



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO OESTE DO PARÁ – UFOPA
INSTITUTO DE ENGENHARIA E GEOCIÊNCIAS – IEG
BACHARELADO INTERDISCIPLINAR EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA**

KAREM DE VASCONCELOS MALHEIROS

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROXIAPATITA A PARTIR DE
BIO-RESÍDUOS DO SETOR PESQUEIRO DO OESTE DO PARÁ**

SANTARÉM

2019

KAREM DE VASCONCELOS MALHEIROS

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROXIAPATITA A PARTIR DE
BIO-RESÍDUOS DO SETOR PESQUEIRO DO OESTE DO PARÁ**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Bacharelado Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia para obtenção do grau de Bacharel em Ciência e Tecnologia na Universidade Federal do Oeste do Pará, Instituto de Engenharia e Geociências.

Orientador: Thiago Augusto De Sousa Moreira

SANTARÉM

2019



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DO OESTE DO PARÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO TECNOLÓGICA - PROPPIT
DIRETORIA DE PESQUISA
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE BOLSAS DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

RELATÓRIO TÉCNICO-CIENTÍFICO PIBIC

1. IDENTIFICAÇÃO

Bolsista: Karem de Vasconcelos Malheiros

E-mail: karemalheiros@gmail.com

Telefone: (93) 98115-1541

Título do Plano de Trabalho: Obtenção e Caracterização de Hidroxiapatita A Partir De Bio-Resíduos Do Setor Pesqueiro Do Oeste do Pará

Título do Projeto ao qual está vinculado o plano de trabalho: Obtenção de Hidroxiapatita A Partir De Bio-Resíduos Do Setor Pesqueiro Do Oeste do Pará

Orientador: Thiago Augusto de Sousa Moreira

E-mail do orientador: thiagoasmoreira@gmail.com

Telefone: (93) 99101-4855

Instituto: Instituto de Engenharia e Geociências

Bolsa: () PIBIC/UFOPA (X) PIBIC/FAPESPA () PIBIC/CNPq

Vigência da bolsa: 01/06/2016 até 31/05/2017

Período do relatório: 01/06/2016 até 31/05/2017

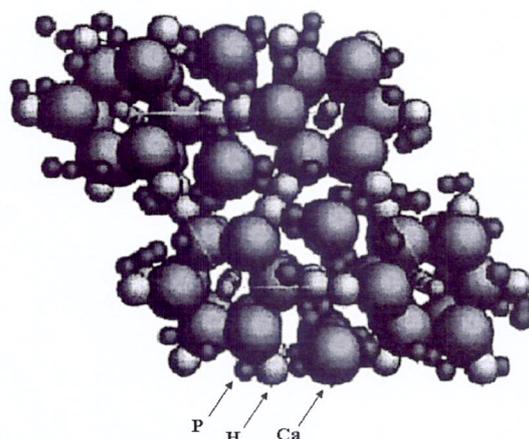
2. INTRODUÇÃO

Globalmente, mais de 91 milhões de toneladas de peixe e mariscos são capturados todos os anos. A Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimento estima que entre 50 a 60% é utilizada para consumo, o restante é descartado. O descarte consiste basicamente dos ossos e escamas, pois essa é a parte do peixe não comercializada para consumo. Essa enorme quantidade de rejeito causa impacto ambiental indesejado e desperdício (BOUTINGUIZA, 2012). Há esforço da comunidade para obtenção de produtos ou subprodutos com alto valor agregado a partir desses rejeitos, além da produção de farinha animal.

Esses ossos podem ser facilmente utilizados como uma fonte de baixo de fosfato de cálcio, grupo de minerais que contém íons de cálcio (BOUTINGUIZA, 2012). A hidroxiapatita, por sua vez, é um fosfato de cálcio hidratado, o principal constituinte mineral dos ossos e dentes representando

30 a 70% de suas massas com fórmula química $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ e razão molar Ca/P igual a 1,67. A hidroxiapatita sintética, por possuir similaridade química com a fase mineral dos tecidos ósseos, é um material que apresenta maior biocompatibilidade e bioatividade, favorecendo o crescimento ósseo e estabelecendo ligações de natureza química com o tecido anfitrião. A sua capacidade de adsorção está relacionada à estrutura do poro e à natureza físico-química da superfície do sólido, tornando-a um bom absorvente em cromatografia líquida, catalisador de matérias em decomposição ou de origem industrial e na remoção de metais pesados de águas, solos contaminados e dejetos industriais (WEINAND, 2009).

Dois tipos de hidroxiapatitas devem ser considerados: as sintetizadas em altas temperaturas e que apresentam boa cristalinidade e tamanho de cristais grandes, e as hidroxiapatitas sintetizadas em baixas temperaturas que apresentam baixa cristalinidade e tamanho de cristais pequenos. A HAp pura cristaliza-se sob a forma monoclinica com espaçamento do grupo espacial P21/b; no entanto, em temperaturas acima de 250°C, existe a transição alotrópica da forma monoclinica para hexagonal, com espaçamento do grupo espacial P63/m. Sua densidade é de 3,16 Kg/m^3 e os parâmetros de rede são $a = b = 0,9423 \text{ nm}$ e $c = 0,6875 \text{ nm}$ (COSTA, 2009).



*Figura 1: Rede Cristalina da hidroxiapatita.
Fonte: Almqvist et al.*

3. OBJETIVOS

O objetivo do projeto é obter o biocerâmico hidroxiapatita a partir de bio-resíduos do setor pesqueiro, ossos de peixe, da região Oeste do Pará pela rota de calcinação. Em seguida, a caracterização do material para comprovação da sua obtenção.

Alm

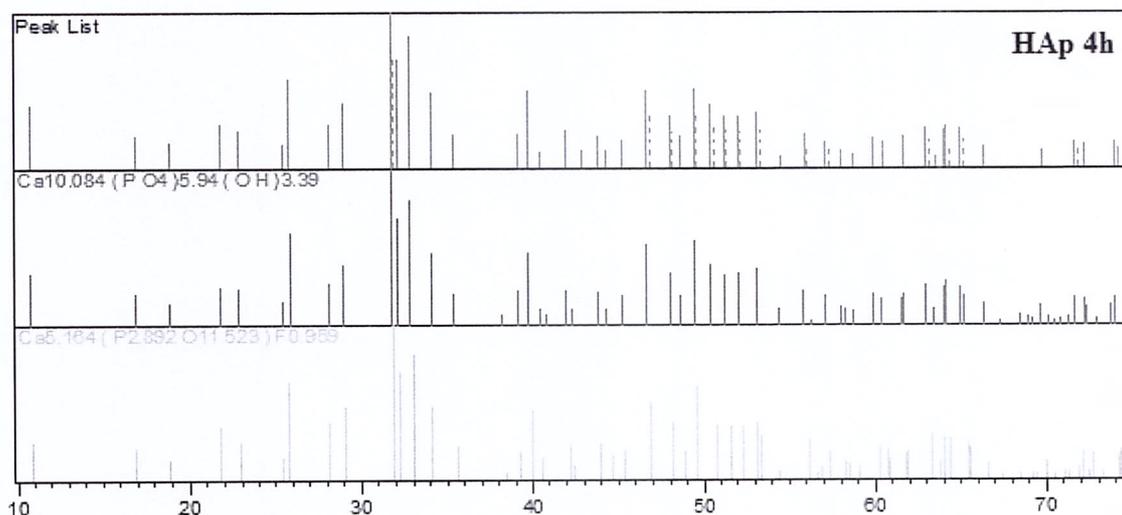
4. METODOLOGIA

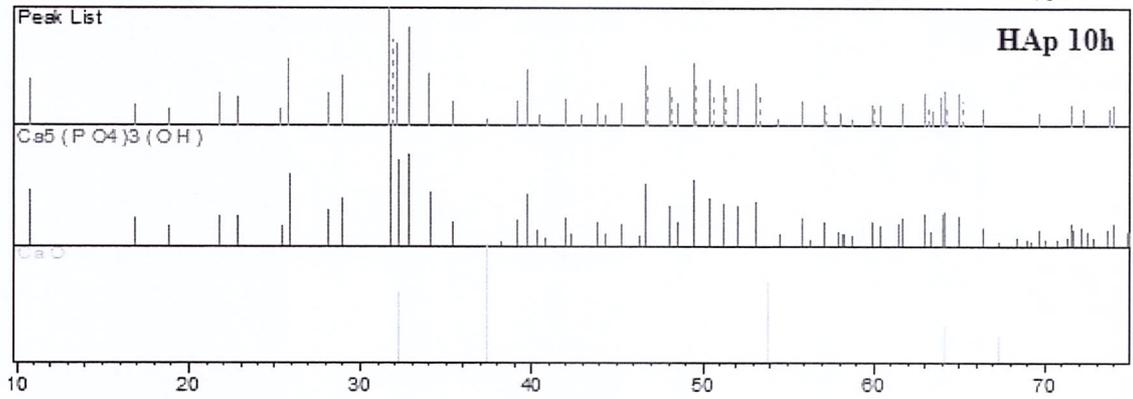
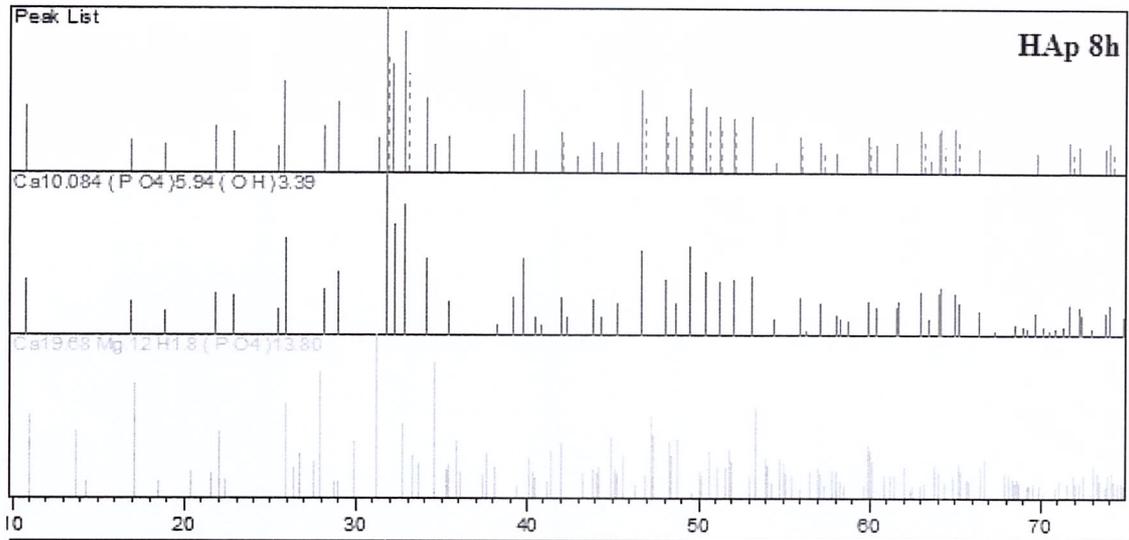
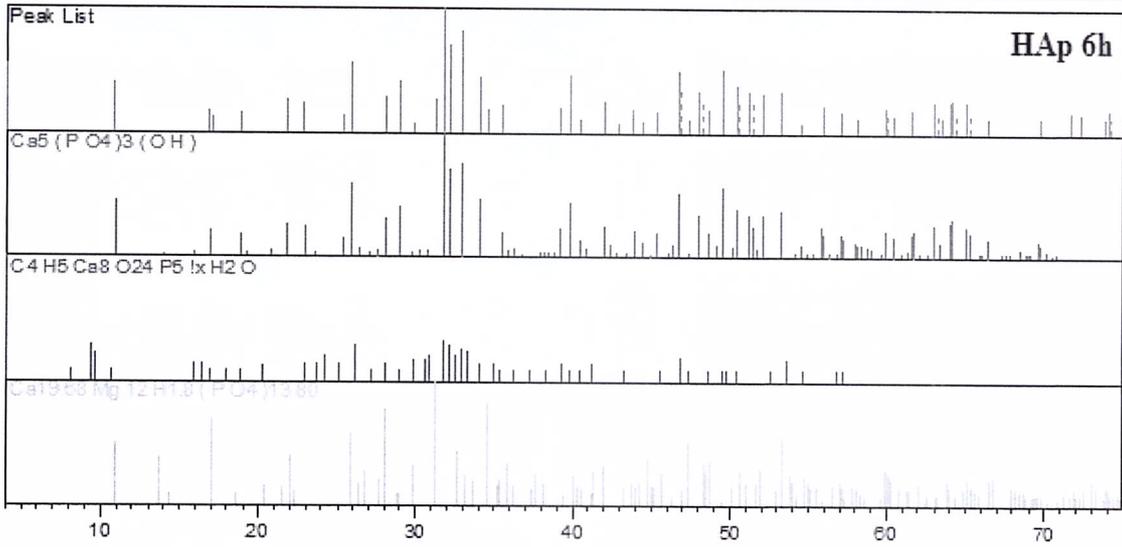
O material utilizado para a produção do pó de hidroxiapatita foi osso de peixe, coletados no frigorífico da região. A retirada do material orgânico foi através de lavagem, subsequentemente foi secada ao ar livre, cortadas e, por fim, colocadas na estufa em 110°C por 24 horas. Os ossos de peixe foram depositados em um refratário e levados a 900°C por 4, 6, 8, 10 e 12 horas, com uma taxa de aquecimento de 30°C/min em 02 cadinhos de 50 ml. Depois da amostra calcinada, a mesma foi pulverizada no gral de ágata como meio de ser preparada para análise de FTIR e DR-X. Os gráficos de FTIR foram plotados no OriginPro 8 e as análises de DR-X foram através do X'Pert HighScore Plus.

5. RESULTADOS OBTIDOS

ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X – DRX

Os gráficos de DR-X demonstram que quanto maior o tempo de calcinação, encontraremos grande quantidade de hidroxiapatita no material. Segundo Van Vlack, A calcinação não deve ser confundida com outros tratamentos térmicos também realizados em altas temperaturas, como por exemplo: a sinterização e a vitrificação. A temperatura de calcinação varia de substância para substância, por exemplo, o MgCO₃ se decompõe a aproximadamente 400 °C, enquanto que o CaCO₃ a 900 °C, devido a isso os difratogramas são apresentados abaixo na na ordem Hap4, Hap6, Hap8, Hap10, Hap12.





Handwritten signature

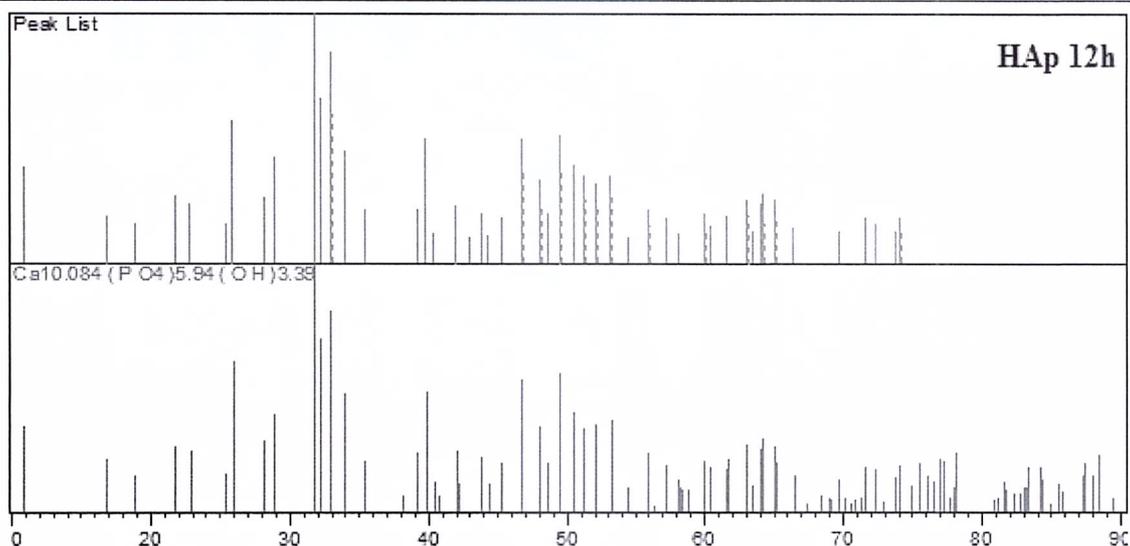


Figura 2: Difratomogramas de raios X das amostras: Hap 4h, Hap 6h, Hap 8h, Hap 10h e Hap 12h.

A partir da análise dos difratogramas dos ossos de peixes calcinados a 900°C em intervalos de tempos diferentes, pode-se encontrar a sua referida composição estrutural abaixo:

Tabela 1: Composição estrutural das amostras Hap4, Hap6, Hap8, Hap10 e Hap12.

Amostra	Composição Estrutural		
		Fluorapatita	
		Ca5.164(P2892011.523)F0.95	
Hap4	Hidroxiapatita Ca10.084(PO4)5.94(OH)3.39	9	
Hap6	Hidroxiapatita Ca5(PO4)3(OH)	Fosfato cálcio magnésio Ca19.68Mg12H1.8(PO4)13.80	Fosfato hidratado cálcio succinato C4H5Ca8O24P5!xH2O
Hap8	Hidroxiapatita Ca10.084(PO4)5.94(OH)3.39	Fosfato cálcio magnésio Ca19.68Mg12H1.8(PO4)13.80	Heneuite CaMg5(CO3)(PO4)3(OH)
Hap10	Hidroxiapatita Ca5(PO4)3(OH)	Cal viva CaO	
Hap12	Hidroxiapatita Ca10.084(PO4)5.94(OH)3.39		

Para avaliar as possíveis alterações nos parâmetros estruturais da HAp utilizou-se o refinamento estrutural pelo método de Rietveld usando o programa X'Pert Highscore Plus. A estrutura adotada para o início do refinamento foi a ficha 22059-ICSD.

Tabela 2: Parâmetros estruturais da hidroxiapatita após o refinamento pelo método de Rietveld.

Amostra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
HAP4	9,420 Å	9,420 Å	6,882 Å	528,94 Å ³
HAP6	9,423 Å	9,423 Å	6,885 Å	529,45 Å ³
HAP8	9,421 Å	9,421 Å	6,884 Å	529,06 Å ³
HAP10	9,426 Å	9,426 Å	6,885 Å	529,80 Å ³
HAP12	9,422 Å	9,422 Å	6,884 Å	529,27 Å ³
22059	9,432 Å	9,432 Å	6,881 Å	530,1 Å ³

Os gráficos da variação dos parâmetros de rede "a" e "c" e do volume da célula unitária "V" em função do tempo de calcinação, são apresentados na Figura 3 e Figura 4.

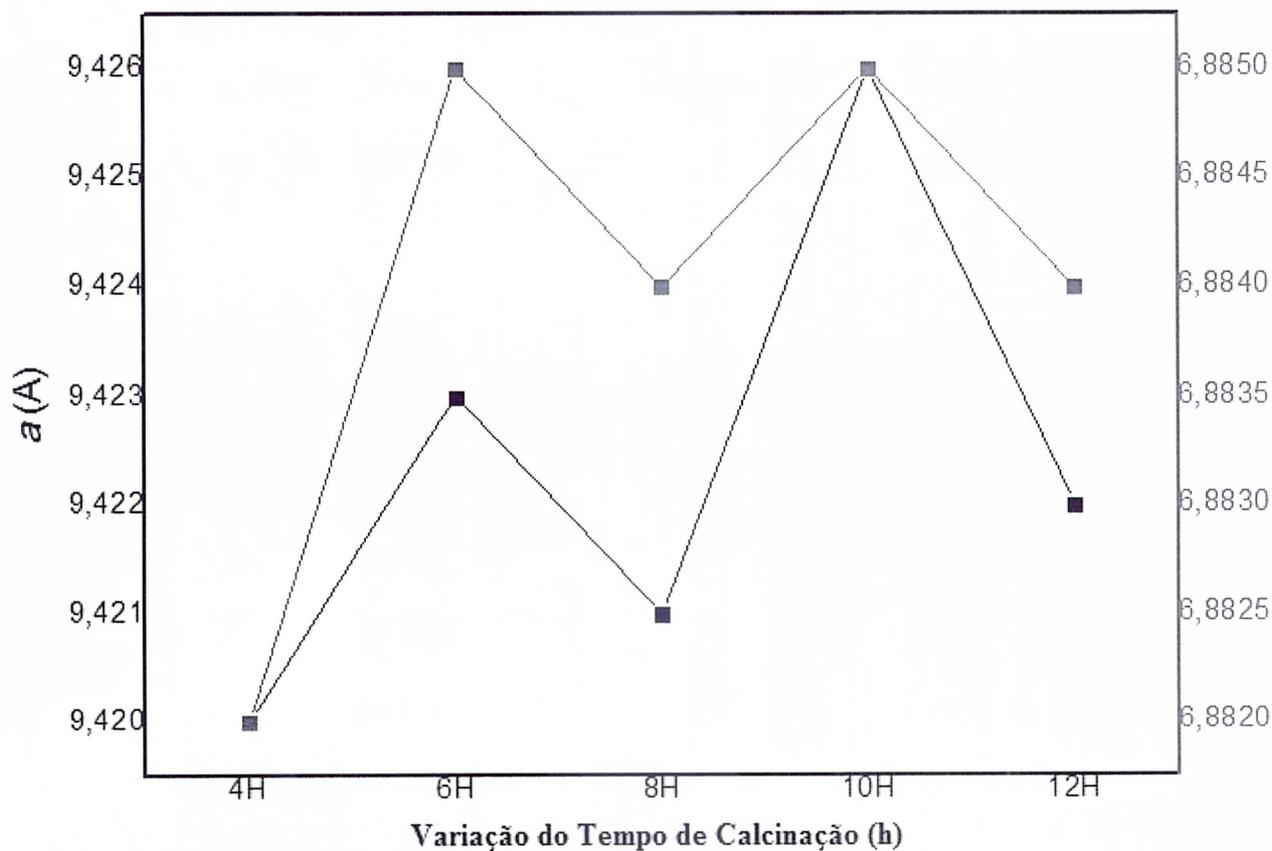


Figura 3: Parâmetros de rede "a" e "c" em função da variação do tempo de calcinação.

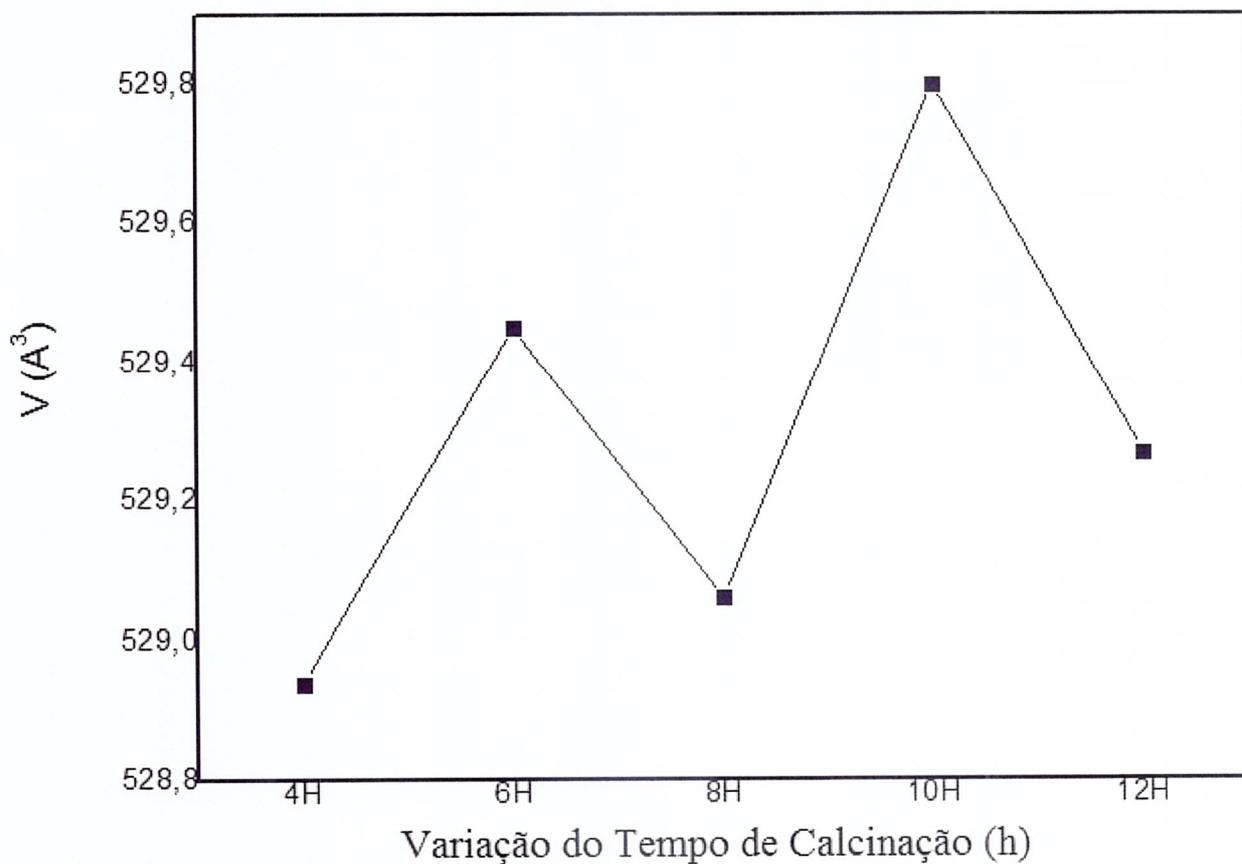


Figura 4: Volume da célula unitária em função do tempo de calcinação.

Para análise do efeito do tempo de calcinação no tamanho do cristalito utilizou-se a posição do maior pico de cada amostra em seu intervalo de tempo. Utilizando como parâmetros $k = 0,94$ e $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ obteve-se o tamanho do cristalito e a estrutura de deformação em cada intervalo.

Tabela 3: Efeito do tempo de calcinação no tamanho do cristalito e na sua estrutura de deformação.

Amostra	Posição do Pico (°)	Largura do Pico (°)	Tamanho do Cristalito (nm)	Estrutura de Deformação
HAP4	31,7577	0,096	89,9	0,0015
HAP6	31,7419	0,0984	87,7	0,0015
HAP8	31,7480	0,1200	71,92	0,0018
HAP10	31,7313	0,1200	71,91	0,0018
HAP12	31,7466	0,1200	71,92	0,0018

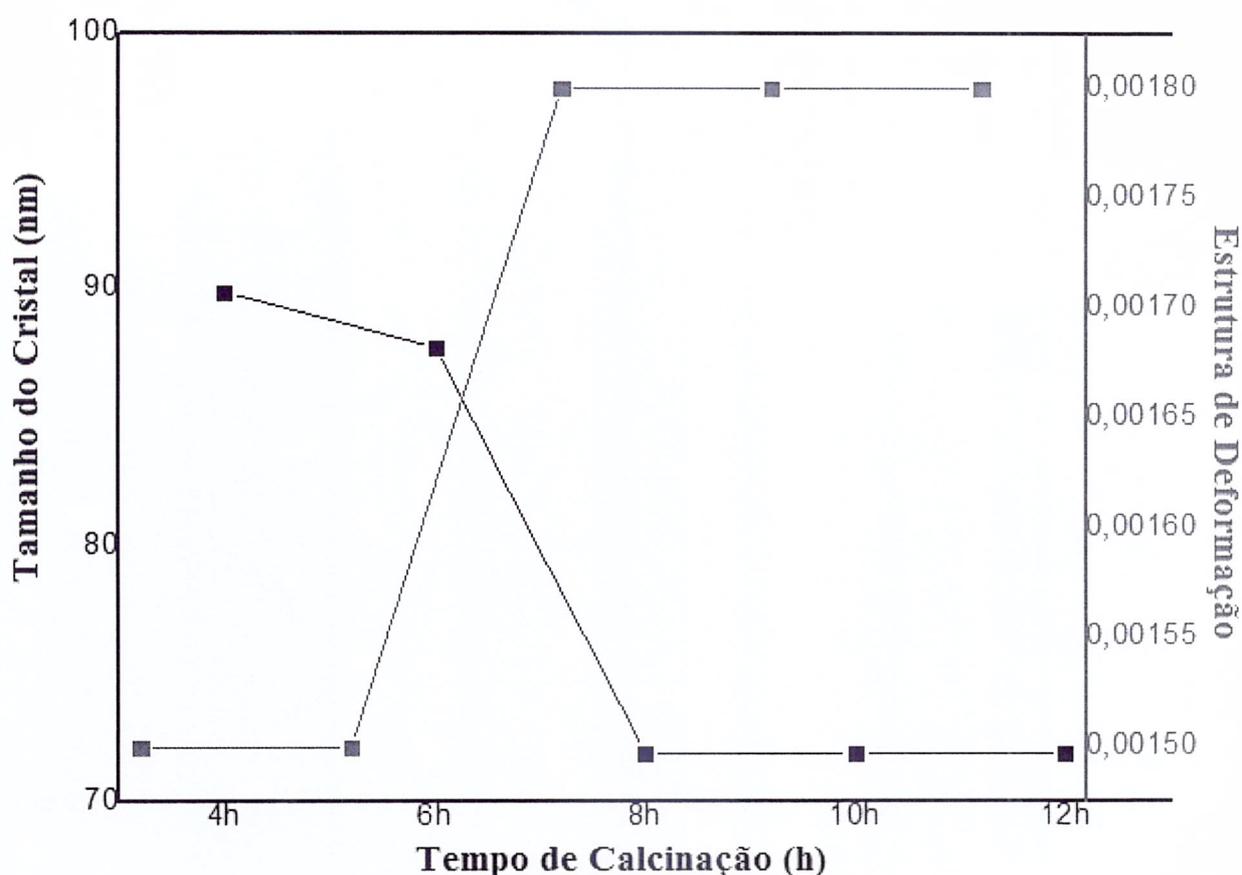


Figura 5: Efeito do tempo de calcinação no tamanho do cristal (nm) e na sua estrutura de deformação.

ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO – FTIR

Os resultados da análise FTIR das amostras HX-0 estão apresentados na Figura. Os espectros mostram bandas de absorção dos grupos funcionais PO_4^{3-} e OH^- características da hidroxiapatita. Para o grupo PO_4^{3-} , as bandas em $1091,17$ e $1051,26 \text{ cm}^{-1}$ são atribuídas ao modo de estiramento assimétrico, triplamente degenerado. A banda em $962,69 \text{ cm}^{-1}$ corresponde ao modo de estiramento simétrico, não degenerado. As vibrações em $571,38$ e $602,53 \text{ cm}^{-1}$ são atribuídas ao modo de

deformação, triplamente degenerado e a absorção em $473,07\text{ cm}^{-1}$ ao modo de deformação, duplamente degenerado. Para o grupo OH^- , as bandas vibracionais em $633,68$ e $3576,25\text{ cm}^{-1}$ correspondem aos modos de deformação e estiramento, respectivamente (WEINAND, 2009).

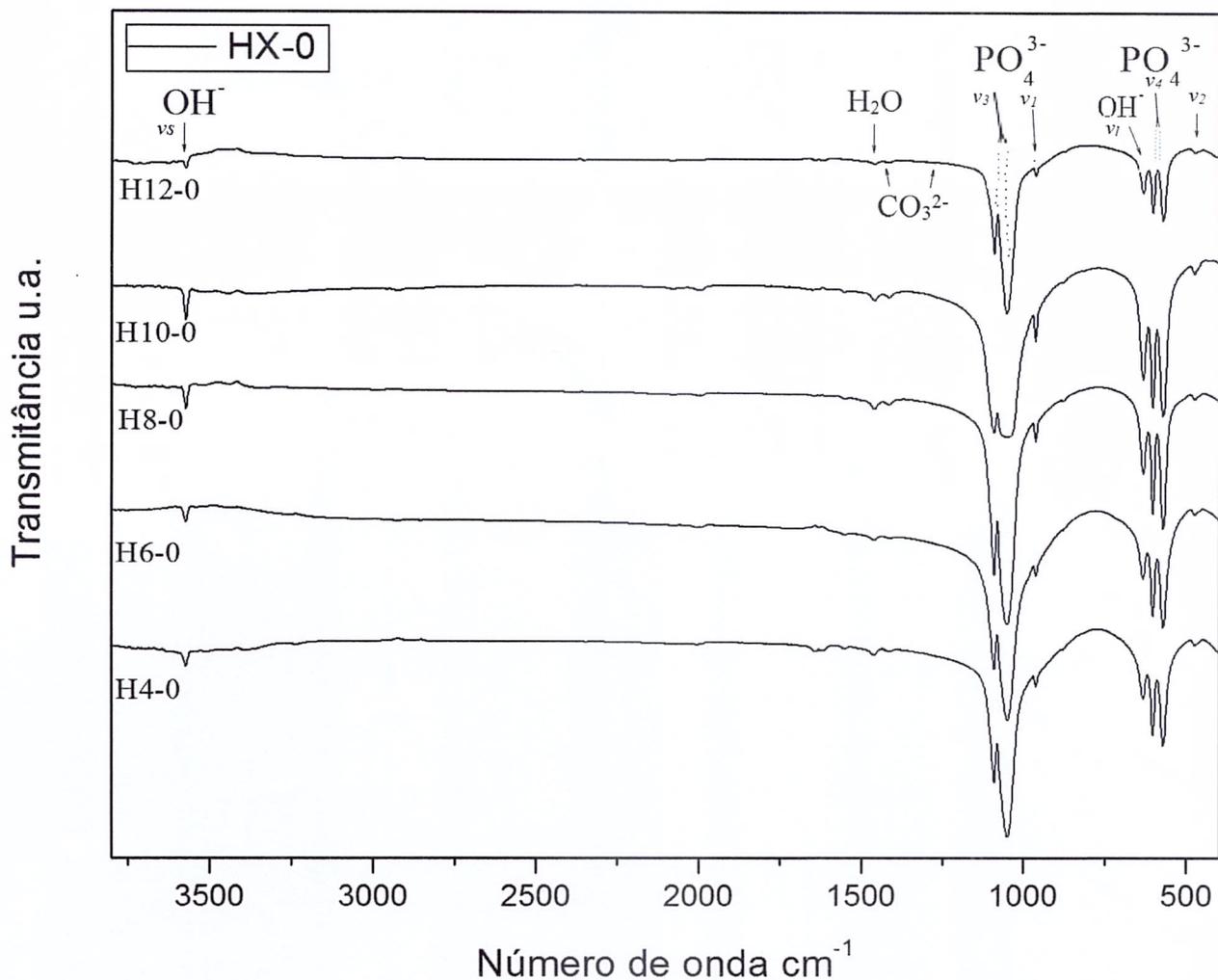


Figura 6: Espectros na região do infravermelho das amostras calcinadas a 900°C por 4, 6, 8, 10 e 12 horas e trituradas manualmente em almofariz de ágata.

Tabela 4: Designações e frequências vibracionais observadas nas amostras (HX-0) calcinadas a 900°C por 4, 6, 8, 10 e 12 horas e trituradas manualmente.

Vibrações	Frequências Vibracionais (cm^{-1})					
	HAP [1]	HAP4	HAP6	HAP8	HAP10	HAP12
PO_4^{3-} (v_2)	473	474,04	473,07	473,07	473,07	473,07
PO_4^{3-} (v_4)	571	571,38	575,27	571,38	571,38	571,38
PO_4^{3-} (v_4)	602	602,53	600,58	602,53	602,53	602,53
PO_4^{3-} (v_1)	961	962,69	961,71	962,69	962,69	962,69
PO_4^{3-} (v_3)	1044	1051,26	1051,26	1051,26	1051,26	1051,26
PO_4^{3-} (v_3)	1092	1091,17	1091,17	1091,17	1091,17	1091,17
OH^- (v_L)	631	633,68	632,70	633,68	633,68	633,68
OH^- (v_S)	3571	3572,35	3576,25	3572,35	3576,25	3576,25

CO ₃ ²⁻	-	1416,60	1416,60	1416,60	1416,60	1416,60
CO ₃ ²⁻	-	1459,50	1459,50	1459,50	1459,50	1459,50

PUBLICAÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS

O trabalho intitulado “*Obtenção de Hidroxiapatita a partir de bio-resíduos do setor pesqueiro da região Oeste do Pará*” foi submetido e aceito para apresentação em pôster no Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais.

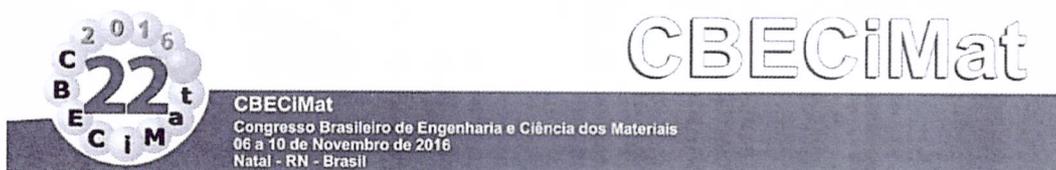
6. PRINCIPAIS PROBLEMAS E DIFICULDADES PARA A REALIZAÇÃO DAS ATIVIDADE

A principal dificuldade encontrada foram os equipamentos necessários a análise do material, o qual tivemos que analisar na Universidade Federal do Pará em Belém nos Laboratórios do curso de Física (LABNANO-AMAZON/UFGPA). Isso restringiu um pouco a amplitude do trabalho

7. REFERÊNCIAS

1. WEINAND, W. R. HIDROXIAPATITA NATURAL OBTIDA POR CALCINAÇÃO DE OSSO DE PEIXE E A SUA APLICAÇÃO NA PRODUÇÃO DE MATERIAIS COMPÓSITOS CERÂMICOS BIOCOMPATÍVEIS. UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ. MARINGÁ. 2009.
2. RIBEIRO. C. “PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS À BASE DE HIDROXIAPATITA E FOSFATO TRICÁLCICO” TESE (MESTRADO), INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES - IPEN, SÃO PAULO - SP (2003).
3. ARAÚJO M.S.O., M.V.L. FOOK, T.F.S.FURTAFO, M.F.A. SILVA, O.B. MELO, SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROXIAPATITA CARBONATADA OBTIDA PELO MÉTODO DE PRECIPITAÇÃO, COLAQB-2012, CAMPINA GRANDE-RN, 2012.
4. COSTA, A. C. F. M., ET AL. HIDROXIAPATITA: OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES. UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE. CAMPINA GRANDE. 2009.
5. ALMQVIST, N.; THONSON, N.H.; SMITH, B.L. METHODS FOR FABRICATING AND CHARACTERIZING A NEW GENERATION OF BIOMIMETIC MATERIALS. MATERIALS SCIENCE & ENGINEERING. V. 7; P. 34-43, 1999.

8. ANEXOS

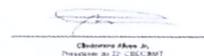


CBECiMat

115-031

CERTIFICADO

Certificamos que o trabalho **Obtenção da Hidroxiapatita a partir de bio-resíduos do setor pesqueiro da região Oeste do Pará**, de autoria **Moreira, T.A.S.; Malheiros, K.V.** foi apresentado por **Karem de Vasconcelos Malheiros** no 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (22 CBECiMAT) no período de 06 a 10 de Novembro de 2016, em Natal - RN - Brasil.



Clotilde Alves Jr.
Presidente do 22º CBECiMAT

9. PARECER DO ORIENTADOR

A proposta do trabalho foi atendida e o trabalho foi executado com sucesso. O empenho da bolsista e as colaborações com diversos laboratórios e docentes da UFOPA e UFPA (Física/Belém), foram essenciais para a conclusão desta etapa. O Próximo passo, é melhorar o processo a fim de propor aplicações para este material, que tem aplicação promissora na indústria farmacêutica, biomédica e agroindustrial. Para tal ainda serão necessários investimentos em infraestrutura, física e colaborações com outras instituições de pesquisa. O trabalho é promissor no sentido de gerar produtos inovadores além de produções bibliográfica inéditas.

Santarém - PA, 19 de Junho de 2017.

Prof. Msc. Thiago Augusto de Sousa Moreira
Orientador

Karen de Vasconcelos Malheiros

Karen de Vasconcelos Malheiros
Bolsista

