

## Estudo do efeito da calcinação na obtenção da HAp nanoestruturada por reação de combustão

 <https://doi.org/10.56238/sevened2024.026-010>

**Thaíla Gomes Moreira**

Especialista em Tecnologia da Informação – UFRN  
Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal  
(RN), Brasil

Docente na Escola de Ciência e Tecnologia – UFRN

**Amanda Melissa Damião Leite**

Pós-doutora em Ciência e Engenharia de Materiais –  
UFCG

Docente na Escola de Ciência e Tecnologia – UFRN

**Kaline Melo de Souto Viana**

Doutora em Engenharia de Processos – UFCG

### RESUMO

O osso humano é formado por 9% de água, 20% de componentes orgânicos e 69% de fosfatos de cálcio. Estes fosfatos estão presentes também na composição óssea de diferentes espécies animais, despertando grande interesse biológico e médico, por ser um material altamente biocompatível, ou seja, que possui capacidade de ser compatível com tecidos vivos e fluidos orgânicos sem que ocorram efeitos tóxicos ou ainda reações imunológicas. Um dos representantes mais utilizados do grupo dos materiais bioativos de fosfato de cálcio de origem sintética é a hidroxiapatita - HAp,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , devido a sua alta osteoindução, que possibilita a regeneração óssea, estrutura e composição similares as do fosfato presente no tecido esquelético, também conhecido como apatita biológica, e sua excelente biocompatibilidade. Este trabalho de pesquisa se propôs a estudar a influência de diferentes temperaturas de calcinação, dentro de uma faixa pré-determinada, combinadas ao uso de dois combustíveis distintos, glicina e ureia, através do método de síntese por combustão, na obtenção de HAp formada por grãos nanométricos, para que a sua estrutura fosse o mais similar possível à apatita biológica. Para essa investigação, foram utilizados como métodos de caracterização estrutural e morfológica as seguintes técnicas: difração de raios-X (DRX), espectroscopia por energia dispersiva (EDX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e termogravimetria (TG). Os resultados das caracterizações mostraram que utilizando os dois combustíveis foi possível obter a fase HAp, com grãos de tamanho nanométrico formando aglomerados heterogêneos de fácil desaglomeração, sendo a obtenção de HAp mais eficiente e com maior grau de pureza quando utilizada a glicina, e calcinada à 1200°C.

**Palavras-chave:** Hidroxiapatita, Reação de combustão, Biomaterial, Calcinação.

## 1 INTRODUÇÃO

Aproximadamente 70% do osso humano é composto por fosfatos de cálcio, consistindo esta parte inorgânica em uma fase amorfa e uma fase cristalina, formada pela apatita biológica (TORKITTIKUL e CHAIPANICH, 2012). Materiais cerâmicos a base desse fosfato vem atraindo cada vez mais atenção na área médico-odontológica devido a sua similaridade com o material biológico, e os principais exemplos disto são a hidroxiapatita (HAp)  $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$  e o  $\beta$ -fosfato tricálcio  $[Ca_3(PO_4)_2]$ , devido à alta biocompatibilidade, excelente osteoindução, além de estrutura e composição muito próximas as do material biológicoesquelético (EPPL e TADIC, 2003). Sendo ainda a HAp muito utilizada em implantes odontológicos, cirurgias reconstrutoras e cirurgias ortopédicas, substituindo enxertos ósseos, como descrito na literatura médica.

São reportados, na literatura os usos dos mais diversos reagentes e métodos para sintetizar a HAp em laboratório, como exemplos deste último temos: gravitacional (NATHANAEL et al, 2011), hidrotermal (SIMOMUKAY, 2013), micro-ondas (KALITA e VERMA, 2009), precipitação (ARAÚJO et al, 2012), reação de combustão (GHOSH et al, 2010) e sol-gel (RODRIGUES, 2008). A escolha do método de síntese utilizado é feita levando-se em consideração o tamanho de partículas que se pode obter, sendo esta uma característica extremamente importante no que diz respeito a sua aplicação.

A caracterização dos pós obtidos pode ser realizada através da técnica de difração de raios-X (DRX), quanto a sua estrutura, microscopia eletrônica de varredura (MEV), quanto a sua morfologia e para análise química pode ser empregada à técnica de espectroscopia por energia dispersiva (EDX), entre outras.

Este trabalho se propôs a obter hidroxiapatita formada por grãos nanométricos, através do método de síntese por combustão, estudando a influência de diferentes temperaturas de calcinação, dentro de uma faixa pré-determinada, combinadas ao uso de dois combustíveis distintos, glicina e ureia, sobre a estrutura da HAp obtida. Tendo o método de síntese por reação de combustão sido escolhido devido a sua fácil execução e baixo custo, podendo ser utilizado para a produção de pós de HAp em larga escala.

A síntese por reação de combustão é ainda descrita por ALVES, BERGMANN e BERUTTI(2013) como:

um método baseado no princípio de que uma vez iniciada uma reação sob calor, uma reação exotérmica ocorre e passa a se auto-sustentar durante certo intervalo de tempo, resultando em um pó como produto final. A reação exotérmica começa na temperatura de ignição e gera certa quantidade de calor que é chamada temperatura máxima ou temperatura de combustão. Solução por síntese de combustão tem a vantagem de produzir rapidamente pós-finos e homogêneos. Por ser um processo exotérmico e auto-sustentado, e com uma alta taxa de liberação de calor, pode ser explosiva e deve ser realizada com cuidado redobrado.

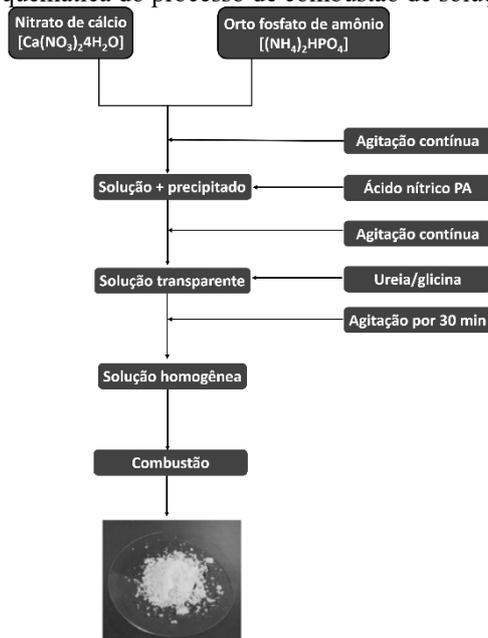
## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para fins de estudo, pós de hidroxiapatita foram sintetizados e analisados como descrito nas subseções a seguir apresentadas.

### 2.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A Fig. 1 ilustra o procedimento de obtenção da HAp.

Figura 1 – Representação esquemática do processo de combustão de solução para síntese de HAp [10].



Para a realização das sínteses neste trabalho, foram seguidas a metodologia e proporções de reagentes propostas por Ghosht al (2010). Como precursores de cálcio e fósforo utilizou-se nitrato de cálcio tetrahidratado (Vetec – Química Fina, Brasil) e fosfato de amônio di-básico (Vetec – Química Fina, Brasil). A mistura foi então colocada sob agitação magnética, e adicionada de ácido nítrico (Vetec – Química Fina, Brasil, 69%), em pequenas quantidades até a completa diluição do precipitado.

Posteriormente, a solução resultante, foi retirada do agitador e acrescida do combustível, sendo colocada sob agitação novamente. A solução foi então transferida para um cadinho e colocada em uma resistência elétrica para que houvesse a combustão.

O produto obtido foi deixado esfriando até atingir a temperatura ambiente, sendo macerado, pesado e dividido em quatro amostras de pesos semelhantes posteriormente. Três das amostras foram colocadas para calcinar em forno de mufla, com temperatura inicial de 25°C até atingirem 600°C, 900°C e 1200°C, respectivamente, a uma taxa de 10°C/min e permanecendo nestas temperaturas durante 12 horas.

As etapas de obtenção dos pós de HAp por reação de combustão estão ilustradas nas Fig. 2 e 3, para os combustíveis glicina e ureia respectivamente.

Figura 2 – Etapas de obtenção de HAp por reação de combustão, utilizando glicina como combustível. (a) Aquecimento da mistura dos reagentes na resistência, (b) liberação dos gases provenientes da combustão e (c) pós da HAp obtido após a combustão completa.

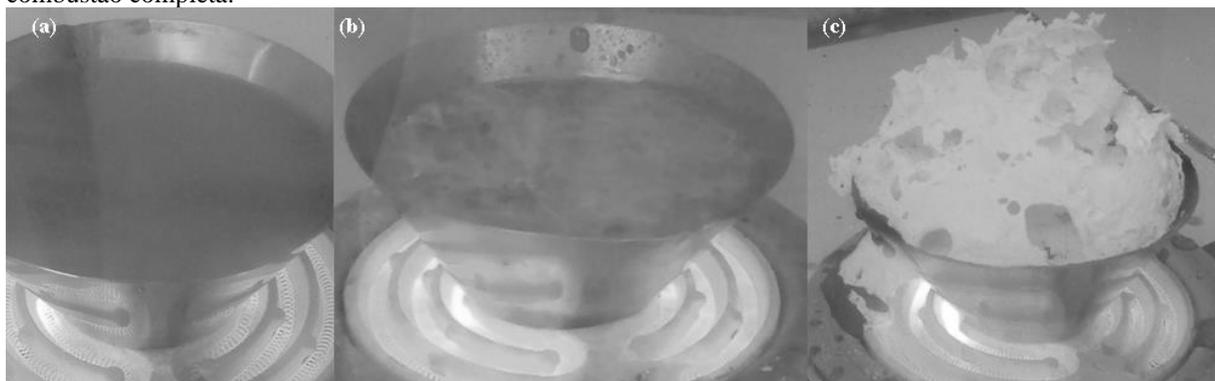


Figura 3 – Etapas de obtenção de HAp por reação de combustão, utilizando ureia como combustível. (a) Aquecimento da mistura dos reagentes na resistência, (b) liberação dos gases provenientes da combustão e (c) pós da HAp obtido após a combustão completa.



## 2.2 CARACTERIZAÇÕES

A caracterização estrutural dos pós de HAp obtidos foi realizada pela técnica de Difração de Raios-X (DRX). Um difratômetro BRUKER de modelo D2 PHASER foi utilizado para registrar os dados em  $2\theta$  no intervalo de  $3^\circ$  a  $70^\circ$ . Os dados obtidos foram analisados utilizando o software Origin 9.4 e os picos classificados de acordo com a carta da JCPDS para HAp. A análise química foi realizada através de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) utilizando detector de modelo XFlash 430 H da marca Bruker. E a caracterização morfológica foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizando microscópio eletrônico de mesa Hitachi de modelo TM-3000. Para a realização das análises termogravimétricas (TG) foi utilizada a termobalança de modelo TG 209F1 da marca NETZSCH, no intervalo de 0 a  $1000^\circ\text{C}$  a uma taxa de  $50/20,0(\text{K}/\text{min})$ .

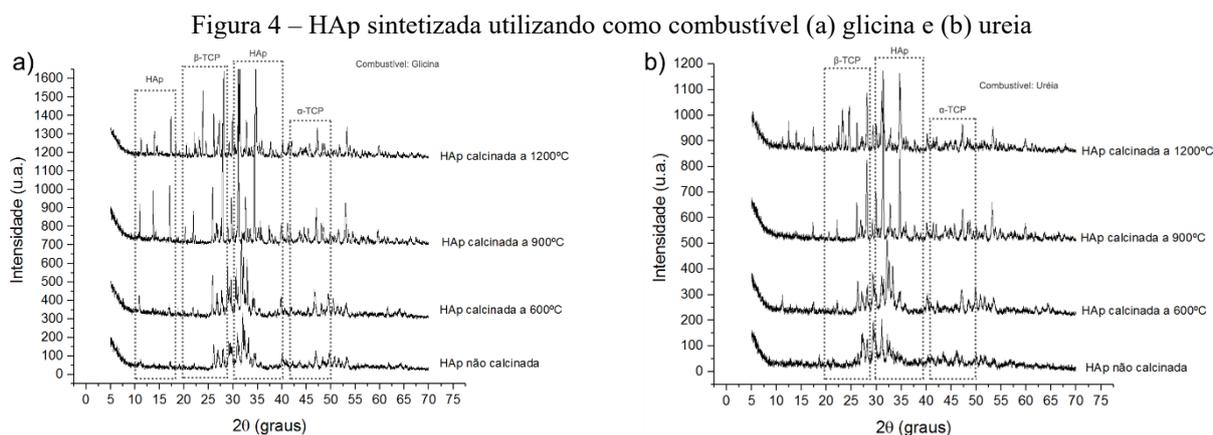
## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A partir da análise dos picos cristalográficos presentes nos difratogramas e sua comparação com a ficha padrão de HAp da JCPDS e resultados apresentados por Bezzi et al (2002), Ghosh et al (2009) e Kalita e Verma (2010), foi possível comprovar a formação da HAp como fase principal para os dois combustíveis utilizados. No entanto, ocorreu também a formação de outras duas fases a  $\beta$ -fosfato tricálcio ( $\beta$ -TCP) que ocorre entre  $20$  e  $30^\circ$ , sendo esta fase similar à de HAp nas amostras de

uréia, e a  $\alpha$ -fosfato tricálcio ( $\alpha$ -TCP) que ocorre entre 40-50°. Nas amostras de glicina, a fase predominante foi a HAp, que ocorre nos intervalos entre 10 e 20° e entre 30 e 40°, como ilustrado na Fig.4.

Desse modo, é possível verificar, através dos difratogramas que o material obtido na síntese por reação de combustão não foi a fase hidroxiapatita pura como era desejada, mas sim uma mistura de três fases de fosfato de cálcio.



### 3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Os resultados da análise morfológica demonstraram que o aumento na temperatura de calcinação e o tipo de combustível utilizados tiveram influência direta no que diz respeito a morfologia dos grãos, sendo os grãos da HAp sintetizada utilizando glicina como combustível menores, de formato mais irregular e seus aglomerados mais porosos, como mostrado nas Fig.5 e 6.

Figura 5 - Micrografias das amostras de HAp sintetizadas com o combustível glicina, com aumento de 200X. (a) Não calcinada, (b) Calcinada a 600°C, (c) Calcinada a 900°C, (d) Calcinada 1200°C.

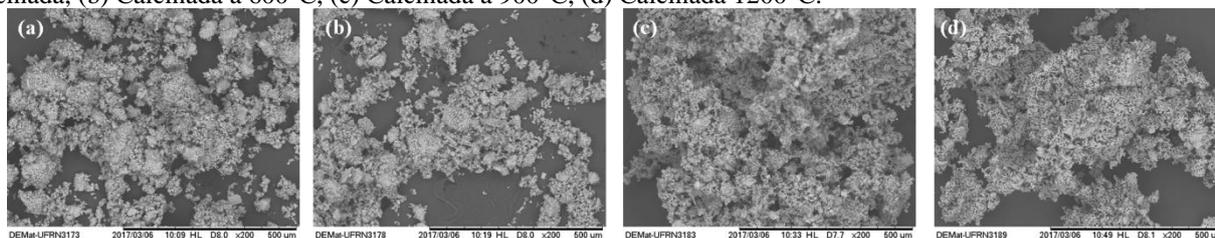
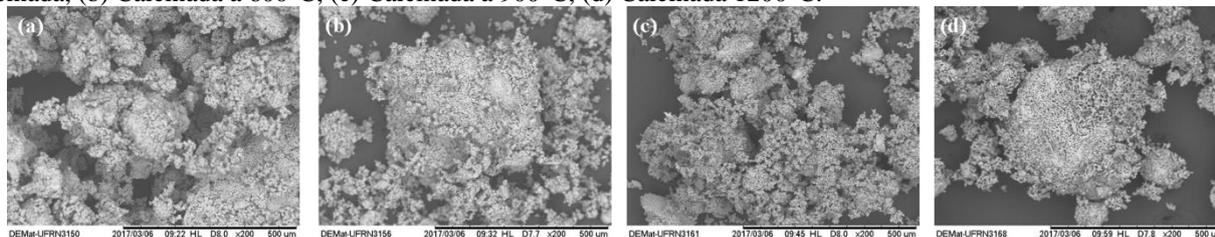


Figura 6 - Micrografias das amostras de HAp sintetizadas com o combustível ureia, com aumento de 200X. (a) Não calcinada, (b) Calcinada a 600°C, (c) Calcinada a 900°C, (d) Calcinada 1200°C.



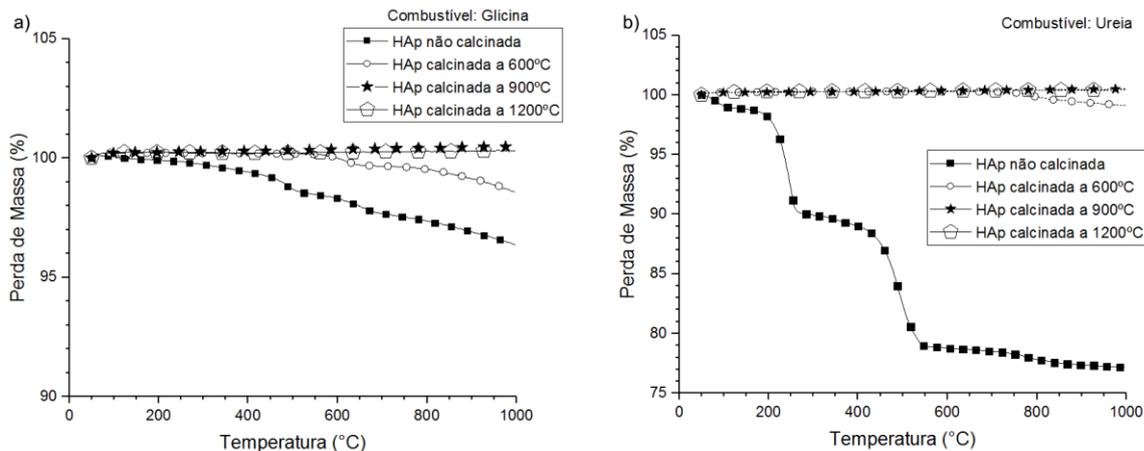
### 3.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)

Foi possível comprovar, através das análises termogravimétricas, ilustradas na Fig. 7, que o aumento da temperatura de calcinação tem influência direta na perda de massa dos pós obtidos. As amostras não calcinadas apresentaram maior percentual de redução de massa para ambos os combustíveis.

Na amostra não calcinada de HAp sintetizada utilizando ureia como combustível, a exemplo do que é reportado na literatura, a perda de massa se deu devido a decomposição térmica da ureia em compostos complexos e a evaporação de água. Enquanto a amostra sintetizada com glicina e não calcinada, ocorre perda de massa de aproximadamente 3%, Fig. 7a, contrariando os resultados encontrados por Ghosh et al (2009).

Para as amostras calcinadas a 600°C, o percentual de variação de massa foi menor quando utilizado o combustível ureia, com aumento de aproximadamente 0,16% em 760,2°C e redução de 0,89% em 997,5°C, contra um aumento de 0,27% em 568,7°C e uma redução de 1,42% em 997,5°C, para o combustível glicina. Para as amostras calcinadas a 900 e 1200°C, com ambos os combustíveis, não foram observadas alterações significativas no percentual de massa, indicando que para esta faixa de temperatura, a HAp obtida é estável.

Figura 7 - Análises termogravimétricas das amostras de HAp sintetizadas usando os combustíveis (a) glicina e (b) ureia.



### 3.4 ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA (EDX)

Através da análise química, observando os espectros obtidos e as porcentagens de elementos estimados para cada amostra, foi constatada que a composição das oito amostras corresponde a composição de HAp, como esperado. Entretanto, a análise quantitativa revelou que a razão molar Ca/P variou de acordo com o combustível e temperatura de calcinação, Fig. 8 e Fig. 9, tendo as amostras calcinadas à 600°C, para ambos os combustíveis, apresentado valores mais próximos da razão molar esperada, de 1,67.

Figura 8 - Espectroscopias por energia dispersiva das amostras de HAp sintetizadas com o combustível glicina e suas razões molares de Ca/P (a) Não calcinada, (b) Calcinada a 600°C, (c) Calcinada a 900°C, (d) Calcinada 1200°C.

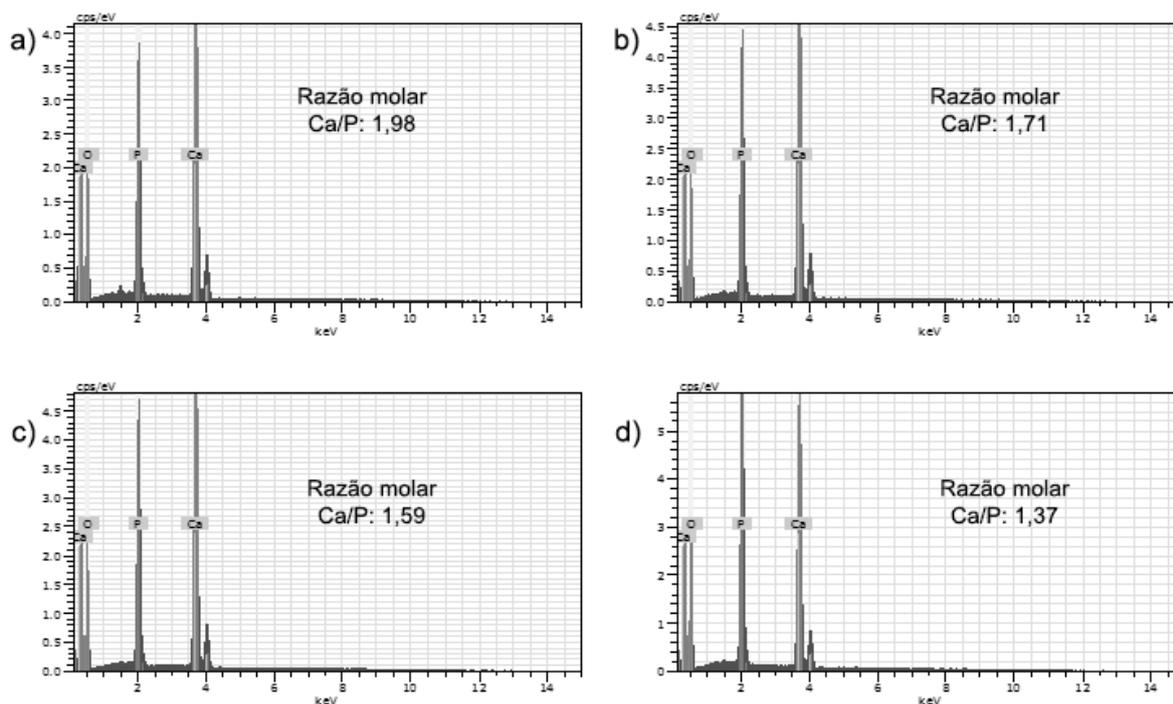
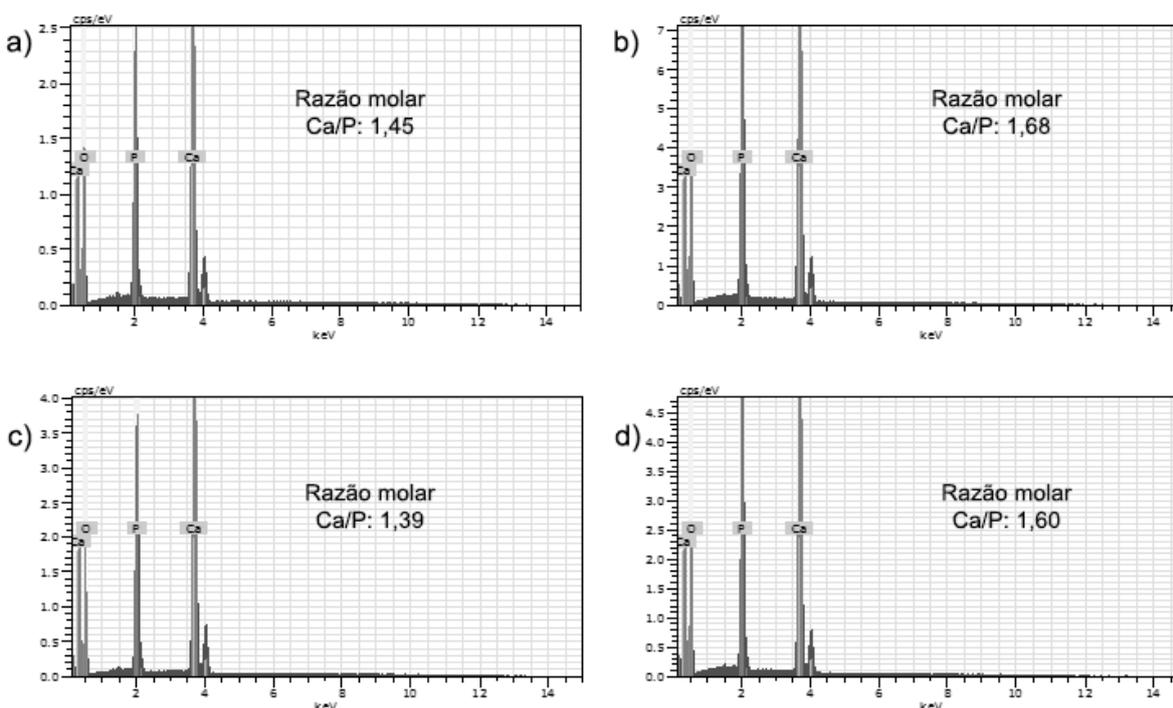


Figura 9 - Espectroscopias por energia dispersiva das amostras de HAp sintetizadas com o combustível ureia e suas razões molares de Ca/P (a) Não calcinada, (b) Calcinada a 600°C, (c) Calcinada a 900°C, (d) Calcinada 1200°C.



Desta forma, a amostra de HAp sintetizada com ureia e calcinada na temperatura de 600°C foi a que mais se aproximou da razão molar de Ca/P de 1,67 que se refere a HAp pura (Brunette et al, 2012)



#### 4 CONCLUSÕES

Diferentemente do interesse inicial, as amostras sintetizadas neste trabalho não foram compostas apenas pela fase hidroxiapatita (HAp) e sim uma mistura de três fases de fosfatos de cálcio (HAp +  $\beta$ -TCP +  $\alpha$ -TCP). Através da caracterização morfológica foi possível classificar os pós das amostras como aglomerados porosos, tendo as amostras de ureia tamanhos entre 2 e 10 $\mu$ m e as amostras de glicina entre 2,5 e 12 $\mu$ m. Através da análise dos resultados das caracterizações, concluiu-se que o combustível mais propício para a síntese de hidroxiapatita, embora apresentando maior percentual de redução de massa e razão molar de Ca/P diferente da desejada para HAp pura, foi a glicina, uma vez que a fase predominante obtida foi a de HAp. No entanto, verifica-se a necessidade de melhoramento das condições de síntese para obter-se a HAp 100% pura.

#### AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, pela concessão da bolsa de Iniciação Científica. Às professoras pela disponibilidade em ensinar e orientar. E aos colegas e técnicos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.



## REFERÊNCIAS

- Alves, A., Bergmann, C.P. e Berutti, F.A. (2013), “Combustion Synthesis”, in *Novel Synthesis and Characterization of Nanostructured Materials*. Springer Science & Business Media, [s. L.].
- Araújo, M.S.O., Fook, M. V. L., Furtafo, G. T. F. S., Silva, M. F. A. e Melo, O. B. “Síntese E Caracterização De Hidroxiapatita Carbonatada Obtida Pelo Método De Precipitação”, *7 Congresso Latino-Americano De Órgãos Artificiais E Biomateriais*, Natal.
- Bezzi, G., Celotti, G., Landi, E., La Torretta, T.M.G., Sopyan, I. e Tampieri, A. (2002), “A Novel Sol-Gel Technique for Hydroxyapatite Preparation”, *Materials Chemistry and Physics*, 78, 816-824.
- Brunette D.M., Tengvall P., Textor M. e Thomsen P. (2012), “Calcium-Phosphate Coatings”, in *Titanium in Medicine: Material Science, Surface Science, Engineering, Biological Responses and Medical Applications*, Springer Science & Business Media, [s. L.].
- Carrodeguas, R.g. e Aza, S. de. (2011), “ $\alpha$ -Tricalcium phosphate: Synthesis, properties and biomedical applications”, *Acta Biomaterialia*, 7, 3536-3546.
- Epple, M. e Tadic, D. (2003), “Mechanically stable implants of synthetic bone mineral by cold isostatic pressing”, *Biomaterials*, 24, 4565–4571.
- Ghosh, S. K., Roy, S. K., Kundu, B., Datta, S. e Basu, D. (2009), “Synthesis of nanosized hydroxyapatite powders through solution combustion route under different reaction conditions”. *Materials Science and Engineering B*, 176, 14–21.
- Kalita, S. J. e Verma, S. (2010), “Nanocrystalline hydroxyapatite bioceramic using microwave radiation: Synthesis and characterization”. *Materials Science and Engineering C*, 30, 295–303.
- Nathanael, A. J., Hong, S. I., Mangalaraj, D. e Chen, P. C. (2011), “Large scale synthesis of hydroxyapatite nanospheres by high gravity method”. *Chemical Engineering Journal*, 173, 846–854.
- Rodrigues, L. R. (2008), “Síntese e caracterização de hidroxiapatita e titânia nanoestruturadas para a fabricação de compósitos”, *Dissertação de Mestrado, Unicamp, Campinas*, 28-30.
- Santos, T. L., Leite, A. M. D. e Viana, K. M. S. (2016), “ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO COMBUSTÍVEL NA OBTENÇÃO DE HAp VIA REAÇÃO DE COMBUSTÃO”, in *XXII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS*, Natal, 92-99.
- Sasikumar, S. e Vijayaraghavan, R. (2010), “Synthesis and Characterization of Bioceramic Calcium Phosphates by Rapid Combustion Synthesis”. *Journal Of Materials Science & Technology*, 26, 1114-1118.
- Simomukay, E. (2013) “Síntese e Caracterização de Ortofosfatos de Cálcio dopados com Nióbio (V) por meio da Rota Hidrotérmica e Avaliação de Citocompatibilidade”, *Dissertação de Mestrado, UEPG*, 63, 68-70.
- Torkittikul, P. e Chaipanich, A. (2012), “Optimization of calcium chloride content on bioactivity and mechanical properties of White Portland cement”. *Materials Science & Engineering C*, 32 (2), 282-289.
- Williams, D.F. (2008). “On the mechanisms of biocompatibility”. *Biomaterials*, 29, 2941-2953.