

CARACTERIZAÇÃO DE ESCAMAS DE PIRARUCU E COMPÓSITOS REFORÇADOS COM ESCAMAS DE PIRARUCU POR DRX, EDS E MEV*

Wendell Bruno Almeida Bezerra¹

Michelle Souza Oliveira²

Fábio Da Costa Garcia Filho³

Luana Cristyne Da Cruz Demosthenes⁴

Luís Carlos Da Silva⁵

Sergio Neves Monteiro⁶

Resumo

As escamas do pirarucu (*A. gigas*), um grande peixe de água doce de até 200 kg, são um excelente exemplo de um material natural que evoluiu para fornecer proteção contra predadores como a piranha (*Serrasalminae*). A estrutura das escamas é um compósito que consiste de uma camada externa mineralizada com corrugações superficiais e uma base colagenosa interna, podendo servir de inspiração para o projeto de compósitos flexíveis como camada intermediária em sistemas de blindagem multicamada (SBM). Neste artigo, revisamos a estrutura das escamas de pirarucu e caracterizamos as propriedades estruturais, químicas e morfológicas dos compósitos reforçados com 30% em volume de escamas dos peixes da Amazônia. A análise da morfologia das escamas utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV) confirmou que elas possuem uma estrutura tipo sanduíche, composta por uma matriz porosa interna circundada por duas camadas densas externas. A análise química realizada por difração de raios X (DRX) revelou que a superfície externa da escala contém hidroxiapatita deficiente em cálcio. Os resultados da EDS confirmam que a porcentagem de cálcio é maior na camada externa. Os resultados experimentais fornecem uma visão inicial do potencial emprego de escamas de pirarucu em compósitos epoxídicos.

Palavras-chave: Arapaima gigas; Blindagem; Pirarucu; Morfologia.

CHARACTERIZATION OF PIRARUCU SCALES (ARAPAIMA GIGAS) AND COMPOSITES REINFORCED WITH PIRARUCU SCALES BY XRD, EDS AND SEM Abstract

The pirarucu scales (*A. gigas*), a large freshwater fish up to 200 kg, are an excellent example of a natural material that has evolved to provide protection against predators such as piranha (*Serrasalminae*). The structure of the scales is a composite consisting of a mineralized outer layer with surface corrugations and a flexible internal collagenous foundation, and can be used as an inspiration for the design of flexible composites as an intermediate layer in multilayered armor system (MAS). In this paper, we review the structure of the pirarucu scales and characterize the structural, chemical and morphological properties of the reinforced composites with 30% vol. of Amazonian fish scales. The analysis of the morphology of the scales using scanning electron microscopy (SEM) confirmed that they have a sandwich structure, composed of an internal porous matrix surrounded by two external dense layers. Chemical analysis performed by X-ray diffraction (XRD) revealed that the outer surface of the scale contains calcium deficient hydroxyapatite. The EDS results confirm that the percentage of calcium is higher in the outer layer. The experimental

results provide an initial view of the potential use of pirarucu flakes in epoxy composites.

Keywords: Arapaima gigas; Armor; Pirarucu; Morphology.

- ¹ Engenheiro de Materiais , Mestrando em Ciência dos Materiais , IME - Instituto Militar de Engenharia, Praça General Tibúrcio, 80 22290-270, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- ² Engenheira Civil, Mestrando em Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia - Instituto Militar de Engenharia, Praça General Tibúrcio, 80 22290-270, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- ³ Engenheiro de Materiais , Mestrando em Ciência dos Materiais , Instituto Militar de Engenharia - Instituto Militar de Engenharia, Praça General Tibúrcio, 80 22290-270, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- ⁴ Engenheira Civil, Mestrando em Ciência dos Materiais , Instituto Militar de Engenharia - Instituto Militar de Engenharia, Praça General Tibúrcio, 80 22290-270, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- ⁵ Engenheiro Químico, D.Sc., Doutor em Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia - Instituto Militar de Engenharia, Praça General Tibúrcio, 80 22290-270, Rio de Janeiro, RJ, Brasil
- ⁶ Ph.D. em Engenharia e Ciências dos Materiais , Seção de ensino de Ciência e engenharia de Materiais, IME - Instituto Militar de Engenharia , Praça General Tibúrcio , 80 22290-270, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Alguns materiais de blindagem natural como conchas, carapaças de tartaruga e tatu, escamas de peixe e osteodermos de jacaré, desenvolveram-se e melhoraram suas funções no decorrer de milhões de anos por meio de um processo de evolução convergente [1]. O estudo desses materiais biológicos tem se mostrado cada vez mais atrativo e revela uma gama de novas estruturas, respostas mecânicas e princípios de projeto que igualam e muitas vezes superam os materiais sintéticos de funções similares [2].

O Arapaima gigas, também conhecido como pirarucu no Brasil, é considerado um dos maiores peixes de água doce podendo chegar a um peso máximo próximo a 200 kg e comprimento entre 2 a 3 metros [3]. Esses peixes são recobertos por escamas que podem chegar a 10 cm de comprimento, isto os auxilia quanto à autodefesa devido ao seu habitat natural ser rios da bacia amazônica, os quais se tornam infestados por piranhas com o avanço da estação seca [2,4].

As escamas do Arapaima são um ótimo exemplo de material que evoluiu para fornecer proteção contra predadores [2]. Elas apresentam estruturas compostas laminadas formadas por fibras de colágeno mineralizadas em um padrão de camadas de madeira compensada, e reforçadas com nanocristais de hidroxiapatita [5]. As fibras de colágeno organizam-se em um arranjo lamelar cruzado o que resulta em um compósito laminado [2]. A Figura 1 apresenta um esquema representativo da estrutura das escamas de pirarucu.

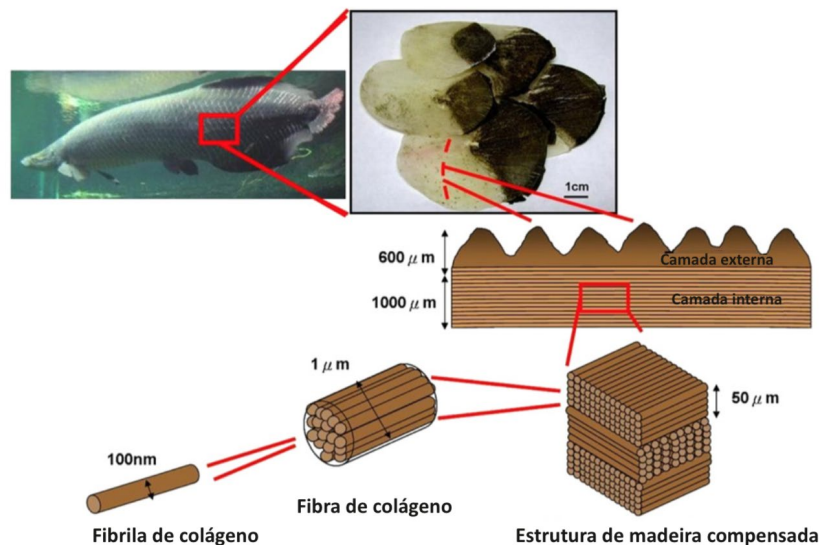


Figura 1. Representação da estrutura hierárquica das escamas de pirarucu (*Arapaima gigas*) (Adaptado) [4].

Vários trabalhos têm sido dedicados ao estudo da estrutura e das propriedades das escamas de Arapaima nos últimos anos. Torres et al. [5] estudaram a estrutura e composição das escamas através de análises de DRX e FTIR, confirmando a presença de hidroxiapatita e colágeno. Sherman et al. [6] e Murcia et al. [7] realizaram estudos comparativos das estruturas encontradas nas escamas de Arapaima com as observadas em outras espécies de peixes. Torres et al. [8] analisaram a influência da presença de diferentes conteúdos de água na transição térmica das escamas através de análises de calorimetria diferencial. Arola et al. [9] estudaram a estrutura, a composição e o comportamento mecânico da

camada limite das escamas para três peixes diferentes, a saber o pirarucu (*Arapaima gigas*), o tarpão (*Megalopsatlanticus*) e a carpa (*Cyprinus carpio*).

O desenvolvimento de materiais compósitos tem se tornado cada vez mais comum e simples através da utilização de fibras como reforço em matrizes poliméricas. Fatores como o alto preço das fibras sintéticas e a necessidade de serem utilizados recursos renováveis e não poluentes são grandes motivadores ao uso de fibras naturais em substituição às fibras tradicionais [10]. Nesse contexto, as escamas de *Arapaima* apresentam-se como alternativa potencial à utilização como reforço em matrizes poliméricas.

Deste modo, o objetivo deste trabalho é caracterizar a estrutura, a morfologia e a composição das escamas de *Arapaima* e de compósitos poliméricos reforçados com 30% vol. das mesmas através de análises de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A análise por difração de raios X (DRX) foi realizada à temperatura ambiente em um difratômetro modelo X'Pert Pro Panalytical, operando em uma tensão de 40 kV com corrente de 40 mA, na faixa 1 θ - 10 a 70 graus com degrau de 0,05 graus e radiação CuK α .

A morfologia da superfície das amostras foi estudada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) em ambos os microscópios Quanta FEG 250 da FEI e TM3000 Hitachi, utilizando uma tensão de aceleração de 20 kV. A EDS permitiu identificar qualitativamente os elementos químicos presentes nas amostras.

Para possibilitar a visualização das superfícies das escamas e do compósito houve a necessidade de utilizar um recobrimento condutor de platina, para isso foi utilizado o equipamento de deposição de filme de alto vácuo da marca LEICA, modelo EM ACE600.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 apresenta as imagens de MEV obtidas para as escamas de *Arapaima gigas* (a) isoladas sem estarem aplicadas na matriz epoxídica, e (b) e (c) quando utilizadas como fase reforço na matriz epoxídica.

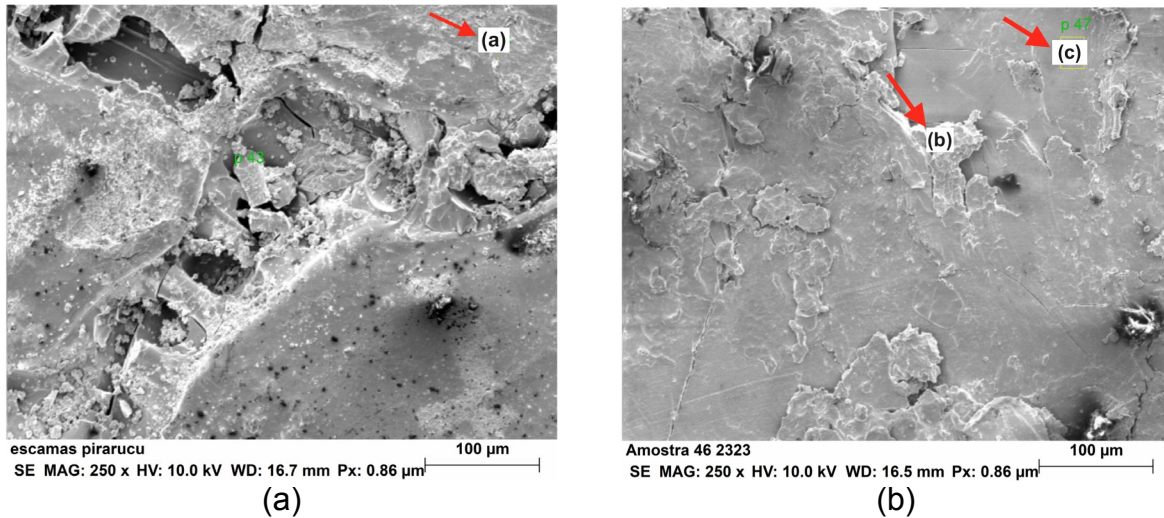
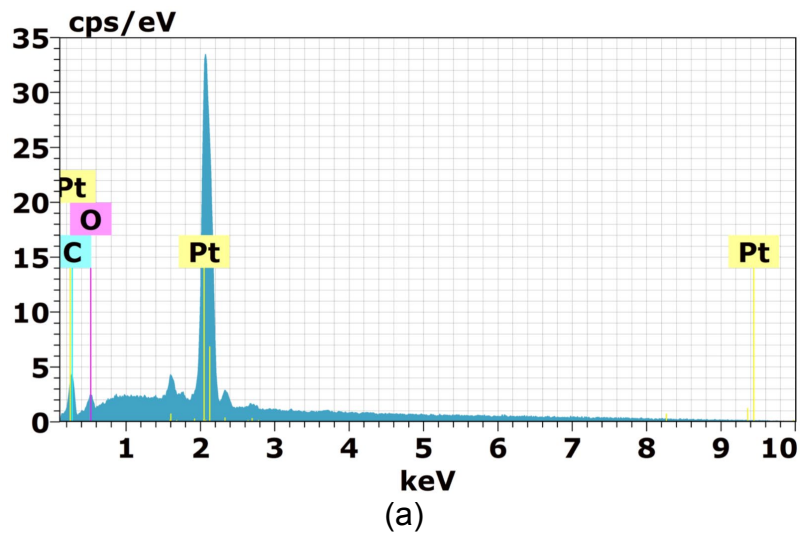


Figura 2. Fotomicrografias da superfície (a) das escamas de pirarucu e (b) dos compósitos reforçados com as escamas de pirarucu (*Arapaima gigas*).

A Figura 3 apresenta os resultados obtidos através da análise de EDS para diferentes regiões observadas das escamas de pirarucu. Na Figura 3 (a) é possível observar a ausência de Ca e Si na composição das escamas, em relação às outras áreas analisadas da escama, (b) e (c). Esse fenômeno pode ser explicado pela ocorrência de uma maior mineralização dessas regiões, que contribui para a formação de poros vazios com maior concentração de Ca, o que é observado nas Figuras 3 (b) e (c) [4,11]. Enquanto regiões com menor mineralização, como a analisada na Figura 3 (a), apresentam poros preenchidos com maior concentração de C e O e quantidades menores de Ca [4,11].



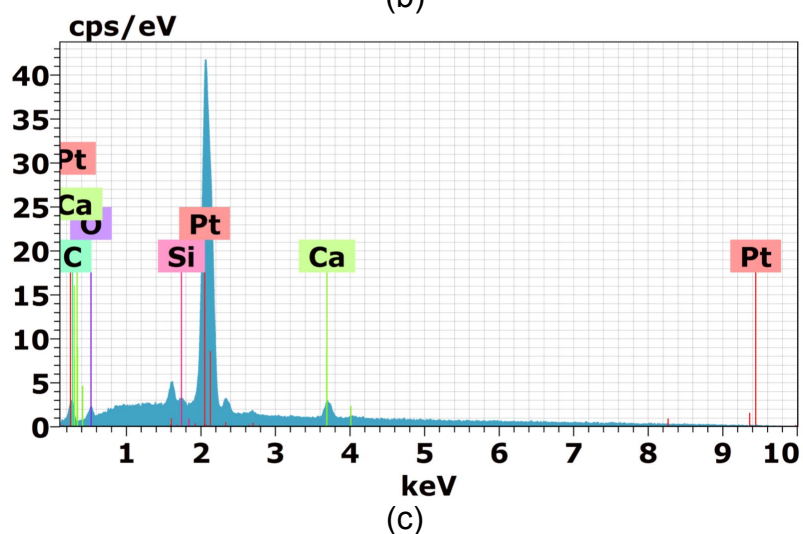
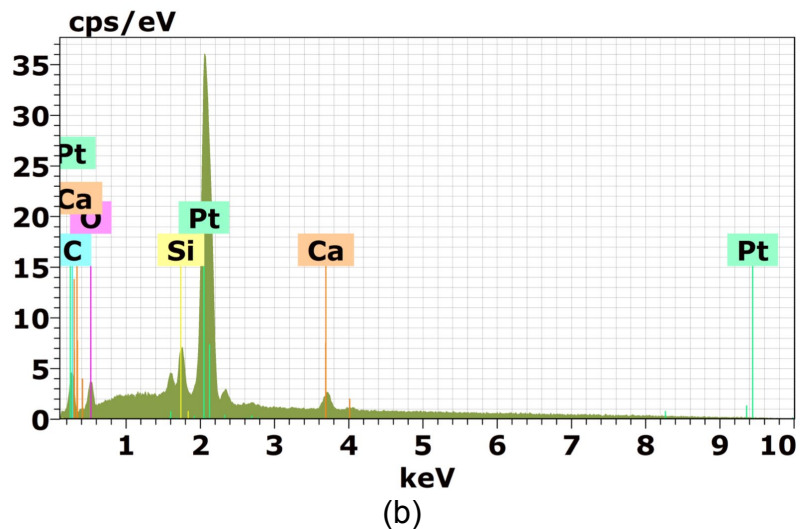


Figura 3. Resultados de EDS da superfície das escamas de pirarucu (*Arapaima gigas*) das regiões mostradas na Figura 2: (a), (b) e (c).

Na Figura 4 é mostrado o difratograma obtido para as escamas de Arapaima, onde é possível observar a presença de picos em $2\theta = 26; 31,9; 39,6; 49,8$ e $53,2$ graus, similares aos obtidos em outros estudos [4,5]. A presença de picos alargados correspondentemente à estrutura da apatita revela que as escamas apresentam níveis de cristalinidade relativamente baixos [5].

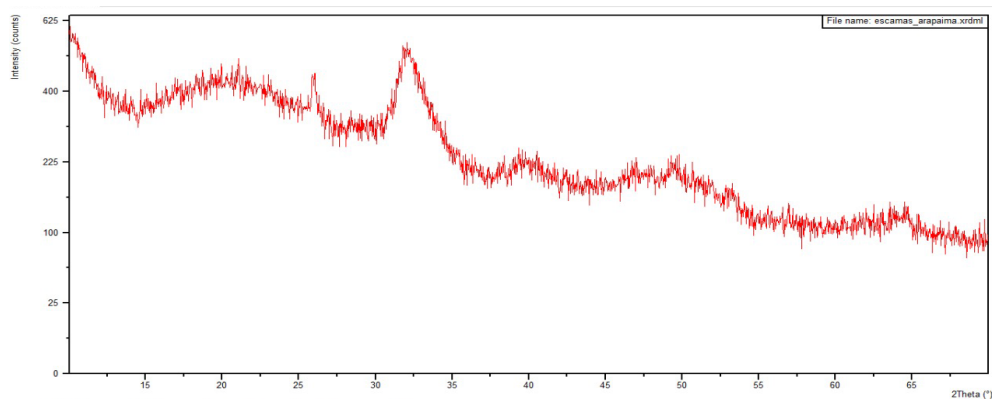


Figura 4. Difratograma das escamas de pirarucu (*Arapaima gigas*).

Na Figura 5 é mostrado o difratograma obtido para o compósito reforçado com 30 % em volume de escamas de Arapaima. É possível observar a presença do pico associado às escamas em $2\theta = 31,9$ graus, enquanto o halo amorfo para ângulos mais baixos está associado à resina epóxi utilizada.

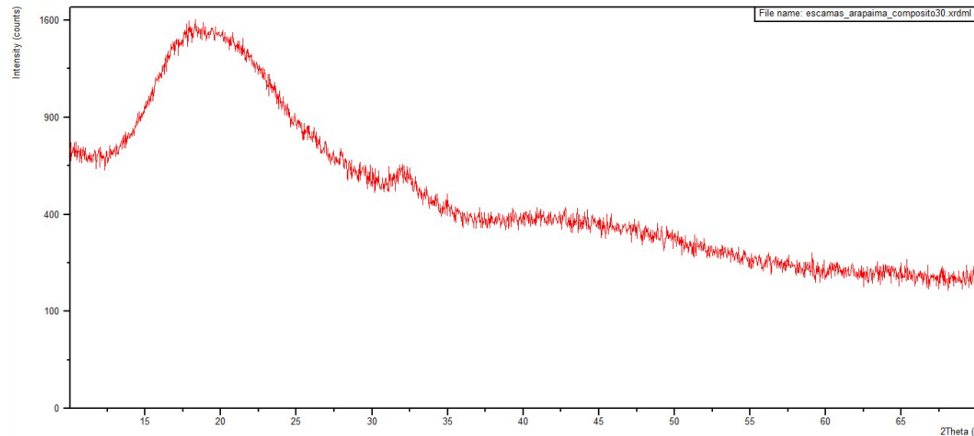


Figura 5. Difratograma do compósito reforçado com 30%p de escamas de pirarucu (Arapaima gigas).

3 CONCLUSÃO

- Os picos amplos do padrão DRX indicam que a escama tem baixa cristalinidade e é possível observar o halo amorfo na faixa de $2\theta = 10-30^\circ$ quando compósito.
- Os resultados da EDS mostraram que o conteúdo de cálcio é responsável pela mineralização da escama, o que conduz a uma maior dureza. Os picos referentes à Platina (Pt) e ao carbono (C) referem-se, respectivamente, ao recobrimento condutor e à matriz epóxi.
- A observação por MEV das escamas de pirarucu revelam camadas, desta forma elas podem ser pensadas como estruturas compostas laminadas formadas por fibras de colágeno mineralizadas em um padrão de camadas de madeira compensada.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio das agências brasileiras: CNPq, FAPERJ e CAPES para o desenvolvimento deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 Yang W, Sherman VR, Gludovatz B, Mackey M, Zimmermann EA, Meyers MA, et al. Protective role of Arapaima gigas fish scales: Structure and mechanical behavior. *Acta Biomaterialia*. 2014; 10: 3599–3614.
- 2 Meyers MA, Lin YS, Olevsky EA, Chen PY. Battle in the Amazon: Arapaima versus Piranha. *Advanced Engineering Materials*. 2012; 14(5): 279-288.
- 3 Imbiriba EP. Potencial de criação de pirarucu, Arapaima gigas, em cativeiro. *Acta Amazonica*. 2001; 31(2): 299-316.

- 4 Lin YS, Wei CT, Olevsky EA, Meyers MA. Mechanical properties and the laminate structure of Arapaima gigas scales. *JournaloftheMechanicalBehaviorofBiomedicalMaterials*. 2011; 4(7): 1145-1156.
- 5 Torres FG, Troncoso OP, Nakamatsu J, Grande CJ, Gómez CM. Characterization of the nanocomposite laminate structure occurring in fish scales from Arapaima Gigas. *Materials Science and Engineering C*. 2008; 28: 1276–1283.
- 6 Sherman VR, Quan H, Yang W, Ritchie RO, Meyers MA. A comparative study of piscine defense: The scales of Arapaima gigas, Latimeriachalumnae and Atractosteus spatula. *JournaloftheMechanicalBehaviorofBiomedicalMaterials*. 2017; 73: 1–16.
- 7 Murcia S, Lavoie E, Linley T, Devaraj A, Ossa EA, Arola D. The natural armors of fish: A comparison of the lamination pattern and structure of scales. *JournaloftheMechanicalBehaviorofBiomedicalMaterials*. 2017; 73: 17-27.
- 8 Torres FG, Troncoso OP, Amaya E. The effect of water on the thermal transitions of fish scales from Arapaima Gigas. *Materials Science andEngineering C*. 2012; 32: 2212-2214.
- 9 Arola D, Murcia S, Stossel M, Pahuja R, Linley T, Devaraj A, et al. The limiting layer of fish scales: Structure and properties. *ActaBiomaterialia*. 2018; 67: 319-330.
- 10 Barbosa AP. Características estruturais e propriedades de compósitos poliméricos reforçados com fibras de buriti [tese de doutorado] Campos dos Goytacazes, RJ: UENF; 2011.
- 11 Ebenstein D, Calderon C, Troncoso OP, Torres FG. Characterization of dermal plates from armored catfish Pterygoplichthys pardalis reveals sandwich-like nanocomposite structure. *JournaloftheMechanicalBehaviorofBiomedicalMaterials*. 2015; 45: 175-182.