que apresenta um comparativo de valores de algumas propriedades, inclusive do módulo de elasticidade (BOSE; BANERJEE; BANDYOPADHYAY, 2017; SRIVASTAVA; GHOSH, 2018; HAWANA, 2019; TANZI; FARÈ; CANDIANI, 2019; OZAN, 2020). O módulo de elasticidade também é uma propriedade mecânica que está sendo extremamente analisada em aplicações de suporte de carga, tais como dentes e articulações do quadril (FUJII *et al.*, 2022; RODRIGUEZ-CONTRERAS *et al.*, 2021). Isso porque, o módulo de elasticidade muito mais elevado do material em comparação com o módulo de elasticidade do osso humano pode resultar em uma ineficiente transferência de carga do implante para osso adjacente, que geralmente, conduz a reabsorção óssea em torno do implante, um fenômeno conhecido como “*stress shielding*” - blindagem de tensão. Com o impacto ocorrerá a atrofia óssea, induzindo o afrouxamento do implante e falha dos ossos naturais.

Tabela III.1 Propriedades dos materiais.

Material	Resistência à tração (MPa)	Limite de Escoamento	Módulo de Elasticidade (GPa)
Osso (cortical)	70-150	30-70	15-30
Aço inoxidável	490-1350	190-690	200-210
Ligas à base de Co	655-1793	310-1586	210-253
Ligas à base de Titânio	690-1100	585-1060	55-110
Cerâmica HA densa	40-100	-	70-120

Fonte: Adaptado de Manmeet; Singh (2019).

Ainda que o titânio (Ti) e suas ligas apresentem módulo de elasticidade menor do que os módulos de elasticidade dos demais biomateriais metálicos, recentemente muitos problemas estão sendo documentados, como atrofia e/ou fratura de implantes confeccionados com titânio (Ti) (FUJII *et al.*, 2022; GOHARIAN; ABDULLAH; KUMAR, MISRA, 2018; RODRIGUEZ-CONTRERAS *et al.*, 2021). Fujii *et al.* (2022) e Rodriguez-Contreras *et al.* (2021) salientam que o módulo de elasticidade é uma das principais motivações para o favoritismo do titânio (Ti) em relação aos outros biomateriais, isso porque, acarreta na menor blindagem de tensões.

A resistência à corrosão do titânio comercialmente puro (Ti-Cp) e das suas ligas está associada a formação espontânea de uma camada de óxido estável e protetora na superfície do material. Estabelecida, principalmente, pela elevada afinidade do titânio (Ti) pelo oxigênio (O), esse filme denso de óxido de titânio (TiO₂) garante a esses materiais uma resistência à corrosão superior ao do aço (BRAM, 2013; HAWANA, 2019; TANZI; FARÈ; CANDIANI, 2019). Portanto, o titânio comercialmente puro (Ti-cp) e a maioria das ligas de titânio (Ti) são dotadas

de elevada resistência à corrosão e são seguros para aplicações no corpo humano (HAWANA, 2019; TANZI; FARÈ; CANDIANI, 2019).

Considerado um material alotrópico, o titânio comercialmente puro exibe duas formas cristalográficas. A fase alfa (α) que tem uma estrutura cristalina hexagonal compacta (HC) e, se apresenta em temperaturas inferiores a temperatura de transformação alotrópica, em torno de 882°C. Acima dessa temperatura há uma transição de fase, com uma a transformação do titânio comercialmente puro (Ti-CP) em beta (β), que tem uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC), como visualizado na Figura 1. Essa temperatura de transformação alotrópica também é conhecida como temperatura α - β transus ou β transus, e resumidamente, pode ser compreendida como a temperatura na qual a fase alfa (α) é totalmente transformada em fase beta (β). A situação inversa também é possível (PUSHP; DASHARATH; ARATI, 2022; TANZI; FARÈ; CANDIANI, 2019).

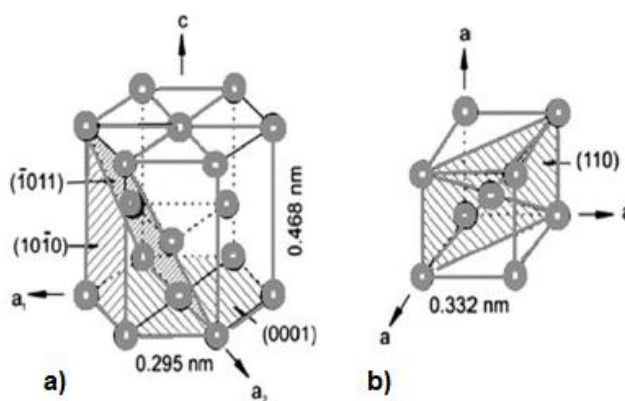


Figura 1: As duas formas cristalográficas existentes do titânio puro: a) Estrutura Hexagonal (fase α); b) Estrutura cúbica de corpo centrado (fase β).

Fonte: Kaur (2019).

A inserção de elementos de liga tem como um dos principais objetivos modificar a temperatura de transformação fase e influenciar na quantidade de fases presente. Portanto, os elementos estabilizadores da fase alfa (α) elevam a temperatura de transformação alotrópica com o aumento da concentração de soluto, ou seja, expandem o campo alfa (α). Os principais elementos intersticiais estabilizadores da fase alfa (α) são: oxigênio (O), carbono (C) e nitrogênio (N), enquanto os elementos substitucionais são alumínio (Al), gálio (Ga) e germânio (Ge). Os elementos beta estabilizadores (β -estabilizadores) conseguem reduzir a temperatura de transformação de fase beta (β) com o aumento da concentração de soluto e, podem ser subdivididos em isomorfos e eutetoides. O vanádio (V), molibdênio (Mo), nióbio (Nb) e tântalo (Ta) são exemplos dos elementos essenciais que se enquadram no primeiro subgrupo; o ferro

(Fe), manganês (Mn), cromo (Cr), níquel (Ni), cobre (Cu), silício (Si) e hidrogênio (H) pertencem ao segundo subgrupo. Por fim, zircônio (Zr), estanho (Sn) e Háfio (Hf) são elementos, normalmente, conhecidos como neutros (LIN, SONG, YU;2021; PAŁKA; POKROWIECKI; KRZYWICKA; 2019; PUSHPA; DASHARATH; ARATI, 2022; TANZI; FARÈ; CANDIANI, 2019). Ling; Song; Yu (2021) salientam que oxigênio (O), nitrogênio (N), vanádio (V), ferro (Fe) podem estabilizar as fases (alfa) α e beta (β). Biesiekierski *et. al* (2020) enfatizam que como estabilizadores de beta (β), o háfio (Hf) e zircônio (Zr) são beta-isomorfos (β -isomorfos) e estanho (Sn) é beta-eutetoide (β -eutetoide). Exemplos podem ser visualizados na Figura 2.

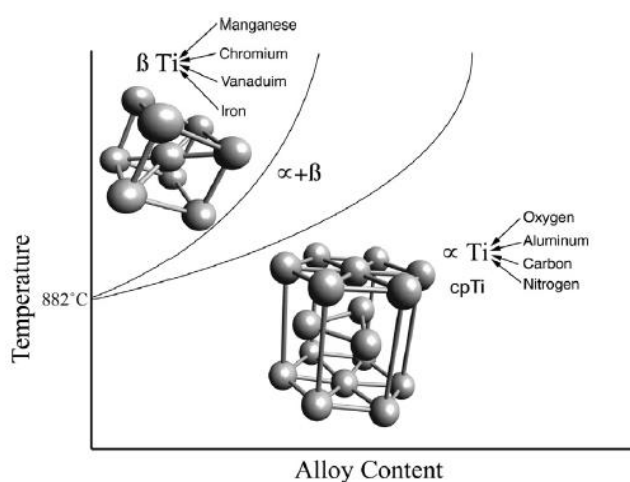


Figura 2: Elementos de liga que estabiliza cada uma das fases do titânio.

Fonte: Prasad (2015).

As ligas de titânio (Ti) podem ser categorizadas de acordo com a microestrutura do material em principalmente: ligas alfa (α), ligas alfa-beta ($\alpha + \beta$) e ligas beta (β) (BIESIEKIERSKI, 2020; HAWANA, 2019; KUMAR; MISRA, 2018; OZAN, 2020; TANZI; FARÈ; CANDIANI, 2019, 2019). Além dessas fases, Biesiekierski (2020) cita as fases quase- α , quase- β e fases secundárias, fases fora do equilíbrio ou metaestáveis, que são comumente visualizadas, tais como fases martensíticas: fase hexagonal alfa linha (α'), fase ortorrômbica alfa duas linhas (α'') e a fase hexagonal ômega (ω). As conhecidas ligas-alfa (α) são ligas monofásicas dotadas de uma estrutura hexagonal compacta (HC) estável a temperatura ambiente. Geralmente são visualizadas como soluções sólidas reforçadas pela inserção de estabilizadores de alfa (α) ou alguns elementos neutros. A fase alfa (α) é predominante nessas ligas a temperatura ambiente, com exceção de determinados tipos de titânio comercialmente

puro (Ti-cp) que pode conter fase beta (β) nos contornos de grãos (LIN; SONG; YU, 2022). As ligas que fazem parte desse grupo são famosas por apresentar uma excelente soldabilidade, a resistência à tração pode variar de baixa a média em conjunto com a ductilidade, considerada razoavelmente elevada, boa tenacidade ao entalhe e não podem ser submetidas a tratamentos térmicos (POLMEAR *et. al*, 2017; SANKARAN; MISHRA, 2017).

As ligas de titânio conhecidas como quase- α ou próximas a α são dotadas de elevada resistência, boa tenacidade ao entalhe, ductilidade razoável, resistência à fluência em elevadas temperaturas, bem como resistência à oxidação, em temperaturas que podem chegar até a 600°C (LIN; SONG; YU, 2022; POLMEAR *et. al*, 2017; SANKARAN; MISHRA, 2017). Assim como as ligas alfa-titânio (α -Ti), as ligas próximas de alfa-titânio (α -próxima) não podem ser tratadas termicamente pela dificuldade na transformação de fase, e isso impede que se alcance elevada resistência por tratamento térmico. No entanto, quando comparadas as outras classificações de titânio (Ti), as ligas alfa-titânio (α -Ti) e ligas próximas de alfa-titânio (α -próxima) são as mais soldáveis e também se adaptam com mais facilidade a processos de alívio de tensão e recozimento (LIN; SONG; YU, 2022). As ligas alfa mais beta ($\alpha+\beta$), além de serem soldáveis, com grandes possibilidades de perder a ductilidade na zona de solda, também são também tratáveis termicamente em diversas temperaturas a fim de obter microestruturas e propriedades imprescindíveis para a finalidade requerida. Podem ser observados níveis de resistência de médio à alto e são apropriadas para a conformação a quente. Entretanto, quando comparadas a ligas alfa (α) a resistência à fluência em elevadas temperaturas e a soldabilidade não são tão boas (LIN; SONG; YU, 2022; SANKARAN; MISHRA, 2017). Lin; Song; Yu (2022) ainda seguem afirmando que as ligas alfa mais beta ($\alpha + \beta$) apresentam elevada resistência e boa tenacidade. O processo de conformação a quente é relativamente simples, mas a conformabilidade a frio pode apresentar dificuldades.

As ligas quase-beta ou próximas-beta (β -próxima) e as ligas-beta (β) são normalmente adequadas para soldabilidade, reagem satisfatoriamente a tratamentos térmicos e possuem resistência a fluência relativamente baixa (LIN; SONG; YU, 2021; SANKARAN; MISHRA, 2017). As ligas beta-titânio (β -Ti) possuem pequenas quantidades de elementos estabilizadores de alfa (α) para elevar a resistência mecânica e resistência à corrosão. Essas ligas apresentam resistência mecânica e resistência à fadiga e são, normalmente, maiores quando comparadas com as ligas alfa-titânio (α -Ti), além de serem conformadas a frio. O módulo de elasticidade das ligas tipo beta (β) é o mais baixo entre as ligas de titânio (Ti) favorecendo o uso em implantes biomédicos (TANZI; FARÈ; CANDIANI, 2019). Essa redução do módulo de

elasticidade só é possível, pois a estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC), tem densidades de rede menor e ligações mais fracas (TAN *et. al.*, 2019). A Figura 3 mostra as microestruturas das ligas de titânio: a) titânio comercialmente puro (α); b) liga alfa mais beta ($\alpha+\beta$); c) liga beta (β) recozida; d) sistema titânio-zircônio-nióbio (TiZrNb), com composição química específica Ti-15Zr-4Nb-4Ta recozida a 700°C por 2 h (liga $\alpha+\beta$) e) sistema titânio-alumínio-vanádio (TiAlV), com composição química determinada em Ti-6Al-4V recozida a 700°C por 2 h (liga $\alpha+\beta$).

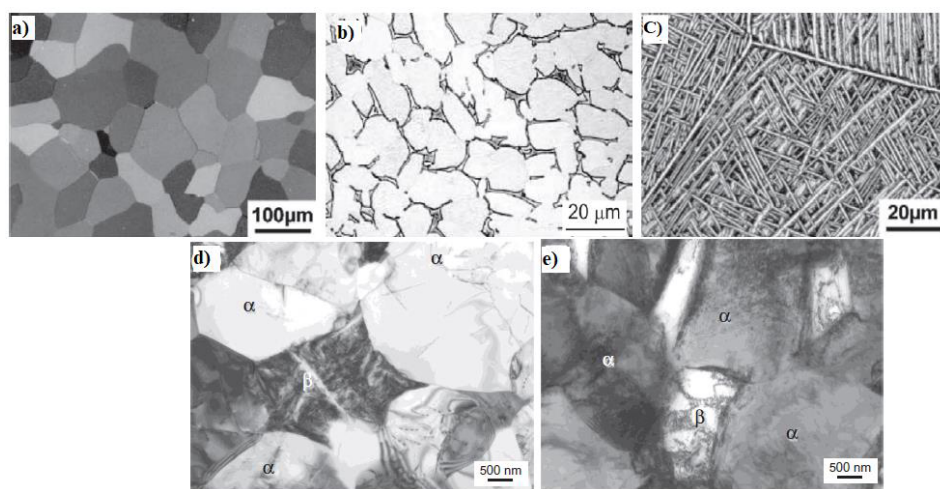


Figura 3: Microestruturas das principais ligas de Titânio (Ti).

Fonte: Ozaki; Pałka; Pokrowiecki; Krzywicka (2019).

Diversas ligas estão sendo desenvolvidas a fim de melhorar a qualidade de vida do paciente pondo um fim na predominância da utilização do titânio comercialmente puro (Ti-cp) e das ligas do sistema titânio-alumínio-vanádio (TiAlV), mais especificamente Ti6Al4V, em produtos ortopédicos e odontológicos. (BOSE; BANERJEE; BANDYOPADHYAY; GOHARIAN; ABDULLAH, 2017; GUBBI; WOJTISEK, 2018; HAWANA, 2019). Além de ter um baixo módulo de Young, o material precisa ter biocompatibilidade aceitável e deve ser capaz de cumprir a sua função, com uma resposta apropriada e que não seja prejudicial ou tóxica ao corpo humano (TAN *et. al.*, 2019). Ainda que a liga de Ti6Al4V tenha propriedades como boa resistência mecânica e resistência à corrosão, a incompatibilidade de rigidez com o osso adjacente e a possível liberação de íons de vanádio (V) e alumínio (Al) pode comprometer o uso desse material no corpo humano (GOHARIAN; ABDULLAH, 2017; TAN *et. al.*, 2019; TANZI; FARÈ; CANDIANI, 2019). Pałka; Pokrowiecki; Krzywicka (2019) reitera que o alumínio (Al) e o vanádio (V) são os elementos de ligas mais empregados, contudo, são tidos como tóxicos ou irritantes. Farrahnor; Zuhailawati (2021) afirmam que a liberação de íons

metálicos de alumínio (Al) eleva o potencial da doença de Alzheimer e o vanádio (V) pode estar ligado a problemas gastrointestinais, urinários e sistemas reprodutivos, englobando as malformações fetais. A partir dessa constatação, novas ligas surgiram com elementos que substituíam o vanádio (V), como o nióbio (Nb), ferro (Fe) e molibdênio (Mo); diferentemente do alumínio que começou a ser substituído por tântalo (Ta), nióbio (Nb), háfnio (Hf) e zircônio (Zr). Ligas de titânio (Ti), tais como Ti15Mo5Zr3Al, Ti12Mo6Zr2Fe, Ti30Nb, Ti30Ta, Ti6Al7Nb ($\alpha + \beta$ liga) e Ti13Nb13Zr se tornaram comuns em aplicações médicas (PAŁKA; POKROWIECKI; KRZYWICKA, 2019). Outras Ligas contendo elementos que são tolerados pelo tecido vivo são citadas por Goharian; Abdullah (2017); Hawana (2019) e Rodriguez-Contreras *et al.* (2021).

3.3.1 Ligas do sistema Titânio-Boro (TiB)

O boro (B), mesmo que adicionado em pequenas quantidades às ligas de titânio (Ti) convencionais, promove melhorias consideráveis na resistência, rigidez e estabilidade microestrutural. Muitos registros foram feitos sobre a adição de boro (B) ou boretos no titânio e suas ligas, agindo como refinador de grãos eficaz no processo de solidificação ou como precursor na fabricação de compósitos de matriz metálica Ti-TiB (LUO *et al.*, 2013). O boro (B) é completamente solúvel na fase líquida de titânio (Ti), mas sua solubilidade em fases sólidas beta (β) ou alfa (α) é desprezível ($<0,02\%$ at.). Portanto, qualquer quantidade de boro (B), inferior a 50 at.% (18,4% em peso), precipita na forma de TiB intermetálico (MCELDOWNEY; TAMISAKANDALA; MIRACLE, 2010; SINGH; RAMAMURTY, 2020).

Singh; Ramamurty (2020) explicam que adição de aproximadamente 0,1% em peso de boro (B) nas ligas de titânio (Ti) pode acentuar o tamanho do grão. Singh; Ramamurty (2021) explicam que nos últimos 20 anos muitos pesquisadores obtiveram refinamento microestrutural relevante com a adição de traços de boro (B) em diferentes ligas de titânio (Ti) -ligas próximas de alfa (α -próxima), alfa-beta ($\alpha+\beta$) e beta (β)- na condição de fundido. Adição de pequenos valores de boro (B) no Titânio (Ti) pode elevar consideravelmente as densidades dos sinterizados, bem como as propriedades mecânicas, tornando-os atraentes como liga (LUO *et al.* 2013). MA *et al.* (2013) reitera que uma pequena inclusão de boro (B) às ligas de titânio (Ti) tem a capacidade de uma densificação quase total e uma microestrutura fina quando sinterizada. Ferri; Ebel; Borman (2011) verificaram um refinamento microestrutural de Ti6Al4V nas ligas

com pequena adição de boro (B) e descobriram que a densidade teórica melhorava quando aumentava a temperatura de sinterização de 1205°C para 1400°C.

O diagrama de fases binário do titânio-boro (TiB) é apresentado na Figura 4 e, as reações invariantes na Figura 5. Esse sistema inclui, especialmente, as fases: líquida, α -Ti (HC), β -Ti (CCC), β -B, TiB e TiB_2 e o composto estequiométrico Ti_3B_4 (MA *et al.*, 2004; RAMOS; NUNES; COELHO, 2000).

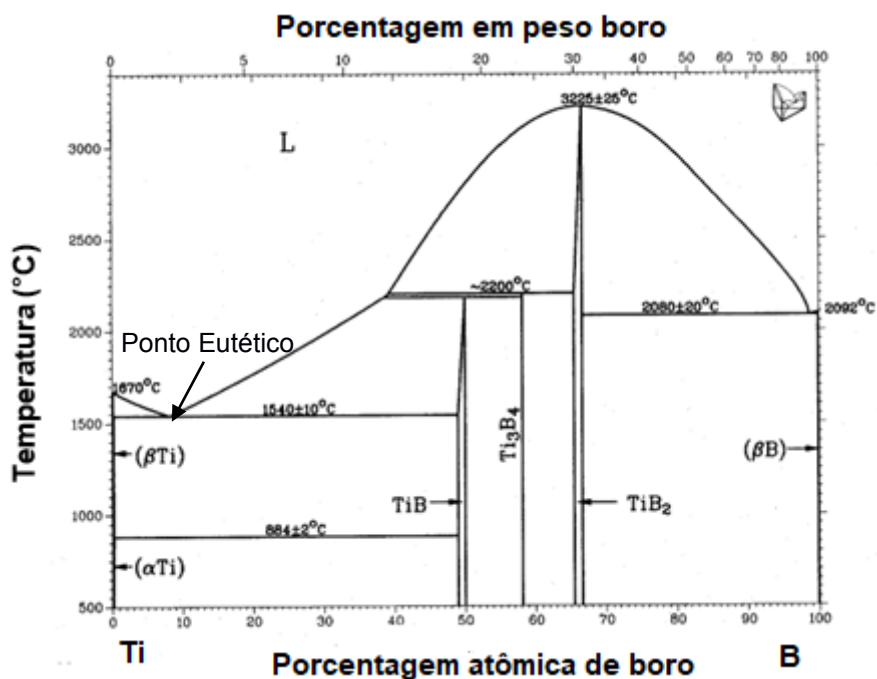


Figura 4: Diagrama de equilíbrio binário do titânio-boro (TiB).

Fonte: Ramos, Nunes, Coelho (2000).

Reação	Composição (%at. B)	Temperatura (°C)	Tipo de Reação
$\text{L} \leftrightarrow (\beta\text{Ti})$	0	1670	Fusão elemento puro
$(\beta\text{Ti}) \leftrightarrow (\alpha\text{Ti})$	0	882	Transf. alotrópica
$\text{L} \leftrightarrow (\beta\text{Ti}) + \text{TiB}$	7 ± 1 <1 ~50	1540 ± 10	Eutética
$\text{L} + \text{Ti}_3\text{B}_4 \leftrightarrow \text{TiB}$	~39 58,1 50	~2180	Peritética
$(\beta\text{Ti}) + \text{TiB} \leftrightarrow (\alpha\text{Ti})$	~0,1 49 ~0,2	884 ± 2	Peritetóide
$\text{L} + \text{TiB}_2 \leftrightarrow \text{Ti}_3\text{B}_4$	42 ± 3 ~65,5 58,1	~2200	Peritética
$\text{L} \leftrightarrow \text{TiB}_2$	66,7	3225 ± 25	Congruente
$\text{L} \leftrightarrow (\beta\text{B}) + \text{TiB}_2$	~98 ~100 ~66,7	2080 ± 20	Eutética
$\text{L} \leftrightarrow (\beta\text{B})$	100	2092	Fusão elemento puro

Figura 5: Informações das reações invariantes do sistema titânio-boro (TiB).

Fonte: Candioto (2009).

3.3.2 Ligas do sistema Titânio-Silício (TiSi)

O silício (Si) é um elemento de liga adicionado ao titânio (Ti) com o objetivo de melhorar a resistência mecânica, resistência ao desgaste, resistência à fluência e resistência à oxidação em temperaturas elevadas (GUO *et al.*, 2020; MONISHA *et al.*, 2022; VOJTĚCH; BÁRTOVÁ; KUBATÍK, 2003; ZHANG; WU; ZHANG, 2022). Alguns efeitos do silício (Si) na melhoria da resistência à oxidação de ligas de titânio (Ti) estão relacionados, por exemplo, a dissolução dos íons de Si^{4+} no TiO_2 , reduzindo a taxa de difusão de oxigênio (O) através da película de TiO_2 . O silício (Si) modifica os processos na camada de óxido, assume-se que as partículas de SiO_2 dispersas em TiO_2 suprimem a recristalização e estratificação do rutilo, contribuindo para formação de uma camada mais compacta e com menor porosidade (HUANG *et al.*, 2021).

A liga Ti-6Al-4Zr-0,5Mo-0,6Si (% em peso) foi preparada por metalurgia do pó por Guo *et al.* (2020), concluindo que o uso do silício (Si) teve um efeito positivo nas propriedades mecânicas, como limite de escoamento e alongamento à fratura. Por sua vez, Zhang; Wu; Zhang (2022) relataram a adição de 0,2% (% em peso) e 0,5% (% em peso) de silício (Si) na liga Ti-4Al-4Mo-4Sn e demonstraram que, a presença de átomos de silício (Si) nas fases alfa (α) e beta (β), com acréscimo de 0,2%. Os átomos de soluto retardaram o crescimento da fase alfa (α), provocando um refinamento da microestrutura. O aumento para 0,5% causou a formação de precipitados Ti_5Si_3 e, a resistência à tração e o limite de escoamento aumentaram progressivamente com o aumento de silício (Si) de 0,2% para 0,5%.

O diagrama de fases binário do titânio-silício (TiSi) é apresentado na Figura 6 e as reações invariantes correspondentes, na Figura 7. Esse sistema inclui especialmente as fases: Ti- α (hcp), Ti- β (ccc), Ti_3Si , Ti_5Si_3 , Ti_5Si_4 , TiSi , TiSi_2 , Si e líquido (RAMOS, NUNES, COELHO; 2000; Zhang *et al.*, 2009).

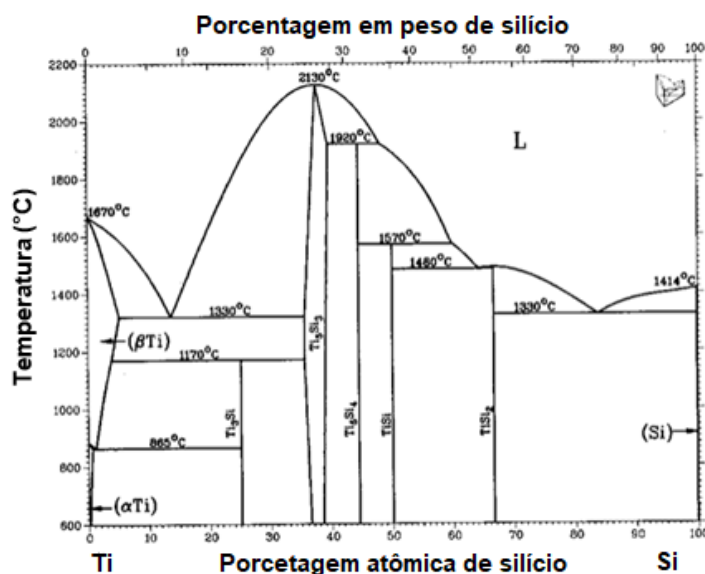


Figura 6: Diagrama de fases Binário do titânio-silício (TiSi).

Fonte: Ramos, Nunes, Coelho (2000).

Reação	Composição (%at. Si)	Temperatura (°C)	Tipo de Reação
$(\beta\text{Ti}) \leftrightarrow (\alpha\text{Ti}) + \text{Ti}_3\text{Si}$	1,1 0,5 25	865	Eutetóide
$(\beta\text{Ti}) + \text{Ti}_5\text{Si}_3 \leftrightarrow \text{Ti}_3\text{Si}$	3,5 35,5 25	1170	Peritetóide
$\text{L} \leftrightarrow (\beta\text{Ti}) + \text{Ti}_5\text{Si}_3$	13,5 4,7 35,5	1330	Eutética
$\text{L} \leftrightarrow \text{Ti}_5\text{Si}_3$	37,5	2130	Congruente
$\text{L} + \text{Ti}_5\text{Si}_3 \leftrightarrow \text{Ti}_5\text{Si}_4$	48,1 37,5 44,4	1920	Peritética
$\text{L} + \text{Ti}_5\text{Si}_4 \leftrightarrow \text{TiSi}$	60 44,4 50	1570	Peritética
$\text{L} \leftrightarrow \text{TiSi} + \text{TiSi}_2$	64,2 50 66,7	1480	Eutética
$\text{L} \leftrightarrow \text{TiSi}_2$	66,7	1500	Congruente
$\text{L} \leftrightarrow \text{TiSi}_2 + (\text{Si})$	83,8 66,7 100	1330	Eutética
$\text{L} \leftrightarrow (\beta\text{Ti})$	0	1670	Fusão elemento puro
$(\beta\text{Ti}) \leftrightarrow (\alpha\text{Ti})$	0	882	Transf. Alotrópica
$\text{L} \leftrightarrow (\text{Si})$	100	1414	Fusão elemento puro

Figura 7: Informações das reações invariantes do sistema titânio-silício (TiSi).

Fonte: Candioto (2009).

3.3.3 Ligas dos sistemas Titânio-Silício-Boro (TiSiB)

As pesquisas envolvendo o sistema titânio-silício-boro (TiSiB) iniciaram no grupo Diagrama de Fases e Termodinâmica Computacional (GDFTC) com o trabalho de doutorado produzido por Alfeu S. Ramos, em 2001. O trabalho originou uma projeção *liquidus* e uma

seção isotérmica a 1250°C, com base em informações fornecidas do sistema titânio-silício-boro (TiSiB), datadas do ano de 1960, e dados termodinâmicos das fases encontradas em sistemas binários com seções isotérmicas a 727°C e 1600°C, registrados no ano de 1989 (RAMOS *et al.*, 2003; RAMOS *et al.*, 2004). Essa investigação na seção isotérmica a 1250°C do sistema titânio-silício-boro (TiSiB) na região Ti-TiSi₂-TiB₂ resultou na descoberta de uma fase ternária, que ainda não tinha sido descrita na literatura, com estequiometria Ti₆Si₂B e que tem a mesma estrutura cristalina hexagonal que a Ni₆Si₂B (RAMOS *et al.*, 2003; YAN; CHANG; TAN, 2005). A temperatura de 1250°C, a Ti₆Si₂B encontra-se em equilíbrio com titânio solução sólida (Tiss), TiB, Ti₅Si₃. E, além disso foram determinados a existência dos campos trifásicos: Ti_{ss}+TiB+Ti₆Si₂B, Ti_{ss}+Ti₅Si₃+Ti₆Si₂B, TiB+Ti₆Si₂B+Ti₅Si₃, TiB+ Ti₃B₄+ Ti₅Si₃, Ti₃B₄+ TiB₂+ Ti₅Si₃, TiB₂+ Ti₅Si₃+ Ti₅Si₄, TiB₂+ Ti₅Si₄+ TiSi, TiB₂+ TiSi+ TiSi₂ e TiB₂+ TiSi₂+ Si_{ss} (YANG; CHANG; TAN, 2005).

Estudos sugeriram que a fase ternária Ti₆Si₂B e/ou ligas bifásicas Ti+Ti₆Si₂B foram alcançadas com sucesso por meio de fusão a arco e técnicas de moagem de alta energia realizado por Fernandes *et al.* (2006); Ramos *et al.* (2003); Ramos *et al.* (2004); Silva *et al.* (2006); Silva *et al.* (2007); Ramos *et al.* (2009). Kato *et al.*, em 2009, estudaram o processo de osseointegração *in vivo* em parafusos, lisos (usinados) e ásperos [recobertos com alumina (Al₂O₃)], com composição Ti-10Si-5B (% at.), implantados em tíbias de coelhos. A partir das análises verificou-se a formação da estrutura peculiar formada pelo titânio (Ti) e Ti₆Si₂B. Não houve relatos de reações inflamatórias ou rejeição após 16 semanas dos implantes com os parafusos Ti-10Si-5B lisos e rugosos, denotando a boa compatibilidade óssea. Elevados valores de torque foram necessários para a retirada dos implantes ásperos, ratificando que o tratamento possibilitou uma ancoragem superior. O resultado da análise histológica detectou o crescimento normal do tecido ósseo e a presença de osteoblastos adjacentes a interface do metal/tecido.

Fiori *et al.* (2020) estudaram o comportamento de corrosão das ligas do sistema titânio-silício-boro (TiSiB) por polarização potenciostática após imersão em saliva artificial, fluido corporal simulado (SBF) e atmosfera salina. Produzidas por moagem de alta energia e sinterização por plasma de faísca (SPS) as seguintes composições foram investigadas: Ti-8Si-4B, Ti-10Si-5B, Ti-14Si-7B, Ti-20Si-10B e Ti-22Si-11B (% at.). A liga Ti-22Si-11B sinterizada por SPS com maior quantidade Ti₆Si₂B e menor porosidade denotou uma maior resistência à corrosão em saliva artificial e em SBF quando comparadas ao titânio comercialmente puro (Ti-cp) e as ligas: Ti-6Al-4V, Ti-13Nb-13Zr e Ti-7Zr-2Si-10B. As ligas do sistema titânio-silício-boro (TiSiB) mais ricas em silício (Si) e boro (B) apresentaram uma

maior quantidade de $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$ e a resistência à corrosão elevou para o meio avaliado. A superfície das ligas SPS apresentou precipitados ricos em cálcio (Ca) como apatita, confirmados pela morfologia e teor de cálcio (Ca), nos meios que continha cálcio (Ca) em abundância.

3.3.4 Ligas dos sistemas Titânio-Nióbio (TiNb)

Considerado com um material refratário, o nióbio (Nb) possui ponto de fusão de 2468°C , módulo de elasticidade de 105 GPa, estabilidade térmica, se cristaliza em uma rede cúbica de corpo centrado (CCC) e detém uma densidade de $8,57 \text{ g/cm}^3$. A resistência à corrosão, proveniente de uma camada superficial de óxido (Nb_2O_5) inerte, autopassivante e estável na superfície das ligas titânio (Ti), elevou esse metal de transição a um material extremamente utilizado em equipamentos farmacêuticos e médicos (BABAEI, FATTAH-ALHOSSEINI; CHAHARMAHALI, 2020; CALLISTER, 2016; MARKHOFF *et al.*, 2017; YILMAZ *et al.*, 2017, YILMAZ *et al.*, 2018). Conforme apresentado por Markoof *et al.* (2017) o nióbio (Nb) é um elemento químico não tóxico, não alergênico e pode ser utilizado como biomaterial implantável com biocompatibilidade *in vivo* e *in vitro* comprovada. Além disso, esse elemento é usado para aumentar a resistência à corrosão, uma vez que seus óxidos são estáveis em fluidos corporais (FIKEKI *et al.*, 2021). O nióbio (Nb) puro não provoca nenhuma reação tecidual, por isso as ligas de titânio-nióbio (TiNb) estão sendo pesquisadas por apresentar menores módulos elásticos, melhor resistência à corrosão, citotoxicidade mínima e ainda propriedades de memória de forma e superelasticidade (SME) similares as das ligas de níquel (Ni) (AYDOĞMUŞ *et al.*, 2021; MARKHOFF *et al.*, 2017; MORENO *et al.*, 2017).

Quirós; Cubero-Sesín e Edalati (2019) ressaltaram que diversas pesquisas foram realizadas com sistema titânio-nióbio (TiNb) indicando o efeito provocado nas propriedades mecânicas a partir de alterações na microestrutura, presença de fases cristalográficas, método de síntese e processamento. Fikeki *et al.* (2021); Gutiérrez *et al.* (2017); Moreno *et al.* (2017) asseguram que as fases alfa (α), (alfa linha) α' , (alfa duas linhas) α'' , ômega (ω) e beta (β) podem nuclear nas ligas de titânio-nióbio (TiNb) de acordo com o aumento do nióbio (Nb) e essas fases interferem de modo direto nas propriedades mecânicas e funcionais da liga. Propriedades como boa resistência mecânica e dureza são inerentes das ligas de titânio-nióbio (TiNb), pois o nióbio (Nb) consegue preencher sítios de titânio (Ti) na rede cristalina, provocando, consequentemente, um fortalecimento da solução sólida (VISHNU *et al.*, 2019). Essas ligas podem atingir valores de módulo de elasticidade baixo similar aos dos ossos humanos quando a liga ocorre na fase beta (β). Conforme o diagrama binário de fases titânio-nióbio (TiNb),

apresentado na Figura 8, a faixa de nióbio (Nb) varia de 35-50 (%peso) em ligas de titânio para reter a fase beta (β), em temperaturas abaixo da temperatura de transformação alotrópica (FARRANNHAOR; ZUHAILAWATI, 2021).

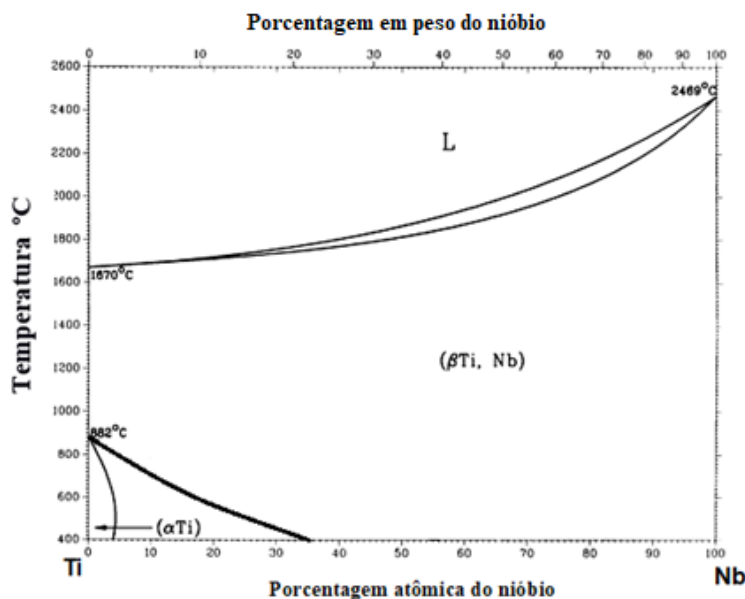


Figura 8: Diagrama de equilíbrio do sistema binário titânio-niôbio (TiNb).

Fonte: Adaptado Yilmaz *et al.* (2017).

3.4 ESTRUTURA E PROPRIEDADES DA HIDROXIAPATITA (HA)

A hidroxiapatita (HA) sintética é uma cerâmica pertencente ao grupo dos fosfatos cálcio, com predominância composicional de cálcio (Ca) e fósforo (P) com razões molares que podem variar de 0,5 a 2,0. Com composição química $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, normalmente representada pela fórmula da célula unitária $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, é um material muito semelhante ao elemento mineral que compõe os dentes e ossos e, possui razão molar cálcio/fósforo (Ca/P) é de 10:6, geralmente representada por 1,67; por isso, é conhecida como hidroxiapatita (HA) estequiométrica (AGBEBOH *et al.*, 2020; GIBSON, 2020; NASA, 2018; SATHISKUMAR *et al.*, 2019).

A estrutura da hidroxiapatita (HA) estequiométrica cristaliza-se no sistema hexagonal com grupo espacial $\text{P6}_3/\text{m}$ e parâmetros de célula unitária $a = b = 9.422$ e $c = 6.883 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, ou como estrutura cristalina monoclinica com grupo espacial $\text{P2}_1/\text{b}$ com dimensões da célula unitária $a = 9.426$, $b = 18.856$, e $c = 6,887 \text{ \AA}$ $\gamma = 119.97^\circ$ (HUANG, 2017; LU *et al.*, 2019; GIBSON, 2020). A distinção entre essas redes cristalinas está associada às condições de preparo. A Figura 9 apresenta a célula unitária da hidroxiapatita (HA) hexagonal.

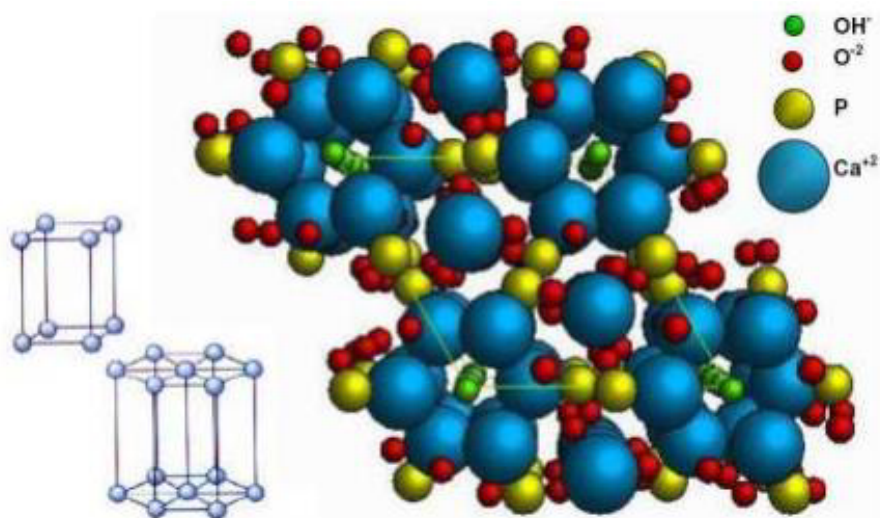


Figura 9: Célula unitária da hidroxiapatita (HA).

Fonte: Elliott (1994) apud Batista; Santos-Filho (2016).

A célula unitária do sistema hexagonal é constituída por dez íons de cálcio (Ca), os quais se encontram localizados em duas posições cristalográficas não equivalentes, conhecidas como sítios I e II, ou Ca(I)-O e Ca(II)-O e P-O, respectivamente, visualizada na Figura 10.

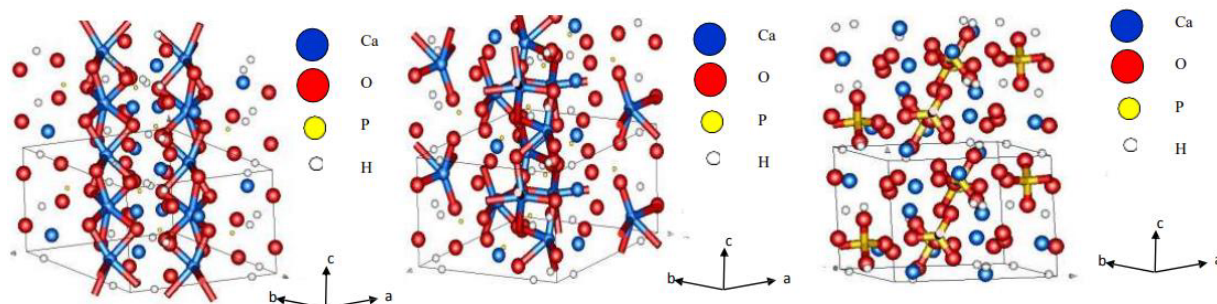


Figura 10: Célula unitária representando os íons que compõem a hidroxiapatita (HA).

Fonte: Tomida *et al.* (1996) apud Batista; Santos-Filho (2016).

No sítio (I), quatro íons de Ca^{2+} estão dispostos em coluna e circundados por seis átomos de oxigênio que constitui diferentes tetraedros do grupo fosfato (PO_4^{-3}) [tendo um átomo central de fósforo (P) e quatro de oxigênio (O)]. O sítio (II) agrupa outros seis íons de Ca^{2+} em posições que geram dois triângulos equiláteros perpendiculares à direção c da estrutura. Ao redor do Ca (II) existem sete átomos de oxigênio, seis oriundos do grupo fosfato (PO_4^{-3}) e um do grupo hidroxilas (OH^-). As colunas compostas pelo empilhamento de triângulos equiláteros (formados pelos íons O^{2-} e Ca^{2+}) estão conectadas pelos íons fosfatos (PO_4^{-3}). Os

grupos de hidroxila (OH^-) podem ser encontrados no centro do triângulo equilátero composto por cálcio (Ca) e oxigênio (O) perpendicular ao eixo c (KHAMKONGKAE0 *et al.*, 2021; LU *et al.*, 2019).

Integrante do complexo grupo apatita, a hidroxiapatita (HA) possui em sua composição, como membro final, a hidroxila (OH^-). Esses íons de hidroxila (OH^-) podem ser substituídos por carbonato, cloreto ou fluoreto gerando clorapatita ou fluorapatita, respectivamente (AGBEBOH *et al.*, 2020). Entre os materiais de fosfato de cálcio, a hidroxiapatita (HA) é tida como a fase mais estável, com densidade de $3,156\text{g/cm}^3$, ponto de fusão de 1650°C , índice de refração ente 1,64 a 1,65, dureza Mohs igual a 5. A hidroxiapatita (HA) ainda é ligeiramente solúvel em água com constante de solubilidade igual a 58,65 à temperatura de 37°C , sendo mais solúvel em meio ácido do que em meio básico (LU *et al.*, 2019).

O atrativo da hidroxiapatita (HA) na área biomédica é devido à similaridade com a fase apatita biológica de fosfato de cálcio no mineral ósseo e dentário, apesar de diferirem na composição química e cristalinidade (GIBSON, 2020; KHALID; CHAUDHR, 2020; PAL *et al.*, 2017; SATHISKUMAR *et al.*, 2019). Além de bioatividade, elevada biocompatibilidade, osteocondutividade e osteoindutividade, a hidroxiapatita (HA) exhibe propriedades não inflamatórias, não tóxicas e não imunogênicas, tornando-se essencial em pesquisas bioquímicas, engenharia de tecidos, carreadores de drogas, aplicações com biossensores e ortopédicas, cuidados com os dentes e cirurgia plástica, em especial, como material para implantes ósseos, cimentos e creme dental, conforme apresentado na Figura 11. A hidroxiapatita (HA) pode ser utilizada em pó, grão, formas de blocos densos ou porosos e compósitos, sendo base para vários biomateriais destinados a calcificar tecidos vivos danificados, e revestimentos metálicos (HERNÁNDEZ-RUIZ *et al.*, 2022; KHAMKONGKAE0 *et al.*, 2023; KHALID; CHAUDHRY, 2020; PAL *et al.*, 2017; SATHISKUMAR *et al.*, 2019; TANZI; FARÈ; CANDIANI, 2019).

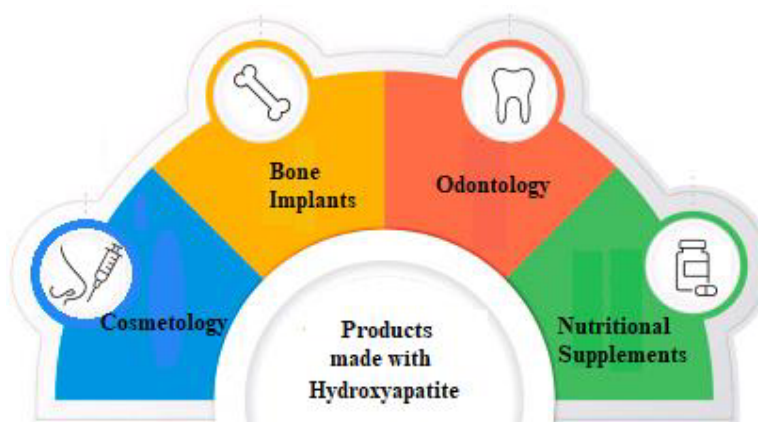


Figura 11: Aplicabilidade da hidroxiapatita (HA).

Fonte: Hernández-Ruiz *et al.* (2022).

3.5 FORMAS DE OBTENÇÃO DA HIDROXIAPATITA (HA)

A hidroxiapatita (HA) pode ser obtida pelo método sintético utilizando fontes de cálcio e fosfato ou por extração de recursos biológicos (NAM; HOA; TRUNG, 2019). Assim como as cerâmicas comerciais de fosfato de cálcio, a hidroxiapatita (HA) pode ser produzidas com matérias-primas sintéticas por diferentes métodos, tais como irradiação por micro-ondas, eletrodeposição, precipitação química, técnica de emulsão, reação hidrotermal, síntese sol-gel, coprecipitação, reações de estado sólido, síntese de baixa pressão, método mecanoquímico, método de neutralização e hidrólise enzimática (AGBEOH, 2020; KHALID; CHAUDHRY, 2020; LE HO *et al.*, 2022; LU *et al.*, 2019; MOHD PU'AD *et al.*, 2020; NAM HOA, TRUNG, 2019; PAL *et al.*, 2017; SATHISKUMAR *et al.*, 2019). Essas rotas sintéticas da hidroxiapatita (HA) são fundamentadas em reações químicas combinando íons cálcio (Ca^{2+}) e íons fosfato (PO_4^{3-}), e o produto obtido pode ter a morfologia, cristalinidade e composição estequiométrica (1,67) controladas (NAM; HOA; TRUNG, 2019). Entretanto, são métodos dispendiosos, complicados, demorados e geram subprodutos de síntese indesejáveis (AROKIASAMY, 2022; DEB *et al.*, MAIDANIUC *et al.*, 2020; NAM; HOA; TRUNG, 2019; PAUL *et al.*, 2017; TERZIOGLU, ÖĞÜT, KALEMTAS, 2020).

O alto dispêndio de alguns processos e, muitas vezes, a insegurança biológica, tornam as fontes biológicas naturais uma alternativa interessante para a produção desta cerâmica. Dentre as fontes biológicas naturais utilizadas para produzir a hidroxiapatita (HA), podem ser destacadas a casca de ovo, conchas, escamas de peixe, espinhas de peixe, ossos de boi, dentes e ossos de porco, Figura 12 (NAM, HOA, TRUNG, 2019; PAL *et al.*, 2017). SOSSA *et al.*

(2018) afirmam que as fontes naturais apresentam baixo custo, poucos subprodutos, controle dos tamanhos das partículas, além de fácil disponibilidade. Ariokasamy *et al.* (2020) salientam que a hidroxiapatita (HA) produzida a partir de fontes naturais é mais biologicamente ativo do que os sintetizados por meio de métodos químicos. Adicionalmente, a hidroxiapatita (HA) a partir dessas fontes, pode ser obtida por processos simples, obtêm-se materiais com elevada cristalinidade e não prejudiciais ao meio ambiente, pois tais fontes são isentas de contaminações e ainda conserva à arquitetura originária do tecido ósseo, resultando em apatita, que em condições apropriadas, pode se comportar como um material com a propriedade osteocondutora (NAM, HOA, TRUNG; SATHISKUMAR *et al.*, 2019; SOSSA *et al.*, 2018).

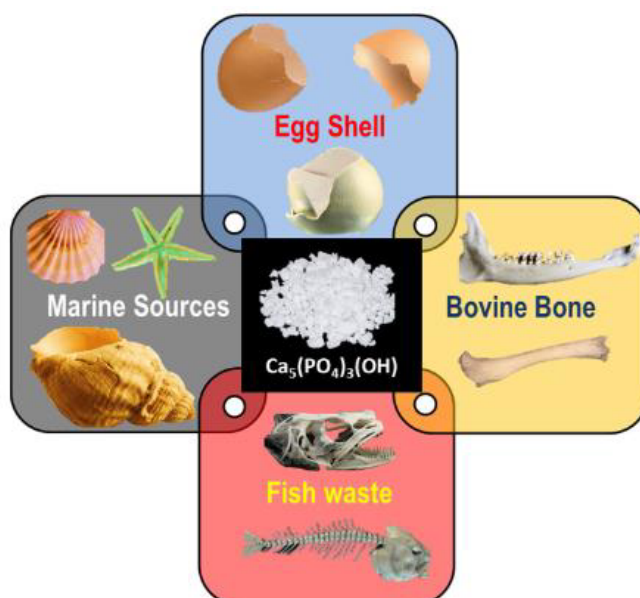


Figura 12: Hidroxiapatita obtida a partir de bioresíduos para aplicações biomédicas.

Fonte: Sathiyavimal *et al.* (2020).

Arokiasamy *et al.* (2022) salientam que algumas limitações das fontes naturais em relação ao uso como biomateriais. Os autores seguem explicando que ossos bovinos podem apresentar risco de infecção e transmissão de doenças e a casca de ovo risco de transmissão de vírus. O surto de encefalopatia espongiforme bovina (BSE) e a febre aftosa (FDM) alertaram sobre a segurança da hidroxiapatita (HA) obtida de ossos de animais, como porco e vaca. Entretanto, não houve informações desfavoráveis sobre a segurança dos produtos derivados do pescado, sugerindo que a hidroxiapatita (HA) de resíduos de pescado é presumivelmente mais segura (PAUL *et al.*, 2017). É importante frisar que os produtos confeccionados por biomateriais necessitam passar por análises minuciosas para garantir a segurança, eficácia,

qualidade e desempenho de produtos médicos a fim de promover a segurança e a saúde dos indivíduos.

É imprescindível salientar que a hidroxiapatita natural (HA) obtida a partir de resíduos de peixes, bem como, os componentes fabricados com essa matéria-prima inovadora e sustentável passe por processos de análises críticas relacionadas à segurança e eficácia vinculadas à qualidade dos resíduos (procedimentos de manejo, condições favoráveis para criação dos peixes, alimentação adequada, medidas profiláticas para evitar doenças e a sua propagação, águas adequadas para criação, pesca e etc.), cuidados com a higiene e conservação ideal nos locais de armazenamento, manipulação, transporte e venda dos peixes, evitando degradação e a proliferação de microrganismos nocivos à saúde humana. Além disso, é importante que os produtos finais que usem a hidroxiapatita (HA) natural passem por avaliações após processos especiais, como a esterilização entendendo os possíveis impactos nas propriedades e características associando ao seu uso pretendido. Tais verificações não minimizam a necessidade e seriedade das análises clínicas da hidroxiapatita (HA) derivada dos resíduos de peixe. Só assim, após essa importante etapa que é a ratificação da segurança, esses materiais podem ser efetivamente confirmados para uso no corpo humano, minimizando os riscos de doenças transmitidas pelas fontes naturais.

3.5.1 Escamas e espinhas (ossos) de peixes

A demanda de alimentos aquáticos tende a aumentar com o crescimento populacional global e, por conseguinte, as necessidades de proteína animal (THIRUKUMARAN *et al.*, 2022). O peixe é um alimento nutritivo participando, com aproximadamente, 17% do consumo global de proteína animal. Yamamura *et al.* (2018) explica que os peixes são constituídos basicamente por proteínas, gorduras, carboidratos, sódio (Na), potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg), vitamina B6 e vitamina B12, sendo indispensáveis para manter a saúde em geral. Considerado como uma parte essencial na dieta humana, os peixes contêm os principais nutrientes para os blocos de construção da hidroxiapatita (HA), cálcio (Ca), fosfatos (PO_4^{3-}) e carbonato (CO_3^{2-}) (AGBEBOH *et al.*, 2020).

A Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (*Food and Agriculture Organization of the United Nations-FAO*), agência que compõe o sistema da Organização das Nações Unidas (do inglês, *United Nations Organization- ONU*), apresenta dados sobre a pesca e agricultura do mundo constatando que, no ano de 2018, a produção de peixes em escala mundial foi estimada em 178,5 milhões de toneladas considerando à atividade

aquícola e a pesca (FAO, 2020). No Anuário de 2022 da Associação Brasileira da Piscicultura (Peixe BR) é destacado que, no ano de 2021, o Brasil produziu 841.005 toneladas de peixes de cultivo (tilápia, peixes nativos e demais espécies) representando um aumento de 4,7% sobre a produção do ano de 2020, quando a produção foi estimada em 802.930 toneladas. Já o estado da Bahia produziu 31.250 toneladas de peixe de cultivo, ocupando a 10ª posição do *ranking* nacional (PEIXE BR, 2022).

Associado ao aumento do consumo e produção, problemas ambientais surgem devido ao elevado volume de subprodutos (bioresíduos) em virtude da sua natureza perecível e pelas parcelas não comestíveis (THIRUKUMARAN *et al.*, 2022; FAO, 2020). Devido à expansão do processamento dos pescados, elevadas quantidades progressivas de subprodutos podem chegar a valores de 70% do pescado processado. Esses subprodutos são compostos basicamente por cabeças (9 a 12% do peso total do peixe), vísceras (12 a 18%), pele (1 a 3%), ossos (9 a 15%) e escamas (aproximadamente 5%). Tradicionalmente, esses resíduos eram descartados como rejeitos; utilizados diretamente como ração para peixes, gado, animais de estimação ou animais criados para a produção de peles; ou ainda, utilizados para silagem, fertilizantes (FAO, 2020), ou mesmo, incinerados, compostados, digeridos anaerobicamente, aterrados, despejados no mar ou abandonados, podendo causar sérios impactos ao meio ambiente e a saúde humana (SATHISKUMAR *et al.*, 2019; THIRUKUMARAN *et al.*, 2022).

3.6 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A hidroxiapatita (HA) natural é deficiente de cálcio (Ca) e fósforo (P) e não possui uma proporção estequiométrica fixa de seus elementos constituintes devido a substituições iônicas, variações biológicas e deficiências de cristalização. Diferente do seu similar sintético, a hidroxiapatita (HA) natural não contém somente íons de cálcio (Ca^{2+}), fosfato (PO_4^{3-}) e hidroxila (OH^-), mas também, diversos íons de elementos traços tais como, Mg^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{2+} , Na^+ e K^+ , e ânions como, F^- , Cl^- e (carbonato) CO_3^{2-} . A denominação “elementos traços” é utilizada para se referir a elementos químicos encontrados em quantidades consideradas muito pequenas em materiais naturais. Os oligoelementos, presentes em algumas hidroxiapatitas (HA) naturais imita a apatita que constitui o osso humano. Além disso, esses oligoelementos são imprescindíveis para acelerar o processo de formação e regeneração óssea. Os íons podem substituir os fosfatos de cálcio resultando em estruturas complexas e uma modificação na atividade biológica a nível da célula unitária. Portanto, íons podem substituir

os íons de cálcio (Ca^{2+}), os íons de hidroxila (OH^-) ou fosfato (PO_4^{3-}). Assim, os cátions monovalentes e trivalentes, como Na^+ , K^+ e Al^{3+} , podem ser inseridos nos sítios Ca (I) e Ca (II); silicato (SiO_4^{3-}), carbonato (CO_3^{2-}) e sulfato (SO_4^{2-}) podem comutar com fosfato (PO_4^{3-}) e ânions, tais como F^- , Cl^- e Br^- e carbonato (CO_3^{2-}) podem assumir a posição da coluna (OH^-). Essas substituições podem ser do tipo A, quando os íons substituem os sítios da hidroxila (OH^-), ou do tipo B, quando a substituição refere-se a íons de fosfato (PO_4^{3-}) (AROKIASAMY *et al.*, 2022; SATHISKUMAR *et al.*, 2019).

Segundo Pal *et al.* (2017), FAO (2020), Maidaniuc *et al.* (2020), Mondal *et al.* (2019), os ossos representam cerca de 10 a 15% do peixe. Os autores prosseguem afirmando que o osso é um material compósito constituído de água, 30% de fase orgânica (fonte de colágeno, especialmente do tipo I, e outras proteínas não colágenas) e 70% de matéria inorgânica [apatita biológica composta essencialmente de cálcio (Ca) e fósforo (P) e minerais]. O osso de peixe, normalmente, contém traços de íons como Na^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , K^+ (NAM; HOA; TRUNG, 2019). Os fosfatos de cálcio encontrados na espinha do peixe, tais como a hidroxiapatita, podem ser utilizados para a regeneração de ossos pós-traumas ou mesmo cirurgias. (FAO, 2020). Estudos mais recentes mostram que as escamas de peixe estão sendo aproveitadas com matéria-prima de baixo custo para produção de hidroxiapatita (HA) natural (SATHISKUMAR *et al.*, 2019). Isso porque, as escamas de peixe são constituídas, aproximadamente, 41%-45% de componentes orgânicos (colágeno, gordura, lecitina, esclerotina, vitaminas, etc.), 38%-46% de componentes inorgânicos [hidroxiapatita (HA) deficiente em cálcio, outros fosfatos de cálcio, etc.] e oligoelementos como magnésio (Mg), ferro (Fe), zinco (Zn) e cálcio (Ca) (PAUL *et al.*, 2017; QIN *et al.*, 2022). Maidaniuc *et al.* (2020) ainda corroboram que os fosfatos de cálcio preparados a partir de ossos de peixes revelaram ter características similares aos produtos comerciais, sendo tidos como materiais promissores em pesquisa, proteção ambiental, uso biomédico, por exemplo, implantes *scaffolds* cerâmicos ou protetores solares.

3.7 COMPÓSITOS DE TITÂNIO-NIÓBIO-HIDROXIAPATITA (TiNbHA)

Consideradas como biomateriais promissores, as ligas do sistema titânio-nióbio (Ti-Nb) não satisfazem de forma efetiva aos critérios de osseointegração, vinculadas a ligação íntima e eficiente dos tecidos e ossos circundantes. Contudo, mesmo como essas qualidades favoráveis da hidroxiapatita (HA), seu uso em implantes de suporte de carga é limitado pelos valores baixos de propriedades mecânicas e a sua natureza frágil. Portanto, a fim de combinar

a excelsa biocompatibilidade da hidroxiapatita (HA) e as elevadas propriedades mecânicas do titânio-nióbio (TiNb) é que o compósito que envolve esses três materiais se apresenta como um grande potencial na área biomédica (FARRAHNOOR; ZUNHAILAWAIT, 2021).

Prakash *et al.* (2020) produziram compósitos porosos com as seguintes composições Titânio (Ti- 50% peso) nióbio (Nb-50% peso) e hidroxiapatita (HA-10%, 20% e 30% peso) pela rota de metalurgia do pó com materiais de retenção de espaço temporário (*Space Holder*) e sinterização por micro-ondas a 1500°C. O reforço de hidroxiapatita (HA) auxiliou na produção de estrutura porosa e na indução de bioatividade. Além disso, fases secundárias como $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, Ti_5P_3 e CaO foram responsáveis pela melhora na resistência à corrosão dos compósitos. Os estudos de bioatividade *in vitro* confirmaram que o reforço de hidroxiapatita (HA) favorece o desenvolvimento tecidual e a osseointegração.

Singh *et al.* (2017) analisou a produção de um compósito titânio (Ti) -35% nióbio (Nb) -10% hidroxiapatita (HA) (% at.) por metalurgia do pó e sinterização a plasma de centelha. Durante a sinterização ocorreram reações complexas entre hidroxiapatita (HA) e os elementos de liga do compósito e fases biocompatíveis foram observadas, tais como $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, Nb_8P_5 , CaO , TiP , Nb_4O_5 , TiO_2 . Essas fases são responsáveis por melhorar a bioatividade e favorecer a osseointegração. Ahmad e Hussain (2018) com auxílio da metalurgia do pó produziu amostras com composições nominais com titânio (Ti), titânio-nióbio (TiNb), titânio-nióbio-hidroxiapatita (TiNbHA), com composições Ti-40Nb e Ti40Nb15HA (% em peso). Foi observado morfologia de superfície lisa e comportamento dúctil das amostras de titânio (Ti) e a da liga binária. Já as amostras com 15% (% em peso) de hidroxiapatita (HA) comportavam-se de maneira frágil, com uma superfície rugosa. O aumento do teor de nióbio (Nb), elevou a resistência do titânio-nióbio (TiNb) por conta do fortalecimento da solução sólida. A hidroxiapatita (HA) é um material quebradiço e isso provocou um prejuízo na resistência mecânica e, o aumento excessivo da hidroxiapatita (HA) também resultaria no prejuízo drástico nas propriedades mecânicas. Além disso, Fan (2019) afirma que mesmo que a hidroxiapatita (HA) tenha uma boa atividade biológica, sua tenacidade à fratura e resistência a flexão não são tão boas quando comparadas ao esqueleto humano e, conseqüentemente, sua confiabilidade como material para substituição óssea é baixa.

No estudo desenvolvido por Farrahnoor e Zunhailawait (2021), o teor de nióbio (Nb) foi estabelecido em 40% (% em peso), variando o percentual em peso do titânio (Ti) e hidroxiapatita (HA) 0, 5, 10, 15% (% em peso). Com o acréscimo de 15% (% em peso) de hidroxiapatita (HA) foi possível observar a formação de CaO e CaTiO_3 . O teste de bioatividade

confirmou a formação de camadas de apatita ao adicionar a hidroxiapatita (HA). No entanto, não existem muitas informações disponíveis sobre a fabricação de compósitos com matriz de titânio-nióbio (TiNb) e partículas hidroxiapatita (HA) (FARRAHNOOR; ZUNHAILAWAIT, 2021).

3.8 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO

3.8.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) fornece imagens ampliadas, com resolução aproximada de 10nm, e tridimensionais a partir da interação de feixes de elétrons com a amostra. O feixe de elétrons -elétrons primários (EP) do inglês, *primary beam*- são produzidos por um filamento aquecido, acelerado por uma diferença de potencial (forte campo elétrico) e focalizados (colimados) com auxílio de uma coluna óptico-eletrônica na superfície da amostra a ser analisada. Ao incidir na amostra, o feixe de elétrons colimado produz sinais que são captados e amplificados fornecendo um sinal elétrico capaz de gerar uma imagem. O MEV é utilizado para avaliação da topografia da amostra por meio dos elétrons secundários (SE) -do inglês, *secondary electrons*-, ou ainda, é possível verificar por meio das imagens obtidas por elétrons retroespalhados (BSE) -do inglês, *backscattered electrons*- o contraste nas imagens por diferenças de números atômicos dos elementos. Os elétrons secundários são de baixa energia (inferior a 50eV) e sua origem está próxima à superfície (profundidade de 1nm para metais e 10nm para materiais isolantes) (CAMPBELL *et al.*, 2020; ORÉFRICE; PEREIRA; MANSUR, 2012; SILVA; FERRI, 2017). Esses elétrons resultantes da interação inelástica do feixe primário da amostra e durante as colisões inelásticas perdem energia que são transferidas para os elétrons da amostra podendo ser arrancados do átomo -fracamente ligados, pois são os elétrons da última camada- podendo se deslocar através do material-. Ao serem removidos, esses elétrons podem espalhados da superfície do material em todas as direções como elétrons secundários. Como os elétrons secundários são de baixa energia, eles precisam ser conduzidos em direção ao detector e isso é feito por um com auxílio de uma grade coletora com voltagem positiva localizada na dianteira do detector. O detector de elétrons secundários é posicionado próximo à amostra captando esses elétrons espalhados que são convertidos em sinais elétricos, amplificados e processados para gerar a imagem da superfície da amostra. A variação de intensidade dos elétrons secundários é medida e utilizada

para gerar uma imagem que fornece informações morfológicas e topográficas da amostra, em especial, em relação ao relevo.

Já os elétrons retroespalhados (energia de 50eV até a voltagem de aceleração do feixe primário e profundidade de 100x maior que SE) são elétrons que escaparam da amostra em consequências dos choques aproximadamente elásticos (interação com mudança de direção sem perda significativas de energia) dos elétrons do feixe primário com o núcleo dos átomos do material (BRAGA, 2015; ORÉFRICE; PEREIRA; MANSUR, 2012; SILVA; FERRI, 2017). Ao escapar da amostra, esses elétrons possuem energia suficiente para acionar o detector e são recolhidos transformados em sinal elétrico para o processamento e construção da imagem que concede diversas informações relacionadas ao contraste, principalmente imagem composicional, contraste em função número atômico dos elementos que compõem à amostra.

3.8.2 Espectroscopia de Raios-x por Energia Dispersiva (EDS)

A espectroscopia de raios-x por energia dispersiva (EDS) é comumente utilizada em conjunto com a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e possui resoluções espacial e de profundidade na ordem de poucos microns. É possível obter informações qualitativas ou semiquantitativas dos elementos presentes na amostra a partir da captação de raios-x característicos, consequência da interação do feixe primário com a amostra. O feixe incide na amostra com energia suficiente para excitar os elétrons em um orbital interno e removê-los dos átomos, criando uma vacância no orbital, deixando então, o átomo no estado excitado. Na relaxação, um elétron de camada superior com maior energia decai para preencher essa lacuna, liberando uma radiação eletromagnética em forma de raios-x.

A composição química do material é, então, obtida a partir da diferença de energia entre duas camadas da estrutura atômica do elemento. Logo após a detecção, os raios-x são convertidos em contagem eletrônica (medição de energia dos elétrons) é possível criar um espectro típico como um gráfico de contagem de raios-x versus energia em quilo elétrons-volt (keV). Quanto maior a tensão aplicada maior será a energia do feixe de elétrons e maior é a profundidade de penetração do feixe. No EDS acoplado ao MEV, a resolução espacial da análise é dependente do tamanho do volume de interação, que é influenciado pela tensão de aceleração do feixe e pelo número atômico. O volume de interação será mais profundo quando o material tiver um número atômico menor. Para Titus, Samuel; Roopan (2019), o EDS junto com o MEV é usado para avaliar a quantidade de elementos na superfície ou nas proximidades da superfície, para fornecer o mapa da amostra; no entanto, como os raios-x são formados em

área de 2µm de profundidade, o EDS não é uma técnica precisa para caracterização de superfície. Assim, utilizados na análise semiquantitativa dos elementos, utilizam-se padrões com concentrações conhecidos dos elementos analisados. Além disso, é possível criar mapas de composição dos elementos químicos sobre uma área de varredura. A principal desvantagem é a indistinção entre espécies iônicas, não iônicas e isotrópicas, assim como a detecção de elementos de baixo número atômico ($Z < 6$). (BRAGA, 2015; CAMPBELL *et al.*, 2020, ORÉFICE; PEREIRA; MANSUR, 2012).

3.8.3 Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (FRX)

A análise elementar feita por Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (FRX) fornece informações químicas quantitativas fundamentada na transição eletrônica entre os orbitais internos dos átomos, por meio do choque entre partículas ou radiação eletromagnética. Tais transições resultam na emissão de raios-x com determinada energia que permite detectar o elemento envolvido na transição e mensurar a concentração do material. Isso porque, cada elemento tem orbitais eletrônicos com energia característica (BRAGA, 2015; ORÉFICE; PEREIRA; MANSUR, 2012). Segundo Braga (2015) a sensibilidade desses materiais é para identificar elementos acima do carbono (C). As análises do FRX são realizadas em pequenas áreas em torno de 100µm, além disso, o modo de medição de espessura desse equipamento é capaz de medir a profundidade de camadas conhecidas de material e varia de acordo com materiais analisados, mas é possível ultrapassar 50µm (ARDEBILI; PECHT, 2009).

3.8.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é um poderoso método físico que utiliza a radiação infravermelha (IV) para provocar vibrações que indicam átomos envolvidos nas ligações e a força de ligação ou quaisquer interações intermoleculares. Isso acontece por meio da absorção de energia na região do infravermelho, do espectro eletromagnético, por átomos ou grupo de átomos dentro das moléculas provocando transições vibracionais ou rotacionais. Uma vez que as posições relativas dos átomos em uma molécula flutuam continuamente em consequência das vibrações é possível dividir as vibrações moleculares, basicamente, em vibrações de deformação axial ou estiramento (*stretching*) e vibrações de deformação angular, dobramento ou flexão (*bending*) (EL-AZAZI; EL-SHAFIW; AL-SAAD, 2023; OJEDA; DITTRICH, 2012; ORÉFICE; PEREIRA; MANSUR, 2012).

A vibração de estiramento permite a alteração contínua da distância interatômica ao longo do eixo da ligação de dois átomos e pode ser: simétrica, quando a movimentação dos átomos de uma molécula acontecem simultaneamente, ou seja, a alteração radial da distância entre os núcleos de dois átomos acontecem sincronizada; e assimétrica, quando os átomos em uma molécula se movimentam independentemente, de maneira assíncrona. A vibração de dobramento ou flexão também podem ser simétrica ou assimétrica e provocam alterações nos ângulos ligações no plano que as contém –balanço (*rocking*- deformação angular assimétrica) e tesoura (*scissoring*-deformação angular simétrica)- ou modificações do ângulo entre o plano que contém as ligações e um plano de referência –abano (*wagging*-deformação angular simétrica) e torção (*twisting*- deformação angular assimétrica)-, conforme ilustrado na Figura 13 (EL-AZAZI; EL-SHAFIW; AL-SAAD, 2023; OJEDA; DITTRICH, 2012; ORÉFRICE; PEREIRA; MANSUR, 2012).

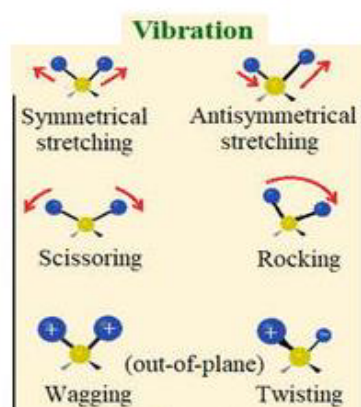


Figura 13: Tipos de vibrações moleculares.

Fonte: El-Azazi; El-Shafiw; Al-Saad (2023).

Esta técnica utiliza um interferômetro, conhecidos como FT-IV, que é um dispositivo responsável por provocar a divisão de um feixe colimado e depois recombiná-lo com auxílio de divisor de feixe, alcançando o detector. Esse dispositivo possibilita a divisão da radiação policromática em porções infinitesimais cada vez menores e tomam o lugar dos aparelhos que trabalhavam com prismas ou redes de difração (dispositivos ópticos utilizados para promover a dispersão de luz em várias faixas de comprimento de onda) que produziam um espectrograma que apresentava intensidade da radiação absorvida quase monocromática que aparelho conseguia separar. O resultado da análise é um interferograma, que é gráfico de intensidade da radiação e por meio do tratamento por transformada de Fourier passa para o domínio de frequência e intensidade e, só então, obtém-se o espectrograma que, normalmente, são apresentados por transmitância (%) em função do número de onda (cm^{-1}). O FT-IV utilizado

consegue varrer um espectro de 0 a 4.000cm^{-1} com uma resolução de até 1cm^{-1} (EL-AZAZI; EL-SHAFIW; AL-SAAD, 2023; KUMAR, 2013; ORÉFRICE; PEREIRA; MANSUR, 2012).

3.8.5 Difração de raios- X (DRX)

Baseado no decaimento de elétrons de uma camada mais externa para uma mais interna, devido à remoção de um elétron de camada interna, os raios-x são produzidos pela colisão de elétrons, emitidos temoionicamente e acelerados por diferença de potencial, em um alvo metálico. Esses raios-x são colimados e direcionados para a amostra e ao incidir no material eles interagem com os átomos da rede cristalina, resultando no espalhamento de luz em muitas direções específicas. Os raios-x espalhados interferem uns nos outros, produzido um padrão de interferência que varia conforme a estrutura cristalina do material. É registrado no detector de raios-x posicionado em um ângulo conhecido em relação ao cristal. De acordo com os ângulos e intensidades dos feixes difratados pode-se obter a densidade dos elétrons no cristal e, conseqüentemente, as posições dos átomos na rede cristalina podem ser identificadas (BRAGA,2015; ORÉFRICE; PEREIRA; MANSUR, 2012). A difração irá ocorrer quando os raios-x interagirem com o material e houver interferência construtiva entre os raios difratados. Para que tal condição seja satisfeita a diferença do comprimento dos raios-x adjacentes precisa ser igual a um número inteiro (n) de comprimentos de onda (λ). A relação fundamental que representa essa condição é conhecida com equação de Bragg. Essa equação tem outras variáveis como o ângulo de incidência (θ) e d que é o espaço interplanar demonstrada a seguir na Equação 1.

$$n.\lambda=2d\text{sen}\theta \quad (\text{Equação 1})$$

Considerada uma técnica poderosa e laboriosa para determinação da cristalografia e detecção de fases cristalinas, englobando parâmetros de rede, simetria cristalina, composição de fase, densidade, grupo espacial e dimensionalidade. Essas grandezas são possíveis de identificar, pois cada sólido cristalino tem um padrão único de difração de raios-x. O espectro do experimento de DRX são produzidos relacionando ângulo de difração (2θ) com a sua intensidade (contagens) (BRAGA,2015; ORÉFRICE; PEREIRA; MANSUR, 2012).

4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1 PRODUÇÃO DOS PÓS METÁLICOS

4.1.1 Pó Titânio-Silício-Boro (TiSiB)

Os elementos titânio (Ti), silício (Si) e boro (B) em forma de pó foram pesados conforme as composições nominal (% massa) de titânio-silício-boro (TiSiB) em 91Ti6Si3B e 85Ti10Si5B. Foi adicionado a massa total do pó metálico, 2% (% massa) do agente controlador de processo ácido esteárico e então, o material seguiu para moagem por 10h, com interrupções de 10min a cada hora e relação de massas esferas-pós fixada em 10:1. O processo foi realizado em um moinho de bolas planetário da marca FRITSCHER operando com parâmetros de frequência angular de 30Hz e velocidade angular de 318rpm para cuba, enquanto o carrossel operava com velocidade angular de 159rpm e frequência angular de 15Hz.

4.1.2 Pó Titânio-Nióbio (TiNb)

Os elementos titânio (Ti), nióbio (Nb) em forma de pó foram pesados conforme as composições nominal (% massa) de titânio-nióbio (TiNb) em 61Ti39Nb e 44Ti56Nb. Foi adicionado a massa total do pó metálico, 2% (% massa) do agente controlador de processo ácido esteárico e então, o material seguiu para moagem por 10h, com interrupções de 10min a cada hora e relação de massas esferas-pó fixada em 20:1. O processo foi realizado em um moinho de bolas planetário da marca FRITSCHER operando com parâmetros de frequência angular de 20Hz e velocidade angular de 212rpm para cuba, enquanto que o carrossel operava com velocidade angular de 106rpm e frequência angular de 10Hz.

4.2 OBTENÇÃO DA HIDROXIAPATITA (HA)

4.2.1 Coleta do Material

A hidroxiapatita (HA) foi obtida a partir de resíduos de peixes de diferentes espécies compostos por escamas e ossos, os quais foram coletados separadamente. Os resíduos foram obtidos no mercado regional, especificamente na Feira Livre da cidade de Santo Amaro-BA, e pelos comerciantes do Mercado Popular do Peixe, localizado no bairro de Água de Meninos, na cidade de Salvador-BA.

4.2.2 Preparo do Material

Após o processo de coleta, os ossos e escamas foram separados e higienizados. As escamas foram lavadas em água corrente, com o auxílio de uma pequena escova, a fim de retirar sujeiras ou carne do peixe que estivessem presas a elas, como mostrado na Figura 14. Posteriormente, as escamas foram colocadas em Becker com água filtrada e aquecidas até a ebulição e mantendo por 20min. O aquecimento aconteceu com auxílio de uma placa de aquecimento, Figura 15.



Figura 14: Higienização das escamas de peixes.



Figura 15: Escamas limpas e aquecidas.

A higienização dos ossos de peixes foi distinta a das escamas de peixe. Primeiramente, os ossos foram submersos em água sob aquecimento até atingir a fervura e permaneceu por 1h, para conseguir remover com mais facilidade a carne residual aderida. Após a remoção dos resquícios de carne, os ossos foram lavados e novamente submersos em água e fervidos por 20min, para remover material carnoso e outras impurezas orgânicas, como ilustrado na Figura 16.



Figura 16: Higienização dos ossos de peixes.

Após a higienização, o material foi submetido a secagem ao ar livre em temperatura ambiente por um período de 96h, conforme apresentado na Figura 17.



Figura 17: Secagem dos ossos e escamas.

A etapa de calcinação também foi realizada separadamente. Os ossos foram calcinados a temperatura de 900°C por 4h, com uma taxa de aquecimento de 15°C/s. As escamas permaneceram a uma temperatura de 900°C por 1h e rampa de aquecimento de 15°C/s. A operação ocorreu no forno tipo Mufla sem atmosfera protetiva.

O material seguiu para moagem, as escamas permaneceram no moinho por 10 min, enquanto os ossos foram mantidos por 50min e relação de massas esferas-pós fixada em 6:1. O processo foi realizado em moinho planetário da marca Fritscher, com cubas e bolas de ágata, operando com parâmetros de frequência angular de 30Hz e velocidade angular de 318rpm para cuba, enquanto o carrossel operava com velocidade angular de 159rpm e frequência angular de 15Hz.

Nesta pesquisa, os pós de hidroxiapatita (HA) obtidos pelos resíduos de peixe foram nomeados conforme o tipo de resíduo de origem, ossos ou escamas, em hidroxiapatita-ossos e hidroxiapatita-escamas, respectivamente. Esses pós foram compactados utilizando três intensidades de força: 20kN, 40kN e 60kN. Logo após à compactação, os corpos compactados de 20kN e 40kN foram submetidos à sinterização, com atmosfera controlada por gás argônio,

com vazão de 8L/min, a uma temperatura de 1200°C por 10min utilizando um forno tubular FORTELAB com tensão de 220V, corrente de 23A, potência de 5000W e resistência elétrica BRASIMET.

Para a caracterização e morfologia da hidroxiapatita-ossos e hidroxiapatita-escamas na forma de pó após o processo de moagem foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da TESCAN, modelo VEGA3LMU. A avaliação da composição química do pó foi realizada pelas técnicas de Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e de Espectroscopia por Fluorescência de Raios-X (FRX), no equipamento da marca BRUKER, modelo S2 RANGER. As imagens foram obtidas por MEV e EDS com tensão de aceleração do feixe de elétrons de 20kV, magnificação de 5.00kx, 10.0kx e 30.0kx com uso dos detectores de elétrons secundários e retroespalhados. O FRX foi configurado para operar com o método dos óxidos contendo os parâmetros de referência para análises de óxidos puros dos elementos químicos. Esses ensaios foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais, situado no Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia da Bahia, Campus Salvador (IFBA).

No Laboratório de Química, localizado no IFBA, foi realizado o ensaio para verificação dos grupos funcionais, no equipamento da Oxford Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) por meio do Spectrum two FT-IR- Perkinelmer Chile, com espectros obtidos com resolução de 2cm^{-1} , usando uma varredura média de 16scans.

As fases dos materiais foram identificadas por Difração de Raios-X (DRX), em um equipamento da marca Shimadzu, modelo XRD 7000 com radiação $\text{CuK}\alpha$ instalado no Laboratório de Tração, situado no IFBA. Os seguintes parâmetros foram aplicados: ângulo de varredura utilizado foi de 5-70°, o passo de 0,02°, velocidade 2°/min, voltagem de 40.0kV e corrente de 50.0mA.

As amostras produzidas, com os pós de hidroxiapatita (HA) oriundos dos resíduos de peixes compactados e sinterizados, foram analisadas com auxílio do MEV com tensão de aceleração do feixe de elétrons de 15kV, magnificação de 10kx com auxílio do detector de elétrons retroespalhados.

4.3 CONFECÇÃO DOS COMPACTADOS

4.3.1 Compactados com Titânio-Silício-Boro-Hidroxiapatita (TiSiHA)

A hidroxiapatita (HA) foi incorporada ao pó metálico realizando a mistura dos pós no moinho planetário por 10min, conforme fração mássica previamente estabelecida e apresentada na Tabela IV.1.

Tabela IV.1: Composição nominal das ligas do sistema titânio-silício-boro (TiSiB).

Nº	Liga (% massa)	Hidroxiapatita-ossos (% massa)
01	91Ti6Si3B	-
02	85Ti10Si5B	-
03	81,9Ti5,4Si2,7	10
04	76,5Ti9Si4,5B	10

Os pós misturados foram compactados com o auxílio de uma matriz de aço, com diâmetro 8,2mm, em temperatura ambiente. O processo foi realizado em uma prensa hidráulica manual com capacidade de 15Ton. As amostras foram compactadas com intensidades de forças de aproximadamente 40kN, 50kN e 60kN e encaminhadas ao processo de sinterização.

A sinterização aconteceu no forno tubular FORTELAB com tensão de 220V, corrente de 23A, potência de 5000W e resistência elétrica BRASIMET, com atmosfera controlada por gás argônio, com vazão de 8L/min e temperatura de 1150°C, por 10min.

4.3.2 Compactados com Titânio-Nióbio-Hidroxiapatita (TiNbHA)

A hidroxiapatita (HA) foi incorporada ao pó metálico realizando a mistura dos pós no moinho planetário por 10min, conforme fração mássica previamente estabelecida e apresentada na Tabela IV.2

Tabela IV.2: Composição nominal das ligas do sistema titânio-nióbio (TiNb).

Nº	Liga (% massa)	Hidroxiapatita-ossos (% massa)
01	61Ti39Nb	-
02	44Ti56Nb	-
03	55Ti35Nb	10
04	40Ti50Nb	10

Ensaio preliminares

Os pós misturados foram compactados com o auxílio de uma matriz de aço, com diâmetro 8,2mm, em temperatura ambiente. O processo foi realizado em uma prensa hidráulica

manual com capacidade de 15Ton. As amostras foram compactadas com intensidades de forças de aproximadamente 40kN e encaminhadas ao processo de sinterização.

A sinterização aconteceu no forno tubular FORTELAB com tensão de 220V, corrente de 23A, potência de 5000W e resistência elétrica BRASIMET, com atmosfera controlada por gás argônio, com vazão de 4L/min nas seguintes condições de temperatura e tempo:

- Amostras sinterizadas a temperatura de 1200°C, por 30min;
- Amostras sinterizadas por 10min a 1200°C.

Novas amostras foram produzidas com diferentes condições de carga de compactação, tempo e temperatura sinterização e atmosfera controlada por gás argônio:

- Amostras compactadas com carga de aproximadamente 20kN e sinterizadas à temperatura de 1200°C com permanência de 10min, e atmosfera controlada por gás argônio com vazão de 4L/min;
- Amostras compactadas com carga de aproximadamente 40kN e sinterizadas à temperatura de 1200°C, com permanência de 10min, com atmosfera controlada por gás argônio vazão de gás argônio de 8L/min. A sinterização foi realizada com uso de hidroxiapatita-ossos e dióxido de titânio (TiO₂);
- Amostras compactadas com carga de aproximadamente 60kN sinterizadas à temperatura de 1200°C, com permanência de 10min, com atmosfera controlada por gás argônio vazão de gás argônio de 10L/min. A sinterização foi realizada com uso de hidroxiapatita-ossos e dióxido de titânio (TiO₂);
- Amostras compactadas com carga de aproximadamente 70kN sinterizadas à temperatura de 1200°C, com permanência de 10min, com atmosfera controlada por gás argônio vazão de gás argônio de 12L/min.

4.3.3 Preparação e Análise microestrutural

Algumas amostras dos sistemas titânio-silício-boro (TiSiB) e titânio-nióbio (TiNb) após o tratamento de sinterização foram submetidas a etapa de preparação microestrutural. A etapa de preparação microestrutural consiste no lixamento e polimento das amostras. As amostras foram lixadas, com lixas com granulometria de 80, 100, 150, 180, 220, 320, 400, 600, 1000, 1200 *mesh*, sendo que as seis últimas foram utilizadas em fluxo contínuo de água corrente. Em seguida, as amostras foram levadas para o polimento que foi executado a uma rotação de 250rpm numa matriz de polimento automática com disco giratório com pano de

polimento, com auxílio do abrasivo alumina de granulação de 1 μ m e posterior ataque superficial com solução Kroll (2ml HF + 4ml de HNO₃ + 100ml H₂O) durante 2 segundos.

Para a caracterização e morfologia das amostras metálicas e os compósitos fabricados após o processo de sinterização foi utilizado Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da TESCAN, modelo LMU VEGA 3. As imagens foram geradas pelo MEV com tensão de aceleração do feixe de elétrons de 15kV, magnificação de 500x, 1.00kx, 5.00kx e 10.0kx, com uso dos detectores de elétrons secundários e elétrons retroespalhados; tensão de aceleração do feixe de elétrons de 20kV, magnificação de 1.00kx, 10.0kx e 30.0kV com uso do detector de elétrons secundários. A avaliação da composição química das amostras metálicas foi realizada pela técnica de Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS). A análise do EDS foi realizada com tensão de aceleração do feixe de elétrons de 20kV com magnificação de 5.00kx e 10.0kx.

As fases dos materiais foram identificadas por Difração de Raios-X (DRX), em um equipamento da marca Shimadzu, modelo XRD 7000 com radiação CuK α . Os seguintes parâmetros foram aplicados: ângulo de varredura utilizado foi de 20-80°, o passo de 0,02°, velocidade 2°/min, voltagem de 40.0kV e corrente de 30.0mA.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção, serão detalhadas informações que envolvem as etapas de preparação da hidroxiapatita (HA) obtida a partir de resíduos de peixes por calcinação térmica e moagem de alta energia. Serão apresentadas explanações sobre a compactação e sinterização dos pós de hidroxiapatita (HA), bem como a produção de amostras metálicas sinterizadas das ligas dos sistemas de titânio-silício-boro (TiSiB) 91Ti6Si3B, 85Ti10Si5B e titânio-nióbio (TiNb) 61Ti39Nb, 44Ti56Nb. Além disso, serão abordadas as amostras de compósitos constituídas das ligas metálicas de 81,9Ti5,4Si2,7B+10hidroxiapatita-ossos, 76,5Ti9Si4,5B+10hidroxiapatita-ossos, 5Ti35Nb+ 10hidroxiapatita-ossos e 40Ti50Nb+10hidroxiapatita-ossos confeccionadas por meio das etapas da metalurgia do pó. Adicionalmente, serão fornecidos esclarecimentos sobre resultados da caracterização química e morfológica das amostras.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS DE HIDROXIAPATITA

Os ossos calcinados a temperatura de 900°C por 4h apresentaram cor branca. Já as escamas que passaram por tratamento térmico de 900°C por 1h apresentaram uma face com coloração preta e outra com coloração branca. A Figura 18 mostra o material submetido à calcinação. A temperatura e o tempo de calcinação e a moagem foram baseadas na estrutura dos resíduos com base na literatura estudada. Geralmente, temperaturas muito altas – em torno de 800 a 1260°C- são empregadas para extração de hidroxiapatita (HA) de ossos e escamas de peixes (MONDAL *et al.*, 2019). Os ossos de peixes são compósitos densos e complexos constituídos de fase mineral e fase orgânica que conferem rigidez e resistência ao osso; e as escamas que, apesar de também serem compósitos formados por uma parcela orgânica e uma parcela inorgânica, apresentam estruturas mais simples, semelhantes a de compensados, composta, especialmente, de uma camada de fibras de colágenos compactadas (camada interna) reforçadas com uma camada de fase mineral (camada externa) (MAIDANIUC *et al.*, 2020; TORRES; MALÁSQUEZ; TRONCOSO, 2015). Em virtude disso, os ossos que são compostos por tecido ósseo mais denso e mais resistente que as escamas, requisitam de mais tempo até alcançar a temperatura ideal para restar somente o tecido mineralizado. As escamas, por sua vez, são mais suscetíveis à desintegração e requerem menor tempo para atingir a temperatura necessária para obter apenas o tecido ósseo mineralizado. Da mesma forma, os ossos de peixes também podem requisitar mais energia e mais tempo para serem reduzidos a partículas menores e mais uniformes do que as escamas de peixes.

A partir dessa análise foram escolhidos tempos de calcinação e de moagem, que poderiam apresentar resultados satisfatórios.

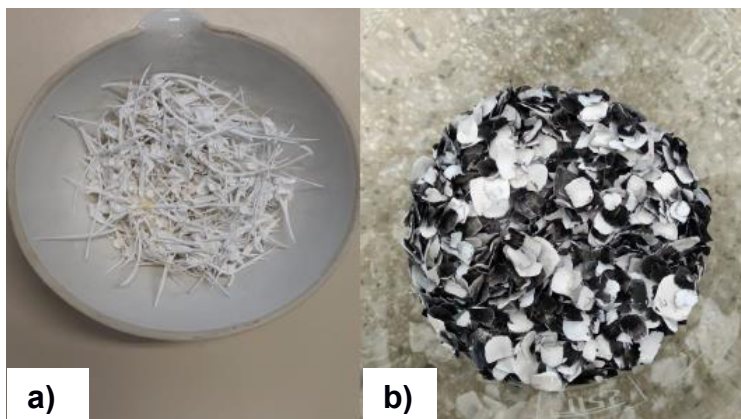


Figura 18: Material calcinado: a) ossos calcinados a 900°C por 4h, b) escamas calcinadas a 900°C por 1h.

Agbeboh *et al.* (2020) ratificam que o pó de hidroxiapatita não adulterado é tipicamente branco. Entretanto, a escama é composta de uma parte inorgânica e outra orgânica (especialmente colágeno), conforme mencionado acima e discutido no tópico 3.6. Presumivelmente, a face com cor preta é proveniente dos produtos de combustão incompleta dos componentes orgânicos nas escamas, ou seja, os resíduos orgânicos não foram completamente removidos durante a calcinação a 900°C por 1h. Após a moagem de 10min, o pó de hidroxiapatita-escamas assume uma coloração cinza, conforme apresentado na Figura 19 (b). Esse pó com cor cinza é oriundo do processo de redução das escamas no moinho em partículas menores, como resultado da mesclagem da face branca e da face preta. Em seu trabalho, Cavalcante (2019) relata a obtenção um pó cinza similar após calcinação de escamas de peixes da espécie pirarucu (*Arapaima gigas*) por 800°C a 1h e ao aumentar a temperatura para 1000°C por 1h conseguiu pó com coloração branca. Já os ossos de peixes que passaram por um processo de calcinação a 900°C por 4h resultou em um material com cor branca. Após 50 min de moagem o material em pó ainda apresentou uma coloração branca, típica da hidroxiapatita (HA), conforme visualizado na Figura 19 (a). Nan; Hoa e Trung (2019) obtiveram colorações semelhantes e ressaltaram que ao tratarem ossos de diferentes espécies a 700 e 800 °C, os componentes orgânicos foram completamente removidos e a hidroxiapatita (HA) obtida tinha uma cor branca, enquanto que a 600°C as amostras apresentaram coloração preta e, ainda salientaram, que a cor preta pode ser atribuídas à presença de resíduos orgânicos de colágeno e outras moléculas de proteínas nos ossos crus que foram parcialmente

carbonizados. Os autores destacam ainda que as amostras calcinadas a 900 e 1000 °C apresentam uma cor branca suave, proveniente da perda de água e decomposição de hidroxiapatita (HA) em altas temperaturas. Maidaniuc *et al.* (2019) encontraram tons brancos de hidroxiapatita (HA) após tratamentos térmicos realizados a 800°C por tempos de 2, 4 e 6h e 1000°C por 2h. Ainda que a temperatura empregada parece ter sido ideal, o tempo de 1h, com base nas estruturas das escamas parece não ter sido suficiente para ter como resultado apenas a hidroxiapatita pura.



Figura 19: Pós calcinados a 900°C: a) pó de hidroxiapatita-ossos calcinado por 4h e moído por 50min; b) pó de hidroxiapatita-escamas calcinado 1h e moído por 10min.

É possível visualizar, nas Figuras 20 e 21, a morfologia e análise química dos pós obtidos de hidroxiapatita-escamas e hidroxiapatita-ossos, respectivamente. Esses pós foram derivados dos resíduos de peixes que passaram por tratamento térmico de calcinação a temperatura a 900°C por 4h e moagem por 50min para os ossos de peixes. Enquanto as escamas de peixes passaram por tratamento térmico a 900°C por 1h e moídas por 10min. As imagens apresentadas nas Figuras 20 e 21, obtidas no MEV, mostram partículas micrométricas de hidroxiapatita-ossos e hidroxiapatita-escamas, aglomeradas e com formato irregular.

Modolon *et al.* (2021) explicam que a aglomeração das partículas é causada, em especial, pela alta reatividade das partículas de hidroxiapatita (HA) em seu estado puro. Em aplicações de regeneração óssea, o tamanho do cristalito interfere significativamente, pois a reatividade depende da área da superfície, assim quanto menor o tamanho da partícula, mais reativo ele se torna, promovendo um aumento das interações entre as partículas, favorecendo a formação dos aglomerados de hidroxiapatita (HA) como pode ser visualizado nas Figuras 20 e 21. A área superficial ainda está relacionada com solubilidade da hidroxiapatita (HA), portanto

quanto maior a área superficial, maior será a dissolução gradativa da hidroxiapatita (HA), resultando na formação de um osso novo. Le Ho *et al.* (2022) e Granito *et al.* (2018) acrescentam que os pós nanométricos de hidroxiapatita (HA) apresentam uma capacidade de melhorar as ligações ósseas, reduzir fratura e aumentar a densidade óssea em virtude da área superficial. Os pós de nanohidroxiapatita à base de peixes podem competir com as hidroxiapatita (HA) nanométrica sintéticas, no que tange a bioatividade, dissolução, e propriedades químicas e ainda espera-se que nanohidroxiapatita obtida pelos resíduos de peixes promovam o aumento da adesão osteoblástica e proliferação celular (GRANITO *et al.*, 2018).

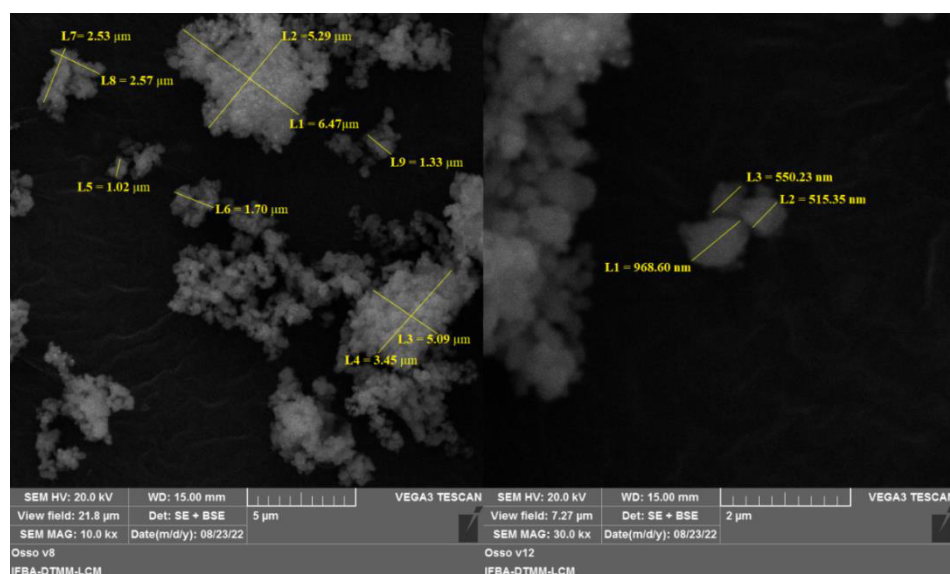


Figura 20: Imagens de MEV do pó de hidroxiapatita-ossos calcinados a 900°C por 4h e moído por 50min.

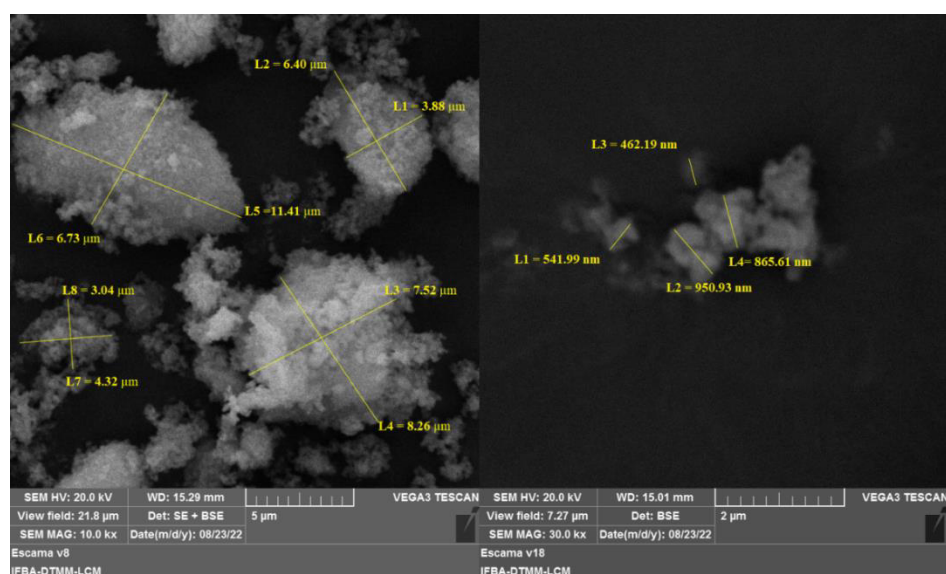


Figura 21: Imagens de MEV do pó de hidroxiapatita-escamas calcinados a 900°C por 1h e moído por 10min.

As análises por EDS utilizando o MEV, Figuras 22 e 23, revelaram a presença dos seguintes elementos nas partículas: fósforo (P), cálcio (Ca) magnésio (Mg), ferro (Fe) e sódio (Na).

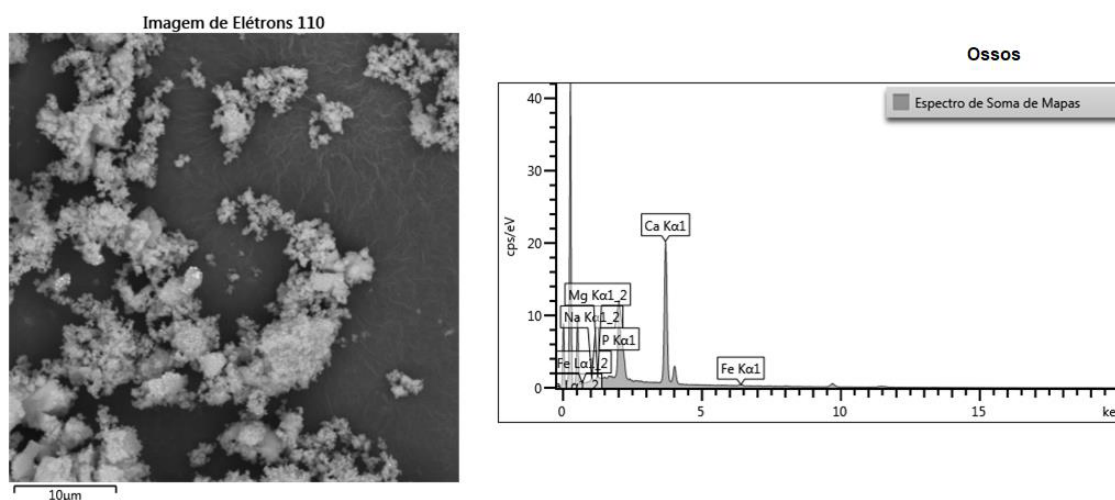


Figura 22: Imagens de MEV e EDS pó de hidroxiapatita-ossos calcinados a 900°C por 4h e moído por 50min.

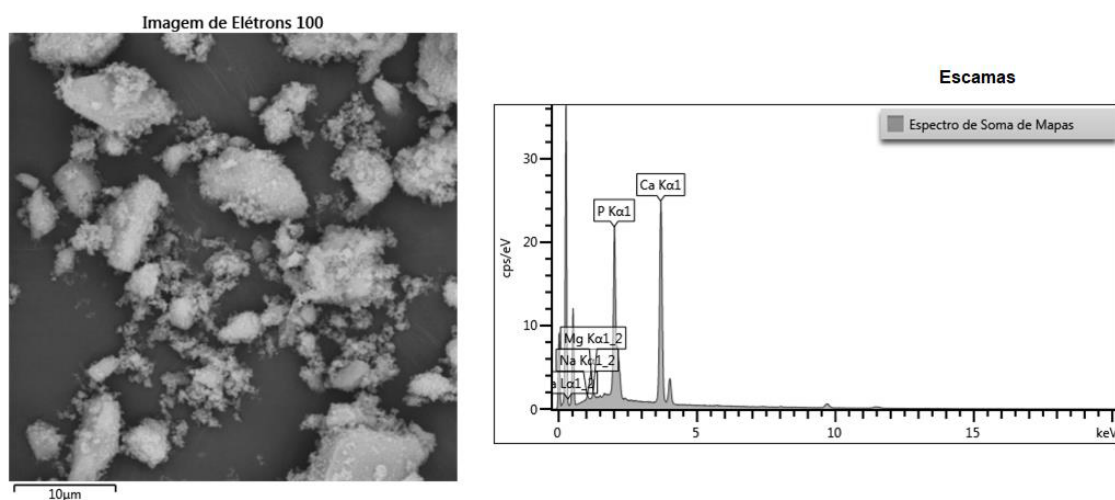


Figura 23: Imagens de MEV e EDS pó de hidroxiapatita-escamas calcinados a 900°C por 1h e moídos por 10min.

Na Tabela V.1, apresenta-se o percentual (% em peso) dos elementos encontrados nas análises de EDS. Os valores confirmam a presença majoritária dos elementos que compõem a hidroxiapatita (HA), ou seja, cálcio (Ca), fósforo (F) e ainda revelam valores percentuais menor do que 1% de magnésio (Mg), ferro (Fe) e sódio (Na).

Tabela V.1: Composição dos pós calcinados a 900°C utilizando-se EDS: hidroxiapatita-ossos calcinados por 4h e moído por 50min e hidroxiapatita-escamas calcinado por 1h e moído por 10min.

Resultado	% peso	
	Hidroxiapatita-escamas	Hidroxiapatita-ossos
Na₂O	1.06%	1.32%
MgO	1.32%	0.90%
P₂O₅	44.16%	34.01%
CaO	53.46%	62.26%
FeO	-	1.50%

As Figuras 24 e 25 mostram os mapas composicionais da hidroxiapatita-escamas e da hidroxiapatita-ossos. Confirmando por meio da área analisada uma maior quantidade de cálcio (Ca) e fósforo (P), (nas cores azul e verde para o pó hidroxiapatita-escamas e, verde e roxo para hidroxiapatita-ossos). Ainda é possível constatar o ferro (Fe), magnésio (Mg) e sódio (Na) na área analisada.

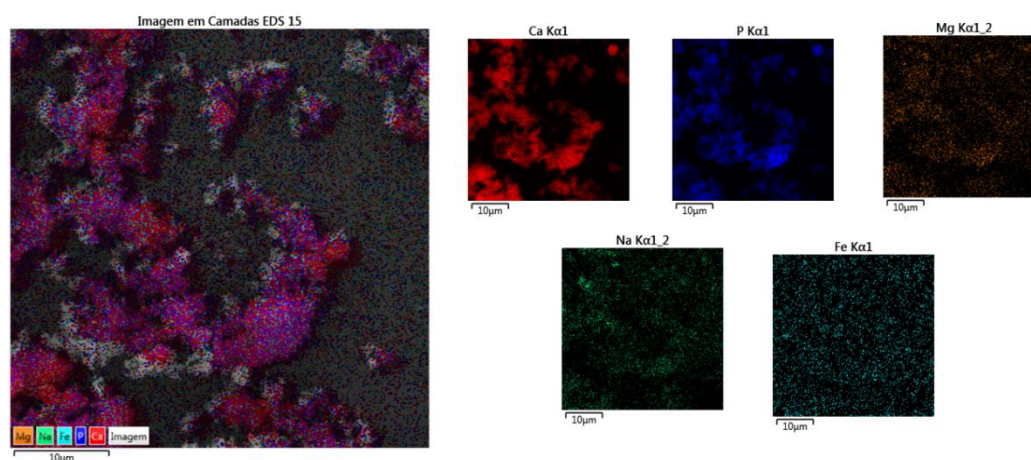


Figura 24: Imagem do Mapa: pó de hidroxiapatita-ossos calcinados 900°C por 4h e moídos por 50min.

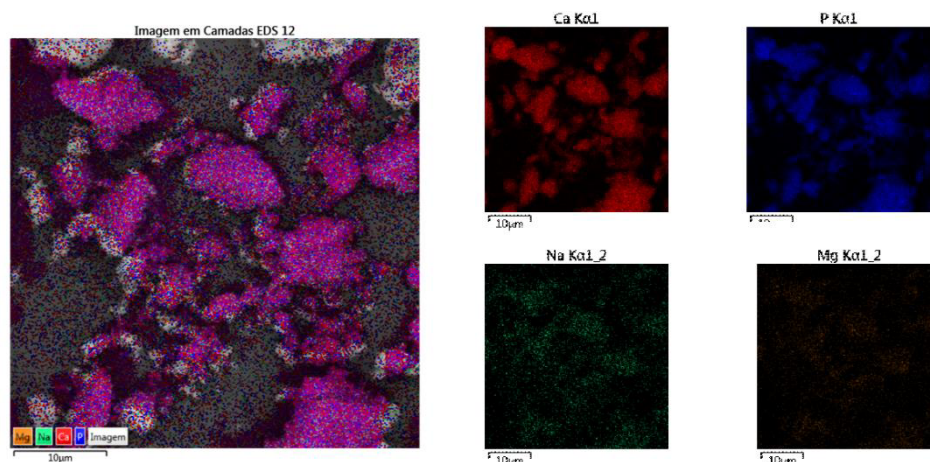


Figura 25: Imagem do Mapa: pó de hidroxiapatita-escamas calcinados a 900°C por 1h e moídos por 10min.

Os valores das análises de FRX, apresentados na Tabela V.2, demonstram que as escamas e os ossos calcinados a 900°C apresentam uma concentração relevante dos constituintes da hidroxiapatita (HA). Além do cálcio (Ca) e do fósforo (P), outros elementos também foram identificados, tais como magnésio (Mg), estrôncio (Sr), potássio (K), silício (Si), alumínio (Al), enxofre (S), apresentados como óxidos, além do cloro (Cl). É importante ressaltar que a técnica de FRX relaciona os elementos identificados na amostra com os padrões de amostras de referência com composições conhecidas do sistema do equipamento e não necessariamente indica que existam os óxidos mensurados, mas apenas o elemento químico associado ao óxido.

Tabela V.2: Resultados obtidos do FRX dos pós calcinados a 900°C: hidroxiapatita-ossos calcinado por 4h e moído por 50min e de hidroxiapatita-escamas calcinado 1h e moído por 10min.

Resultado	Escamas	Ossos
MgO	1,1%	-
Al₂O₃	0,38%	-
SiO₂	0,41 %	0.45%
P₂O₅	39,73%	35,57%
SO₃	0,14%	0,27%
Cl	0,05%	0,06%
K₂O	0,18%	0,27%
CaO	57,72%	63,15%
SrO	0,24%	0,18%

Avaliando os resultados, os pós de hidroxiapatita (HA) extraídos por resíduos de peixes por tratamento térmico conservaram os “elementos traços” como estrôncio (Sr), alumínio (Al), magnésio (Mg), sódio (Na), potássio (K), cloro (Cl) e silício (Si). Esses elementos químicos encontrados em valores de 1,1% para o magnésio (Mg) e menores que 1% para os demais elementos citados, normalmente estão presentes em pequenas quantidades nos organismos vivos e são fundamentais para o seu funcionamento normal, também conhecidos como oligoelementos. Além disso, esses oligoelementos são imprescindíveis para acelerar o processo de formação e regeneração óssea. O magnésio (Mg) e o estrôncio (Sr) auxiliam no processo de remodelação óssea (AROKISAMY *et al.*, 2022; DEB *et al.*, 2019; MODOLON *et al.*, 2021; NAM; HOA, TRUNG; 2019; Paul *et al.*, 2017) Le Ho *et al.* (2022) citam alguns

exemplos da atuação desses elementos no corpo humano como construir ossos fortes, transmitir impulsos nervosos e regular batimentos cardíacos. Esses elementos são encontrados na estrutura dos dentes [cálcio (Ca), fósforo (P), flúor (F)] e dos ossos [cálcio (Ca), magnésio (Mg), manganês (Mn), fósforo (P), boro (B) e flúor (F)], enquanto muitos elementos [cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), magnésio (Mg), selênio (Se) e zinco (Zn)] são integrantes estruturais de muitas enzimas. O magnésio (Mg) também está associado ao tratamento da osteoporose e possui atividade benéfica para a atividade das células ósseas.

A espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) foi utilizada para determinar a presença de grupos funcionais nas hidroxiapatita-escamas e hidroxiapatita-ossos. A análise é baseada no princípio da absorção de energia por moléculas promovendo a vibração das mesmas, conseguindo registrar na forma de bandas de absorção as correspondentes frequências de ligações dos átomos que constituem a hidroxiapatita (HA). Nas Figuras 26 e 27 estão apresentados os espectros evidenciando as bandas características obtidas para a hidroxiapatita-escamas e hidroxiapatita-ossos, respectivamente, as quais podem ser visualizadas por meio do percentual de transmitância (eixo y) obtido para um número de onda específico (eixo x), auxiliando na identificação dos grupos funcionais presentes.

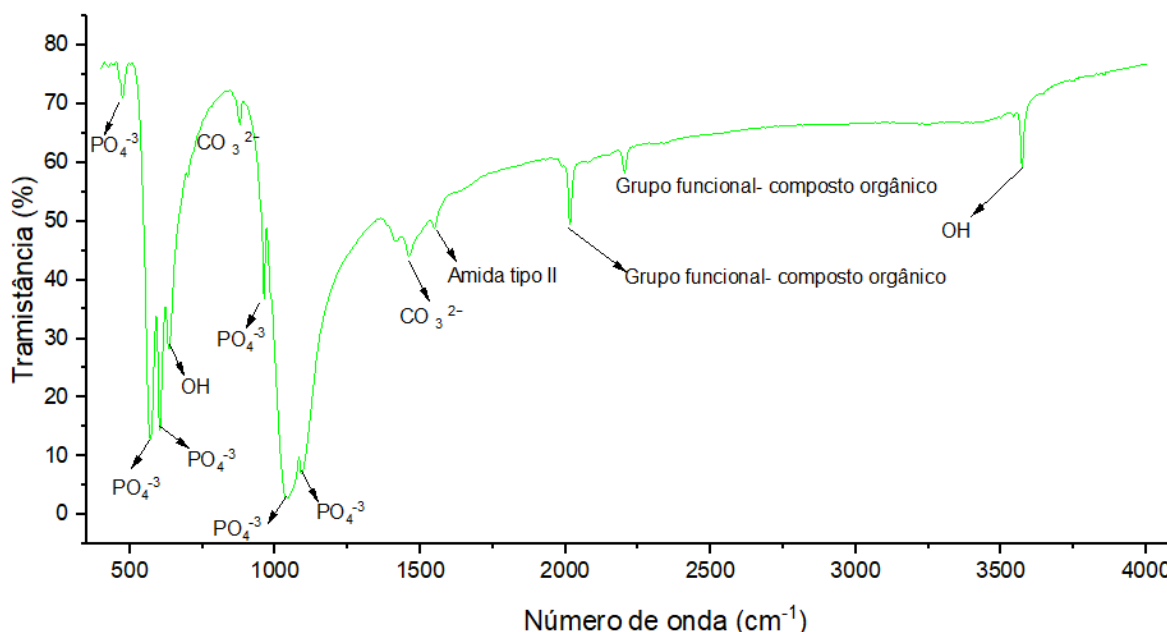


Figura 26: Espectro Infravermelho do pó de hidroxiapatita-escamas calcinados a 900°C por 1h e moído por 10min.

Resumidamente, um íon fosfato (PO_4^{3-}) isolado possui quatro modos vibracionais internos normais (V1, V2, V3 e V4). Na análise da hidroxiapatita-escamas são vistos picos característicos de absorção PO_4^{3-} ocorrendo em três regiões principais. O pico de absorção

baixa intensidade em 478cm^{-1} é associado ao modo de flexão simétrico (V2). Duas bandas centradas na região $567\text{--}574\text{cm}^{-1}$ e $600\text{--}606\text{cm}^{-1}$ são conhecidas por ser o modo de flexão assimétrico (V4) do grupo O-P-O em PO_4^{3-} . Por fim, um pico a 962cm^{-1} , que representa o modo de estiramento (V1) e, um pico a 1032 cm^{-1} e a banda $1086\text{--}1094\text{cm}^{-1}$ estão associadas a vibração (V3) que se deve ao estiramento antissimétrico P-O. O modo estiramento das ligações de hidroxila (O-H) é notado nos picos a 632cm^{-1} e 3572cm^{-1} . Além dos grupos funcionais presentes na estrutura da hidroxiapatita (HA), também é possível encontrar as bandas vibracionais dos íons carbonato (CO_3^{2-}). A presença do pico que apareceu em 879cm^{-1} é devido à presença de carbonato A e carbonato B, os picos 1453 e 1468cm^{-1} corresponde ao estiramento antissimétrico (V3) do carbonato tipo B. Outras bandas de absorção são visualizadas no espectro infravermelho. A banda $1543\text{--}1557\text{cm}^{-1}$, citada na literatura, corresponde a amida tipo II do colágeno tipo I - foi devida às vibrações de flexão do NH e vibrações do estiramento do CN - (SILVA; TORQUATO; CRUZ, 2019; SILVA *et al.*, 2022; PAUL *et al.*, 2017; PATI; ADHIKARI; DHARA, 2010). Silva *et al.* (2022) realizaram uma combustão de escamas de peixes a 700°C e encontrou valores de absorção de 1550cm^{-1} correspondentes a amida tipo II. Os picos 2016 e 2208 cm^{-1} não foram relatados na literatura consultada referente à calcinação de escamas de peixe. No entanto, esses picos podem ser atribuídos a grupos funcionais de compostos orgânicos complexos existentes no material. Conforme apresentado por Oréfice; Pereira; Mansur (2012) entre 2.000 e 2.500cm^{-1} podem ser encontradas ligações triplas formando carbeto e nitrilos. De posse dos espectros de infravermelho, demonstrando a presença da amida tipo II e os possíveis grupos funcionais que podem indicar a presença de compostos orgânicos ainda no material, em conjunto com a análise visual do pó hidroxiapatita-escamas, pode-se conjecturar que a parcela orgânica das escamas não foi eliminada no processo de calcinação.

Valores análogos associados à vibração por flexão das ligações P-O foram encontrados por Paul *et al.* (2017), em uma banda de baixa intensidade a $466\text{--}474\text{ cm}^{-1}$, bandas em $556\text{--}569\text{cm}^{-1}$ e $601\text{--}607\text{cm}^{-1}$. Sathiskumar *et al.* (2019) encontrou o pico a 463cm^{-1} representando o modo de flexão simétrico (V2). O modo flexão (V4) do grupo O-P-O foi identificado a 560 e 602cm^{-1} por Deb *et al.* (2019) e 575 e 608cm^{-1} por Sathiskumar *et al.* (2019); enquanto o modo de alongamento assimétrico (V3) foram detectados nos picos a 1040cm^{-1} e banda 1042 e 1094cm^{-1} , respectivamente por Deb *et al.* (2019) e Sathiskumar *et al.* (2019) e a 1002 cm^{-1} foi observado por Deb *et al.* (2018). Paul *et al.* (2017) apresentam bandas correspondentes a vibrações de alongamento das ligações P-O em $960\text{--}961\text{cm}^{-1}$, $1025\text{--}1044\text{cm}^{-1}$, 1089--

1095 cm^{-1} . Relacionado ao carbonato, encontrou-se na literatura um pico a 874 cm^{-1} (SATHISKUMAR *et al.*, 2019) e 871 cm^{-1} (PAUL *et al.*, 2017) devida à presença de carbonato (carbonato A e B); valores atribuídos ao grupo do carbonato tipo B, o modo de estiramento assimétrico (V3) foram observados por picos a 1416 e 1464 cm^{-1} (SATHISKUMAR *et al.*, 2019) e também valores a 1450 cm^{-1} (DEB *et al.*, 2019) e em torno de 1461 cm^{-1} (PAUL *et al.*, 2017). As vibrações de estiramento do grupo hidroxila (OH^-) foi citada em bandas localizadas em 3420 cm^{-1} (DEB *et al.*, 2019), 629 cm^{-1} e 3568 cm^{-1} (SATHISKUMAR *et al.*, 2019) e a 627-634 cm^{-1} , 3567-3574 cm^{-1} (PAUL *et al.*, 2017). Deb *et al.* (2018) citam picos de absorbância correspondentes a íons carbonatos a 875 e 1652 cm^{-1} e confirma a presença de íons hidroxila pelos espectros de absorção em 3500 e 3569 cm^{-1} .

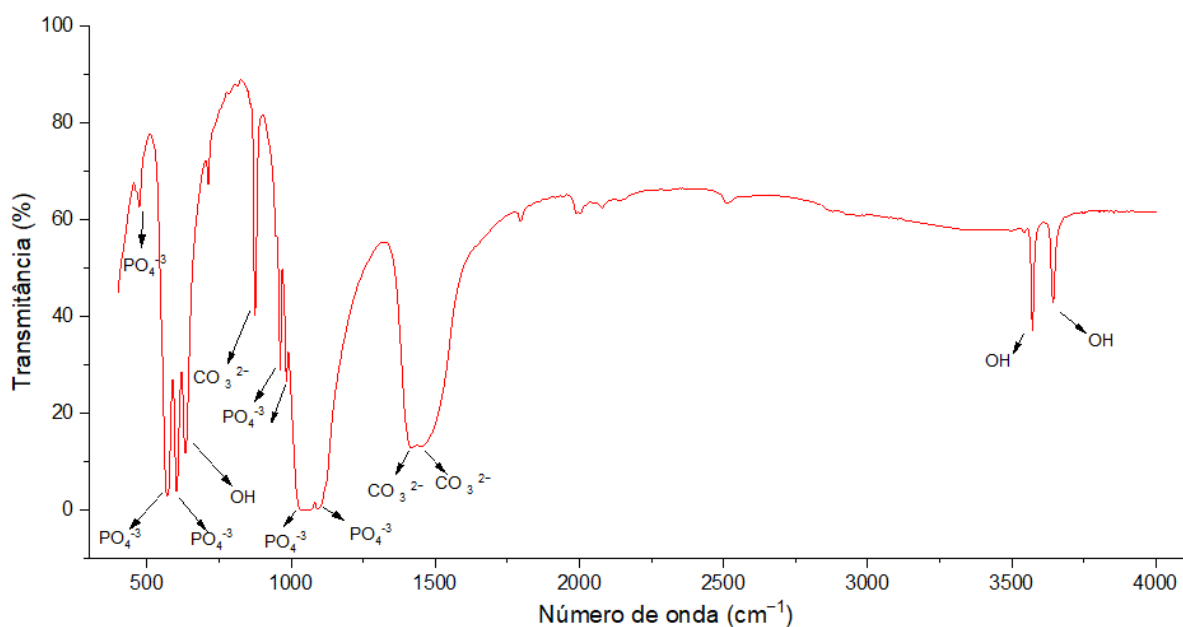


Figura 27: Espectro Infravermelho do pó de hidroxiapatita-ossos calcinados a 900°C por 4h e moído por 50min.

O pó de hidroxiapatita-ossos teve o seu pico de absorção de baixa intensidade em 473 cm^{-1} relacionado ao modo de flexão (V2) do grupo fosfato (PO_4^{3-}). A banda de absorção observada em 566-574 cm^{-1} e o pico 604 cm^{-1} são atribuídos ao modo de flexão (V4) e duas bandas 1030-1557 cm^{-1} , 1089-1093 cm^{-1} representam o modo de flexão (V3). O pico relativo à íons de carbonato apareceu em 875 cm^{-1} , relativo a presença do carbonato tipo A e B, na banda 1410-1417 cm^{-1} , característica do estiramento assimétrico (V3) do grupo carbonato (CO_3^{2-}), designadas como carbonatação do tipo B e a banda 1452-1559 cm^{-1} , típica do estiramento assimétrico (V3) da carbonatação tipo A (MAINDUC *et al.*, 2020). Por fim, o modo estiramento de OH (hidroxila) é notado no pico a 633 cm^{-1} e no pico 3573 cm^{-1} .

Diferentes autores abordam valores vinculados à análise de FTIR para hidroxiapatita a partir de espinhas de peixes. O grupo do fosfato fornecem picos de absorção em diferentes regiões. Nam *et al.* (2017) simplesmente apresentam picos a 1044 e 568cm^{-1} para íons fosfatos e Pal *et al.* (2017) ressaltam as bandas em $556\text{--}569\text{cm}^{-1}$, $601\text{--}607\text{cm}^{-1}$ que significam o modo de flexão dos grupos P-O; as bandas correspondentes a $960\text{--}961\text{cm}^{-1}$, $1025\text{--}1044\text{cm}^{-1}$, $1089\text{--}1095\text{cm}^{-1}$ representam a vibração de alongamento das ligações P-O. Outros autores destrincham minuciosamente as análises para os íons de fosfato, em que o modo de alongamento (V3) caracterizado pelos picos de 1085 , 1037cm^{-1} (LE HO *et al.*, 2022), 1038 até 1128cm^{-1} (MODOLON *et al.*, 2021). O modo de alongamento (V1) está associado à banda de 960cm^{-1} (LE HO *et al.*, 2022) e $954\text{--}965\text{cm}^{-1}$ (MODOLON *et al.*, 2021); o modo de flexão (V4) com picos bem definidos em 638 , 605 e 574cm^{-1} (LE HO *et al.*, 2022) e $569\text{--}599\text{cm}^{-1}$ (MODOLON *et al.*, 2021); modo de flexão (V2) ao pico de absorção com fraca intensidade a 478cm^{-1} (LE HO *et al.*, 2022). Picos identificados por Le Ho *et al.* (2022) 3571 e 3431cm^{-1} fornecem informações sobre o modo de estiramento da hidroxila bem como, as bandas encontradas por Pal *et al.* (2017) em torno de $627\text{--}634\text{cm}^{-1}$, $3567\text{--}3574\text{cm}^{-1}$. Nan *et al.* (2019) informam picos a 3440cm^{-1} para os íons de hidroxila. Os íons carbonato também são descritos na literatura para hidroxiapatita (HA) derivada de ossos de peixes. Le Ho *et al.* (2022) salientam a absorção desse grupo a 876cm^{-1} ; 1426 a 1473cm^{-1} e pico em 2017cm^{-1} , enquanto Nam *et al.* (2017) exibe valores em 1651 e 1459cm^{-1} . Pal *et al.* (2017) detalha que, para os íons de carbonato as bandas em 877cm^{-1} foram devidas à presença de carbonato (carbonato A e B) e o pico em 1461cm^{-1} indicam carbonato tipo B. A partir dessas constatações infere-se que não houve diferenças relevantes, denotando que todos os picos e bandas apresentaram valores semelhantes aos encontrados na literatura, confirmando a existência de CO_3^{2-} , OH^- , PO_4^{3-} . Logo, a formação de hidroxiapatita (HA) a partir dos resíduos calcinados foi reafirmada pela existência dos grupos funcionais característicos.

Embora não tenha sido possível constatar carbono devido às restrições de detecção do EDS e FRX, os picos no espectro de infravermelho mostram o CO_3^{2-} e ligações com carbono. O EDS e o FRX não identifica de forma precisa os elementos químicos com baixo número atômico -elementos leves-, como o carbono (C), ou seja, não são capazes de detectar tão facilmente quantidades de carbono pela limitação de sensibilidade. Esses equipamentos também não conseguem identificar compostos orgânicos específicos, isso porque as técnicas não conseguem diferenciar entre os tipos de ligações químicas do carbono (C). Além disso,

elementos presentes como o nitrogênio (N) e o oxigênio (O) podem interferir no sinal do carbono (C) ou ainda outros elementos podem formar compostos que interfiram na análise.

Os picos no espectro de infravermelho mostram que a temperatura e tempo de calcinação auxiliou na conservação do teor de carbonato (LE HO *et al.*, 2022; SAFARZADEH *et al.*, 2020), indicando que os parâmetros de calcinação não removeram completamente os carbonatos do pó (KHAMKONGKAEAO *et al.*, 2021). Os íons carbonato podem substituir o sítio hidroxila (tipo A) e no sítio do fosfato (tipo B), ou mesmo, substituir o OH e PO_4^{3-} (tipo AB) (KHAMKONGKAEAO *et al.*, 2021; LE HO *et al.*, 2022; SAFARZADEH *et al.*, 2020). A substituição dos íons de CO_3^{2-} na rede da hidroxiapatita (HA) foi relatada como importante, pois influencia na melhora das propriedades mecânicas da biocerâmica (SAFARZADEH *et al.*, 2020). Le Ho *et al.* (2022) e Safarzadeh *et al.* (2020) afirmam que a substituição dos íons de carbonato por fosfato é muito relevante, uma vez que o osso, a dentina e o esmalte são constituídos especialmente de hidroxiapatita (HA) do tipo B, e são reabsorvidas com facilidade pelas células vivas e tem maior solubilidade do que hidroxiapatita (HA) sintética, que não possuem íons de carbonato.

Os resultados obtidos indicam que houve a substituição do carbonato no sítio da hidroxila e do fosfato. Além do mais, foi possível ratificar por meio da análise dos resultados que os pós de hidroxiapatita (HA) derivada dos resíduos peixes contém picos que demonstram a presença de íons de CO_3^{2-} associados ao carbonato tipo A, carbonato tipo B e carbonato tipo A e B. Concluindo, que os pós obtidos por calcinação térmica e moagem podem ser considerados para uso em substituições ósseas e dentárias com possíveis propriedades mecânicas aprimoradas e facilidade de biodegradabilidade –reabsorção pelo organismo-, visto que a substituição do carbonato pelos componentes fosfato e hidroxila e as trocas iônicas do cálcio por outros elementos- como magnésio e sódio- são benéficas para o seu desempenho como biomaterial.

Na Figura 28 estão apresentados os difratogramas dos pós de hidroxiapatita (HA) obtidos. A fase predominante foi identificada associando o padrão difração encontrado com o padrão compilado pelo *International Center for Diffraction Data* (ICDD) usando *PDF's Card's* nº 00-09-0432 para a hidroxiapatita (HA) hexagonal (DEB *et al.*, 2019 a); DEB *et al.*, 2019 b); LE HO *et al.*, 2022; MAINDUC *et al.*, 2020; NAM; HOA; TRUNG, 2019; SHATISKUMAR *et al.*, 2019). É possível visualizar que os picos de hidroxiapatita (HA) são nítidos para ambas amostras, confirmando uma elevada cristalinidade.

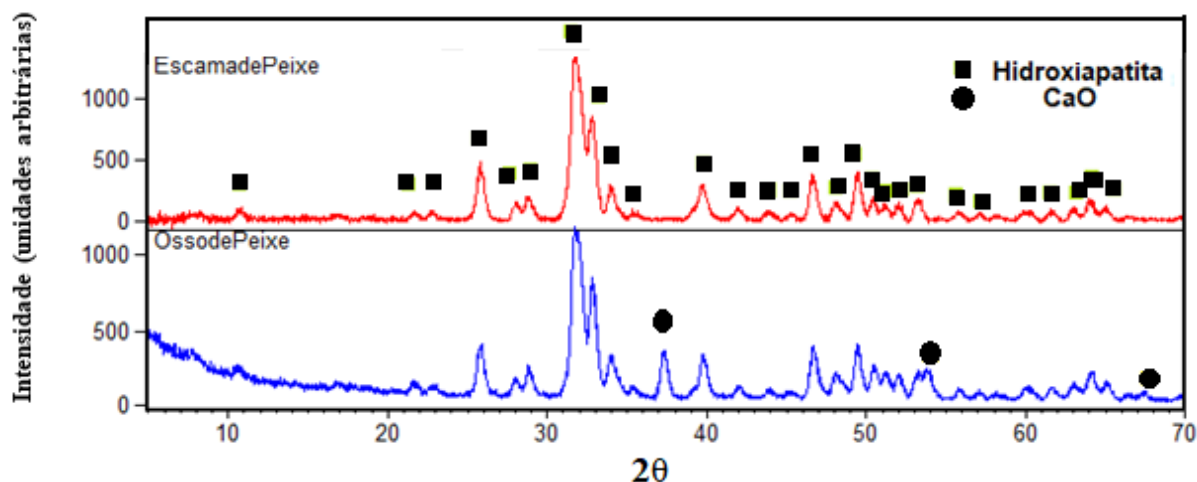


Figura 28: Difratoograma dos pós hidroxiapatita obtidos a partir de escamas e ossos de peixes.

A partir da avaliação, dos resultados apresentados nas Figuras 29 e 30, observa-se que o pico com maior intensidade da fase cristalina hidroxiapatita (HA), derivada das escamas de peixes, está localizado no valor de 2θ igual a $31,72^\circ$.

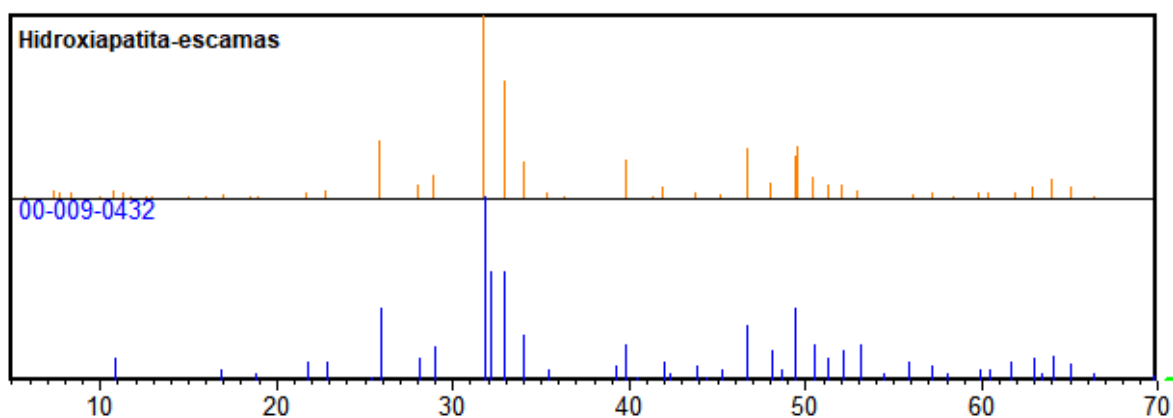


Figura 29: Sobreposição dos picos de hidroxiapatita-escamas com os picos das cartas cristalográficas *PDF's card's* utilizadas.

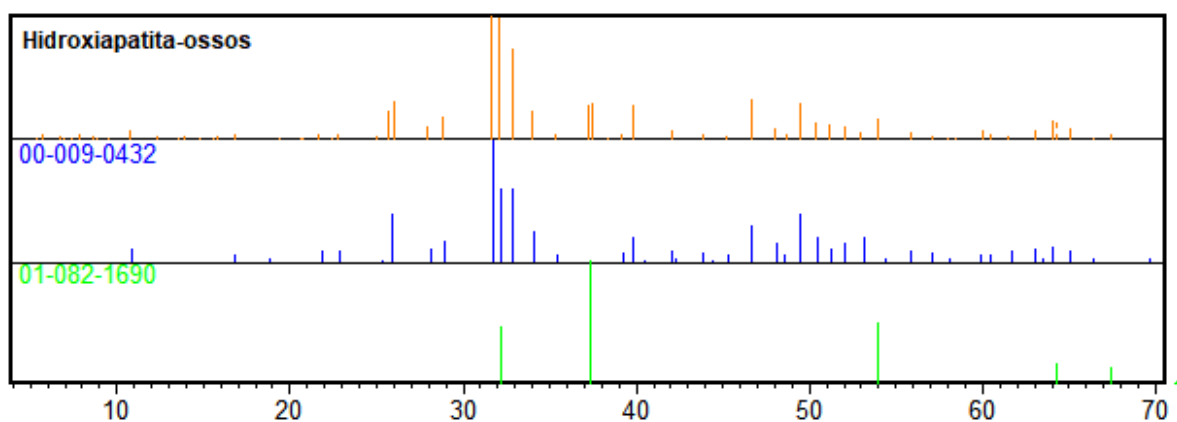


Figura 30: Sobreposição dos picos de hidroxiapatita-ossos e com os picos das cartas cristalográficas *PDF's card's* utilizadas.

Valores muito próximos foram encontrados na literatura. Deb *et al.* (2019) encontraram 2θ igual a $31,77^\circ$ e Shatiskumar *et al.* (2019) mostraram valores quase idênticos ao padrão compilado da hidroxiapatita (HA). Enquanto o pico, com maior intensidade da fase cristalina hidroxiapatita-ossos, é identificado no valor 2θ igual a $31,66^\circ$. O valor de 2θ igual a $31,77^\circ$ foi constatado por Yamura *et al.* (2018) enquanto, Le Ho *et al.* (2022); Nam; Hoa; Trung (2019) descreveram que todo o ajuste do padrão não indicou nenhuma modificação notável em comparação aos valores fornecidos pelo arquivo de referência. O ajuste do padrão confirmou que não há diferenças consideráveis quanto ao número e posição dos picos característicos em comparação a carta padrão utilizada. Os picos das amostras produzidas com escamas de peixes coincidem com a hidroxiapatita (HA) padrão, apresentando somente uma fase da hidroxiapatita (HA). Entretanto, segundo Silva *et al.* (2022) a combustão incompleta pode levar a formação de fuligem e materiais orgânicos, como alcatrões e compostos orgânicos voláteis. Normalmente, no processo combustão incompleta de biomassa são produzidas partículas de carbono preto elementar quase puro ligados com algum oxigênio (O) e hidrogênio (H) resultando numa estrutura hexagonal um tanto desordenada, formando o chamado carbono negro. O carbono negro podem ser formado pela carbonização da matéria orgânica durante o processo de combustão ou ainda pela condensação da fase gasosa (partículas de fuligem) (RAJPUT; THAKUR, 2016; PETZOLD *et al.*, 2013). Com tais informações, especula-se que não foi possível identificar os picos de carbono negro, devido a sua estrutura desordenada. O DRX não é útil para tal identificação, pois o carbono resultante não é capaz de gerar padrões de difração nítidos e distintos. E ainda que o carbono elementar seja formando na sua forma pura, e considerando as múltiplas formas alotrópicas (PETZOLD *et al.*, 2013) é possível que os picos da hidroxiapatita-escamas sintetizada estejam sobrepostos aos picos de carbono (C).

Além disso, no difratograma atribuído a amostra obtida a partir dos ossos de peixes é possível encontrar uma fase adicional de óxido de cálcio (CaO), caracterizada com auxílio da carta cristalográfica *PDF's Card's* nº ICDD 01-082-1690, confirmando picos compatíveis e relevantes formados a $37,25^\circ$ e a $53,93^\circ$ (ângulo de difração de 2θ). Esse óxido pode ter sido formado pela desidroxilação do material pela exposição de 4h dos ossos a uma temperatura de calcinação elevada. A formação dos óxido de cálcio (CaO) pode ser evitada se forem utilizados valores de temperatura e/ou tempo de exposição do material menores do que os apresentados neste trabalho. Entretanto, é importante relembrar que a temperatura e/ou tempo precisam ser suficientes para eliminar a parcela orgânica, então é preciso ajustar os parâmetros para que ambas as condições sejam satisfatórias. Mainduc *et al.* (2020) encontraram essa fase adicional

durante a calcinação a 100°C por 6h ou 1000°C, independente do tempo de imersão. Sobczak-Kupiec; Wzorek (2012) afirmam que a hidroxiapatita (HA) não estequiométrica se decompõe a uma temperatura mais baixa do que a estequiométrica (mesmo abaixo de 1000°C) e a hidroxiapatita (HA) natural contém grupos carbonato (CO_3^{2-}) que em temperaturas elevadas são decompostos. O resultado final dessa decomposição da hidroxiapatita (HA) em temperaturas elevadas resultará em hidroxiapatita (HA), dióxido de carbono (CO_2) e óxido de cálcio (CaO) livre. Não há um consenso no que tange aos benefícios e malefícios da presença do óxido de cálcio (CaO) na produção da hidroxiapatita (HA). Sobczak-Kupiec; Wzorek (2012) condenam a presença de óxido de cálcio (CaO) em cerâmicas de hidroxiapatita (HA) para aplicações médicas, pois em contato com as moléculas de água haverá a formação de hidróxido de cálcio [$\text{Ca}(\text{OH})_2$], o que resultará em uma tensão gradual e trincas no material cerâmico, inchaço e quebra ou mesmo alguma desintegração em partículas individuais. Farrahnoor; Zuhailawati (2021) estudaram a adição de diferentes percentuais (0, 5, 10, 15% peso) de hidroxiapatita (HA) nas ligas de titânio-nióbio (TiNb) fabricados por metalurgia do pó enquanto, Thian; Loh; Khor (2002) pesquisaram a inserção de hidroxiapatita (HA) em ligas de titânio-alumínio-vanádio (Ti-6Al-4V). Nos dois estudos eles detectaram a presença de fases secundárias, com óxido de cálcio (CaO) em comum, e discutiram que as fases secundárias podem levar a precipitação mais rápida de cristais de fosfato de cálcio na superfície do substrato devido a sua elevada taxa de dissolução. Os primeiros autores ainda salientaram que durante o processo de imersão solução salina balanceada de Hanks (HSS) – solução que contém sais e outros elementos para manutenção celular- dos compósitos com 15% (% em peso) de hidroxiapatita (HA), foi encontrado o óxido de cálcio (CaO) o que pode ser resultado da maior concentração de íons de cálcio (Ca^{2+}) liberados e, como consequência, elevou o grau de saturação da superfície havendo maior formação da apatita. Prakash *et al.* (2020) e Singh *et al.* (2017) também estudaram o sistema titânio-nióbio-hidroxiapatita (TiNbHA) e relataram benefícios na formação do óxido de cálcio (CaO). Os autores afirmam que esse óxido está entre as fases biocompatíveis desenvolvidas e pode ser associada a proliferação e diferenciação celular, a formação de apatita e melhoramento da bioatividade da liga para osseointegração e também está vinculada a uma melhora na resistência à corrosão dos compósitos. É extremamente importante salientar que os processos de dissolução e precipitação devem ocorrer nas superfícies das biocerâmicas para promover os mecanismos de ligação óssea, mas toda essa cascata de eventos precisa acontecer paulatinamente para que ocorra a reposição óssea. Uma vez que essa fase é extremamente bioabsorvível e promove uma maior solubilidade em solução

fisiológica, acelerando o processo de dissolução, é importante realizar ensaios e análises mais minuciosas para estabelecer a temperatura e tempo de imersão desses materiais no processo de calcinação para que a decomposição em óxido de cálcio (CaO) coexista com a hidroxiapatita (HA) em um limite máximo para que não influencie de forma negativa nas propriedades mecânicas ou de biocompatibilidade.

Ainda que o óxido de cálcio (CaO) tenha sido visualizado na análise de FRX em ambos os pós de hidroxiapatita (HA) derivada de resíduos de peixes, é importante ressaltar que isso é proveniente do método dos óxidos utilizado no ensaio. O método dos óxidos envolve a conversão dos sinais de fluorescência dos elementos em óxidos equivalentes, ou seja, o aparelho é calibrado com padrões de referência contendo óxidos puros de elementos químicos. Por esse motivo é encontrado, além dos valores de óxido de cálcio, valores de óxido de magnésio (MgO), óxido de alumínio (Al_2O_3), pentóxido de fósforo (P_2O_5) óxido de enxofre (SO_3) e óxido de potássio (K_2O).

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

5.2.1 Corpos Cerâmicos

As cerâmicas são materiais frágeis e difíceis de serem moldados. Sendo assim, foi realizada a compactação dos pós de hidroxiapatita derivada dos resíduos de peixe com a finalidade de verificar a carga de compactação que poderia ser exercida e suportada pelas partículas sem rompê-las. Com base nas cargas aplicadas, os corpos compactados com carga de 60kN não apresentaram resistência, entendendo que essa carga foi excessiva e não proporcionou o contato entre as partículas, mas sim, o rompimento delas. A Figura 31 apresenta as amostras compactadas a: 40kN a) hidroxiapatita-escamas e b) hidroxiapatita-ossos; e a 20kN em c) hidroxiapatita-escamas e d) hidroxiapatita-ossos.

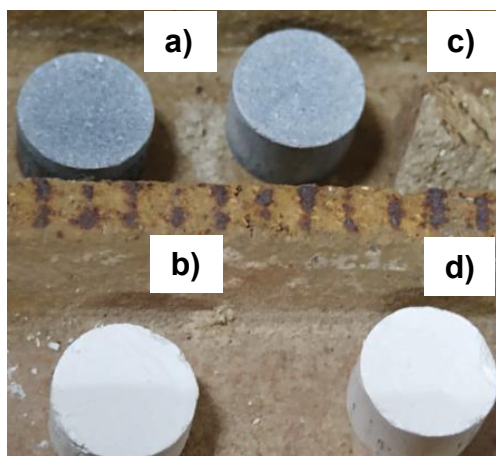


Figura 31: Corpos verdes: compactados a 20kN a) hidroxiapatita-escamas e b) hidroxiapatita-ossos; compactados a 40kN c) hidroxiapatita-escamas e d) hidroxiapatita-ossos.

As microestruturas dos sinterizados a 1200°C por 10min a partir dos pós de hidroxiapatita-escamas e hidroxiapatita-ossos são apresentados nas Figuras 32 a 35. A temperatura escolhida é justificada pelo fato da hidroxiapatita (HA) pura ser estável a 1200°C na atmosfera de gás argônio (ARFIN *et al.*, 2014; COMÍN *et al.*, 2017) e termicamente estável até 1250°C no ar (FARRANHOR; ZUHAILAWATI, 2021).

As análises do MEV apontam que as amostras submetidas ao processo de sinterização, possuem morfologia com poros interligados. Apesar de os resíduos sólidos serem compostos de diferentes espécies de peixes, as partículas estão conectadas, apresentando tamanho e distribuição de poros semelhantes, com morfologia granular e uniforme característica de um material cerâmico, com grãos quase esféricos e com múltiplos poros pequenos, padronizados e dispostos regularmente entre as partículas sinterizadas. Comparando ainda as imagens das amostras que foram compactadas a 20kN (Figuras 32 e 34) e a 40kN (Figuras 33 e 35). As amostras compactadas a 40kN exibem, visualmente, menos poros do que aquelas com força de compactação de 20kN, concluindo que a carga influenciou no processo de densificação, como esperado. Ao aumentar a força de compactação de 20kN para 40kN, o número de pontos de contato entre as partículas aumentou, acarretando o contato entre partículas adicionais e favorecendo a ligação entre as partículas na sinterização e, consequentemente, levando a redução adicional do volume de poros.

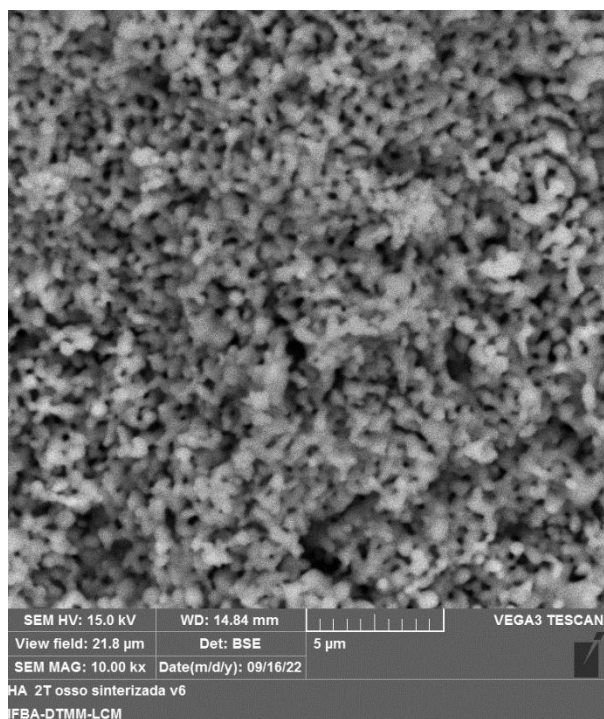


Figura 32: Imagem de MEV do pó de hidroxiapatita-ossos compactada a 20kN e sinterizada a 1200°C por 10min.

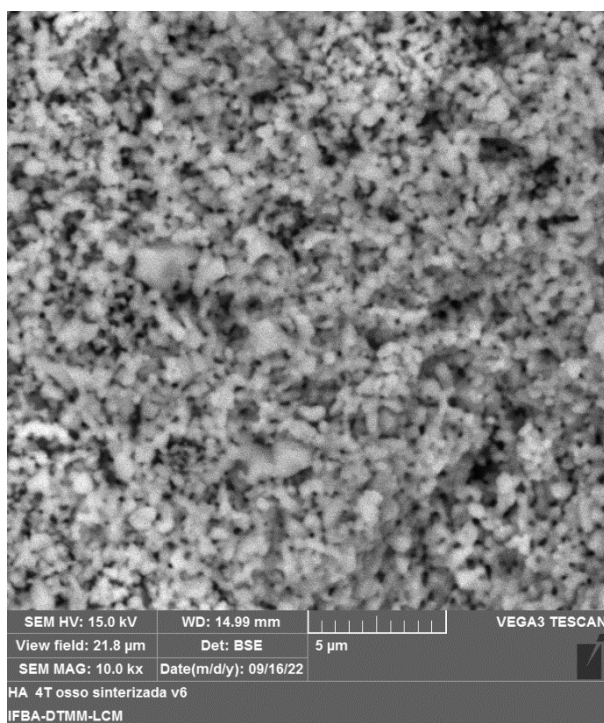


Figura 33: Imagem de MEV do pó de hidroxiapatita-ossos compactada a 40kN e sinterizada a 1200°C por 10min.

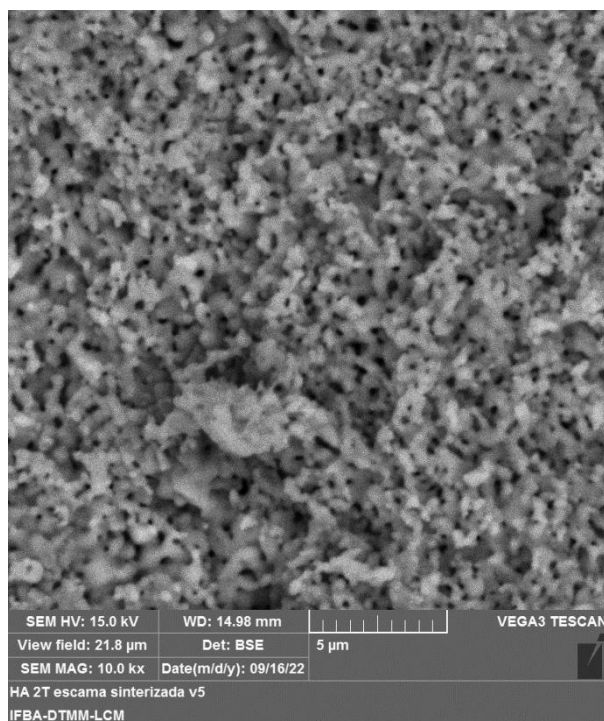


Figura 34: Imagem de MEV do pó de hidroxiapatita-escamas compactada a 20kN e sinterizada a 1200°C por 10min.

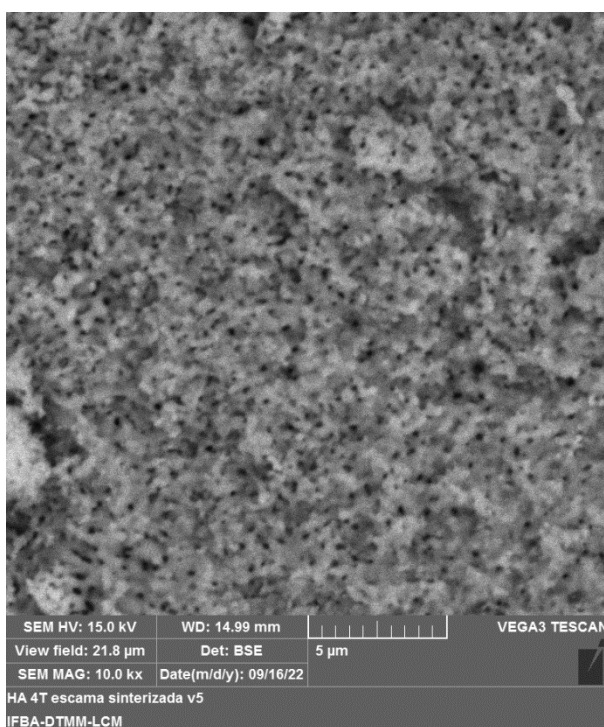


Figura 35: Imagem de MEV do pó de hidroxiapatita-escamas compactada a 40kN e sinterizada a 1200°C por 10min.

Apesar de ter sido possível conseguir imagens dos corpos cerâmicos das hidroxiapatita (HA) de resíduos, após a sinterização dos corpos cerâmicos, houve uma diferença na peça resultante. A amostra sinterizada de hidroxiapatita-ossos não apresentou uma estrutura

resistente durante o manuseio no ensaio, provocando a desintegração do material e, conseqüentemente, tornou-se pó. Isso pode ser justificado pela ausência de ligantes nos materiais, uma vez que as cerâmicas necessitam que ligantes sejam adicionados a elas para facilitar a união das partículas ao longo do processo de compactação e manter o formato final da peça (ORÉFICE; PEREIRA; MANSUR, 2012). Já os corpos cerâmicos de hidroxiapatita-escamas se mantiveram intactos durante o manuseio no ensaio. Supostamente, é possível que o processo de combustão incompleta tenha resultado em produtos orgânicos que serviram de ligantes para o pó de hidroxiapatita-escamas, facilitando a compactação e resultando na união das partículas. Embora não tenha aparecido diferenças significativas nas análises em termos de composição e fases dos pós de hidroxiapatita-ossos e hidroxiapatita-escamas os resultados seguintes serão apresentados apenas os compósitos constituídos por hidroxiapatita-ossos visto que provavelmente a hidroxiapatita-escamas não foi produzida na sua forma mineralizada pura.

Ainda que não tenha sido utilizado ligantes na composição formação dos corpos de hidroxiapatita (HA), a hidroxiapatita-escamas forneceu informações no que diz respeito a estruturas porosas sinterizadas formadas com a hidroxiapatita (HA) sintetizada, como mostrado nas Figuras 36 e 37. É visível que o corpo sinterizado produziu poros com dimensões micrométricas. Assim, conjectura-se que os pós de hidroxiapatita derivadas das escamas e ossos de peixes, quando devidamente combinado, podem ser uma proposta promissora para o desenvolvimento de estruturas porosas. Essas estruturas com uma rede altamente porosa facilita o desenvolvimento de células ósseas, crescimento de tecidos moles e suprimento de sangue para mineralização óssea. Ainda auxilia na adesão celular e sustenta a regeneração do tecido ósseo (DEB *et al.*, 2019; HERNÁNDEZ-RUIZ *et al.*, 2022). Nam; Hoa; Trung (2019) ressaltam que a elevada porosidade do material preparado pode ser benéfica para aplicações como materiais de implantes em aplicações ortopédicas e odontológicas, especialmente, com aplicação promissora da hidroxiapatita (HA) no desenvolvimento de biomateriais com composição e estrutura similares as do osso humano natural (HERNÁNDEZ-RUIZ *et al.*, 2022).

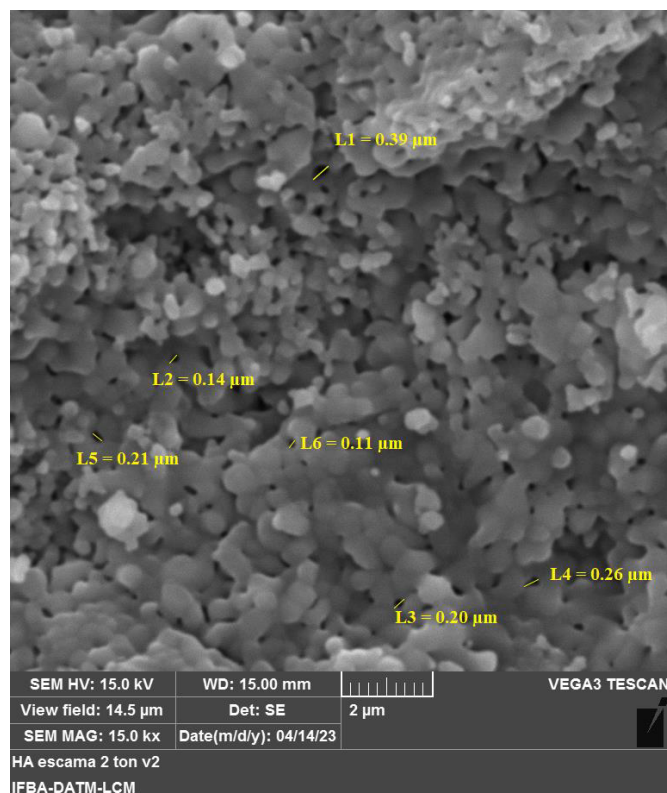


Figura 36: Imagem de MEV do pó de hidroxiapatita-escamas compactada a 20kN e sinterizada a 1200°C por 10min.

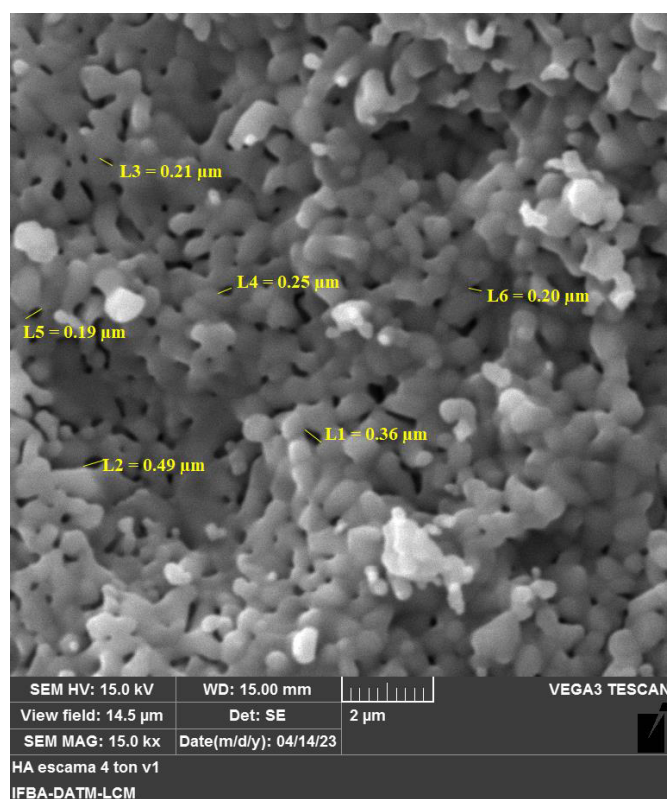


Figura 37: Imagem de MEV do pó de hidroxiapatita-escamas compactada a 40kN e sinterizada a 1200°C por 10min.

5.2.2 Amostras de Titânio-Silício-Boro (TiSiB) e Titânio-Silício-Boro-Hidroxiapatita (TiSiBHA)

Amostras de Titânio-Silício-Boro (TiSiB)

Após caracterização das amostras obtidas quanto a carga de compactação e as características das estruturas da hidroxiapatita-ossos densas resultantes na etapa de sinterização, partiu-se para a avaliação das amostras de titânio-silício-boro (TiSiB) e amostras com a incorporação da hidroxiapatita (HA) em ligas de TiSiB. Para esse estudo, no decorrer da confecção das amostras foi possível concluir que as primeiras cargas, de 40kN e 50kN, não foram suficientes para uma correta densificação, apresentando uma excessiva porosidade interna. Esses resultados estão apresentados na Figura 38.

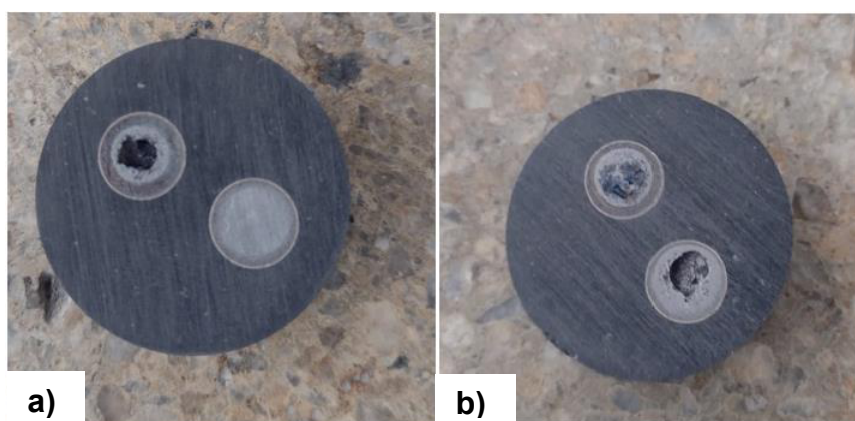


Figura 38: Amostras do sistema titânio-silício-boro (TiSiB) apresentando porosidade interna sinterizadas a 1150°C por 10 min: a) compactadas a 40kN; b) compactadas a 50kN.

As amostras do sistema titânio-silício-boro (TiSiB) foram completamente sinterizadas com temperatura de 1200°C e carga de 60kN e, após lixamento e polimento apresentaram aspecto estruturado e brilho metálico, confirmando que a moagem de 10h garantiu pós uniformes e com distribuição e tamanho de partículas adequados. Essa carga de compactação promoveu um melhor contato entre as partículas metálicas do compactado verde e, juntamente, com o processo de sinterização, com temperatura de 1150°C por 10min, foi possível unir as partículas do compactado, tornando-o um corpo denso, conferindo resistência como mostrado na Figura 39.

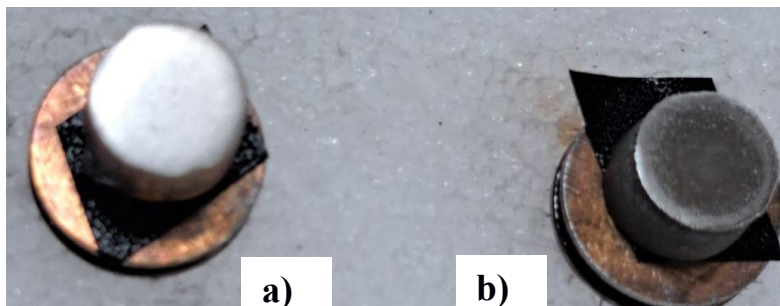


Figura 39: Amostras sinterizadas do sistema titânio-silício-boro (TiSiB): a) 85Ti10Si5B; b) 91Ti6Si3B.

A Figura 40 mostra a imagem em MEV das ligas do sistema titânio-silício-boro (TiSiB). Avaliando as imagens é possível perceber que a amostra 85Ti10Si5B apresenta uma maior quantidade de contornos de grãos, com uma microestrutura visivelmente mais refinada que a amostra de 91Ti6Si3B. As repetições dos mecanismos de deformação/ soldagem/ fratura dos pós por 10h de moagem, com o acréscimo do silício (Si) e boro (B) podem ter promovido o refinamento do grão. Possivelmente, a redução do silício (Si) de 10% para 6% (% em massa) e do boro (B) de 5% para 3% (% em massa), influenciou na modificação microestrutural. Esse resultado sugere que a amostra que contém mais boro (B) e silício (Si), formou uma microestrutura mais fina e constante devido às reações químicas desses elementos na matriz do titânio (Ti), a temperatura de sinterização de 1150°C (LUO *et al.*, 2013; SING; RAMAMURTY, 2020; ZHANG; WU; ZHANG, 2022).

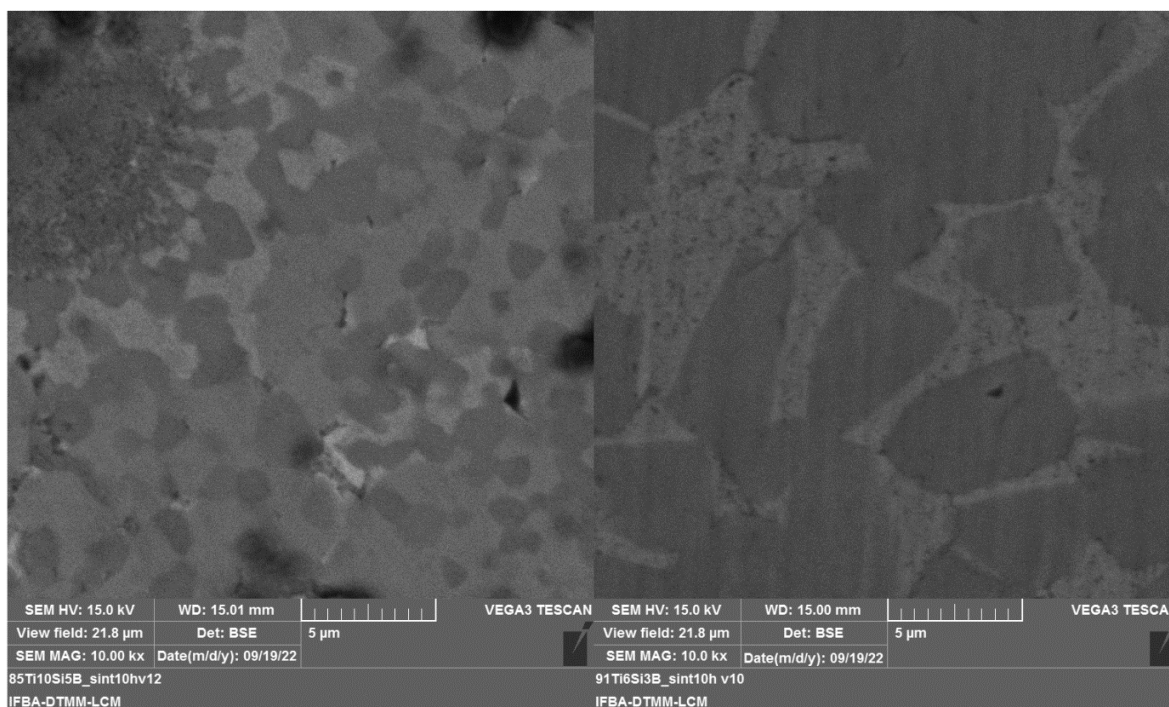


Figura 40: Imagens de MEV das ligas do sistema titânio-silício-boro (TiSiB) compactadas a 60kN, sinterizadas a 1150°C por 10min: a) 85Ti10Si5B; b) 91Ti6Si3B.

Ao longo deste trabalho produziu-se uma amostra do sistema titânio-silício-boro (TiSiB), mais especificamente 85Ti10Si5B, por um processo de moagem de alta energia em um moinho atritor por 2h, compactadas a 60kN e sinterizadas a 1150°C por 10min como demonstrado na Figura 41. É possível constatar que a microestrutura da liga com composição nominal de 85Ti10Si5B submetida a moagem de 10h é similar a microestrutura da liga com mesma composição nominal obtida no moinho planetário e moinho atritor por 2h, evidenciando que há uma possibilidade de produzir microestruturas características do sistema titânio-silício-boro (TiSiB) com tempos menores de moagem, utilizando o moinho atritor.

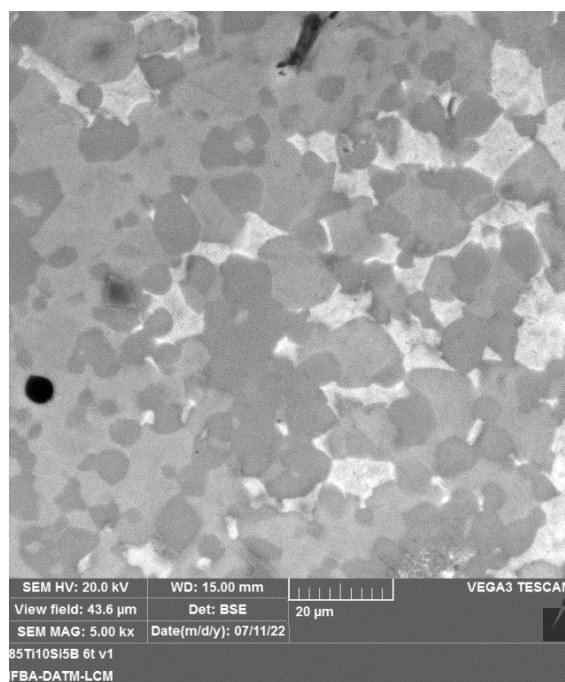


Figura 41: Imagem de MEV das ligas do sistema titânio-silício-boro (TiSiB) produzida por moagem de 2h no moinho atritor, compactação de 60kN e sinterização de 1150°C: 85Ti10Si5B.

Microestruturas similares a deste trabalho foram encontradas utilizando o processo de moagem de alta energia. Fernandes (2007) encontrou uma microestrutura análoga por meio da moagem de 60h, Figura 42 a), e 80/86 h, Figura 42 b), ambas com composição de Ti-18Si-6B (% at). Após processo de prensagem uniaxial a 900°C as estruturas da liga apresentaram a presença majoritária da fase ternária $Ti+Ti_6Si_2B+Ti_5Si_3$.

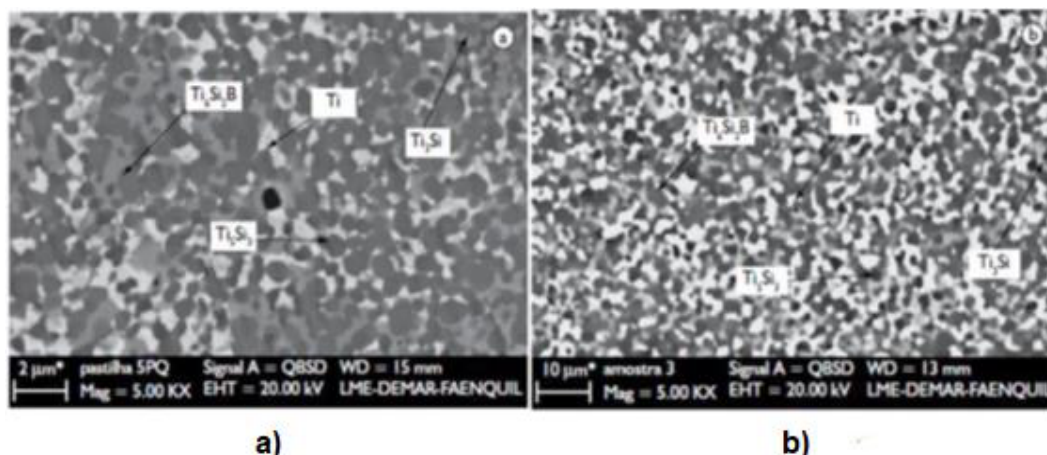


Figura 42: Imagens de MEV das ligas com composição Ti-18Si-6B do sistema titânio-silício-boro (TiSiB): a) moagem de 60h; b) moagem de 80/86h.

Fonte: Fernandes *et al.* (2007)

Ramos *et al.* (2009) realizou a moagem por 10h do pó na composição nominal de Ti14Si7B e consolidação completa após prensagem a quente, a temperatura foi de 900°C por 1h e pressão de 200MPa. O autor segue afirmando que possível confirmar as matrizes à base de titânio (Ti) contendo Ti_6Si_2B precipitado, como apresentado na Figura 43 a). A Figura 43 b) apresenta microestrutura de uma amostra fabricada a fusão por arco muito parecida com a obtida neste trabalho por moagem de alta energia e com composição nominal de 91Ti6Si3B.

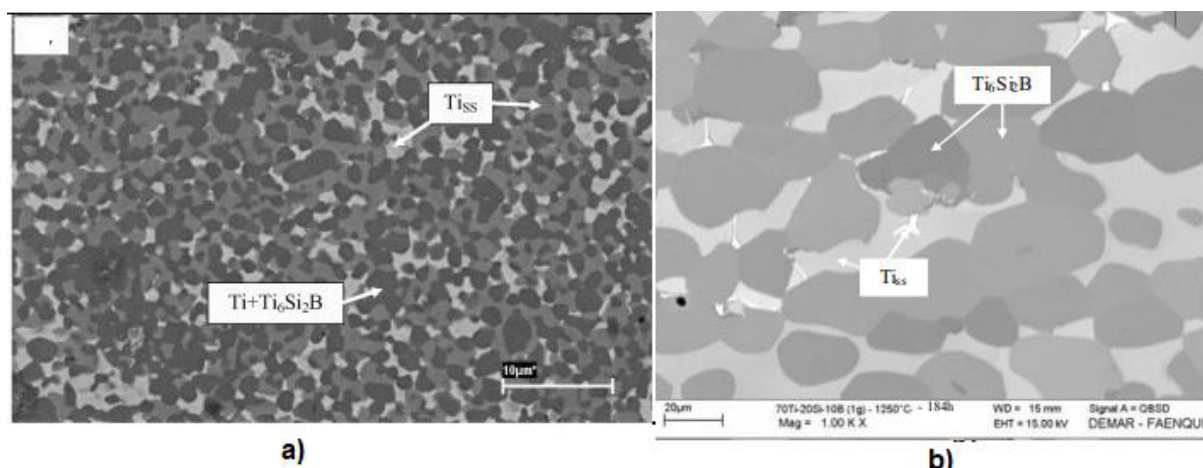


Figura 43: Imagens de MEV das ligas do sistema titânio-silício-boro (TiSiB): a) 85Ti10Si5B; b) 70Ti20Si5B.

Fonte: Ramos *et al.* (2009); Ramos (2001) apud Silva (2006)

É possível visualizar nas imagens apresentadas diversas fases, tais como Tiss(matriz), TiB, Ti_6Si_2B , $Ti+Ti_6Si_2B$, Ti_5Si_3 e Ti_3Si , condizentes com os diagramas binários e ternários dos sistemas TiSi, TiB e TiSiB. Outras microestruturas semelhantes produzidas por moagem de alta energia são podem ser encontradas nas pesquisas realizadas por Fiori *et al.* (2020) e

Silva *et al.* (2006). Já Candioto (2009); Nakato *et. al* (2009); Ramos *et. al* (2003) apresentam microestruturas análogas obtidas por meio do processo de fusão.

A composição química das amostras sinterizadas foi analisada com auxílio do EDS. Na Figura 44 é possível visualizar a imagem por elétrons secundários do MEV dos pontos analisados, e os valores correspondentes estão apresentados na Tabela V.3. Observa-se na amostra com composição de 85Ti10Si5B (% em massa) uma predominância do titânio (Ti) e silício (Si). Verifica-se valores do teor do componente ferro (Fe), inferior a 3%, e valores para o teor de cromo (Cr) e alumínio (Al), inferiores a 1%. A presença desses elementos pode ser atribuída a contaminações advindas do próprio processamento, por exemplo, do desgaste das esferas e vasos de moagem, matriz de compactação, das etapas de lixamento e polimento. Não foi identificada a presença do boro (B), o que pode ser devido a uma limitação da técnica já que a análise de EDS não é adequada para identificação de elementos químicos com massa igual ou inferior à do boro (B). O boro (B) é um elemento que tem um baixo número atômico ($Z=5$) que pode resultar emissão de raios-x de baixa energia ou mesmo a detecção pode ser afetada por interferências espectrais de outros elementos, sendo assim, não foi possível confirmar a presença desse elemento na amostra analisada (BRAGA, 2015; RUIZ-VARGAS, 2019; WOLFGONG, 2016).

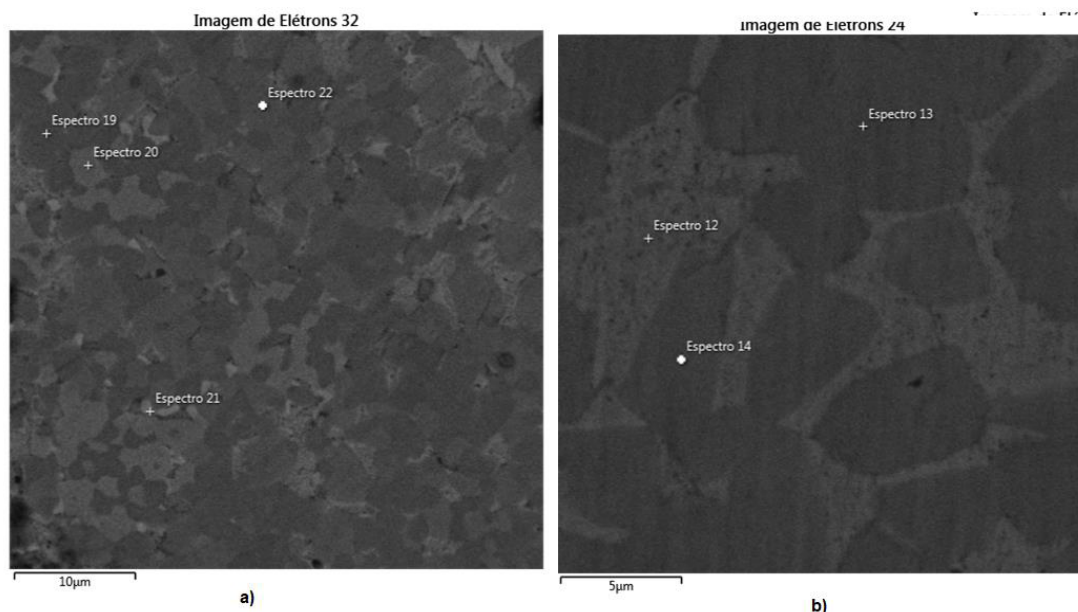


Figura 44: Imagem de EDS das ligas do sistema titânio-silício-boro (TiSiB): a) 85Ti10Si5B; b) 91Ti6Si3B.

Tabela V.3: Valores dos elementos obtidos no EDS das ligas do sistema titânio-silício-boro (TiSiB).

Elemento	85Ti10Si5B (% massa)				91Ti6Si3B (% massa)		
	Espectro 19	Espectro 20	Espectro 21	Espectro 22	Espectro 12	Espectro 13	Espectro 14
Si	11,58	14,79	15,85	16,13	0,48	0,41	0,44
Ti	84,1	82,37	82,45	83,87	97,06	99,59	99,56
Fe	-	2,12	1,7	-	2,12	-	-
Cr	0,95	-	-	-	-	-	-
Al	0,65	0,36	-	-	0,34	-	-
Total	100	100	100	100	100	100	100

Nas Figuras 45 e 46 estão apresentados os difratogramas de raios-X das composições nominais 85Ti10Si5B (% massa) e 91Ti6Si3B (% massa) do sistema titânio-silício-boro (TiSiB), respectivamente. As imagens exibem os difratogramas obtidos utilizando-se pós sem moagem, os pós submetidos a moagem (10h; 318 rpm) e após a etapa de sinterização ($T=1150^{\circ}\text{C}$). As análises das fases do DRX foram caracterizadas com o auxílio banco de dados aberto de cristalografia (COD, *Crystallography Open Database*).

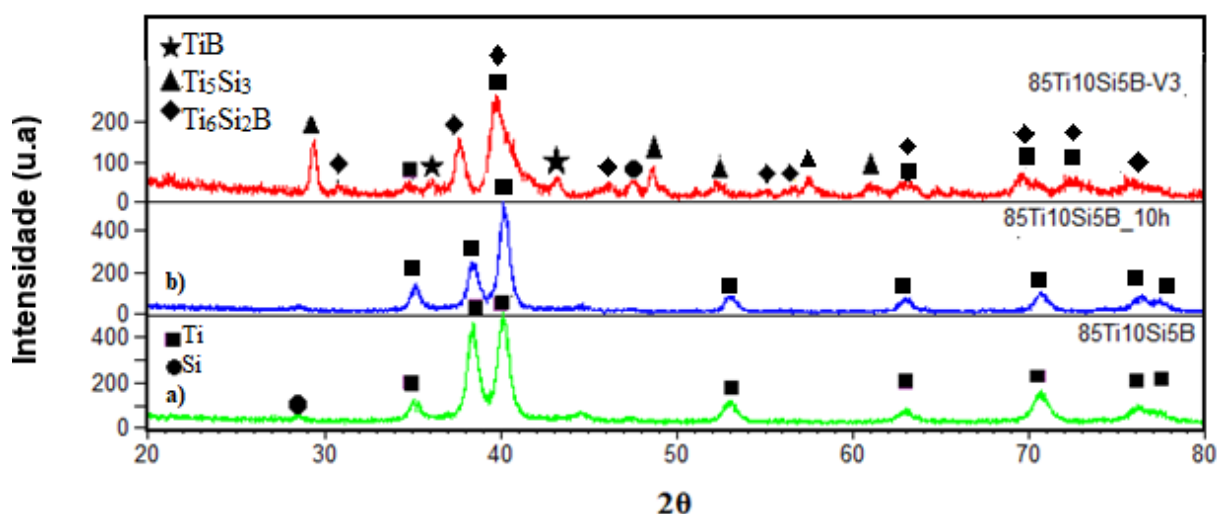


Figura 45: Difratogramas dos pós com composição nominal 85Ti10Si5B do sistema titânio-silício-boro (TiSiB): a) sem moagem, b) pó moído por 10h e c) amostra sinterizada.

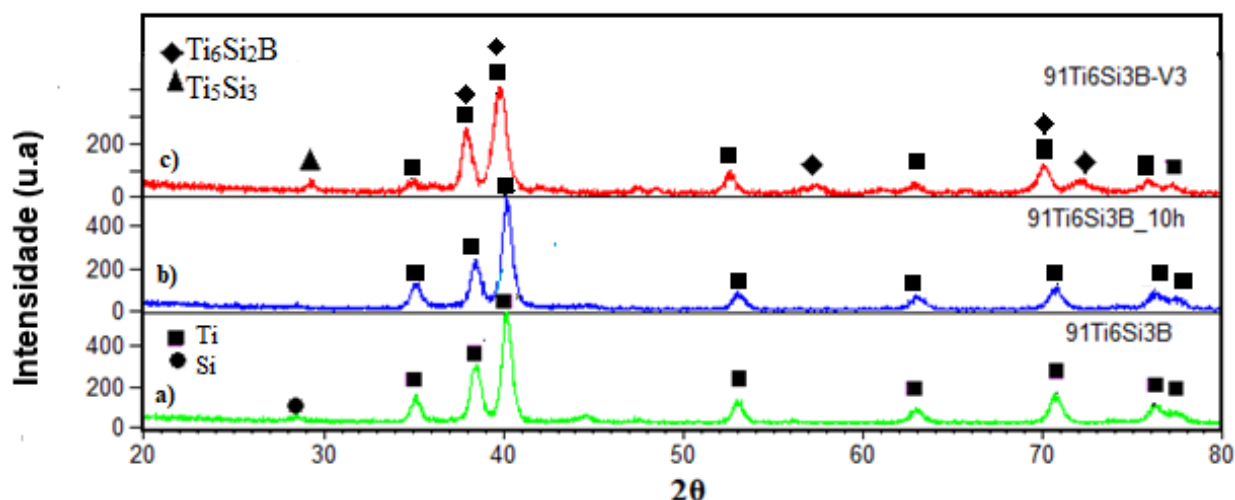


Figura 46: Difratogramas dos pós com composição nominal de 91Ti6Si3B do sistema titânio-silício-boro (TiSiB): a) sem moagem, b) moído por 10h e c) amostra sinterizada.

O comportamento de transformação de fases é similar para as misturas de pós sem moagem e pós moídos. A princípio na mistura de pós sem moagem, apareceram somente os picos de titânio (Ti) e silício (Si), não aparecendo o boro (b) pela pequena quantidade nas misturas e pelo poder de dispersão de raios-X muito pequeno (SILVA, 2006; NIIBE *et al.*, 2010). Observa-se um enfraquecimento nos picos referentes ao titânio (Ti) para a amostra contendo pós moídos. A deformação estrutural e a redução dos tamanhos das partículas podem provocar a redução de intensidade e o alargamento dos picos de difração de raios-x. Para o tempo de moagem estabelecido, os picos de titânio (Ti) se deslocaram ligeiramente na direção de ângulos de difração mais altos. Os picos de silício (Si) não são detectados, sugerindo que pode ter ocorrido uma dissolução dos átomos do silício (Si) e do boro (B) na estrutura cristalina do titânio (Ti), formando uma solução sólida supersaturada. Os deslocamentos dos picos, além de ocorrer pela deformação da estrutura cristalina pela dissolução de elementos, podem também estar relacionado a introdução dos defeitos ao longo da moagem, resultando na deformação plástica severa.

Fernandes *et al.* (2007) comentam que após 10h de moagem da liga com composição Ti7,5Si22,5B (%at.), pertencente ao sistema titânio-silício-boro (TiSiB) os picos de silício (Si) desaparecem indicando uma dissolução destes átomos na estrutura cristalina do titânio (Ti). Ramos *et al.* (2009) apresentam moagem de 10h com pós nas seguintes composições Ti8Si4B, Ti14Si7B, Ti20Si10B e Ti22.2Si11.1B, sugerindo que intensidade dos picos de titânio (Ti) foram reduzido e que átomos de silício (Si) também foram dissolvidos na rede do titânio (Ti). Silva, Ramos; Ramos (2007) após 60h de moagem dos pós de Ti22.2Si11.1B observaram que os picos de titânio (Ti) foram ligeiramente movidos na direção dos ângulos de difração mais

altos, indicando que os átomos de silício (Si) e boro (B) foram dissolvidos na estrutura cristalina do titânio (Ti) para formar uma solução sólida supersaturada. Silva (2006) também observa nos resultados de difração de raios-x, a presença de picos de titânio (Ti) e silício (Si) em pós elementares de titânio-silício-boro (TiSiB), mais especificamente Ti10Si5B e Ti20Si10B e salienta que a pequena quantidade de boro (B) nas ligas dificulta a identificação. O autor segue afirmando que após 1h de moagem não foi possível encontrar o pico de silício (Si) em pós de Ti10Si5B, mas que houve um alargamento dos picos do titânio e sua intensidade reduzida, indicando uma deformação plástica severa e/ou a dissolução dos átomos de silício (Si) e boro (B) na rede titânio (Ti), entretanto o pico do silício (Si) se faz ausente nos pós de Ti20Si10B e só aparecem após 5h de moagem.

Nas amostras sinterizadas há um alargamento, visivelmente maior para 85Ti10Si5B, e há deslocamentos de alguns picos. Os picos foram movidos na direção de ângulos de difração mais baixo, inclusive o pico de maior intensidade da composição 85Ti10Si5B, sendo deslocado do valor de $2\theta = 40,26^\circ$ para o material com moagem de 10h, para o $2\theta = 39,82^\circ$ para a amostra sinterizada. Já para a composição 91Ti6Si3B houve um deslocamento dos ângulos de $2\theta = 40,24^\circ$, para $2\theta = 39,84^\circ$ e um alargamento sutil. Nas duas composições citadas há o aparecimento de novos picos. A sinterização pode levar a mudanças na estrutura e nas propriedades do material, além da recuperação de parte da estrutura cristalina original. Assim, conjectura-se que a solução sólida supersaturada formada anteriormente poderia ter sido parcialmente decomposta devido à ocorrência de reações para formar fases intermetálicas. As partículas metálicas que foram deformadas no processo de moagem podem ter sido unidas na sinterização provocando um rearranjo da estrutura cristalina. A reorganização da estrutura cristalina provavelmente resultou em mudanças nos picos do DRX, recuperando alguns picos que foram modificados no processo de moagem de alta energia e formando de novos picos do DRX, devido à cristalização de novas fases. Em suma, os padrões DRX para as amostras sinterizadas convencionalmente (1150°C por 10min) mostram os picos principais de Ti+Ti₆Si₂B, picos menores de α -Ti, Ti₆Si₂B, TiB, Ti₅Si₃. Picos de α -Ti intensos e outros picos menores de Ti₆Si₂B e Ti₅Si₃, também puderam ser identificados no difratograma.

Resultados semelhantes foram encontrados por Fiori *et al.* (2020) resultado da sinterização de amostras com diferentes composições (% at.) do sistema titânio-silício-boro (TiSiB). Realizado por sinterização plasma de faísca a 1000°C por 6min. Foi possível identificar no difratograma as diferentes fases: Ti₆Si₂B, Ti₅Si₃, α -Ti, TiB e/ou TiB₂ e Ti_{ss}. Após processo de consolidação a quente a vácuo (900°C por 30min e 30MPa), Fernandes *et al.* (2007)

trabalhando com o mesmo sistema, encontrou as seguintes fases: Ti_6Si_2B , Ti_5Si_3 , Ti_3Si . Ainda após sinterização de 1200°C por 16h, Silva *et al.* (2006) também detectou no seu difratograma Ti_6Si_2B , TiB e Si , enquanto Silva *et al.* (2007) identificou a presença principal de picos Ti_6Si_2B após aquecimento a 1100 °C por 4h para diferentes composições do sistema titânio-silício-boro ($TiSiB$).

5.2.2.3 Compósito de Titânio-Silício-Boro-Hidroxiapatita ($TiSiBHA$)

Com base no processo de compactação do pó de hidroxiapatita, foi determinada que a carga de 40kN seria a ideal para compactação das ligas de titânio (Ti) com adição de hidroxiapatita (HA). O valor de 10% hidroxiapatita (HA - % massa) adicionado as ligas do sistema titânio-silício-boro ($TiSiB$) foi adicionado as ligas do sistema titânio-nióbio ($TiNb$). Esse valor de 10% (% massa) de hidroxiapatita (HA) foi definido com base na literatura fim de conseguir conciliar uma densificação efetiva conferindo a resistência do material e garantir uma maior atração dos íons para superfície do compósito a fim de promover biocompatibilidade, bioatividade e osseointegração.

Diante do aspecto obtido pelas amostras, nota-se que as superfícies lixadas não são uniformes. Além disso, as amostras exibiram um comportamento frágil e superfícies rugosas e, juntamente, com as imagens do MEV representado na Figura 47, pressupõem-se que não houve a formação de microestrutura homogênea. Durante a moagem, as partículas de pó metálico são achatadas, enquanto da hidroxiapatita (HA) frágil é fragmentada. Assim, no sistema de pó dúctil-frágil, ao longo do processo de moagem, os pós finos frágeis deveriam ficar dispersos na superfície das partículas dúcteis. No entanto, o teor de hidroxiapatita (HA) adicionado ao pó metálico combinado com 10min de moagem, provavelmente, não foi suficiente para fragmentar e conduzir a uma dispersão uniforme das partículas de hidroxiapatita (HA). Assim, a má dispersão de partículas de hidroxiapatita (HA) fez com que as partículas se aglomerassem com maior facilidade e, como consequência, os aglomerados de hidroxiapatita (HA) tenham sido excessivos, aderido à superfície externa das partículas metálicas, formando um revestimento possivelmente mais fracamente ligado. Embora a coesão do compósito devesse ser alcançada pela difusão atômica entre os átomos do metal e os átomos da cerâmica na interface entre os materiais, é possível que a incorporação de 10% (% massa) de hidroxiapatita-ossos tenha sido excessiva, induzido a fragilidade da estrutura, e a interação química entre o titânio (Ti) e hidroxiapatita (HA) tenha resultado em fases cerâmicas fracas, como relatado por Shbed *et al.* (2019), impossibilitando uma ligação coesa entre as partículas de titânio (Ti) e hidroxiapatita-

ossos. Isso pode ser explicado porque a resistência mecânica da estrutura é dependente da fraca ligação das partículas de hidroxiapatita (HA) e das outras fases cerâmicas resultantes, que pode ser facilmente quebradas (BOVAD *et al.*, 2015; SHBED *et al.*, 2019). Além disso, a cerâmica hidroxiapatita (HA) é dura, o que pode ter impossibilitado a compactação satisfatória do pó.

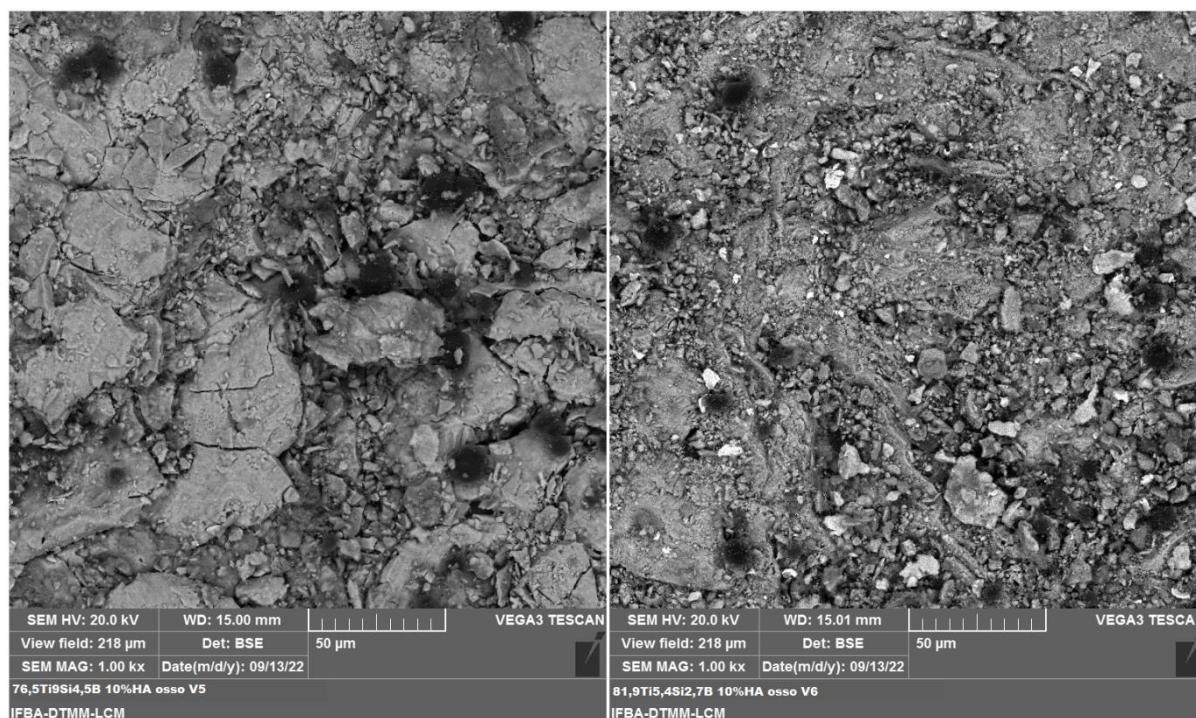


Figura 47: Imagens de MEV das amostras do sistema titânio-silício-boro (TiSiB) compactadas a 40kN sinterizadas a 1150°C por 10min: a) 76,5Ti9Si4,5B+ 10% hidroxiapatita-ossos; 81,9Ti5,4Si2,7B+ 10% hidroxiapatita-ossos.

Amostras de Titânio-Silício-Boro (TiSiB) envolvidas por hidroxiapatita (HA)

Identificando que as amostras do sistema titânio-silício-boro (TiSiB) foram compactadas a 60kN e sinterizadas satisfatoriamente a 1150°C, produziu-se uma amostra vislumbrando uma possível aderência da hidroxiapatita-ossos na superfície das amostras metálicas. Para isso, a amostra metálica do sistema titânio-silício-boro (TiSiB) com composição nominal de 91Ti6Si3B foi compactada a 60kN e depois envolvida pela hidroxiapatita-ossos. Aparentemente, a amostra foi completamente densificada e o pó de hidroxiapatita-ossos aderiram à superfície. Percebeu-se, durante o manuseio da amostra para análise no MEV, que um excesso de hidroxiapatita-osso foi desprendido das mesma, conforme ilustrado na Figura 48. Sinalizando que a temperatura do processo de sinterização, possivelmente, conseguiu unir partículas de hidroxiapatita-ossos, além de fixarem a superfície do compactado verde. Com o envolvimento do compactado verde metálico pelas partículas de hidroxiapatita-ossos, as partículas adjacentes de hidroxiapatita-ossos e da liga provavelmente se tocaram e, durante a

sinterização, houve um mecanismo de migração de átomos da superfície de uma ou mais partículas do metal para a zona de contato com as partículas de cerâmica, promovendo pontes e ligando os materiais. As análises do MEV, apresentadas na Figura 49, demonstram que parte do material foi sinterizado com morfologia típica da hidroxiapatita-ossos sinterizada e parte apresentaram ainda partículas aglomeradas. Esses resultados fornece parâmetros para pesquisas futuras direcionadas para uso da hidroxiapatita (HA) obtida a partir de resíduos de peixes como revestimentos de implantes metálicos e os benefícios vinculados melhoria das propriedades mecânicas, resistência à corrosão, biocompatibilidade e uma ligação mais estável entre o implante e o tecido ósseo adjacente proveniente do fenômeno de osseointegração.



Figura 48: Amostra 91Ti6Si3B do sistema titânio-silício-boro (TiSiB) recoberta com hidroxiapatita-ossos.

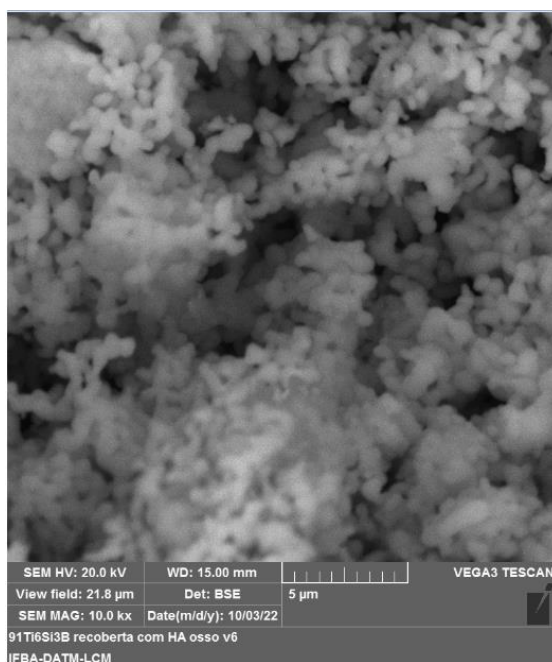


Figura 49: Imagem de MEV da amostra 91Ti6Si3B do sistema titânio-silício-boro (TiSiB) recoberta com hidroxiapatita-ossos.

5.2.3 Amostras de Titânio-Nióbio (TiNb) e Titânio-Nióbio-Hidroxiapatita (TiNbHA)

Os valores fixos de 35% e 50% de nióbio (Nb), das amostras de titânio-nióbio (TiNb) + 10% (% massa) hidroxiapatita-ossos foram estabelecidos conforme o diagrama de fases de titânio- nióbio (TiNb). A fase β é responsável por conferir as ligas de titânio um menor módulo de elasticidade quando comparadas as ligas α e $\alpha+\beta$, mas a fase β só pode ser retida, em temperatura ambiente, com adição de 35% a 50% de nióbio (Nb), conforme discutido no item 3.3.4.

As amostras titânio-nióbio (TiNb) + 10% (% massa) hidroxiapatita-ossos foram compactadas à 40kN e sinterizadas utilizando atmosfera controlada por argônio com vazão de 4L/min e temperatura de 1200°C, por 30min. Essas amostras reagiram com o meio e se decomporam, como apresentado na Figura 50.



Figura 50: Produção das amostras do sistema titânio-nióbio (TiNb) compactadas a 40kN sinterizadas a 1200°C por 30min.

A desintegração das amostras foi visualizada nos testes realizados mantendo a carga de compactação de 40kN e modificando tempo e temperatura da sinterização, sendo este processo realizado em dois patamares: 200°C por 2h e 1200°C a 10min. Houve o uso da atmosfera controlada por argônio com vazão de 4L/min. O tratamento térmico de sinterização com vazão de 4L/min de gás argônio para o controle de atmosfera com temperatura de 1200°C por um tempo de 10min não melhorou o processo de sinterização e amostras já saíram do forno como pó. A mudança carga de compactação das amostras para o valor de 20kN com permanência de 1200°C e 10min na sinterização e vazão de gás argônio de 4L/min não favoreceu a consolidação das amostras. Assim, a substituição da temperatura e do tempo de exposição e carga com o mesmo valor de 4L/min na vazão do gás argônio não melhorou o

processo de sinterização e amostras deixaram o forno como pó. O nióbio (Nb) e suas ligas têm severas limitações pela baixa resistência à oxidação. A taxa de oxidação do nióbio (Nb) aumenta acentuadamente no ar com o aumento da temperatura (ZHU *et al.*, 2021). Yang; Han (2020) comentaram sobre a elevada afinidade do oxigênio (O) com nióbio (Nb) e garante que os solutos de oxigênio (O) podem difundir rapidamente na matriz do nióbio (Nb) e formar óxidos. Desse modo, a grande expansão superficial, provocada pela formação de óxidos, nucleia e propaga as trincas rapidamente pela superfície. Desta forma, os componentes da estrutura à base de nióbio (Nb) podem perder sua ductilidade e colapsar a baixa tensão. Registros sobre os comportamentos de ligas de nióbio (Nb) revelaram que as mesmas são suscetíveis a serem oxidadas em temperaturas tão baixas, em aproximadamente 350°C. O uso de revestimentos protetores na superfície é a abordagem mais fácil e eficiente para melhorar a resistência à oxidação (SUN *et al.*, 2019). Zhu (2021 b) pontua que é a oxidação catastrófica do nióbio (Nb) ocorra a 600°C provocando uma fratura escamosa, com escamas de óxido de nióbio (Nb₂O₅), resultando na perda de suas excelentes propriedades em temperatura elevada. É válido ressaltar que o titânio (Ti) também é elemento que captura o oxigênio (O) devido a sua forte interação com o oxigênio (O), levando à rápida oxidação quando exposta a temperatura superior à 500°C no ar (MOSKALEWICZ; DUBIEL; WENDLER, 2013; YANG, HAN; 2020).

Com a compreensão que o titânio (Ti) e o nióbio (Nb) são elementos que têm elevada afinidade com oxigênio (O) gerando uma oxidação em elevadas temperaturas, outras tentativas foram realizadas a fim de estabelecer os parâmetros de proteção ideais para liga titânio-nióbio (TiNb) e para o compósito titânio-nióbio-hidroxiapatita (TiNbHA). Novas amostras compactadas a 40kN e sinterizadas à temperatura de 1200°C, com permanência de 10min. Durante a sinterização, houve tentativa de proteção com a combinação do pó de dióxido de titânio (TiO₂) mais o pó de hidroxiapatita-ossos, uso individual do pó hidroxiapatita-ossos e o aumento da vazão de 8L/min resultou em pequenos fragmentos consolidados e pó metálico misturado com os pós que serviram de proteção para as amostras. A proteção durante a sinterização foi realizada com uso individual do pó de dióxido de titânio (TiO₂), e uma combinação com os pós de dióxido de titânio (TiO₂) e de hidroxiapatita-ossos. Na Figura 51 é apresentado a sequência A1, A2, A3, demonstrando como as amostras foram envolvidas por dióxido de titânio (TiO₂). Etapas similares foram realizadas para proteção das amostras utilizando os pós de hidroxiapatita-ossos e de dióxido de titânio (TiO₂). Primeiramente, foi adicionado no cadinho uma camada de pó dióxido de titânio (TiO₂) e uma camada de pó

hidroxiapatita-ossos, à amostra foi posta acima desta camada. Após o acomodamento da amostra, uma nova camada de pó hidroxiapatita-ossos foi distribuída sobre ela e, em seguida, uma nova camada de pó de dióxido de titânio (TiO_2).

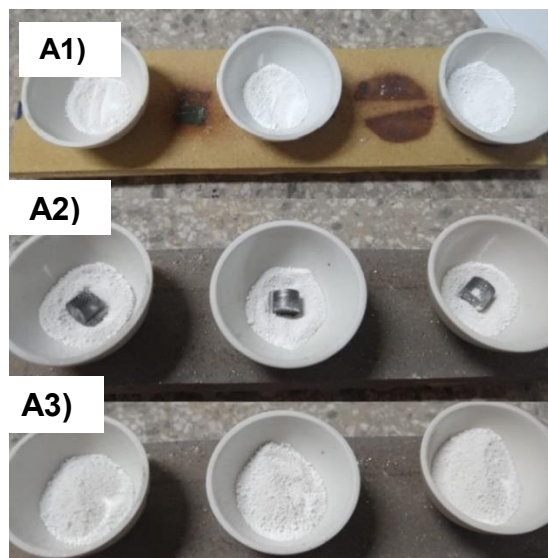


Figura 51: Amostras de titânio-nióbio (TiNb) com e sem pó hidroxiapatita-ossos envolvidas dióxido de titânio (TiO_2).

Este resultado pode ser visualizado nas Figuras 53 a 55, ilustrando as imagens dos fragmentos analisados, em que presumivelmente, na Figura 52 demonstram aspectos de severa oxidação, mesmo com o uso da hidroxiapatita-ossos e dióxido de titânio (TiO_2). As micrografias apresentadas nas Figuras 53 a 55 demonstram as amostras cobertas com os pós de hidroxiapatita-ossos e/ou dióxido de titânio (TiO_2) são, possivelmente, oxidadas continuamente pela difusão do oxigênio (O), sugerindo, contudo, que no tratamento térmico de sinterização, pela micrografia característica, partículas de dióxido de titânio (TiO_2) e hidroxiapatita-ossos aderiram à superfície. Vale reiterar que as amostras com titânio-nióbio (TiNb) +10% de hidroxiapatita-ossos (% em massa) também induziu a criação de microestrutura não homogênea e porosidade que pode ter sido provocada pela má dispersão de partículas e dureza da cerâmica durante o processo de compactação.



Figura 52: Amostras do sistema titânio-nióbio (TiNb) compactadas a 40kN, sinterizadas 1200°C por 10min com atmosfera de argônio a 8L/min e proteção com pó de dióxido de titânio (TiO_2) e hidroxiapatita-ossos.

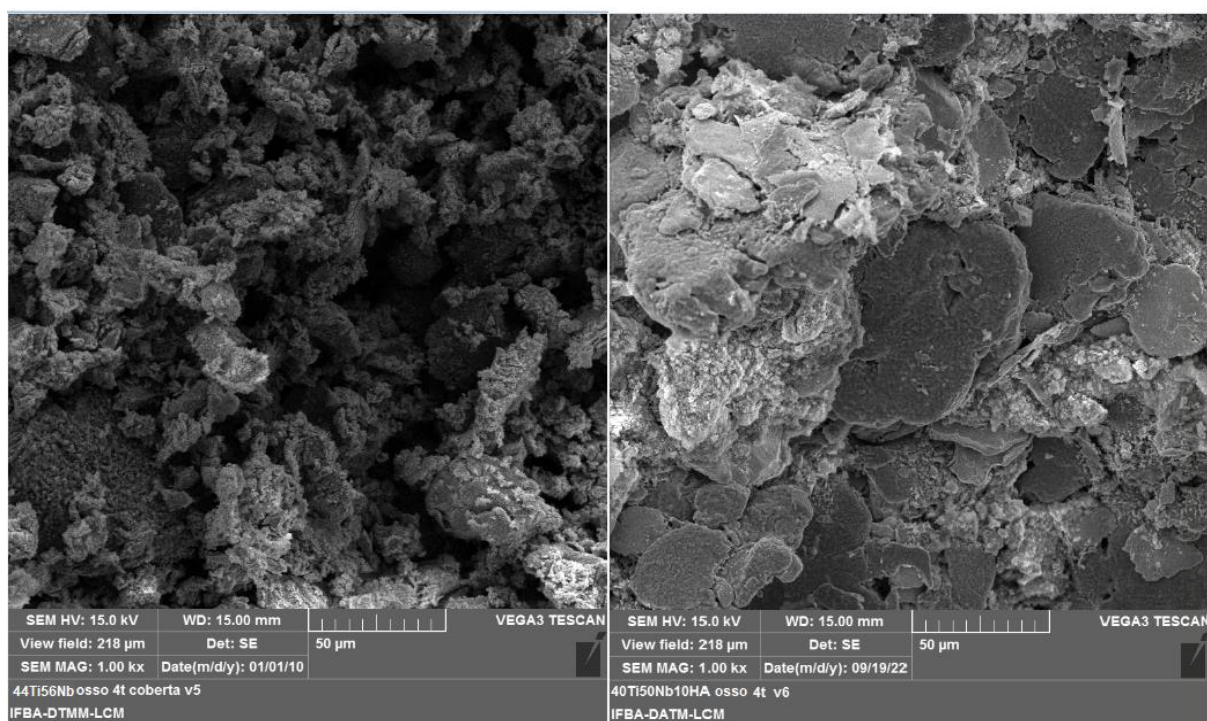


Figura 53: Imagens de MEV das amostras do sistema titânio-nióbio (TiNb) compactadas a 40kN, sinterizadas 1200°C por 10min com atmosfera de argônio a 8L/min: a) 44Ti56Nb envolvida em hidroxiapatita-ossos; b) 40Ti50Nb +10% hidroxiapatita-ossos envolvidas no dióxido de titânio(TiO_2).

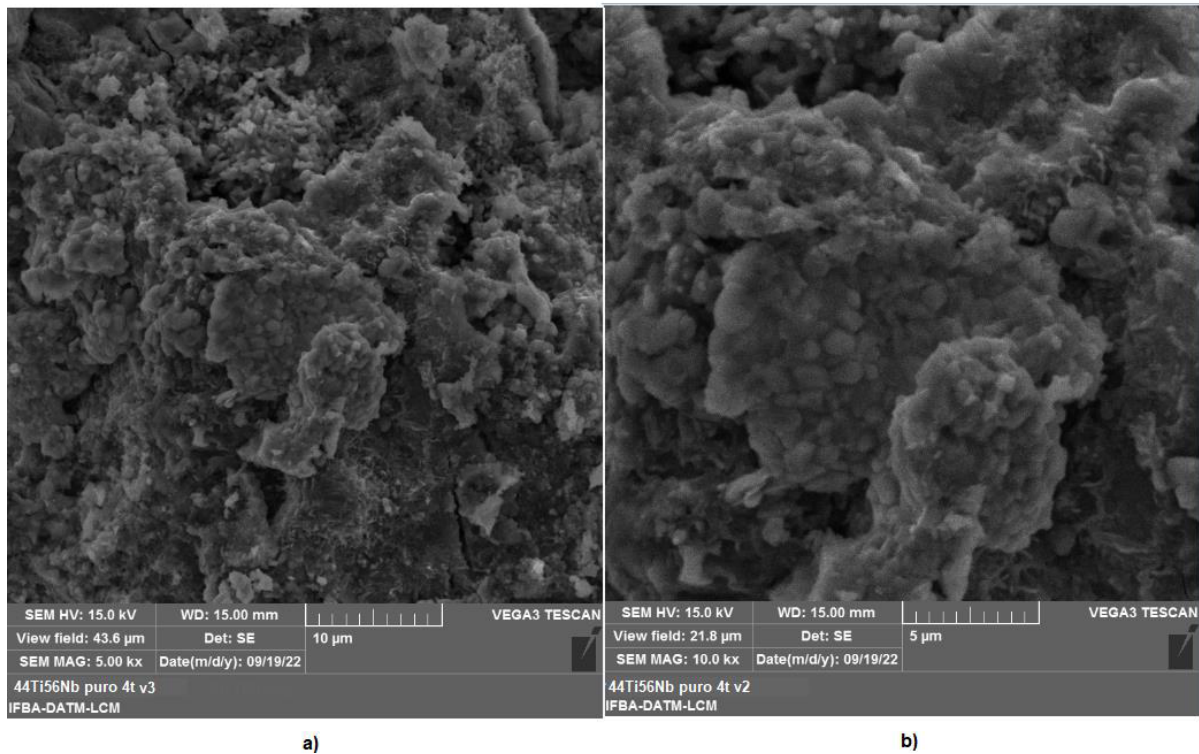


Figura 54: Imagens de MEV das amostras do sistema titânio-nióbio (TiNb) com composição nominal 44Ti56Nb compactadas a 40kN, sinterizadas 1200°C por 10min com atmosfera de argônio a 8L/min e envolvidas com dióxido de titânio (TiO₂): a) magnitude 5.00kx; b) 10.00kx.

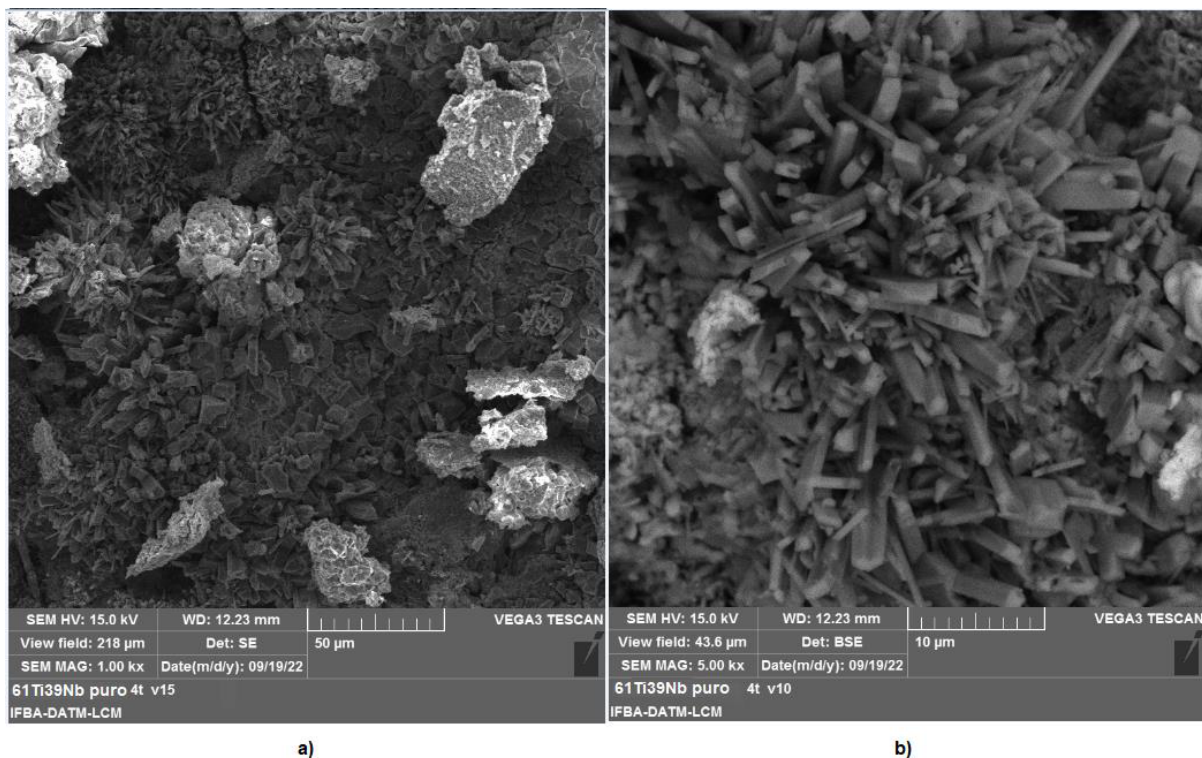


Figura 55: Imagens do MEV das amostras do sistema titânio-nióbio (TiNb) com composição nominal 61Ti39Nb compactadas a 40kN, sinterizadas 1200°C por 10min com atmosfera de argônio a 8L/min e envolvidas com dióxido de titânio (TiO₂): a) magnitude 1.00kx; b) 5.00kx.

As amostras foram compactadas a 60kN e algumas amostras ficaram em contato apenas com o pó de hidroxiapatita-ossos e, outras amostras associaram-se os pós de hidroxiapatita (HA) e dióxido de titânio (TiO_2), como exemplificado na Figura 51 (sequência A1, A2 e A3). As amostras seguiram para processo de sinterização realizado a 1200°C, por 10min e vazão de gás argônio de 10L/min. O aumento de força com para 60kN e vazão de gás argônio de 10L/min, apresentaram uma melhor consolidação, como pode ser visto na Figura 56, em particular, as amostras próximas à saída de vazão do gás.

É possível visualizar na imagem, uma melhor consolidação e uma aderência dos pós utilizados como proteção na superfície. No entanto, com o aumento da vazão de gás argônio para 10L/min e o envolvimento das amostras com os pós dióxido de titânio (TiO_2) e hidroxiapatita-ossos e envolvimento das amostras apenas com o pó hidroxiapatita-ossos, elas permaneceram mais íntegras depois da sinterização, mas sem aspecto metálico. Ainda foi possível visualizar uma aderência de hidroxiapatita-ossos presente na superfície das amostras. É importante frisar que a atmosfera controlada com gás argônio foi mantida até temperaturas abaixo de 200°C, com o propósito de conseguir evitar a oxidação, mas sem muito êxito, como mostrado nas Figuras 57 a 59.



Figura 56: Amostras sinterizadas do sistema titânio-nióbio (TiNb) compactadas a 60kN e sinterizadas a 1200°C por 10min com atmosfera de argônio a 10L/min.

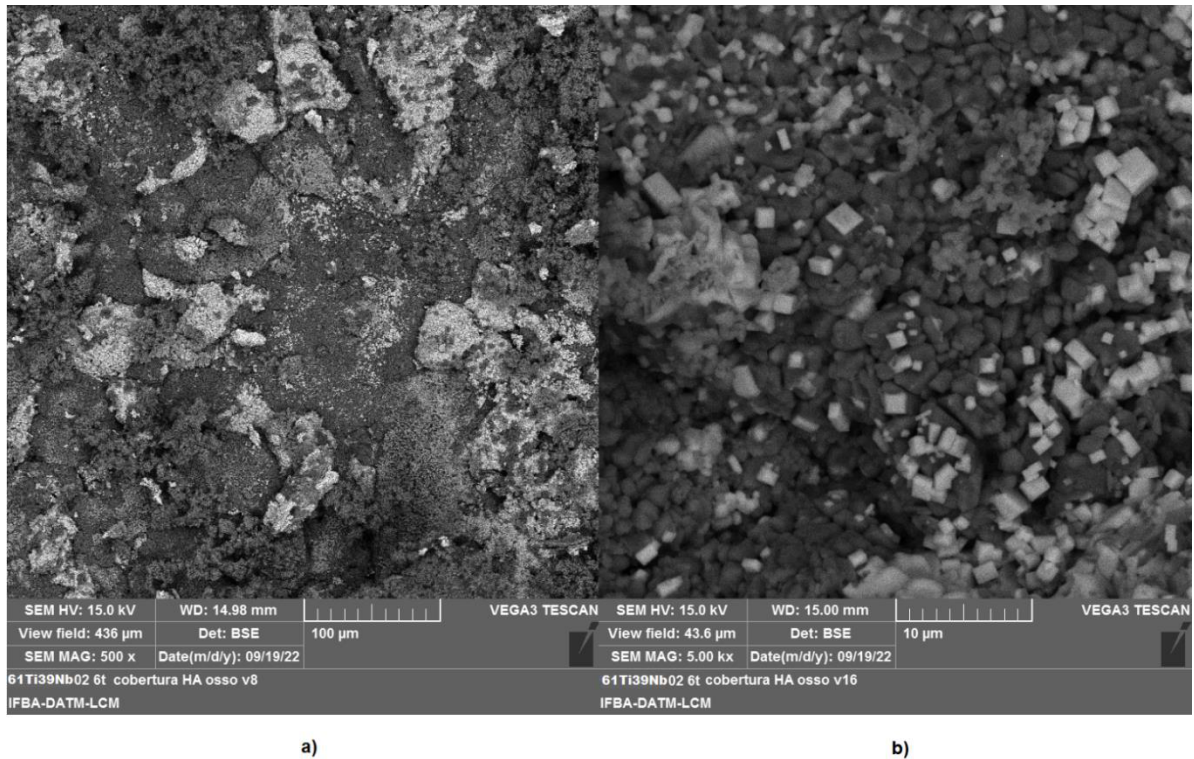


Figura 57: Imagens de MEV das amostras do sistema titânio-nióbio (TiNb) com composição nominal 65Ti39Nb compactadas a 60kN, sinterizada a 1200°C por 10min com atmosfera de argônio a 10L/min e envolvida com hidroxiapatita-ossos: a) magnitude 500x; b) magnitude 5.000x.

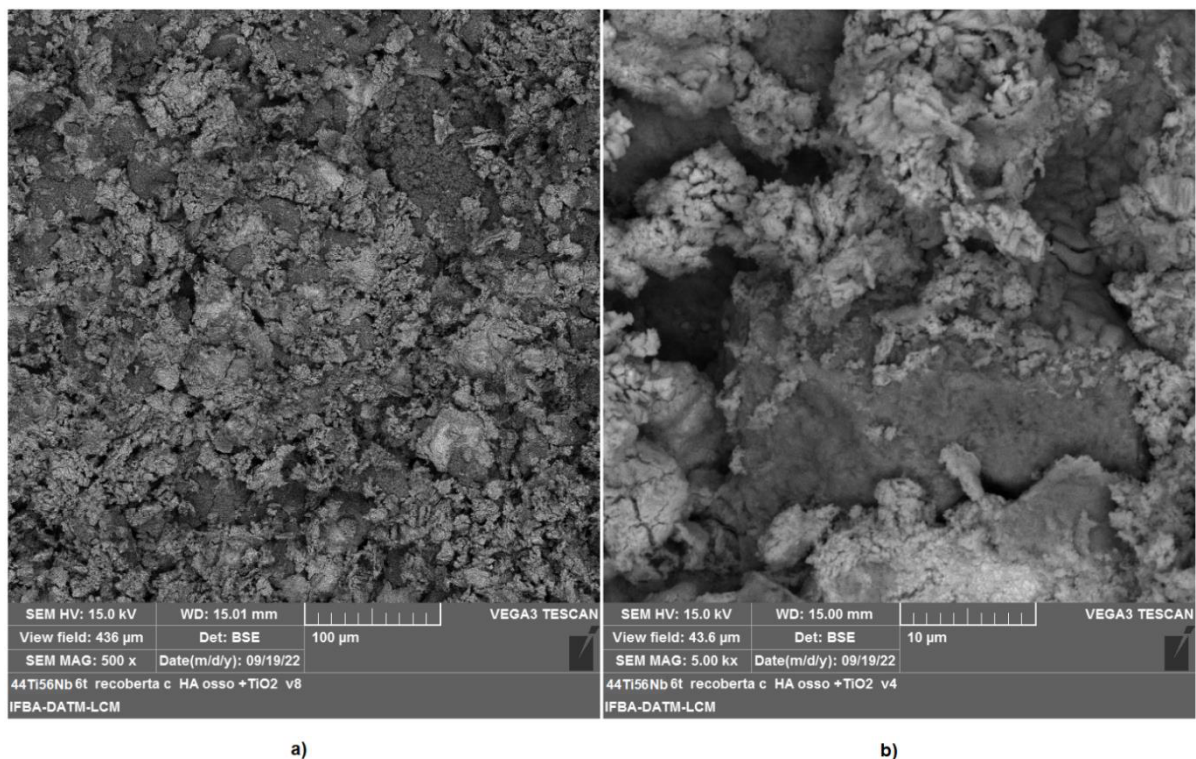


Figura 58: Imagens de MEV das amostras do sistema titânio-nióbio (TiNb) com composição nominal 44Ti56Nb compactada a 60kN, sinterizada a 1200°C por 10min com atmosfera de argônio a 10L/min e envolvidas com hidroxiapatita-ossos + dióxido de titânio (TiO₂): a) magnitude 500x; b) magnitude 5.000x.

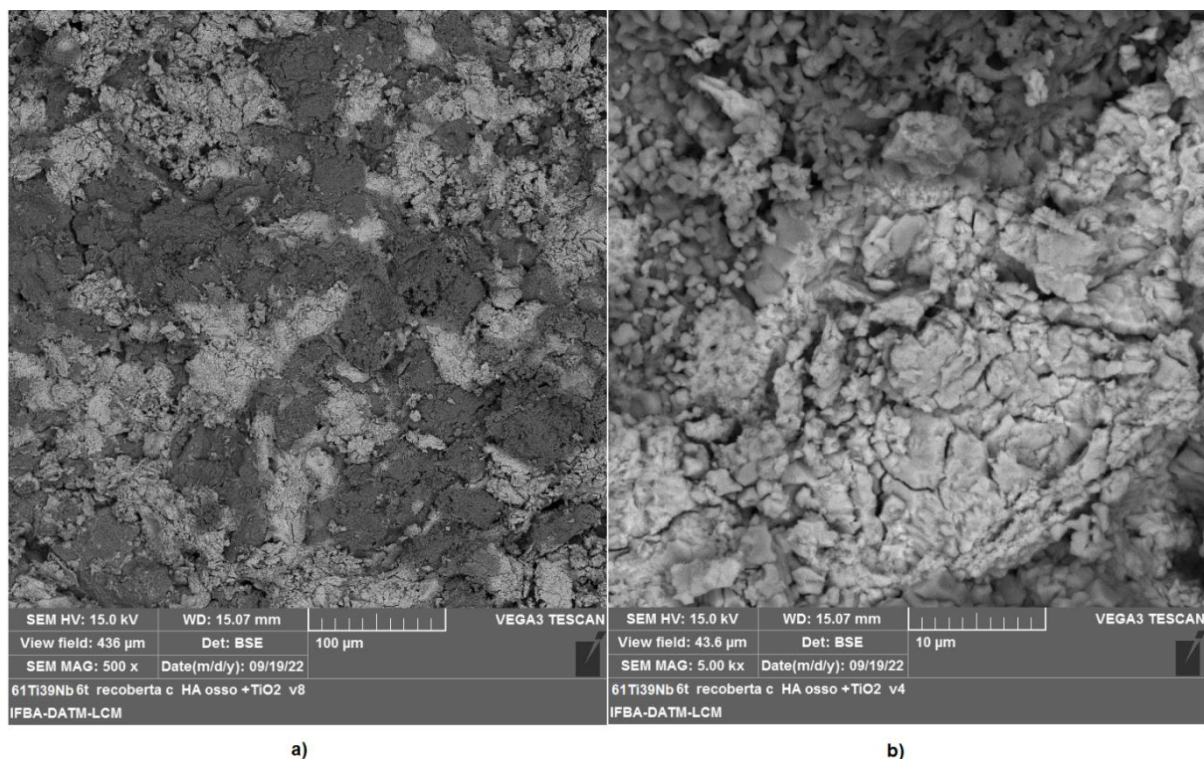


Figura 59: Imagens de MEV das amostras do sistema titânio-nióbio (TiNb) com composição nominal 61Ti39Nb compactada a 60kN, sinterizada 1200°C por 10min com atmosfera de argônio a 10L/min e envolvidas com hidroxiapatita-ossos + dióxido de titânio (TiO₂): a) magnitude 500x; b) magnitude 5.000x.

Por fim, com a intenção de analisar os melhores parâmetros de sinterização das amostras de titânio-nióbio (TiNb), as amostras sem adição de hidroxiapatita-ossos, sem proteção de hidroxiapatita-ossos e/ou de dióxido de titânio (TiO₂), foram compactadas a 70kN passando por um novo processo de sinterização a temperatura de 1200°C por 10min e com uma vazão de gás argônio de 12L/min, Figura 60. Ressaltando que as amostras ficaram sujeitas a vazão do gás até o completo resfriamento do forno, confirmando a necessidade de uma vazão de gás maior ou igual a 12L/min para densificar as amostras de titânio-nióbio (TiNb) em atmosfera controlada de gás argônio.

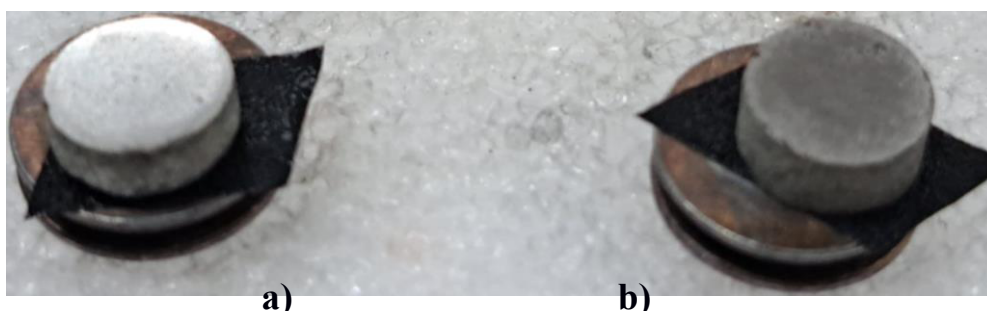


Figura 60: Amostras sinterizadas do sistema titânio-nióbio (TiNb) compactadas a 70kN e sinterizadas a 1200°C por 10 min com atmosfera de argônio a 12L/min: a) composição nominal 44Ti56Nb; b) composição nominal 61Ti39Nb.

Nas Figuras 61 e 62 são visualizadas as microestruturas e EDS amostras de titânio-nióbio (TiNb), respectivamente. Na microestrutura há três regiões com tonalidades diferenciadas.

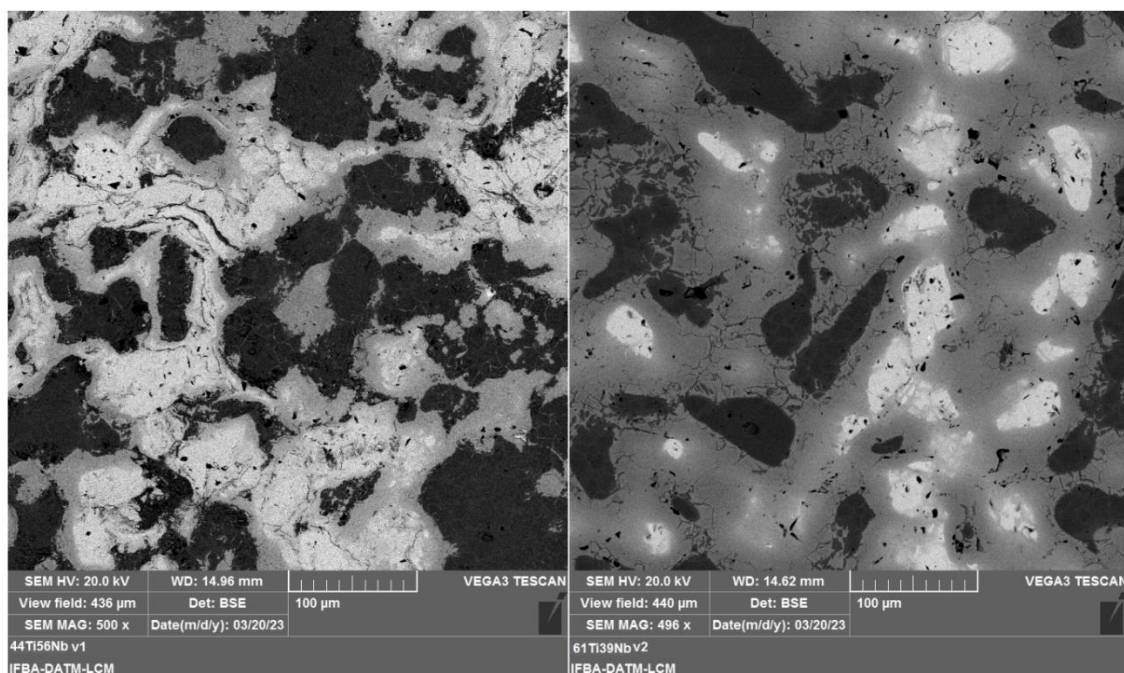


Figura 61: Imagens de MEV da mostrando as microestruturas do sistema titânio-nióbio (TiNb) compactadas a 70kN sinterizadas a 1200°C por 10min com atmosfera de argônio a 12L/min: a) composição nominal 44Ti56Nb; b) composição nominal 61Ti39Nb.

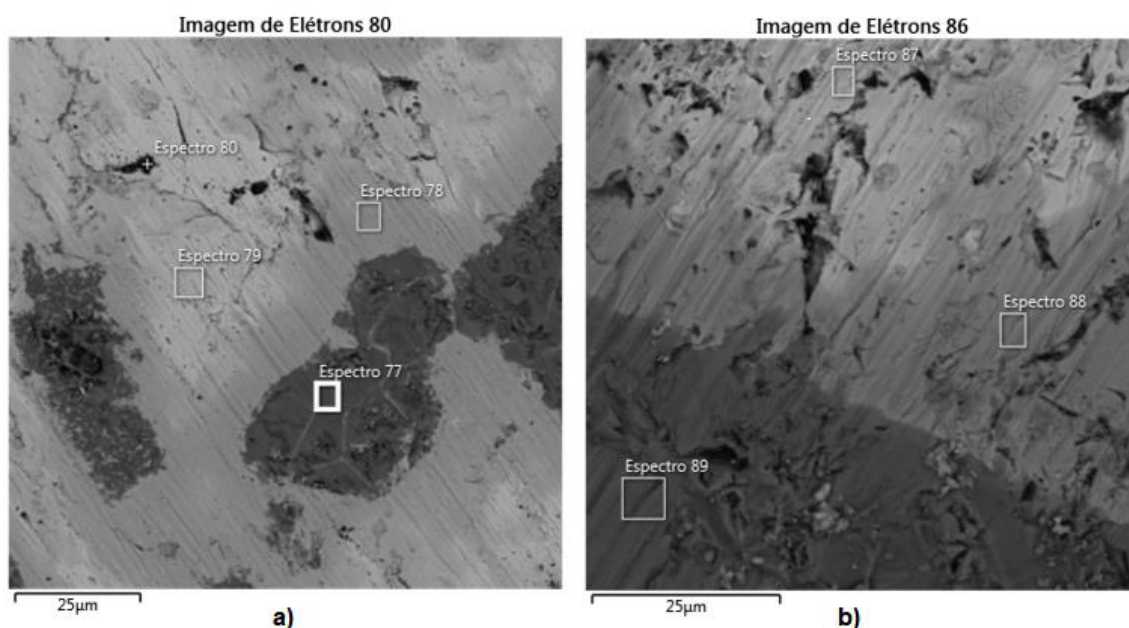


Figura 62: Imagem de EDS das amostras do sistema titânio-nióbio (TiNb) compactadas a 70kN sinterizadas a 1200°C por 10min com atmosfera de argônio a 12L/min: a) composição nominal 44Ti56Nb; b) composição nominal a 61Ti39Nb.

Tabela V.4: Valores dos elementos obtidos no EDS das ligas do sistema titânio-nióbio (TiNb) compactadas a 70kN sinterizadas a 1200°C por 10min com atmosfera de argônio a 12L/min com composições nominais 44Ti56Nb e 61Ti39Nb.

Elemento	44Ti56Nb (%massa)				61Ti39Nb(%massa)		
	Espectro 77	Espectro 78	Espectro 79	Espectro 80	Espectro 87	Espectro 88	Espectro 89
Si	-	0,48	-	56,06	-	0,18	-
Ti	96,91	37,24	5,12	7,66	5,94	62,26	99,11
Fe	-	1,08	-	-	-	0,84	-
Nb	3,09	61,21	94,88	36,28	94,06	36,72	0,89
Total	100	100	100	100	100	100	100

Com o EDS e os valores correspondentes, Figura 62 e Tabela V.4, identifica-se que, as regiões com tonalidade de cinza mais escuro são compostas predominantemente de titânio (Ti) com pequena quantidade de nióbio (Nb). A região com tonalidade de cinza mais claro contém maiores percentuais de nióbio (Nb). Em uma região com tonalidade intermediária (tonalidade entre o cinza-escuro e o cinza-claro) há uma combinação de titânio (Ti)/nióbio (Nb), com razão de 1,6 aproximadamente, para a liga contendo maior quantidade de titânio (Ti), a liga de 61Ti39Nb. A mesma razão é vista para nióbio (Nb)/ titânio (Ti) para liga 44Ti56Nb. O ferro (Fe) e silício (Si) apareceram nas análises como resultado da moagem e lixamento.

Logo, perante as diversas tentativas de estabelecer os parâmetros foi possível concluir que a atmosfera de argônio com vazões de 4L/min, 8L/min e 10L/min e o uso da proteção de dióxido de titânio (TiO₂) e/ou hidroxiapatita-ossos não foram suficientes para a produção de ligas de titânio-nióbio (TiNb) e titânio-nióbio (TiNb) mais hidroxiapatita-ossos, devido às baixas resistências à oxidação do nióbio (Nb) e titânio (Ti). As composições selecionadas das ligas de titânio-nióbio (TiNb) mais hidroxiapatita-ossos foram baseadas na literatura vislumbrando a possibilidade de reter a fase beta (β), em temperatura ambiente. Entretanto, houve uma dificuldade no processamento para encontrar os parâmetros de vazão de gás para controle de atmosfera. Compreendendo a necessidade de uma vazão elevada de gás argônio, a partir de 12L/min e a permanência do material, preferencialmente, até o resfriamento, para evitar que ocorra o processo de oxidação facilitado pela extrema afinidade do titânio-nióbio (TiNb) com oxigênio (O).

Considerando todo o processo de produção dos pós metálicos das ligas de titânio (Ti), dos pós de hidroxiapatita (HA) por resíduos de peixes, bem como a confecção dos compósitos pelas etapas da metalurgia do pó, infere-se que esta rota se mostrou uma alternativa viável e

promissora para pesquisa e produção de novos materiais para uso no corpo humano. O desenvolvimento das ligas do sistema titânio-silício-boro (TiSiB) com o acréscimo de hidroxiapatita (HA) carece de informações. Tornando-se uma novidade acerca dos parâmetros de produção desses compósitos, especialmente, quanto ao uso da hidroxiapatita (HA) proveniente de resíduos biológicos. Alguns estudos podem ser encontrados para as ligas pertencentes ao grupo do titânio-nióbio (TiNb), com teor de nióbio (Nb) que promova um baixo módulo de elasticidade -ligas do tipo-beta- e adição de hidroxiapatita (HA) sintética para assegurar à osseointegração, visando benefícios no processo de ligação óssea. No entanto, não existe conhecimento suficiente no que diz respeito a produção dessas ligas com inserção de hidroxiapatita (HA) natural oriunda de escamas e ossos de peixes. Isso é, não se sabem como esses materiais se comportam diante do seu uso da hidroxiapatita (HA) natural e quais seriam os possíveis efeitos e proveitos do seu uso. Com essas constatações, este trabalho deve ser compreendido como um princípio para investigação de novos parâmetros e ensaios, mecânicos e biológicos, a fim de determinar qual liga seria a mais propícia na fabricação de compósitos médicos e/ou odontológicos, ou se ambas cumpririam essa função, cada uma com sua particularidade.

6 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados alcançados e discutidos nesta pesquisa é possível extrair as seguintes conclusões para o processamento e caracterização de compósitos produzidos por ligas dos sistemas titânio-silício-boro (TiSiB) e titânio-nióbio (TiNb) com adição de hidroxiapatita (HA) obtida a partir de ossos e escamas de peixes:

- ✓ A produção de hidroxiapatita (HA) cristalina obtida por simples calcinação de resíduos de peixes, seguida de moagem de alta energia pode ser considerada como um potencial para biomaterial, podendo ser utilizada na área médica e odontológica, além de auxiliar na sustentabilidade ambiental;
- ✓ Os pós de hidroxiapatita (HA) obtidos por resíduos de peixes retiveram oligoelementos como magnésio (Mg), sódio (Na), potássio (K), alumínio (Al), estrôncio (Sr), cloro (Cl), silício (Si), enxofre (S) e ferro (Fe), como pode ser confirmado no EDS e FRX;
- ✓ Nas análises de FT-IR dos pós, após calcinação dos resíduos de peixe e moagem, foi identificado a existência dos grupos funcionais típicos, os quais revelam a formação da hidroxiapatita (HA): CO_3^{2-} , OH^- , PO_4^{3-} . No pó de hidroxiapatita (HA) das escamas foram identificados picos que, possivelmente, estão associados a grupos funcionais de compostos orgânicos. Estes podem ter sido produzidos no processo de combustão incompleta;
- ✓ Foram notados picos do padrão de difração, no pó de hidroxiapatita (HA) derivada de resíduos de peixes coincidentes com carta padrão de hidroxiapatita (HA). O pó de hidroxiapatita (HA), oriundo dos ossos de peixes, formou óxido de cálcio (CaO) no pó. Tudo indica que a formação desse óxido seja proveniente da permanência de 4h no forno;
- ✓ Nos difratogramas das ligas de titânio-silício-boro (TiSiB) destaca-se a formação dos picos principais de Ti+Ti₆Si₂B, bem como outros picos associados ao Ti₅Si₃ e da fase ternária Ti₆Si₂. Na liga com maior percentual de silício (Si) e boro (B) foram identificados ainda, picos referentes ao TiB;
- ✓ Para a etapa de sinterização efetiva das amostras das ligas de titânio-nióbio (TiNb), foi necessário elevada vazão de gás argônio, a partir de 12L/min. Esta vazão deve-se manter, preferencialmente até o resfriamento;
- ✓ O acréscimo de 10% (% massa) de hidroxiapatita (HA) provinda dos resíduos de peixe resultou em compósitos com uma microestrutura porosa. Este pode ser um resultado favorável para a ósseointegração, quando aplicado no interior do corpo humano. Isso ocorreu, tanto para as ligas do sistema titânio-silício-boro (TiSiB), como para as ligas do sistema titânio-nióbio (TiNb).

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com os objetivos primordiais de produzir hidroxiapatita (HA), a partir de resíduos de peixes, e inseri-la em diferentes ligas de titânio (Ti) para produção de compósitos, exclusivamente pela tecnologia do pó, este trabalho estendeu-se para além desse processamento e caracterização. Trabalhando com tratamento térmico de calcinação, diferentes parâmetros de moagem, compactação, tempo e temperatura de sinterização e controle de atmosfera, entende-se a importância de prosseguir para estabelecer parâmetros mais adequados. Para trabalhos posteriores sugere-se:

- ✓ Definir outros parâmetros de tempo e temperatura para calcinação;
- ✓ Continuidade do estudo dos parâmetros de procedimento (tempo de moagem, carga de compactação, tempo e temperatura de sinterização e vazão de atmosfera) para as ligas de titânio-nióbio (TiNb);
- ✓ Estudar a influência do silício (Si) e do boro (B) no refinamento e densificação das ligas de titânio (Ti);
- ✓ Análise de fases microestruturais por meio da técnica de Difração de Elétrons Retro-Espalhados (EBSD);
- ✓ Redução dos valores percentuais abaixo de 10% (% em massa) de hidroxiapatita (HA) natural;
- ✓ Produção de compósitos com estrutura porosa;
- ✓ Estudo do revestimento de hidroxiapatita (HA) natural em materiais metálicos;
- ✓ Realizar o estudo das propriedades tribológicas;
- ✓ Testes *in vitro* com o material;
- ✓ Testes *in vivo* com o material;
- ✓ Viabilidade econômica da produção comercial.

REFERÊNCIAS

- AGBEBOH, N. I., OLADELE, I.O; DARAMOLA, O.O.; ADEDIRAN, A.A.; OLASUKANMI, O.O.; TANIMOLA, M.O. **Environmentally sustainable processes for the synthesis of hydroxyapatite**. Helyon, 2020.
- AHMAD, F.N.; HUSSAIN, Z. **Morphology and mechanical properties fabricated from Ti, Nb and HA by powder metallurgy method**. IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series 1082, 2018.doi:10.1088/1742-6596/1082/1/012083.
- AJMAL, S.; HASHMIL, F.A; IMRAN, I. **Recent progress in development and applications of biomaterials**. Materialstoday, Volume 62, Part 1,2022. Pages 385-391.
- AYDOĞMUŞ,T.; KAREEM, D.; PALANI, H.; FEVZIKELLEN, F. **Processing of porous β -type $Ti_{74}Nb_{26}$ alloys for biomedical applications**. Journal of Alloys and Compounds,V. 872, 2021.
- ARDEBILI, H; PECHT, M. G. Defect and Failure Analysis Techniques for Encapsulated Microelectronics. ARDEBILI, H; PECHT, M. G. **Encapsulation Technologies for Electronic Applications**. William Andrew, 2009, Pages 287-350.
- AROKIASAMY, P. MUSTAFA AI, M; ABDULLAH, B; RAHIM, Z, A; LUHAR, S.; SANDU, V; JAMIL, N.H; Nabiałekf, MARCIN. **Synthesis methods of hydroxyapatite from natural sources: A review**. Ceramics International, V.48, Issue 11, 1 June 2022, Pages 14959-14979.
- ASM HANDBOOK, Vol. 03. **Alloy Phase Diagrams**. ASM International The Materials Information Company, 1992.
- BABAEI, K; FATTAH-ALHOSSEINI, A. CHAHARMAHALI, R. **A review on plasma electrolytic oxidation (PEO) of niobium: Mechanism, properties and applications**. Surfaces and Interfaces, 2020.
- BATISTA, T. S. A.; BATISTA-FILHO; J.B. **Calcita, Hidroxiapatita e B-Fosfato Tricálcio como absorvedores do ultravioleta** [recurso eletrônico]– 1. ed. - Aracaju : IFS, 2016.
- BHAT, S.; UTHAPPA, U.T.; ALTALHI, T.; JUNG, H.Y.; KURKURI, M.D.**Functionalized Porous Hydroxyapatite Scaffolds for Tissue Engineering Applications: A Focused Review**. *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2022, 8, 10, 4039–4076.
- BIESIEKIERSKI, A; MUNIR, K; LI, Y.; WEN, C. Material selection for medical devices. *In*: WEN. C. **Metallic Biomaterials Processing and Medical Device Manufacturing**. Woodhead Publishing, 2020.
- BOSE, S.; BANERJEE, D.; BANDYOPADHYAY, A. Introduction to Biomaterials and Devices for Bone Disorders. *In*: BOSE S.; BANDYOPADHYAY; A. **Materials and devices for bone disorders**. Academic Press, 2017.

BOVAND, D.; YOUSEFPOUR, M.; RASOULI, S.; BAGHERIFARD, S.; BOVAND, N.; TAMAYOL, A. **Characterization of Ti-HA composite fabricated by mechanical alloying.** Materials & Design, V., 2015, Pages 447-453.

BRAGA, Francisco José Correa. **Materiais aplicados à MEDICINA E ODONTOLOGIA:** Físico-Química e Resposta Biológica. São Paulo: Artliber Editora, 2015.

BURR, D.B; AKKUS, O. Bone Morphology and Organization. *In:* BURR. D. B; ALLEN, M.R. **Basic and Applied Bone Biology.** Academic Press, 2019.

CAMPOS-QUIRÓS, A. CUBERO-SESÍN, M; EDALATI, K. **Synthesis of nanostructured biomaterials by high-pressure torsion: Effect of niobium content on microstructure and mechanical properties of Ti-Nb alloys.** Materials Science and Engineering: A, 2020.

CAMPEBELL, J.; BURKIT, S.; DONG, N.; ZAVALETA, C. Nanoparticle characterization techniques. CHUNG, E. J.; LEON, L.; RINALDI, C. **Nanoparticles for Biomedical Applications Fundamental: Concepts, Biological Interactions and Clinical Applications** Micro and Nano Technologies, 2020, P. 129-144.

CANDIOTO, K. C. G. **Solidificação rápida e avaliação de estabilidade de fases de ligas Ti-Si-B.** Tese (Doutor em Ciências) - Universidade de São Paulo, Lorena – SP, 2009.

CAVALCANTE, L.A. **Desenvolvimento de biocerâmica porosa a partir da hidroxiapatita extraída de escamas de pirarucu (*Arapaima gigas*).** Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2019.

CHAI, Y.; NISHIKAWA, M.; TAGAYA, M. **Preparation of gold/hydroxyapatite hybrids using natural fish scale template and their effective albumin interactions.** Advanced Powder Technology, V 29, n,5, p, 1198-1203, 2018.

CHAI, Y.; TAGAYA, M. **Simple preparation of hydroxyapatite nanostructures derived from fish scales.** Materials Letters 222 (2018) 156–159

CHEN, Y.; FRITH, J.E.; DEGHAN-MANSAHADI, A.; ATTAR, H.; KENT, D.; SORO, N.D; BERMINGHAM, M.J; DARGUSCH. **Mechanical properties and biocompatibility of porous titanium scaffolds for bone tissue engineering.** Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, V. 75, 2017, Pages 169-174.

CHEN, Y.; FRITH, J.E.; KENT, D.; BERMINGHAM, M; DEGHAN-MANSAHADI, A.; DARGUSCH; M. **Manufacturing of biocompatible porous titanium scaffolds using a novel spherical sugar pellet space holder.** Materials Letters, V. 195, 2017, Pages 92-95.

CHEN, Y.; FRITH, J.E.; KENT, D.; BERMINGHAM, M; DEGHAN-MANSAHADI, A.; WANG, G.; WEN, C.; DARGUSCH, M. **Manufacturing of graded titanium scaffolds using a novel space holder technique.** Bioactive Materials, V. 2, Issue 4, December 2017, Pages 248-252.

COELHO, R.E. **Obtenção das Ligas Al-Fe-X-Si (X=V ou Nb) por moagem de alta energia e extrusão a quente.** Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-Materiais. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares/Univerisdade de São Paulo, São Paulo, 2001.

DEB, P; BARUA, E; DEOGHARE, A.B; LALA, S.D. **Development of bone scaffold using *Puntius conchoni* fish scale derived hydroxyapatite: Physico-mechanical and bioactivity evaluations.** V. 45, Issue 8, 1 June 2019 a), Pages 10004-10012.

DEB, P; BARUA, E; LALA, S.D; DEOGHARE, A.B. **Synthesis of hydroxyapatite from *Labeo rohita* fish scale for biomedical application.** Materials Today: Proceedings. V.15, Parte 2, 2019 b), pages 277–283.

EL-AZAZY, M.; EL-SHAFIE, A. AL-SAAD, K. **Infrared Spectroscopy- Principles and Applications.** Intechop, 2023.

EL-ESKANDARANY, S. **Mechanical Alloying.** Energy Storage, Protective Coatings, and Medical Applications. William Andrew, 2020.

FAN, X. **Preparation and performance of hydroxyapatite/Ti porous biocomposite scaffolds.** Ceramics International, 2019, V. 45, Pages 16466-16469.

FAO. 2020. **The State of World Fisheries and Aquaculture 2020. Sustainability in action.** Rome. <https://doi.org/10.4060/ca9229en>

FARRAHNOOR, A; ZUNHAILAWAIT, H. **Effects of hydroxyapatite addition on the bioactivity of Ti-Nb alloy matrix composite fabricated via powder metallurgy process.** Materials today Communications, 2021, V.27.

FINEKI, L.; ANNAN, K; MUTOMBO, K; MACHAKA, R. **Effect of Nb content on the microstructure and mechanical properties of binary Ti-Nb alloys.** Materialstoday:proceedings, V. 38, 2021.

FIORI, B.O; HOLLAND, T; FERREIRA, M; SOUSA, L.L; MARIANO, N.A; NUNES, C.A.FILGUEIRA, M; RAMOS, A.S. **Spark plasma sintering of Ti₆Si₂B-based Ti-Si-B alloys and their corrosion resistance in artificial saliva and SBF media.** Materials Today Communcations, 2020.

FERNANDES, B.B.; RAMOS, A.S.; MOURA NETO, C.; MELO; F.C.L; FERNANDES, P.B. **Estudo Das Ligas Ti-18Si-6B E Ti-7,5Si-22,5B confeccionadas por moagem de alta energia e prensagem a quente.** Tecnologia em Metalurgia e Materiais, São Paulo, v.4, n.2, p. 56-62, 2007.

FERRI, O.M; EBEL, T.; BORMANN, R. **The Influence of a Small Boron Addition on the Microstructure and Mechanical Properties of Ti-6Al-4V Fabricated by Metal Injection Moulding.** Advaced Engineering Materials, 2011.

FUJII, T.; MURAKAMI, R.; KOBAYASHI, N.; TOHGI, K.; SHIMAMURA, Y. **Uniform porous and functionally graded porous titanium fabricated via space holder technique**

with spark plasma sintering for biomedical applications. Advanced Powder Technology, V. 33, Issue 6, 2022.

GIBSON, I. R. Natural and Synthetic Hydroxyapatites. *In*: WAGNER, W.R; SAKIYAMA-ELBERT, S.E; ZHANG, G. YASZEMSKI, M.J. **Biomaterials Science: Na Introduction to Material in Medicine.** Academic Press, 2020.

GOHARIAN, A.; ABDULLAH, M. R. **Bioinert metals (stainless steel, titanium, cobalt chromium).** Trauma Plating Systems Biomechanical, Material, Biological, and Clinical Aspects, 2017, Pages 115-142.

GRANITO, R.N.; RENNO, A.C.M.; YAMAMURA, H.; ALMEIDA, M.C.; RUIZ, P.L.M; RIBEIRO, D.A. **Hydroxyapatite from Fish for Bone Tissue Engineering: A Promising Approach.** Int J Mol Cell Med., 2018. doi: [10.22088/IJMCM.BUMS.7.2.80](https://doi.org/10.22088/IJMCM.BUMS.7.2.80)

GROOVER, M. P. **Introdução aos processos de fabricação.** Rio de Janeiro:LTC, 2021.

GUBBI, P; WOJTISEK, T. Overview of metals and applications.*In*: FROES, F.H; QIAN, M. **Titanium in Medical and dental applications.** Woodhead Publishing, 2018.

HAWANA, T. Overview of metals and Applications. *In*: NIINOMI, M. **Metals for biomedical devices.** Woodhead Publishing, 2019.

HERNÁNDEZ-RUIZ,K.L.;LÓPEZ-CERVANTES, J.; SÁNCHEZ-MACHADO, D. I.; MARTÍNEZ-MACIAS, M.R.; CORREA-MURRIETA, M.A; SANCHES-SILVA,A. **Hydroxyapatite recovery from fish byproducts for biomedical applications.** Sustainable Chemistry and Pharmacy, V. 28, September 2022.

HUANG, J. Design and Development of Ceramics and Glasses. VISHWAKARMA; A.; KARP, J. M. **Biology and Engineering of Stem Cell Niches.** Academic Press, 2017.

HUANG, X. GAO, Y; LIU, Y.; Li, Q.; XIAO, P. LI, B. WANG, Y; QIN, Y.; ZHAO, S. **New insight on mechanisms of Si element improving the oxidation resistance of titanium matrix composites.** Corrosion Science, V.191, 2021.

JIAN, X.; YONGNING, L.; GUIBAO, Q.; JINMING, L. **The application of model equation method in preparation of titanium foams.** Journal of Materials Research and Technology, V. 13, 2021, Pages 121-127

KARRE, R.; KODLI, B.K.; RAJENDRAN, A.; NIVEDHITA, J.; PATTANAYA, K.; AMEYAMA, K.; DEY, S.R. **Comparative study on Ti-Nb binary alloys fabricated through spark plasma sintering and conventional P/M routes for biomedical application.** Materials Science and Engineering: C, 2019.

KASUGA, T. Coatings for metallic biomaterials. *In*: NIINOMI, M. **Metals for Biomedical Devices.** Woodhead Publishing, 2019, P. 369-382.

KATO, M.K.N; ONARI, E.; ARISAWA, E.A.L.; SILVA, N.S.; RAMOS, A.S. **Osseointegration features of orthopedic Ti-10Si-5B implants**. Materials Science and Engineering: C, V.29, Issue 3, 2009, Pages 980-986.

KHALID, H.; CHAUDHRY, A. A. Basics of hydroxyapatite- structure, synthesis, properties, and clinical applications. *In*: CHAUDHRY, A.A; KHAN, A.S; **Handbook of ionic substituted hydroxyapatite**. Woodhead Publishing, 2020.

KHAMKONGKAE, A.; BOONCHUDUANG, T; KLYSUBUN, W; AMONPATTARAKIT, P; CHUNATE, H; TUCHINDA, N; PIMSAWAT, A; DAENGSAKUL, S; SUKSANGRAT, P; SAILUAM, W; VONGPRAMATE, D; BOOTCHANONT, A; LOHWONGWATANA, B. **Sintering behavior and mechanical properties of hydroxyapatite ceramics prepared from Nile Tilapia (*Oreochromis niloticus*) bone and commercial powder for biomedical applications**. Ceram. Inter., V.47, p. 34575-34584, 2021.

KAUR, M; SIGH, K. **Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications**. Materials Science & Engineering C 102 (2019) 844–862.

KIM, Do-Gyoon; JEONG, Yong-Hoon; CHIEN, Hua-Hong; AGNEW, Amanda M.; LEE, Jin Whan; WEN, Hai Bo. **Immediate mechanical stability of threaded and porous implant systems**. Clinical Biomechanics, (2017) pp. 110–117.

KUMAR, T.S. **Physical and Chemical Characterization of Biomaterials**. BANDYPADHYAY, A.; BOSE, S. Characterization of biomaterials. Elsevier, 2013.

KUMAR, A.; MISRA, R.D.K. 3D-printed titanium alloys for orthopedic applications. *In*: FROES, F.H.; QIAN, M. **Titanium in Medical and Dental Applications**, Woodhead Publishing, 2018.

LE HO, K.H.; HA DAO, V.; PHAM, X.K.; NGUYEN, P.A.; VY PHAN, B.; DOAN, T., T.; LAM, T. H. **Physicochemical properties, acute and subchronic toxicity of nano-hydroxyapatite obtained from *Lates calcarifer* fish bone**. Regional Studies in Marine Science Volume 55, September 2022.

LIN, Z.; SONG, K.; YU, X. **A review on wire and arc additive manufacturing of titanium alloy**. Journal of Manufacturing Processes 70 (2021) 24–45.

LOVE, B. Metallic Biomaterials. *In*: LOVE, B. **Biomaterials: A systems approach to engineering concepts**. Academic Press, 2017.

LU, Y.; DONG, W; DING, J; WANG, W; WANG, A. **Hydroxyapatite nanomaterials: synthesis, properties, and functional applications**. Nanomaterials from Clay Minerals: A new approach to green functional materials, Elsevier, 2019.

LUO, S.D; YANG, Y.F.; SCHAFFER, G.B; QIAN, S. **The effect of a small addition of boron on the sintering densification, microstructure and mechanical properties of powder metallurgy Ti-7Ni alloy**. Journal of Alloys and Compounds, V 555, 2013 , Páginas 339-346.

MA, X.; LI, C.; DU, Z.; Zhang. **Thermodynamic assessment of the Ti–B system**. Journal of Alloys and Compounds V. 370, Issues 1–2 2004, Pages 149-158.

MAGALHÃES, R.B. **Avaliação do efeito da adição de Nb, Ta E Zr na estabilidade do composto Ti_6Si_2B** . Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2017.

MAIDANIUC, A.; MICULESCU, F.; CIOCOIU, R.C; BUTTE, T.M; PASUK, I; STAN, G. E; VOICU, S, I; CIOCAN, L. T. **Effect of the processing parameters on surface, physico-chemical and mechanical features of bioceramics synthesized from abundant carp fish bonés**. Ceram. Inter., V. 46, 2020, Pages 10159-10171.

MAJUMDAR, D.D.; KUMAR, V.; ROYCHOWDHURY; MONDAL, D.P; GHOSH, G.; NANDI, S.K. ***In vivo* analysis of bone-tissue interface in medical grade titanium and porous titanium with and without cenosphere as space holder**. Materialia, V. 9, March 2020.

MODOLON, H.B.; INOCENTE, JORDANA, BERNARDIN, A.M.; MONTEDO, O.R.K; ARCARO, S. **Nanostructured biological hydroxyapatite from Tilapia bone: A pathway to control crystallite size and crystallinity**. Ceram. Inter. V. 47, 2021, Pages 27685-27693.

MONDAL, S; HOANG, G.; MANIVASAGAN, P.; MOORTHY, M.S.; KIM, H.H.; VY PHAN, T., T.; OH, J. **Comparative characterization of biogenic and chemical synthesized hydroxyapatite biomaterials for potential biomedical application**. Materials Chemistry and Physics. Volume 228, 15 April 2019, Pages 344-356.

MOHD PU'AD, N.A.S.; ABDUL HAQ, R.H.; MOHD NOH, H; ABDULLAH, H.Z.; IDRIS, M.I.; LEE, T.C. **Synthesis method of hydroxyapatite: A review**. Materials Today: Proceedings, 2020, 233–239

MOHD PU'AD, N.A.S.; KOSHY, P.; ABDULLAH, H.Z.; IDRIS, M.I.; LEE, T.C. **Synthesis method of hydroxyapatite from natural sources**. Helyon, V.5, 2019.

MORENO, J.J.G; BÖNISCH, M; PANAGIOTOPOULOS, N.T.; EVANGELAKIS, G.A; LEKKA C.E. **Ab-initio and experimental study of phase stability of Ti-Nb alloys**. Journal of Alloys and Compounds, 2017.

MOSKALEWICZ, T.; DUBIEL, B.; WENDLER, B. **AlCuFe(Cr) and AlCoFeCr coatings for improvement of elevated temperature oxidation resistance of a near- α titanium alloy**. Materials Characterization, 2013, Pages 161-169.

NAKANO, T. Physical and mechanical properties of metallic biomaterials. *In*: NIINOMI, M. **Metals for Biomedical Devices**. Woodhead Publishing, 2019, P. 97-129.

NAM; P.V; HOA, N. V.; TRUNG, T. S. **Properties of hydroxyapatites prepared from different fish bones: A comparative study**. Ceramics International, V.45, 2019, Pages 20141-20147.

NASAR, A. Hydroxyapatite and its coatings in dental implants. *In*: ASIRI, A.M.; INAMUDDIN; MOHAMMAD, A. **Applications of nanocomposite materials in dentistry**. Woodhead Publishing, 2018.

NASRAZADANI; S.; HASSANI, S. Modern analytical techniques in failure analysis of aerospace, chemical, and oil and gas industries. MAKHLOUF, A.S.H; ALIOFKHAZRAEI, M. **Handbook of Materials Failure Analysis with Case Studies from the Oil and Gas Industry**. Butterworth-Heinemann, 2016, Pages 39-54

NIIBE, M.; MIYAMOTO, K.; MITAMURA, T.; MOCHIJI, K. **Identification of B-K near edge x-ray absorption fine structure peaks of boron nitride thin films prepared by sputtering deposition**. Journal of Vacuum Science & Technology A 28, 1157–1160 (2010).

NOURI, A.; HODGSON, P. D.; WEN, C. **Biomimetic Porous Titanium Scaffolds for Orthopedic and Dental Applications**. Biomimectis, Learning from Nature, (2010) pp. 1–39.

NOURI, A. Titanium foam scaffolds for dental applications. *In*: WEN, Cuie. **Metallic foam Bone**. Woodhead, 2017. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101289-5.00005-6>.

OJEDA, J.J., DITRICH, M. Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Molecular Analysis of Microbial Cells. *In*: NAVID, A. **Microbial Systems Biology**. Methods in Molecular biology, V. 881, Humana Press, 2012.

ORÉFICE, R.L., PEREIRA, M.M., MANSUR, H.S. **Biomateriais: Fundamentos & Aplicações**. 1.ed. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2006. 538 p.

OZAN, S.; MUNIR, K.; BIESIEKIERSKI, A.; IPEK, R.; YUCANG, L.; WEN, C. **Titanium Alloys, Including Nitinol**. *In*: WAGNER, W. R.; SAKIYAMA-ELBERT, S. E.; ZHANG, G; YASZEMSKI, M. J. Biomaterials: An Introduction to Materials in Medicine. Academic Press, 2020.

OZAKI, Y. Selection of metals for biomedical devices. *In*: NIINOMI, M. **Metals for Biomedical Devices**. Woodhead Publishing, 2019, p. 31-94.

ÖZBILEN, S.; LIEBERT, D.; BECK, T.; BRAM, M. **Fatigue behavior of highly porous titanium produced by powder metallurgy with temporary space holders**. Materials Science and Engineering: C, V. 60, 2016, p. 446-457.

PAL, A; PAUL, S; CHOUDHURY, A. R.; BALLA, V.K.; DAS, M. SINHA, A. **Synthesis of hydroxyapatite from Lates calcarifer fish bone for biomedical applications**. Materials Letters 203 (2017) 89–92.

PAŁKA, K; POKROWIECKI, R.; KRZYWICKA, M. Porous titanium materials and applications. *In*: FROES, F. QUIAN, M., NIINOMI, M. **Titanium for Consumer Applications: Real world use of titanium**, Elsevier, 2019.

PATI, F.; ADHIKARI, B. DHARA, S. **Isolation and characterization of fish scale collagen of higher thermal stability.** Bioresource Technology, V. 101, Issue 10, May 2010, p.,3737-3742.

PAUL, S. PAL, A.; CHOUDHURY, A. R. BODHAK, S; BALLA, V. K; SINHA, A; DAS, M. **Effect of trace elements on the sintering effect of fish scale derived hydroxyapatite and its bioactivity.** Ceram. Intert. V. 43, Issue 17, 1 December 2017, Pages 15678-1568.

PETZOLD, A.; OGREN, J.A; FIEBIG, M. *et al.* **Recommendations for the interpretation of “black carbon” measurements.** Atmospheric Chemistry and Physics, vol. 13, pp. 8365–8379, 2013.

POLMEAR, I.; JOHN, D. S. NIE, Jian-Feng, QIAN, M. **TITANIUM ALLOYS.** In: POLMEAR, I.; JOHN, D. S. NIE, Jian-Feng, QIAN, M. **Light Alloys: Metallurgy of the light Metals.** Butterworth-Heinemann, 2017.

PRAKASH, C.; SINGH, S.; RAMAKRISHNA, S.; KRÓLCZYK, G., LE, C. H. **Microwave sintering of porous TiNb-HA composite with high strength and enhanced bioactivity for implant applications.** Journal of Alloys and Compounds, V. 824, 2020.

PRASAD. A.; BHASNEY. S.; KATIYAR. V.; SANKAR. M. R. **Biowastes Processed Hydroxyapatite filled Poly (Lactic acid) Bio-Composite for Open Reduction Internal Fixation of Small Bones.** Materials Today: Proceedings. v. 4. n. 9. 2017a.

PRASAD. A.; BHASNEY. S.; SANKAR. M. R.; KATIYAR. V. **Fish Scale Derived Hydroxyapatite reinforced Poly (Lactic acid) Polymeric Bio-films: Possibilities for Sealing/locking the Internal Fixation Devices.** Materials Today: Proceedings. v. 4. n. 2. 2017b.

PUSHP, P.; DASHARATH, SM. ARATI, C. **Classification and applications of titanium and its alloys.** Materialstoday: Proocedings, Parte 2, 2022, Páginas 537-542.

QIN, D.; BI, S. YOU, X.; WANG, M.; CONG, X.; YUAN, C.; YU, M.; CHENG, X.; CHEN, X. **Development and application of fish scale wastes as versatile natural biomaterials.** Chemical Engineering Journal, V. 428, 2022.

RAMOS, A.S.; NUNES; C.A.; COELHO, G.C. **Projeção liquidus do sistema ti-si-b na região delimitada por 100%Ti-30%Si-30%B.** Congresso Brasileiro de Engenharia E Ciência Dos Materiais, 14, 2000, São Pedro - SP. Anais.

RAMOS, A.S.; NUNES, C.A.; RODRIGUES, G.; SUZUKI, A.; COELHO, G.C.; GRYSTSIV, A.; ROGL, P. **Ti₆Si₂B, a new ternary phase in the Ti-Si-B system.** Intermetallics, V 14, Issue 6, junho de 2004 , Páginas 585-591.

RAMOS, E.C.T.; SANTOS, DR; CAIRO, C.A.A.; HENRIQUES, V.A.R.; RAMOS; A.S. **Effect of composition and milling parameters on the critical ball milling of Ti-Si-B powders.** Journal of Alloys and Compounds, V 483, Issues 1–2, 2009 .

RAMOS, E.C.T.; SILVA,G.; RAMOS, A.S.;NUNES, C.A.; BAPTISTA, C.A.R.P. **Microstructure and oxidation behavior of Ti-Si-B alloys.** Materials Science and Engineering: A, V 363, Issues 1–2, 2003 , Páginas 297-306.

RAJPUT, S.; THAKUR, N.K. Sedimentation Pattern. RAJPUT, S.; THAKUR, N.K. **Geological Controls for Gas Hydrate Formations and Unconventionals.** Elsevier, 2016, Pages 69-106.

RATNER, B.D; ZHANG, G. **A History of Biomaterials.** *In:* WAGNER, W.R; SAKIYAMA-ELBERT, S.E; ZHANG, G. YASZEMSKI, M.J. **Biomaterials Science:** Na Introduction to Material in Medicine. Academic Press, 2020.

RODRIGUEZ-CONTRERAS, A.; PUNSET, M.; CALERO, J. A.; GIL, F.J.; RUPEREZ, E.; MANERO, J. M. **Powder metallurgy with space holder for porous titanium implants:** A review. Journal of Materials Science & Technology, V. 76, 2021, Pages 129-149.

RUIZ-VARGAS, J.; SIREDEY-SCHWALLER, N.; NOYREZ, P.; MATHIEU, S.; BOCHER, P.; GEY, N. **Potential and limitations of microanalysis SEM techniques to characterize borides in brazed Ni-based superalloys.** Materials Characterization, 2014, 94, pp.46-57. [ff10.1016/j.matchar.2014.04.009](https://doi.org/10.1016/j.matchar.2014.04.009)ff. fahal015136

SAFARZADEH, M.; RAMESH, S.; TAN, C.Y., CHANDRAN, H., CHING, Y.C.; NOOR, A.F.M.; KRISHNASAMY, S.; TENG W. **Sintering behaviour of carbonated hydroxyapatite prepared at different carbonate and phosphate ratios** Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., 59 (2020), pages. 73-80.

SANKARAN, K.K; MISHRA, R. S 2017. **Titanium Alloys. Metallurgy and Design of Alloys with Hierarchical Microstructures.** Elsevier, 2017.

SATHISKUMAR, S.; VANARAJ, S. SABARINATHAN, D; BHARATH, S.; SIVARASAN; ARULMANI, S.; PREETHI, K.; PONNUSAMY, V. K. **Green synthesis of biocompatible nanostructured hydroxyapatite from Cirrhinus mrigala fish scale – A biowaste to biomaterial.** Ceramics International 45 (2019) 7804–7810.

SATHIYAVIMAL, S.; VASANTHARAJ, S.; OSCAR, F.L.; SELVARAJ, R.; BRINDHADEVI, K.; PUGAZHENDHI, A. **Natural organic and inorganic–hydroxyapatite biopolymer composite for biomedical applications.** Progress in Organic Coatings, 2020.

SHANMUGAM, K; SAHADEVA, R. Bioceramics—An introductory overview. THOMAS, S; BALAKRISHNAN, P. SREEKALA, M. **Fundamental Biomaterials: Ceramics.** Woodhead Publishing, 2018.

SHBEH, M.; WALLY, Z.J.; ELBADAWI, M.; MOSALAGAE, M.; AL-ALAK; REILLY, G.C; GOODBALL. R. **Incorporation of HA into porous titanium to form Ti-HA biocomposite foams.** Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, V.96, 2019, Pages 193-203.

SHI, P.; LIU, M; FAN, F; YU, C; LU, W; DU, M. **Characterization of natural hydroxyapatite originated from fish bone and its biocompatibility with osteoblastos.** Materials Science and Engineering: C, V 90, 2018, Pages 706-712.

SILVA, A.S; FERRI, F.A. SCANNING ELECTRON MICROSCOPY. RÓZ, A.L.; FERREIRA, M.; LEITE, F.L.; OLIVEIRA JÚNIOR, O.N. **Nanocharacterization Techniques.** Willian Andrew, 2017, p.1-35.

SILVA, V.S.; TORQUATO, L.D.M.; CRUZ, G. **Potential application of fish scales as feedstock in thermochemical processes for the clean energy generation.** Waste Management, 2019,V. 100, December 2019, Pages 91-100

SILVA, A.V.S; MORTARI, D.A.; CONCONI, C.C.; PEREIRA, F.M.; CRUZ, G. **Investigation of the combustion process of fish scales from Northeast Brazil in a drop tube furnace (DTF).** Environmental Science and Pollution Research v. 29, p. 67270–67286. Springe Link, 2022.

SILVA, G.; RAMOS, E.C.T.; RAMOS, A.S. **Synthesis of the Ti6Si2B compound by mechanical alloying.** Journal Alloys Compounds, v. 428, p.173-178, 2007.

SILVA, A.N.; SILVA, G.; RAMOS, A.S.; PASCHOAL, A.L.; RAMOS, E.C.T.; FILGUEIRA, M. **Preparation of Ti+Ti6Si2B powders by high-energy ball milling and subsequent heat treatment.** Intermetallics, v. 14, p.585-591, 2006.

SINGH, R.; SINGH, B. P.; GUPTA, A.; PRAKASH, C. **Fabrication and characterization of Ti-Nb-HA alloy by mechanical alloying and spark plasma sintering for hard tissue replacements.** IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 225 (2017). doi:10.1088/1757-899X/225/1/012051.

SINGH, G.; RAMAMURTY.U. **Reprint: Boron modified titanium alloys.** Progress in Materials Science.V 120, July 2021.

SINGH, G.; RAMAMURTY.U. **Boron modified titanium alloys.** Progress in Materials Science.V 111, 2020.

SOBCZAK-KUPIEC, A.; WZOREK, Z. **The influence of calcination parameters on free calcium oxide content in natural hydroxyapatite.** Ceramics International.V. 38, 2012, Pages 641-647.

SOSSA, P.A.F.; GIRALDO, B.S.; GARCIA, C.G.; PARRA, E.R.; ARANGO. P.J.A. **Comparative study between natural and synthetic Hydroxyapatite: structural, morphological and bioactivity properties.** Matéria (Rio J.) 2018. <https://doi.org/10.1590/S1517-707620180004.0551>.

SUN, J.; LI, T.; ZHANG, G.P.; FU.Q.G. **Different oxidation protection mechanisms of HAPC silicide coating on niobium alloy over a large temperature range.** Journal of Alloys and Compounds, Vo 790, 2019, Pages 1014-1022

SUNIL, B. R.; JAGANNATHAM, M. **Producing hydroxyapatite from fish bones by heat treatment.** Materials Letters, V. 185, 2016, Pages 411-414.

TAMIRISAKANDALA, S; MIRACLE, D.B. **Microstructure engineering of titanium alloys via small boron additions.** International Journal of Advances in Engineering Sciences and Applied Mathematics, V. 2; 2012. Pages 168-180.

TAN, M.H.C.; BAGHLI, A.D; GHOMASHCHI, R.; XIAO, W.; OSKOUEI, H. **Effect of niobium content on the microstructure and Young's modulus of Ti-xNb-7Zr alloys for medical implants.** Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, V.99, 2019, Pages 78-85.

TANZI, M. C.; FARE, S.; CANDIANI, G. Biomaterials and Applications. *In: Foundations of Biomaterials Engineering.* Academic Press, 2019.

TERZIOGLU, P.; Ögüt, H. KALEMTAS, A. **Natural calcium phosphates from fish bones and their potential biomedical applications.** Mater. Sci. Eng. C, v.91, n.1, p. 899-911, 2018.

THIAN, E.S.; LOH, N.H; KHOR, S.B. **Microstructures and mechanical properties of powder injection molded Ti-6Al-4V/HA powder.** Biomaterials, V. 23, 2002, P. 2927-2938.

THIRUKUMARAN, R.; PRYA, V.K.A; KRISHNAMOORTHY, S. RAMAKRISHNAN, P.; MOSES, J.A; ANANDHARAMAKRISHNAN, C. **Resource recovery from fish waste: Prospects and the usage of intensified extraction Technologies.** Chemosphere, v 299, 2022.

TITUS, D.; SAMUEL, E.J.J; ROOPAN; S. M. Nanoparticle characterization techniques. Shukla, A.K; IRAVANI, S. **Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles.** Elsevier, 2019.

TUFAIL, A.; SCHMIDT, F.; MAQBOOL, M. Three-dimensional printing of hydroxyapatite. *In: CHAUDHRY, A.A; KHAN, A.S; Handbook of ionic substituted hydroxyapatite.* Woodhead Publishing, 2020.

VISHNU, D.S.M.; SURE, J.; LIU, Y.; KUMAR, V.; SCHWANT, C. **Electrochemical synthesis of porous Ti-Nb alloys for biomedical applications.** Materials Science and Engineering: C, V. 96, 2019, Pages 466-478.

WOLFGONG, W.J. Chemical analysis techniques for failure analysis: Part 1, common instrumental methods. *In: MAKHLOUF, A.S.H; ALIOFKHAZRAEI, M. Handbook of Materials Failure Analysis with Case Studies from the Aerospace and Automotive Industries.* Butterworth-Heinemann, 2016, Pages 279-307.

YAMAMURA, H; SILVA, V. H. P. DA; RUIZA, P. L. M.; USSUIB, V; LAZARB, D. R. R.; Rennoa, A. C. M.; Ribeiro, D. A. **Physico-chemical characterization and biocompatibility of hydroxyapatite derived from fish waste.** Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, Volume 80, April 2018, Pages 137-142.

YANG, Y.; CHANG, Y.A.; TAN, L. **Thermodynamic modeling and experimental investigation of the Ti-rich corner of the Ti–Si–B system.** *Intermetallics*, V. 13, Issue 10, 2005, Pages 1110-1115.

YILMAZ, E.; GÖKÇE, A.; FINDIK, F. GULSOY, H. **Electrochemical Corrosion Behavior of Ti and Ti-16Nb Alloy for Implant Applications.** 8th International Advanced Technologies Symposium (IATS'17), 2017.

YILMAZ, E.; GÖKÇE, A.; FINDIK, F. GULSOY, H. **Metallurgical properties and biomimetic HA deposition performance of Ti-Nb PIM alloys.** *Journal of Alloys and Compounds*, V. 746, 25 May 2018, Pages 301-313.

XIE, B; FAN, Y.Z.; MU, T.Z.; DENG, B. **Fabrication and energy absorption properties of titanium foam with CaCl₂ as a space holder.** *Materials Science and Engineering: A*, V.708, 2017, Pages 419-423.

ZAKARIA, M. Y.; RAMLI, M. I.; SULONG, A. B.; MUHAMAD, M.; ISMAIL, M. H. **Application of sodium chloride as space holder for powder injection molding of alloy Titanium–Hydroxyapatite composites.** *Journal of Materials Research and Technology*, 2021.

ZELLAGUI, S.; TROUVÉ G.; SCHONNENBECK, C. *et al.* **Parametric study on the particulate matter emissions during solid fuel combustion in a drop tube furnace.** *Fuel*, 2017, V. 189, Pages 358-368.

ZHANG, L.; HE.Z.Y.; ZHANG, Y.Q; JIANG, Y.H.; ZHOU, R. **Rapidly sintering of interconnected porous Ti-HA biocomposite with high strength and enhanced bioactivity.** *Materials Science and Engineering: C*, V. 67, 1 2016, Pages 104-114.

ZHAN, Y.; ZHANG.X.; HU. J.; GUO, Q.; DU, Y. **Evolution of the microstructure and hardness of the Ti-Si alloys during high temperature heat-treatment.** *Journal of Alloys and Compounds* V. 479, Issues 1–2, 2009, Pages 246-251

ZHANG, B.; WU, X. ZHANG, D. **Effect of silicon addition on the microstructure and mechanical properties of a high strength Ti-4Al-4Mo-4Sn alloy prepared by powder metallurgy.** *Journal of Alloys and Compounds*, V. 893 , 2022.

ZHU,L.; REN,X.; WANG, X.; KANG,X.; ZHENG, R.; FENG, P. **Microstructure and high-temperature oxidation resistance of MoSi₂-ZrO₂ composite coatings for Niobium substrate.** *Journal of the European Ceramic Society*, V. 41, Issue 2, February 2021, Pages 1197-1210.

ZHU, L.; WANG, X.; MAO, C.; REN, X.; FENG, P. **Influence of Ta₂O₅ on the micromorphology and high-temperature oxidation resistance of MoSi₂-based composite coating for protecting niobium.** *Materials Characterization*, V 179, 2021 b, 111328.