

**Obtenção e caracterização de hidroxiapatita obtida por síntese hidrotermal e
caracterização**

**Obtaining and characterizing hydroxyapatite obtained by hydrothermal synthesis and
characterization**

**Obtención y caracterización de hidroxiapatita obtenida por síntesis y caracterización
hidrotermal**

Recebido: 15/11/2020 | Revisado: 18/11/2020 | Aceito: 20/11/2020 | Publicado: 25/11/2020

Maria Nicheilly Pontes Araújo

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8535-6625>

Universidade Federal de Pernambuco, Brasil

E-mail: nicheilly_pontes@hotmail.com

Welly Evilly da Silva Vieira

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6012-8984>

Universidade Federal de Pernambuco, Brasil

E-mail: wellyevilly@hotmail.com

Lucelma Pereira de Carvalho

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0443-7974>

Universidade Federal de Pernambuco, Brasil

E-mail: lucelmacarvalho@gmail.com

Higor Diego Farias de Melo

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1517-3740>

Universidade Federal de Pernambuco, Brasil

E-mail: higordiego@outlook.com

Thaís Cavalcante de Souza

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2442-5049>

Universidade Federal de Pernambuco, Brasil

E-mail: thsouza221@gmail.com

Romildo Alves Berenguer

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1264-0147>

Universidade Federal de Pernambuco, Brasil

E-mail: romildo.berenguer@ufpe.br

Resumo

A hidroxiapatita (HA) é um material cerâmico presente em ossos e dentes humanos, com isso a HA sintética possui propriedades de osteointegração e biocompatibilidade, sendo amplamente utilizada em implantes e próteses. Uma das formas de sintetizar a HA é pelo método hidrotermal, um método eficiente que permite realizar o controle de temperatura e pressão, gerando produtos de alta cristalinidade. Este trabalho visou à obtenção da HA por via hidrotermal, que foi analisada sob diferentes formas de caracterização. A síntese realizada foi baseada em França & Pereira (2000), com adaptações, e foram utilizados 3,71 g de fosfato de cálcio ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) e 2,54 g de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), a reação foi realizada em um forno a 245 °C, durante duas horas, com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min. Após a reação, a HA foi lavada e posta para secar numa estufa a 60 °C, durante vinte e quatro horas, e a massa final obtida foi de 0,268 g. O produto obtido foi caracterizado pelas técnicas de espalhamento de luz Raman, espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV), difração de raios-X (DRX), análise termogravimétrica (TG), Teoria de Adsorção Multimolecular (BET) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Com base nos resultados obtidos nas análises e comparações com experiências relatadas na literatura, a síntese de HA por via hidrotermal realizada neste trabalho foi válida.

Palavras-chave: Hidroxiapatita; Síntese hidrotermal; Caracterização.

Abstract

Hydroxyapatite (HA) is a ceramic material present in human bones and teeth. Synthetic HA has osteointegration and biocompatibility properties and it is widely used in implants and prostheses. One of the ways to synthesize HA is by the hydrothermal method, an efficient method that allows the control of temperature and pressure, creating high crystallinity products. This research aimed to obtain the hydrothermal HA, which was analyzed under different characterization forms. The synthesis performed was based on France and Pereira (2000), with adaptations, where 3.71 g of calcium phosphate ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) and 2.54 g of calcium hydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) were used, the reaction was made in a stove at 245 °C for two hours and with a heating rate of 5 °C/min. After the reaction, the HA was washed and dried in an oven at 60 °C for twenty four hours, the final mass obtained was 0.268 g. The obtained product was characterized by Raman light scattering, absorption in the infrared (IR), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), Multimolecular Adsorption Theory (BET) and Scanning Electron Microscopy (SEM). Based on the results obtained in the

analyzes and comparisons with experiences reported in the literature, the hydrothermal HA synthesis performed in this work was valid.

Keywords: Hydroxytite; Hydrothermal Synthesis; Characterization.

Resumen

La hidroxiapatita (HA) es un material cerámico presente en huesos y dientes humanos, por lo que el HA sintético tiene propiedades de osteointegración y biocompatibilidad, siendo ampliamente utilizado en implantes y prótesis. Una de las formas de sintetizar HA es por el método hidrotermal, un método eficiente que permite el control de temperatura y presión, generando productos de alta cristalinidad. Este trabajo tuvo como objetivo la obtención de HA por vía hidrotermal, el cual fue analizado bajo diferentes formas de caracterización. La síntesis realizada se basó en Francia y Pereira (2000), con adaptaciones, y se utilizaron 3,71 g de fosfato de calcio ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) y 2,54 g de hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), la reacción se llevó a cabo en un horno 245 °C durante dos horas, con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. Después de la reacción, el HÁ se lavó y se secó en un horno a 60 °C, durante veinticuatro horas, y la masa final obtenida fue de 0,268 g. El producto obtenido se caracterizó mediante técnicas de dispersión de luz Raman, espectroscopia de absorción infrarroja (IR), difracción de rayos X (DRX), análisis termogravimétrico (ATG), teoría de adsorción multimolecular (BET) y microscopía electrónica de barrido (MEB). Con base en los resultados obtenidos en los análisis y comparaciones con experiencias reportadas en la literatura, la síntesis hidrotermal de HA realizada en este trabajo resultó válida.

Palabras clave: Hidroxiapatita; Síntesis hidrotermal; Caracterización.

1. Introdução

A matriz óssea do corpo humano é constituída primordialmente por uma parte orgânica e inorgânica que agregam propriedades de suma importância para o desempenho ósseo. A parte inorgânica é representada pelos cristais de hidroxiapatita (HA) que, por sua vez, constitui um fosfato de cálcio hidratado (Bulina, Chaikina, Prosanov, & Dudina, 2020).

A HA representa uma faixa de 30 a 70% da massa dos ossos e dentes do corpo humano, faz parte das cerâmicas de melhor desempenho e possui inúmeras aplicações. A HA sintética possui propriedades de biocompatibilidade e osteointegração, o que a torna substituta do osso humano em implantes e próteses, dessa forma, esse é um dos motivos que explicam o

grande interesse por sua produção (Souza, Rangel, Tokumoto, Lôbo, & Cruz, 2019). Uma propriedade notável da HA sintética é sua bioatividade, em particular, a habilidade para formar ligações químicas com os tecidos duros vizinhos após a implantação, possuindo também a capacidade de permitir substituintes aniônicos e catiônicos na estrutura química, o que possibilita a síntese desse material com diversas propriedades para várias aplicações (Pai, M Kini, Selvaraj, & Pugazhendhi, 2020).

A biocompatibilidade é explicada pela sua estrutura cristalográfica e composição química, $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$, que apresenta grande similaridade com a apatita óssea. Por esse motivo, as aplicações clínicas dessas cerâmicas vêm se tornando cada vez mais amplas, podendo ser usadas na substituição ou regeneração de tecidos ósseos. São aplicadas na forma de pó ou de monólitos, densos ou porosos (França & Pereira, 2000). Neste contexto, é relevante mencionar que a HA apresenta célula unitária hexagonal, com grupo espacial P63/m, sendo P um sistema hexagonal primitivo com coordenadas $a = b = 9,43 \text{ \AA}$, $c = 6,88 \text{ \AA}$ e ângulos $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 60^\circ$ (Supová, 2015). Desta forma, a célula unitária hexagonal da HA contém dez íons cálcio localizados em sítios não equivalentes, quatro no sítio I, tetraédricos (Ca I) e seis no sítio II, octaédricos (Ca II).

Em razão da solubilidade dos fosfatos, a HA pode permitir a remineralização do tecido ósseo, combatendo o desgaste causado pelo ácido orgânico liberado pelo metabolismo das bactérias através de trocas de íons, restaurando os níveis de cálcio (Ca^{2+}) e de fósforo (PO_4^{3-}) sendo, conseqüentemente, uma resistência à erosão da superfície do dente, combatendo, assim, a cárie (Santos, Osajima, & Silva Filho, 2016).

Com base nas suas propriedades e aplicações, os materiais que apresentam como constituinte o fosfato de cálcio têm despertado interesse de estudiosos em várias linhas de pesquisas, que apresentam desenvolvimento de trabalhos com aplicação de biomateriais cerâmicos. O bom desempenho da HA é dependente da junção de estrutura, características químicas e físicas desse material. Segundo França & Pereira (2000):

Variações nas propriedades físicas e químicas são fatores que contribuem de forma significativa no desempenho da hidroxiapatita implantada. A dependência entre as propriedades do material cerâmico e as características do seu pó são determinadas pela tecnologia de preparação destes. Vários métodos podem ser utilizados para a obtenção da HA – reações de sistemas aquosos, reações no estado sólido e síntese hidrotermal.

A síntese hidrotermal é um método eficiente que tem sido utilizado para obtenção desse material cerâmico. No geral, se utiliza como parâmetros principais: temperatura, tempo, composição química e pureza do material. Esse método de obtenção permite realizar o

controle de temperatura e pressão, gerando como produto um material de alta cristalinidade e que pode ter estrutura alterada com base nas modificações de parâmetros sintéticos. Geralmente, essas alterações devem partir do princípio obedecendo sempre à razão Ca/P de 1,67, que constitui a razão válida para a HA estequiométrica (Costa, Lima, Lima, Cordeiro, Viana, Souza, & Lira, 2009).

De maneira geral, as reações utilizando o método hidrotérmico dispõem de soluções aquosas que serão colocadas em temperaturas mais elevadas para facilitar a precipitação dos cristais de dimensões maiores do que aquelas obtidas pelo método de precipitação (Santos, Florentino, Saeki, Aparecida, Fook, & Guastaldi, 2005).

Diante da importância do estudo desse material, este trabalho tem como objetivo verificar a possibilidade de se obter a HA pelo método hidrotermal e comprovar a obtenção desse material a partir de diferentes técnicas de caracterização.

2. Metodologia

A metodologia empregada para obtenção da HA foi de natureza quali-quantitativa, na qual foi possível obter por meio de uma síntese hidrotermal o produto referido com os resultados coletados de modo descritivo sendo comparados com a literatura, obtendo também de modo quantitativo o rendimento da reação (Pereira, Shitsuka, Parreira & Shitsuka, 2018).

A síntese hidrotermal foi realizada com base na utilizada por França & Pereira (2000), com adaptações. Solubilizou-se 3,71 g de fosfato de cálcio ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) em 75 mL de água destilada e 2,54 g de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) em 75 mL de água destilada. Os reagentes foram pesados e dissolvidos separadamente. Após a diluição, alíquotas de 5 mL do fosfato de cálcio e do hidróxido de cálcio foram agitadas por 15 minutos em agitadores magnéticos.

A solução de fosfato de cálcio foi agitada sob aquecimento e coberta por vidro de relógio, a fim de evitar carbonatação. Após esse tempo, a solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ foi gotejada, lentamente, na solução de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Inicialmente, o gotejamento foi realizado utilizando uma bureta, mas, dada a tendência do material de precipitar, prosseguiu-se o gotejamento com uma pipeta de Pasteur, sempre agitando a solução com um bastão de vidro, a fim de evitar a formação de precipitado. A adição da solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à solução de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ levou o sistema a atingir um pH igual a 14. O composto final foi dividido em volumes iguais, e suas amostras foram adicionadas a dois reatores, que foram levados ao forno. A reação dentro dos reatores, no forno, ocorreu a 245 °C, durante 2 horas, sendo realizada em uma taxa de aquecimento de 5 °C/min. Após esse período, o material foi resfriado à temperatura ambiente,

centrifugado, lavado três vezes com água destilada e filtrado, com papel filtro. Após filtração, o composto foi colocado em uma placa de Petri e levado à estufa, onde permaneceu por 24 horas, a uma temperatura de 60 °C. Após a secagem, o pó branco obtido foi pesado, obtendo-se uma massa final de 0,268 g.

A caracterização do material sintetizado tem como finalidade verificar a formação da HA, comprovando a sua natureza e propriedades. Desta forma, o uso da Espectroscopia de Infravermelho foi útil para a identificação das bandas de absorção características da HA e também de eventuais grupos não comuns à estrutura do material. Assim, os espectros foram obtidos no modo transmitância entre 4500-400 cm^{-1} , utilizando-se o Espectrômetro Bruker modelo IFS-66 da Central Analítica DQF-UFPE, sendo as amostras preparadas em pastilhas de KBr. Da mesma forma, também foi essencial realizar a análise do Espectro Raman, a fim de obter informações complementares a respeito da identificação da presença de grupos funcionais na amostra, dentro de uma faixa de trabalho correspondente a 1800-400 cm^{-1} . Também foi realizada a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), objetivando a caracterização da morfologia das partículas constituintes do material sintetizado.

Com o intuito de elucidar o composto propriamente dito, foi realizada, ainda, a Difração de Raios-X (DRX). As amostras, por sua vez, foram trituradas com almofariz e pistilo em porcelana, sendo utilizada uma alíquota da amostra em aproximadamente um grama do material passante na peneira 0,075 mm. Nesta síntese, foi utilizado um difratômetro D8 Advance, Bruker, que contém um tubo de alvo de cobre, com comprimento de onda (λ) de 1,54060 Å, corrente de 20 mA e tensão de 40 kV.

Os ensaios foram realizados com a faixa de varredura (STEP) de 5° a 80° (2 θ), tempo de 1 s e incremento de 1°, velocidade (Scan-Speed) passo angular de 0,02 °/s e fenda divergente de 1°. As fases presentes nas amostras foram posteriormente identificadas com o auxílio do programa computacional X'Pert HighScore Plus, com base de dados centrada no sistema PDF (Powder Diffraction).

É importante destacar que materiais como HA, devido à morfologia de suas partículas, podem apresentar porosidade, cavidades e vazios interiores, os quais podem apresentar valores da área específicas diferenciados entre amostras (Lacerda, Lameiras, & Silva, 2006). A área superficial específica do material (HA) foi determinada pelo método Brunauer, Emmett e Teller (BET). A técnica consiste na medida das alterações sofridas por uma mistura de nitrogênio (N₂) e hélio (He) quando uma amostra é submetida à variação de pressão, na temperatura do N₂ líquido. As equações matemáticas baseadas nos trabalhos de BET permitem calcular a área específica do material a partir da adsorção física de moléculas de

N2. A partir da isoterma de adsorção de gases sobre o pó ou materiais cerâmicos, obtiveram-se as características das suas texturas.

Essas medidas compreendem o conjunto de informações que definem a morfologia do pó, que são o tamanho dos poros e a área superficial específica. Podendo ser expressa em metros quadrados por grama que, segundo Ribeiro & Morelli (2014), é fundamental para a avaliação da reatividade do material. As verificações das áreas superficiais específicas BET dos materiais foram realizadas com o aparelho da marca Micrometrics ASAP 2420 Surface Area and Porosity Analyzer.

Além disso, as amostras foram submetidas a Análises Termogravimétricas (TG), o produto formado, com as respectivas fases de seus precursores, pode ser identificado através das técnicas de termoanálises mediante suas respectivas composições químicas (Ionashiro, 2004).

Para TG, no caso específico da pesquisa, Ionashiro (2004) recomenda que o material analisado esteja seco e na granulometria mínima adequada, com peneira #200 (0,075 mm). As análises foram conduzidas em equipamento de análise simultânea STA 449 F3 JUPITER NETZSCH. As condições experimentais empregadas foram: atmosfera inerte (N₂), fluxo máximo de 100 mL/min, faixa de aquecimento inicial de 30 °C até 1000 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, massa de aproximadamente 20 ± 0,5 mg e purga de 50 °C/min.

3. Resultados e Discussão

Sob os aspectos macroscópicos, ao final da síntese, foi possível observar visualmente um produto na forma de pó branco e ultrafino, sem sinais de hidratação e nenhuma propriedade organoléptica acentuada.

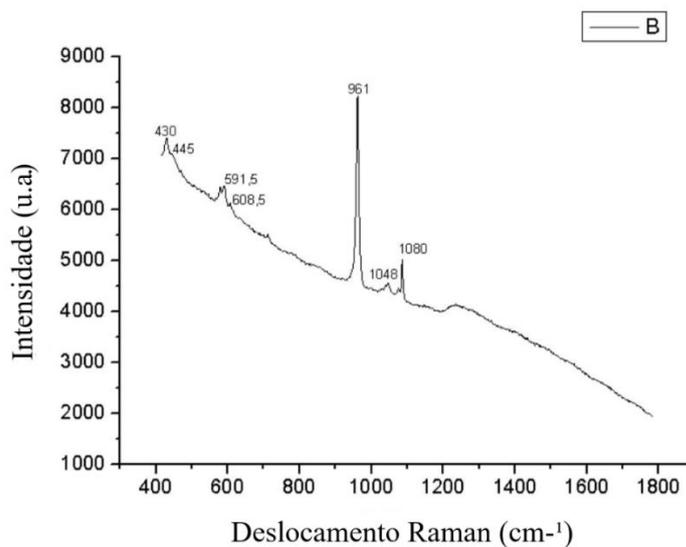
No que tange às proporções estequiométricas assumidas, como descrito na Metodologia, França & Pereira (2005) prepararam soluções de fosfato de cálcio e hidróxido de cálcio a partir da dissolução de 14,83 g e 10,17 g, respectivamente, desses reagentes, em 300 mL de água, cada. Na síntese realizada neste trabalho, visando uma redução no gasto dos reagentes, a rota foi adaptada, de modo que foram preparadas somente ¼ dessas soluções, isto é, foram dissolvidos 3,71 g de fosfato de cálcio em 75 mL, e 2,54 g de hidróxido de cálcio em 75 mL. A proporção empregada, em mol, entre cálcio e fósforo, foi de 1,58, enquanto a obtida por França & Pereira (2005) foi de 1,67 Ca/P, de modo que se observa um erro de, aproximadamente, 5,4%. Contudo, como descrito na metodologia, os reatores empregados possuíam capacidade volumétrica máxima de 5 mL, de modo que alíquotas com o volume em

questão foram retiradas de cada solução. Dessa forma, foram utilizados 0,001 mol de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ e 0,002 mol de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

3.1 Espectroscopia Raman

O Espectro Raman do composto sintetizado é mostrado na Figura 1.

Figura 1. Espectroscopia Raman do composto sintetizado.

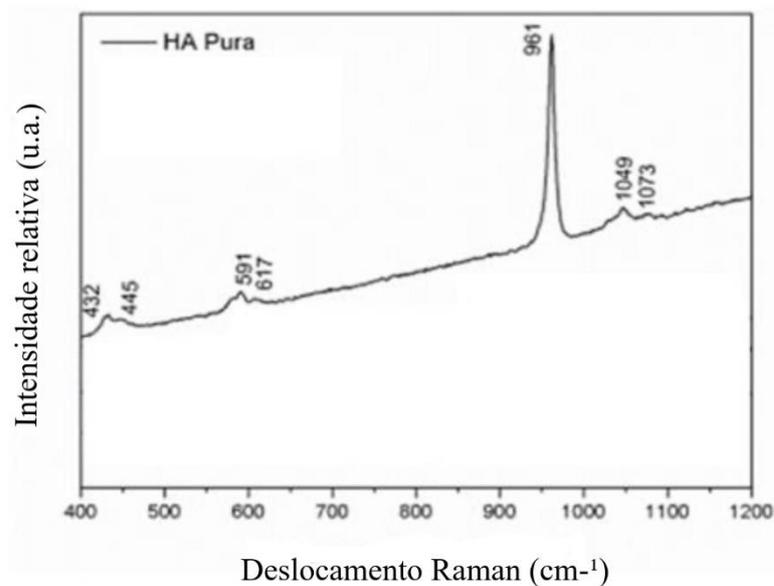


Fonte: os autores (2019).

A Figura 1 apresenta o deslocamento Raman, em cm^{-1} , no eixo pertencente à abscissa, e a intensidade, em unidade arbitrária, na ordenada, e possibilita identificar as frequências características associadas à identificação química do material. A partir da análise dos espectros obtidos para este trabalho, foi possível comprovar que os espectros se assemelham aos obtidos para a HA na literatura.

A Figura 2 exibe o resultado da Espectroscopia Raman da HA obtida por Ciobanu, Massuyeau, Constantin & Predoi, 2013.

Figura 2. Espectroscopia Raman da HA.



Fonte: Ciobanu, et al., 2013.

É relevante mencionar a semelhança obtida nos espectros determinados no presente trabalho com os encontrados por Ciobanu et al. (2013), conforme apresentado na Figura 2.

As informações complementares obtidas a partir da técnica de Raman mostram modos de estiramentos simétrico da ligação P-O na ligação no grupo tetraédrico do PO_4^{3-} com frequência (ν_1) de 961 cm^{-1} . As bandas vibracionais referentes a 432 cm^{-1} (ν_2) e 445 cm^{-1} (ν_2) são atribuídas aos modos de flexão da ligação O-P-O. As bandas atribuídas à frequência (ν_3) de valores 1049 e 1073 cm^{-1} são referentes ao estiramento assimétrico da ligação P-O. Já a frequência (ν_4), que é referente a 591 e 617 cm^{-1} , diz respeito à característica da flexão da ligação O-P-O (Ciobanu, et al., 2013). Neste sentido, como os valores de frequência para a amostra sintetizada via hidrotermal Figura 1, convergem com os dados obtidos na literatura Figura 2, pode-se inferir que o composto tem propriedades que o caracterizam como HA.

É válido enfatizar que a semelhança obtida com os espectros característicos da HA foi comparada também com os resultados obtidos por Lopes, Pinheiro, Rocha, & Santos (2019). Os seus estudos verificaram bandas características em valores de deslocamentos Raman próximos aos encontrados no espectro da amostra via síntese hidrotermal (Figura 1) e o espectro estudado por Ciobanu, et al. (2013) (Figura 2), como pode ser visto na Tabela 1.

Tabela 1. Espectro Raman da HA.

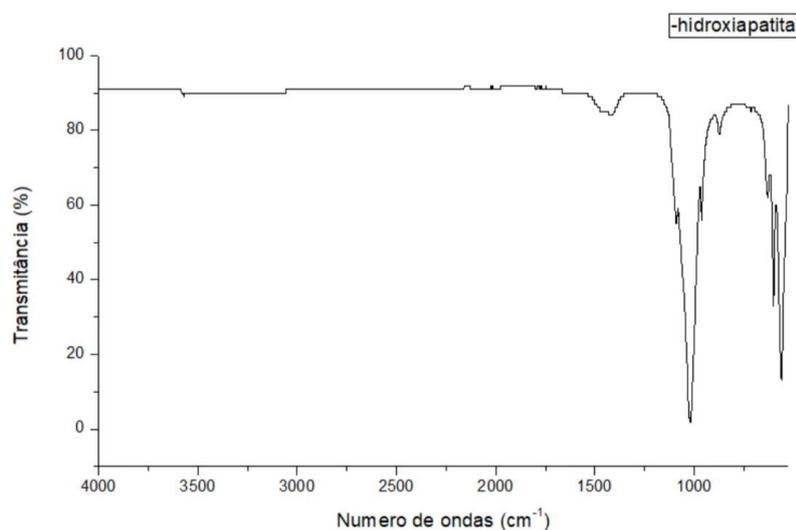
Deslocamento Raman (cm^{-1})	Descrição
1004,85	Modo de alongamento simétrico do grupo PO_4^{3-} tetraédrico (ligação P-O)
1090,95; 1114,00	Modo triplo de alongamento assimétrico degenerado do grupo PO_4^{3-} (ligação P-O)
628,75	Modo de flexão triplamente degenerada do grupo PO_4^{3-}
479,21	Ligação O-P-O

Fonte: Adaptado de Lopes, et al. (2019).

3.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

O espectro vibracional na região do Infravermelho do sólido sintetizado pelo método hidrotermal está apresentado na Figura 3.

Figura 3. Espectroscopia de absorção no IV do sólido sintetizado.



Fonte: os autores (2019).

Na Figura 3, estão evidenciadas as bandas características obtidas para a HA sintetizada, as quais podem ser observadas por meio do percentual de transmitância (eixo y) obtido para um número de onda específico (eixo x), permitindo identificar a composição

química através das bandas de absorção que são inerentes aos grupos químicos pertencentes à HA.

Conforme Elliott (1994), um espectro IV da HA pura apresenta bandas de absorção de deformação assimétrica do grupo PO_4^{3-} entre 1099 e 960 cm^{-1} , e contém uma associação ao estiramento POH em HPO_4^{2-} . As bandas em 601 e 563 cm^{-1} são atribuídas à deformação assimétrica do P-O do grupo PO_4^{3-} e à deformação assimétrica da ligação P-OH do grupo HPO_4^{2-} , respectivamente. A absorção em torno de 3573 cm^{-1} é referente às vibrações de grupos OH⁻ contidos na estrutura da HA, a banda de deformação está presente na faixa de 632 cm^{-1} , banda deformação da ligação O-H de H₂O adsorvida com 1642 cm^{-1} . As bandas 1461 e 1424 cm^{-1} correspondem à incorporação do grupo CO_3^{2-} na estrutura da HA (Boanini, Gazzanob, Bigi, 2010).

A fim de complementar esses dados, Lima (2015) traz um quadro-resumo (Tabela 2) sobre as principais absorções no IV para a HA.

Tabela 2. Espectro Raman da HA.

Região de Absorção (cm^{-1})	Atribuições
3464-3223	ν O-H de H ₂ O adsorvida e O-H de grupo OH
3573	Banda vibracional O-H referente a apatita
1642	δ O-H de H ₂ O adsorvida
1655-1424	Bandas vibracionais do grupo CO_3^{2-}
1099-960	ν P-O do grupo PO_4^{3-}
632	δ O-H de grupo OH
601	δ P-O do grupo PO_4^{3-}
563	δ P-O(H) do grupo HPO_4^{2-}

Fonte: Lima (2015).

Desta forma, é possível inferir que o espectro da amostra sintetizada via método hidrotermal (Tabela 2), possui os picos característicos do grupo CO_3^{2-} , grupo PO_4^{3-} , P-OH do grupo HPO_4^{2-} , em comprimentos de ondas convergentes com os dados apresentados acima.

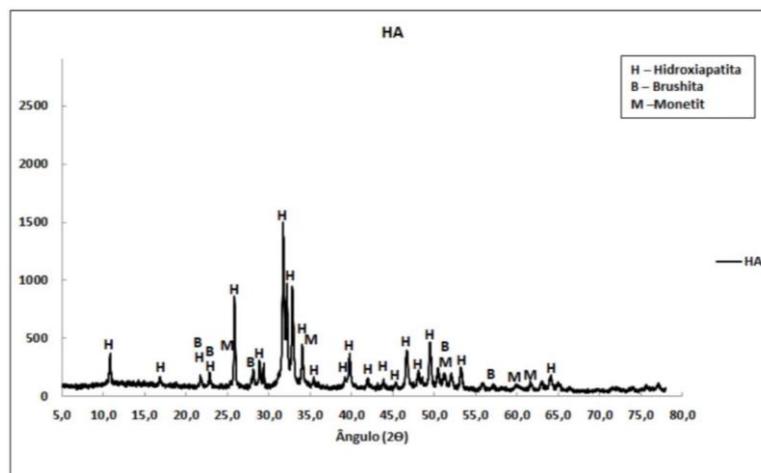
Contudo, notou-se que a banda característica ao grupamento O-H não se fez presente de forma bem definida, o que pode estar associado a uma possível decomposição desse grupo funcional durante o processo de queima, já que a temperatura utilizada foi tomada aleatoriamente com base em uma das amostras preparadas pela metodologia adotada por França & Pereira (2000) que, por sua vez, não apresentou os resultados do espectro IV obtidos para essa amostra em específico. Além disso, os estudos de Azevedo (2012) acerca da influência da temperatura na cristalização de pós da HA enfatizam a importância da temperatura durante a sinterização desse material, apontando que tais espectros demonstram que o aumento da temperatura de sinterização das amostras faz com que algumas bandas correspondentes se alarguem e outras bandas sejam mais bem observadas.

De forma análoga, os estudos sobre a influência da temperatura de sinterização da HA realizado por Stafin, Antunes, Saito, Souza, Andrade, & Borges (2016) afirmam que a temperatura, de fato, tem importância considerável, mostrando que, de acordo com a análise do espectro IV, foi observado que a HA apresentou suas bandas de OH⁻ diminuídas com o aumento da temperatura de sinterização. Associado a isso, os autores explicam que essa diminuição da intensidade está relacionada ao início da decomposição do material, que promove a desidroxilação da HA (perda de água estrutural da matriz cerâmica) e a formação de fosfatos de cálcio mais simples. Ademais, os autores explicam que o aumento da intensidade das bandas está relacionado à maior cristalinidade do material, que também é um fato que foi observado com o aumento da temperatura de sinterização. Assim sendo, pode-se concluir que, como o procedimento em questão teve mudanças nas quantidades de reagentes, tanto na massa, quanto no volume, dever-se-ia ter utilizado, no processo de queima, uma temperatura menor do que a usada por França & Pereira (2000), a fim de evitar a decomposição do material em análise, uma vez que a HA foi formada.

3.3 Difração de Raios-X

A técnica DRX foi realizada no pó sintetizado a fim de identificar a cristalinidade da amostra e, assim, comparar com a cristalinidade padrão da HA. A Figura 4 apresenta o difratograma observado para a HA preparada via síntese hidrotermal modificada.

Figura 4. DRX da amostra obtida pelo método hidrotermal.



Fonte: os autores (2019).

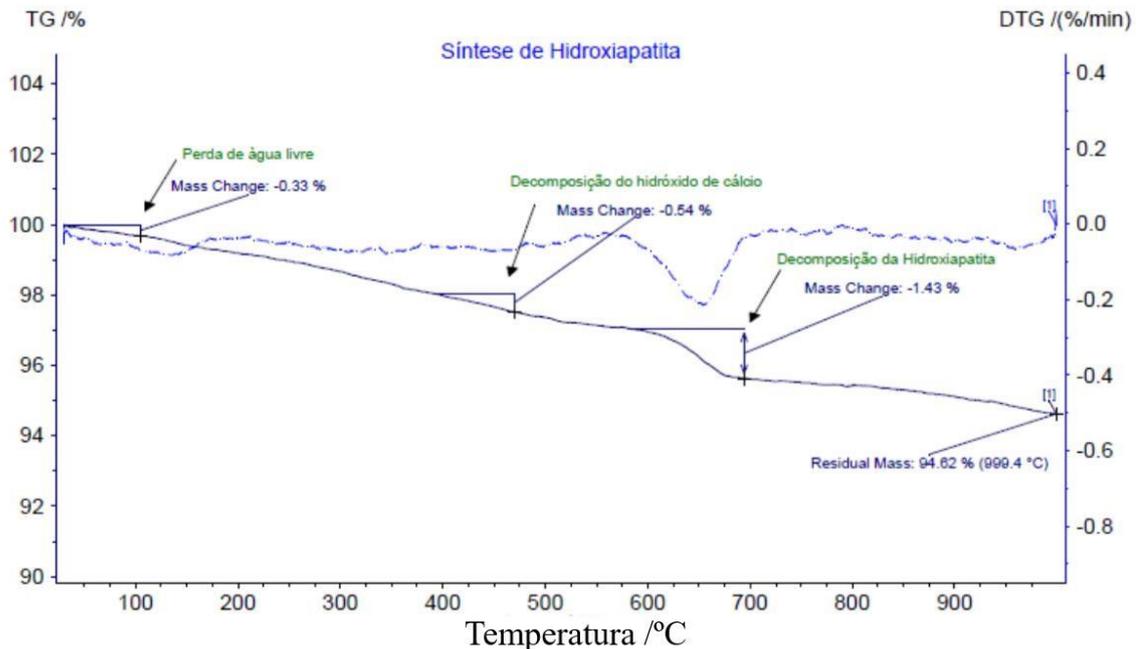
O difratograma da Figura 4 revela que os picos característicos de cristalinidade da amostra estão evidenciados em aproximadamente 12°, 26°, 32°, 33°, 34°, 40° e, em 45°, há picos bem definidos que se estendem até próximo de 53°. Comparando com os estudos realizados por Costa et al. (2009), esses picos refletem os resultados observados para a amostra de HA comercial, bem como a síntese da HA realizada em diferentes temperaturas. Os picos encontrados nas posições entre 60 a 65°, observados na Figura 4, também foram identificados nos estudos de Mavropoulos (1999), que mostra o difratograma da HA.

De modo análogo, Santos et al. (2016) apresentam, em seus estudos, o difratograma da HA que exibem os picos cristalográficos nas mesmas posições e com intensidades relativas ao exposto na Figura 4, indicando que as fases cristalinas da HA, de fato, foram formadas na amostra sintetizada através do método hidrotermal modificado. Utilizou-se como referência para a caracterização e identificação das fases, as fichas cristalográficas indexadas no JPDS 00-009-0432, 00-004-0740 (brushita) e 00-002-0415. Sendo identificados para a HA os correspondentes planos cristalográficos (2 0 0), (1 1 1), (0 0 2), (1 0 2), (2 1 0), (2 1 1), (1 1 2), (3 0 0), (2 0 2), (3 1 0), (3 1 1), (1 1 3), (2 0 3), (2 2 2), (3 1 2), (3 2 0), (2 1 3) e (3 2 1).

3.4 Análise Termogravimétrica – TG

A análise termogravimétrica foi realizada através do método do pó com o produto formado através da síntese. A Figura 5 apresenta a curva TG para a HA, obtida através da síntese hidrotermal modificada.

Figura 5. Análise termogravimétrica do sólido sintetizado



Fonte: os autores (2019).

A Análise térmica evidenciada na Figura 5 permite avaliar os eventos térmicos principais ocorrentes na HA, auxiliando diretamente na identificação, com base na análise da variação de temperatura (eixo x) a perda de massa (eixo y) obtida em cada evento.

É observada, no evento térmico compreendido entre 30 e 105 °C, a ocorrência de uma perda de massa inicial, o que, segundo Ionashiro (2004), atribui-se à perda de água livre, mas essa perda de massa inicial de 0,3% não é significativa. Lacerda et al. (2006) e Coco (2018) concordam com Ionashiro (2004) e justificam essa perda de massa inicial como sendo devido à perda de água livre. Por outro lado, Santos et al. (2005), utilizando precursores alternativos para a síntese da HA através do método sol-gel, perceberam um incremento de massa no evento térmico entre 25 e 200 °C, e concluíram que esse incremento pode estar associado a pequenos rearranjos estruturais e oxidação, justificáveis dada a metodologia utilizada e seus precursores alternativos (Liu, Troczynska, & Tseng, 2001).

Ao analisar o evento térmico que acontece entre 400 e 450 °C, houve uma perda de massa de 0,54%, o que pode ser justificado pela decomposição do hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) sobressalente, que, de acordo com Hoppe Filho et al. (2017), pode ser considerado

insignificante, pois o hidróxido de cálcio foi consumido quase em sua totalidade, gerando a possibilidade da formação da HA.

Entre 580 e 693 °C, houve uma perda de massa de 1,43%, que se refere a um evento endotérmico característico, o que pode estar associado à perda de água de desidratação. A partir de 580 °C, a massa sofreu perdas gradativas até 1000 °C. A perda de massa acima de 580 °C deve-se, provavelmente, à cristalização da HA (Barbosa, 2019). Uma perda de massa em 1250 °C pode ser atribuída ao início da transição de fases, devido à transformação da fase HA em β -TCP (Ramesh, Aw, Tolouei, Amiriyan, Tan, Hamdi, Purbolaksono, & Hassan, 2013). Vale ressaltar que estas transformações de fase ocorrem por se tratarem de uma HA deficiente em cálcio. Os resultados demonstrados na Figura 5 são confirmados por Ivanova, Frank-Kamenetskaya, Kol'tsova, & Ugolkovet (2001), que obteve as mesmas curvas de TG. Porém, Ivanova et al. (2001) observa picos referentes à temperatura acima das apresentadas na Figura 5, em que ocorreu parte da decomposição da HA em β -TCP em sua pesquisa.

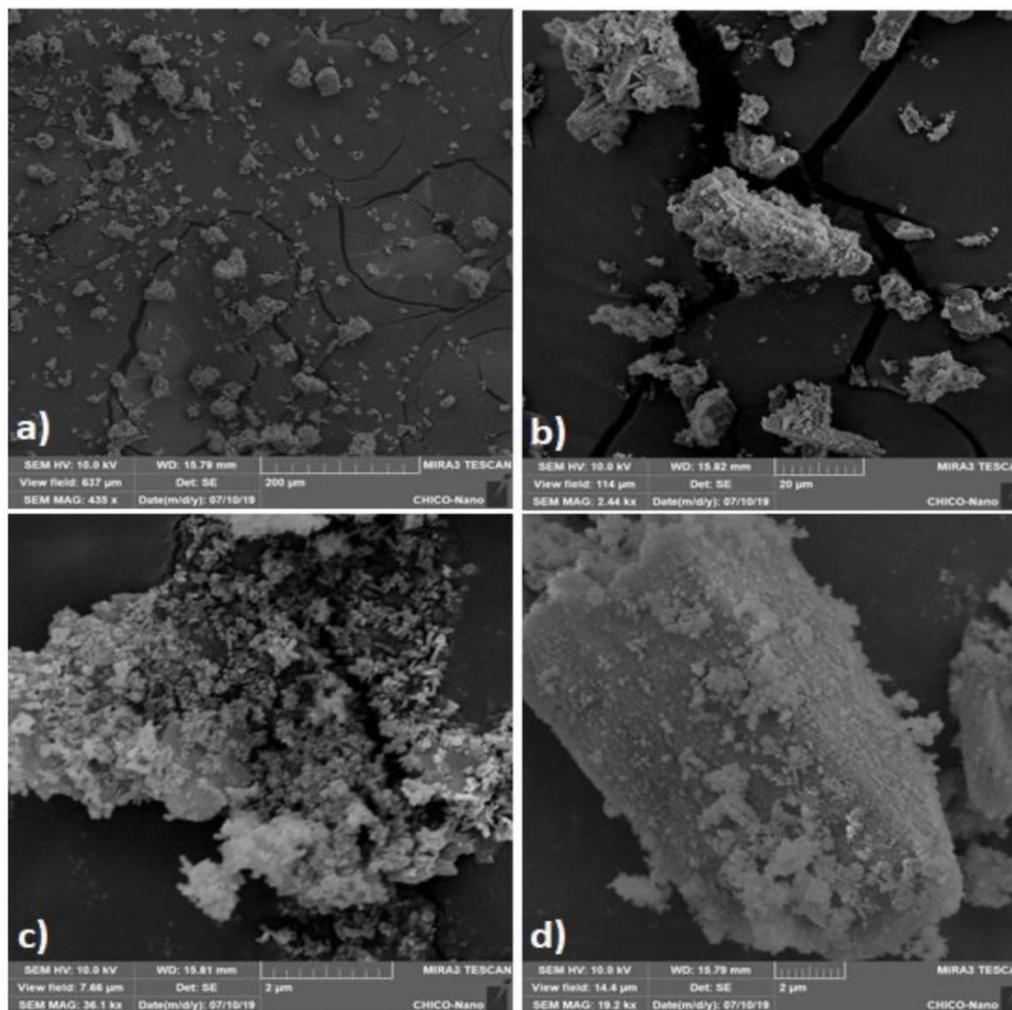
3.5 Brunauer Emmett Teller – BET

Segundo Azevedo, Strecker, & Gorgulho (2015), a temperatura tem uma consequência direta nos processos de sinterização da HA, pois, com o aumento da temperatura do tratamento térmico, a área de superfície específica das amostras experimentou uma diminuição em temperaturas próximas de 1100 °C do aumento da cristalinidade e tamanho dos cristalitos, aumento da intensidade das vibrações relacionadas ao grupamento fosfato (relacionado ao aumento da cristalinidade da HA) e modificação da morfologia dos grãos. O diâmetro dos poros aumenta, pois os poros presentes nos contornos de grão se fundem e são deslocados para outras regiões do corpo, permitindo, dessa maneira, o crescimento dos cristalitos. Os resultados da área superficial específica da amostra estudada (diâmetro médio dos poros e volume total dos poros) são, respectivamente: 17,2663 m²/g; 286,4127 Å; 0,130052 cm³/g. Esses resultados estão de acordo com os obtidos por Lacerda et al. (2006) e Lacerda, Lameiras, & Silva (2009), os quais sugerem a influência direta dos tamanhos das partículas nas reações e suas possíveis formações dos compostos esperados.

3.6 Microscopia eletrônica de varredura – MEV

De acordo com os resultados obtidos através da MEV Figura 6, utilizando um detector de elétrons secundários, podemos observar a topografia e forma das partículas da amostra.

Figura 6. Micrografias obtidas da HA sintetizada através da via hidrotermal. (a) SEM MAG 435 x; (b) SEM MAG 2.44 kx; (c) SEM MAG 33.1 Kx; e (d) SEM MAG 19.2 kx.



Fonte: os autores (2019).

É importante atentar, a partir da análise da MEV (Figura 6), a tendência dos aspectos morfológicos apresentados pelo material sintetizado, que pode ser comparada com os resultados obtidos por Cividatti, Santos, Urbano, Silva, & Dall'Antonia (2014), que indicaram que, quando se realiza a síntese da HA através da via hidrotermal, independentemente do tempo de síntese, há predominância de aglomerados de partículas com tendências esféricas,

conforme pode-se observar nas Figuras 6 (a) e (b). Por outro lado, a síntese levou à formação, também, de partículas laminares semelhantes a bastonetes, o que pode indicar a possibilidade de que seja necessário um tempo maior de síntese para que se possa alcançar maior organização do sistema, de acordo com o prescrito por Cividatti et al. (2014) e Ramos (2015).

Em comparação com os resultados obtidos através da técnica de DRX, observa-se que o material apresenta, predominantemente, uma fase definida através dos seus picos característicos da HA, enquanto na MEV existe uma tendência à morfologia esférica. Por outro lado, a morfologia não é, em sua totalidade, uniforme, pois, em alguns pontos, apresenta partículas laminares próximas a bastonetes que, provavelmente, devem-se à mistura presente nesses materiais (brushita, monetita e HA), convergindo, então, com a pesquisa de Lacerda et al. (2009).

Em relação à síntese da HA, o processo mais provável para esta síntese envolve a dissolução e reprecipitação dos reagentes, dado que existe uma dissolução contínua de monetita (RAMOS, 2015). Quando o equilíbrio termodinâmico é atingido, a HA é precipitada na superfície do precursor (monetita), como pode-se observar na Figura 6 (d).

3.7 Considerações sobre divergências experimentais em relação ao roteiro adotado

A proporção, em mol, de Ca/P obtida na síntese apresenta um erro de 5,4% em relação ao referencial, o que pode ter afetado a estequiometria reacional e, conseqüentemente, o produto obtido. Ainda, o fosfato de cálcio empregado na síntese foi na forma anidra, ao passo em que o roteiro de França & Pereira (2000) indicava o emprego de fosfato de cálcio monohidratado.

Uma dificuldade técnica de realização foi o controle de temperatura, haja vista que os indicadores de temperatura das chapas de aquecimento do laboratório em que a síntese foi realizada estavam todos quebrados e o laboratório não possuía termômetros disponíveis, de modo que a temperatura de aquecimento da solução de hidróxido de cálcio não foi rigidamente controlada. Também, no artigo, os autores utilizaram uma autoclave com agitação, ao passo em que, neste trabalho, fez-se necessário o emprego de reatores convencionais. Além disso, a metodologia usou filtração a vácuo, enquanto que foi utilizada uma filtração com papel filtro.

Por fim, o principal fator de divergência nos resultados foram, possivelmente, a relação entre temperatura e tempo de cozimento das amostras. Utilizou-se a mesma temperatura que França & Pereira (2000), contudo, para alíquotas muito menores em volume e, conseqüentemente, quantidade de matéria, de modo que é uma possibilidade que devesse ter sido realizado um aquecimento mais brando ou com um tempo de duração menor.

4. Considerações Finais

De acordo com as análises das técnicas de caracterização (espectroscopia IV, espectroscopia Raman, DRX, TG, BET e MEV), foi possível inferir que a produção da HA através da reação de hidróxido de cálcio e fosfato de cálcio anidro pela síntese hidrotermal é válida, uma vez que se trata de um procedimento que ocorre de forma rápida e direta sem a formação de precipitados de fases intermediárias.

Uma questão a ser pontuada é que, embora na espectroscopia IV, a banda OH^- da HA não tenha aparecido de modo definido, é possível que essas tenham sido decompostas com a temperatura, visto que o tratamento do pó branco de HA foi obtido por um conjunto de fatores que puderam influenciar o produto final, isto é, variações na estequiometria, alta temperatura (245 °C), quando comparado ao método e tempo elevado (2 horas) para a quantidade da amostra, tornando possível a decomposição da banda discutida. Ademais, essa espectroscopia também permitiu a observação de outras bandas características das transições dos grupos fosfatos tanto em relação à espectroscopia IV, quanto para a espectroscopia Raman.

Foi possível inferir, também, que a HA sintetizada via hidrotermal possui uma cristalinidade acentuada, a qual foi evidenciada a partir da análise do difratograma, pois este apresentou picos bastante definidos em aproximadamente 12°, 26°, 32°, 33°, 34°, 40° e 45° e, ainda, nas posições entre 60 a 65°.

A partir da TG, verificou-se que houve variações na massa da amostra nas temperaturas de 30 a 100 °C, essas referentes à perda de água livre, entre 400 e 450 °C, possivelmente pela decomposição do hidróxido de cálcio, e entre 580 e 693 °C pela formação de uma maior cristalinidade da apatita e perda de carbonato, o que correspondem a variações típicas na formação da HA.

Em se tratando da técnica de caracterização BET, foi possível analisar os diâmetros médios e os volumes totais dos poros na formação da HA, onde estes, por sua vez, estão

ligados diretamente à temperatura. Desta maneira, os resultados obtidos convergem com os encontrados na literatura.

No que diz respeito à MEV, foi possível averiguar que a morfologia da HA obtida pela síntese hidrotermal apresenta-se enquanto aglomerados de partículas com tendências esféricas. No entanto, essa técnica de caracterização mostrou, também, que a síntese levou à formação de partículas laminares semelhantes a bastonetes. Esse resultado é, possivelmente, explicado por dois motivos: em primeiro lugar, é necessário um maior tempo de síntese para uma organização mais bem definida das partículas e, em segundo lugar, tem-se que essas características se dão pelas misturas presentes na brushita, monetita e HA.

Nesse contexto, é importante reafirmar que foi possível sintetizar a HA via hidrotermal, obtendo um rendimento real de 82% deste material. Assim sendo, a síntese hidrotérmica configura-se enquanto uma metodologia simples e de fácil obtenção para a produção do material desejado, neste caso, a HA, largamente utilizada na área biomédica.

Como perspectivas futuras para ampliação do trabalho, sugere-se o emprego das técnicas de caracterização Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), que pode auxiliar a identificação rápida e precisa das espécies químicas presentes, e/ou a Espectroscopia na Região do UV-Visível, que permite determinar as concentrações das espécies químicas na amostra de interesse.

Referências

Azevedo, A. G.; Strecker, K.; Gorgulho, H. F. (2015). Efeito da temperatura em processos de sinterização de pós de hidroxiapatita. *Cerâmica*, 61 (357), 52-59. doi: 10.1590/0366-69132015613571879

Azevedo, A. G. (2012). Avaliação das mudanças cristalográficas e morfológicas com o aumento da temperatura de sinterização de pós de hidroxiapatita. *Revista da Universidade Vale do Rio Verde*, 10 (2), 297-307. doi: 10.5892/ruvrv.2012.102.297307

Barbosa, R. M. (2019). *Incorporação de hidroxiapatita em matrizes de quitosana e xantana e liberação de doxiciclina em membranas aplicáveis na regeneração tecidual e terapia avançada* [dissertação de mestrado não publicada]. Universidade Estadual de Campinas.

Boanini, E.; Gazzanob, M.; Bigi, A. (2010). Ionic substitutions in calcium phosphates synthesized at low temperature". *Acta Biomaterialia*, 6 (6), 1882–1894. doi: 10.1016/j.actbio.2009.12.041

Bulina, N. V.; Chaikina, M. V.; Prosanov, I. Y.; Dudina, D. V. (2020). Strontium and silicate co-substituted hydroxyapatite: Mechanochemical synthesis and structural characterization. *Materials Science & Engineering B*, 262, 1-5. doi: 10.1016/j.mseb.2020.114719

Ciobanu, C. S.; Massuyeau, F., Constantin, L. V.; Predoi, D. (2013). Structural and physical properties of antibacterial Ag-doped nano-hydroxyapatite synthesized at 100°C. *Nanoscale Research Letters*, 6 (1), 613-621. doi: 10.1186/1556-276X-6-613

Cividatti, L. N.; Santos, V.; Urbano, A.; Silva, A. F.; Dall'Antonia, L. H. (2014). Estudo da Influência do Tempo de Síntese na Obtenção de Hidroxiapatita por Hidrotermal/micro-ondas. *Orbital*, 6 (1), 7-13. Retirado de: <http://www.orbital.ufms.br/index.php/Chemistry/article/view/529>

Coco, A. M. A. (2018). *Síntese e caracterização de Scaffolds de Hidroxiapatita para aplicações na regeneração óssea* [monografia não publicada]. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais.

Costa, A. C. F. M.; Lima, M. G.; Lima, L. H. M. A.; Cordeiro, V. V.; Viana, K.M.S.; Souza, C.V.; Lira, H. L. (2009). Hidroxiapatita: Obtenção, caracterização e aplicações. *Revista eletrônica de Materiais e Processos*, 4 (3), 29-38. Retirado de: http://slabo.org.br/cont_anais/anais_9_colaob/manuscript/15-022TT.pdf

Elliott, J. C. (1994). *Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates* (1nd ed.). Elsevier Science.

França, I. R.; Pereira, M. M. (2000). Produção de hidroxiapatita via síntese hidrotermal e caracterização dos pós obtidos. *Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Brasil, 14, 15901-15917. <https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbecimat/2000/Docs/TC111-001.pdf>

Hoppe Filho, J.; Gobbi, A.; Pereira, E.; Quarcioni, V. A.; Medeiros, M. H. F. (2017). Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland (Parte II): Índice de atividade pozolânica com cimento Portland (IAP), difração de raios-X (DRX) e termogravimetria (TG/DTG), *Revista Matéria*, 22 (3). doi: 10.1590/s1517-707620170003.0206

Ionashiro, M. G. (2004). *Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial*. GIZ.

Ivanova, T. I.; Frank-Kamenetskaya, O. V.; Kol'tsova, V. L.; Ugolkovet, A. B. (2001). Crystal structure of calcium-deficient carbonated hydroxyapatite. Thermal Decomposition. *Journal of Solid State Chemistry*, 160 (2), 340-349. doi: 10.1006/jssc.2000.9238

Lacerda, K. A.; Lameiras, F.S.; Silva, V. V. (2009). Avaliação da Biodegradação de Matrizes Porosas à Base de Hidroxiapatita para Aplicação como Fontes Radioativas em Braquiterapia. *Química Nova*, 32 (5), 1216-1221. doi: 10.1590/S0100-40422009000500025

Lacerda, K. A.; Lameiras, F. S.; Silva, V. V. (2006). Síntese e caracterização de matrizes porosas de hidroxiapatita para aplicação como fontes radioativas em braquiterapia. *Revista Escola de Minas*, 59 (2), 217-223. doi: 10.1590/S0370-44672006000200012

Lima, C. O. D. (2015). *Hidroxiapatitas modificadas com prata aplicadas como agentes antimicrobianos* [dissertação de mestrado não publicada]. Universidade Federal de Paraíba.

Liu, D. M.; Troczynska, T.; Tseng, W. J. (2001). Water-based sol-gel synthesis of hydroxyapatite: process development. *Biomaterial*, 22 (13), 1721-1730. doi: 10.1016/S0142-9612(00)00332-X

Lopes, C. C.; Pinheiro, W. A.; Rocha, D. N.; Santos, J. L. (2018). Interação da hidroxiapatita nanométrica na superfície do grafeno. *Anais do 73º Congresso Anual da ABM, Brasil*, 73 (73). doi: 10.5151/1516-392X-31811-1537552741

Mavropoulos, E. (1999). *A hidroxiapatita como absorvedor de metais* [dissertação de mestrado não publicada]. Fundação Oswaldo Cruz.

Pai, S.; Kini, M. S.; Selvaraj, R.; Pugazhendhi, A. (2020). A review on the synthesis of hydroxyapatite, its composites and adsorptive removal of pollutants from wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, 38. doi: 10.1016/j.jwpe.2020.101574

Pereira, A. S.; Shitsuka, D. M.; Parreira, F. J.; Shitsuka, R. (2018). Metodologia da Pesquisa Científica [e-book]. 1. ed. Santa Maria, RS: UFSM, NTE. Retrieved from: https://repositorio.ufsm.br/bitstream/handle/1/15824/Lic_Computacao_Metodologia-Pesquisa-Cientifica.pdf?sequence=1

Ramesh, S.; Aw, K. L.; Tolouei, R.; Amiriyani, M.; Tan, C. Y.; Hamdi, M.; Purbolaksono, J.; Hassan, M. A. (2013). Sintering properties of hydroxyapatite powders prepared using different methods, *Ceramics International*, 39 (1), 111-119. doi: 10.1016/j.ceramint.2012.05.103

Ramos, I. Y. O. (2015). *Produção, Caracterização e Avaliação da Resposta Celular de Recobrimentos de Zinco-Hidroxiapatita Sobre a Superfície de Titânio para Aplicações Sobre Implantes* [dissertação de mestrado não publicada]. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Ribeiro, D. V.; Morelli, M. R. (2014). Effect of Calcination Temperature on the Pozzolanic Activity of Brazilian Sugar Cane Bagasse Ash (SCBA). *Materials Research*, 17 (4), 974-981. doi: 10.1590/S1516-14392014005000093

Santos, M. L.; Florentino, A. O.; Saeki, M. J.; Aparecida, A. H.; Fook, M. V. L.; Guastaldi, A. C. (2005). Síntese de hidroxiapatita pelo método solgel utilizando precursores alternativos: nitrato de cálcio e ácido fosfórico. *Eclética Química*, 30 (3), 29-35. doi: 10.1590/S0100-46702005000300004

Santos, M. V. B.; Osajima, J. A.; Silva Filho, E. C. (2016). Hidroxiapatita: suporte para liberação de fármacos e propriedades antimicrobianas. *Cerâmica*, 62 (363), 256-265. doi: 10.1590/0366-69132016623631980.

Souza, T. S.; Rangel, F. S.; Tokumoto, M. S.; Lôbo, I. P.; Cruz, R. S. (2019). Síntese, caracterização e modificação da hidroxiapatita com zinco para aplicação na reação de esterificação. *Matéria (Rio J.)*, 24 (1). doi: 10.1590/s1517-707620190001.0659

Stafin, G.; Antunes, S. E. M.; Saito, R. E.; Souza, E. C. F.; Andrade, A. V. C.; Borges, C. P. F. (2016, Outubro 13-14). *Síntese e Caracterização de Hidroxiapatita pelo Método Hidrotermal Visando sua Utilização como Biomaterial* [Resumo da apresentação da conferência]. XXV Encontro Anual de Iniciação Científica, Londrina, PR, Brasil. http://apps.uepg.br/propesp/pesquisa/eaic/public/storage/uploads/2016/08374249927/2016-09-20_18-49-48.pdf

Supová, M. (2015). Substituted Hydroxyapatites for Biomedical Applications: A review. *Ceramics International*, 41 (8), 9203–9231. doi: 10.1016/j.ceramint.2015.03.316

Porcentagem de contribuição de cada autor no manuscrito

Maria Nicheilly Pontes Araújo – 16,67%

Welly Evilly da Silva Vieira – 16,67%

Lucelma Pereira de Carvalho – 16,67%

Higor Diego Farias de Melo – 16,67%

Thaís Cavalcante de Souza – 16,67%

Romildo Alves Berenguer – 16,67%