

Avaliação da Temperatura de Aquecimento Externo na Síntese por Reação de Combustão para Obtenção da Hidroxiapatita

R. B. Leite^{1*}; P. M. A. G. Araújo¹; H. A. Batista¹; P. T. A. Santos¹; D. C. Bezerra¹; A. C. F. M. Costa¹

¹ Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, CEP: 58109-970, Campina Grande/PB

(Recebido em 16/08/2018; revisado em 13/09/2018; aceito em 17/09/2018)
(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

Hidroxiapatita (Hap) foi sintetizada com sucesso por reação de combustão de um sistema aquoso contendo nitrato de cálcio, fosfato de amônio e ureia. O efeito da temperatura de aquecimento externo (forno mufla) na produção da hidroxiapatita foi investigado. O material foi caracterizado por difração de raios X, refinamento pelo método de Rietveld, espectroscopia no infravermelho e distribuição granulométrica. Durante as sínteses foram registrados o tempo, a temperatura reacional e a cor das chamas emitidas foram observadas. Os difratogramas de raios X indicaram a presença de fosfato tricálcico como fase secundária. As diferentes temperaturas de síntese resultaram em amostras com diferentes percentuais de fases e modificações na cristalinidade e tamanho de cristalito. Os espectros de infravermelho apresentaram bandas correspondentes aos grupos fosfatos. Diante dos resultados, a síntese processada a 800 °C mostrou-se mais viável para a produção de hidroxiapatita em maior percentual.

Palavras-chave: Hidroxiapatita; Reação De Combustão; Ureia, Caracterização

Abstract:

Hydroxyapatite (Hap) was synthesized with success by combustion reaction of aqueous system containing calcium nitrate, ammonium phosphate and urea. The effect of external heating temperature (muffle oven) on hydroxyapatite production was investigated. The material was characterized by X-ray diffraction, refinement by the Rietveld method, infrared spectroscopy and granulometric distribution. During the synthesis were measured the time, the reactional temperature and the color of the emitted flames were observed. The X-ray diffractograms presented tricalcium phosphate as the secondary phase. The different temperatures of synthesis resulted in samples with different amounts phases and modifications in crystallinity and crystallite size. The infrared spectra showed bands corresponding to the phosphate groups. Considering the results, the synthesis processed at 800 °C proved to be more viable for the hydroxyapatite production in higher percentage.

Keywords: Hydroxyapatite; Combustion Reaction; Urea; Characterization

1. Introdução

No campo da biomedicina, as tendências contínuas são direcionadas para o desenvolvimento e promoção de uma crescente geração de biomateriais cerâmicos dedicados exclusivamente à restauração óssea. Estes materiais podem constituir uma solução rápida e completa para defeitos ósseos de tamanhos variados [1-3]. Neste âmbito, os biomateriais mais empregados como substitutos ósseos são as biocerâmicas à base de fosfatos de cálcio, com destaque para a hidroxiapatita e para os fosfatos tricálcico [4].

A hidroxiapatita é o principal constituinte mineral dos ossos e dos dentes e apresenta importância fundamental na constituição do corpo humano [5, 6]. Com fórmula geral $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, trata-se do fosfato de cálcio de maior estabilidade e menor solubilidade de todos, cuja razão estequiométrica entre o cálcio e o fósforo (Ca/P) equivale à 1,67. Sua estrutura é capaz de incorporar outros íons mediante

substituições dos cátions Ca^{+2} bem como dos ânions OH^- e PO_4^{-3} . Esta variabilidade de composição da hidroxiapatita é responsável por suas propriedades de biocompatibilidade e osteocondutividade. Por isso, o uso deste mineral sintético é particularmente verdadeiro em cirurgia reconstrutiva, odontologia, ortopedia, artrodese da coluna vertebral, cirurgia oral e maxilofacial [7].

Vranceanu *et al.* [8] obtiveram e investigaram revestimentos de hidroxiapatita pulverizados e enriquecidos com SiC para aumentar a bioatividade e osseointegração de ligas de Ti usadas em aplicações ortopédicas. Os resultados das caracterizações revelaram que a adição de SiC levou a uma melhoria na adesão do revestimento e resistência à corrosão em uma solução de fluido corporal sintético sobre o revestimento de hidroxiapatita, revelando sua adequação para aplicações médicas.

*E-mail: raquelmateriais@hotmail.com (R.B. Leite)

Priyadarshini *et al.* [9] prepararam Hap dopada com Ce^{4+} em diferentes concentrações e realizaram estudos biológicos *in vitro* tais como hemocompatibilidade, atividade antibacteriana e biocompatibilidade. Os estudos *in vitro* demonstraram resultados proeminentes, como a natureza compatível com sangue humano e excelente eficiência de inibição de determinados patógenos, comprovando que o produto desenvolvido pode ser amplamente utilizado em campo ortopédico e odontológico, com propriedades biológicas melhoradas.

Miculescu *et al.* [10] reportaram que ultimamente a hidroxiapatita ganhou muito interesse e foco intenso em pesquisa devido à sua similaridade estrutural, bem como composicional, aos componentes do mineral ósseo humano. A conversão de precursores ricos em cálcio para hidroxiapatita pode levar ao desenvolvimento de uma nova alternativa sustentável com um valioso impacto ambiental e socioeconômico. Ainda assim, as abordagens atuais enfrentam muitos desafios em termos de parâmetros de síntese compatíveis com uma via reproduzível para a síntese de fosfatos de cálcio (hidroxiapatita).

Em laboratório, a hidroxiapatita e outros fosfatos de cálcio, podem ser sintetizados por reações de diferentes métodos químicos, como, emulsão [11], sol-gel [12], mecanoquímico [13], micro-ondas [14], gravitacional [15], coprecipitação [16], precipitação [17] e reação de combustão [18]. Para cada método obtêm-se hidroxiapatitas com diferentes morfologias, estequiometrias e diferentes cristalinidades. No entanto, a maioria destes métodos têm várias desvantagens, incluindo dificuldades em manter o valor de pH acima de 9 durante a solução inicial, levando a formação de hidroxiapatita deficiente em cálcio que, após tratamento térmico adicional, decompõe-se facilmente em fosfato tricálcico [19]. Assim sendo, a obtenção de fosfatos via reação de combustão, apresenta-se como uma tendência atual por ser uma técnica de baixo custo, com elevado rendimento e produtos finais puros [20]. Além disso, comparado a outros métodos, a reação de combustão apresenta vantagens como equipamentos simples, fácil preparação, tempo de reação curto e melhor reprodutibilidade [21, 22].

Portanto, este trabalho tem como objetivo sintetizar pós de hidroxiapatita em duas diferentes temperaturas, através do método de síntese por combustão em solução, utilizando como fonte de aquecimento externa um forno tipo mufla, ureia como combustível e como precursores de reação o nitrato de cálcio tetrahidratado ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) e o fosfato de amônia bibásico ($(NH_4)_2HPO_4$). Através das caracterizações estruturais foram avaliadas as fases obtidas e suas quantidades, bem como a cristalinidade e tamanho de cristalito, e como as temperaturas externas aplicadas influenciaram nestas características. Desta forma, foi possível saber dentre as temperaturas processadas, qual delas foi mais viável para obtenção de maior percentual de hidroxiapatita, nas condições de síntese aplicadas. Além disso, como reportado na literatura, o conhecimento das alterações físicas e químicas dos pós de hidroxiapatita obtidos por este método de síntese possibilita sua melhor utilização, seja em aplicações

médicas como substituinte ósseo ou em outras aplicações como em processos de remediação ambiental [23].

2. Materiais e Métodos

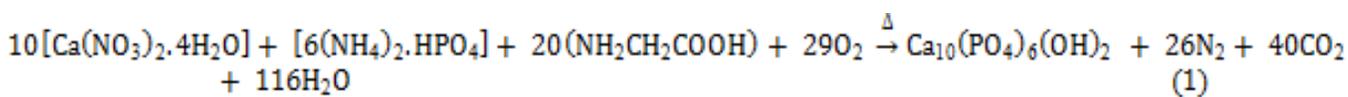
Os reagentes nitrato de cálcio tetrahidratado $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (VETEC, Química Fina LTDA, Brasil) e fosfato de amônio dibásico $(NH_4)_2HPO_4$ (NEON Comercial, Brasil) foram dissolvidos separadamente em água destilada à temperatura ambiente a fim de serem produzidas soluções mães com concentrações de 2,72 mol/L e 2,09 mol/L, respectivamente. Em seguida, o combustível ureia foi acrescentado à solução de nitrato de cálcio e misturado em um agitador magnético, a 250 rotações por minuto, em temperatura ambiente (esta solução foi nomeada solução 1). A solução de fosfato de amônio dibásico (a qual foi nomeada de solução 2) foi adicionada a solução 1 por meio de uma bureta utilizando uma razão de gotejamento de aproximadamente 2 mL/min sob constante agitação. Essas condições produziram uma solução branca com precipitados que foram tratados com ácido nítrico P.A. (HNO_3) (Dinâmica – Química Contemporânea Ltda, Brasil) até que o pH da solução atingisse o valor 1. Posteriormente, a solução em cadinho de alumina com capacidade de 150 mL foi levada à mufla (modelo EDX 3000), que se manteve aberta, com temperaturas programadas em 500 °C e 800 °C, onde ocorreu a ignição seguida de combustão. Depois de observar a combustão, a mufla foi fechada por 20 minutos. Durante a síntese das amostras foram feitas aferições da temperatura e do tempo de chama da combustão. As temperaturas das reações de combustão foram medidas em um intervalo de tempo de 5 em 5 segundos entre cada medição, de forma on-line, de acordo com a calibração do aparelho e seu software de registro. Para tal procedimento fez-se uso de um pirômetro de infravermelho (Raytek, modelo RAYR31 ± 2 °C). O tempo de chama da combustão foi medido com um cronômetro digital (marca Technos). Após a obtenção das amostras, os produtos das reações, em forma de flocos porosos, foram desaglomerados em almofariz, peneirados em malha 200 (abertura 74 μm) e submetidos às caracterizações. As temperaturas de 500 e de 800 °C (as quais deram nomes às amostras Hap-500 e Hap-800) foram temperaturas estimadas e esperadas para realização das sínteses, porém as temperaturas reais alcançadas experimentalmente foram às aferidas e contidas adiante na Tabela 1.

As amostras foram caracterizadas por difração de raios X utilizando um difratômetro de raios X BRUKER modelo D2 Phaser, (radiação $Cu K\alpha$), tensão de 40 kV e 30 mA de corrente. A varredura angular 2θ empregada foi de 10 a 60°, com o passo de 0,02°/minuto. Para a análise qualitativa das fases cristalinas foi empregado o software X'Pert High Score Plus (PANalytical, The Netherlands) para a posterior aquisição do padrão cristalográfico no Inorganic Crystal Structure Database - ICSD. A cristalinidade foi determinada a partir da razão entre a área integrada do pico referente à fase cristalina e a área referente à fração amorfa, utilizando o software DIFFRAC. EVA. O tamanho médio de cristalito foi calculado a partir do pico da linha de alargamento de raios X

(d_{221}) através da deconvolução da linha de difração secundário do cério policristalino (utilizado como padrão), usando-se a equação de Debye-Scherrer ($DXRD=0,9\lambda/\beta\cos\theta$) [24].

Para quantificação das fases foi utilizado o Método de Rietveld [25] e o programa General System Analyzer Structure (GSAS II) [26, 27], com as fichas estruturais CIF code34457 (hidroxiapatita) e code6191(β -TCP) do ICSD - Inorganic Crystal Structure Database. O referido método consiste em utilizar um programa de mínimos quadrados para encontrar os valores dos parâmetros estruturais que fazem as intensidades calculadas concordarem de forma adequada com as intensidades medidas.

Os espectros de infravermelho (FTIR) foram obtidos utilizando um espectrômetro modelo Vertex 70 da marca BRUKER, entre 4000 e 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 20 varreduras. Esta técnica foi utilizada para observar as bandas características das amostras avaliadas.



As características das sínteses com relação à cor, o tempo de chama, o tempo da reação, a temperatura de chama da combustão e intensidade foram observados experimentalmente no decorrer das reações e encontram-se descritos na Tabela 1. A observação destes parâmetros é importante, visto que eles influenciam diretamente nas características finais estruturais e morfológicas.

Tabela 1 – Parâmetros obtidos durante as sínteses por reação de combustão das amostras.

Amostras	Hap-500	Hap-800
Cor da chama	Amarela	Amarela
Características da chama	Fraca e com liberação de muitos gases	Fraca e com liberação de muitos gases
Tempo da chama (s)	60	46
Temperatura de chama máx. ($^{\circ}\text{C}$)	631	745
Tempo total de reação (s)	360	300

Observa-se de forma geral que as reações ocorreram num tempo curto de 360 e 300 segundos respectivamente e, portanto, o processo empregado para síntese de hidroxiapatita foi eficaz para formação do produto final de forma rápida e simples.

No concernente ao parâmetro da cor de chama, foi possível verificar durante o desenvolvimento experimental das reações de combustão, uma coloração amarela de fraca intensidade. Segundo Vanin [28], a cor da chama depende basicamente do elemento químico em maior abundância do material que está sendo queimado, assim como a temperatura depende da constituição química e da quantidade de material que está sendo queimado, mas não tem relação com a cor.

A distribuição granulométrica das amostras foi realizada na faixa de 0,3 μm a 8 μm em um analisador de nanopartículas HORIBA Scientific, modelo SZ-100 series, operando na faixa de 10 a 10.000 nm. O SZ-100 utiliza a técnica de dispersão dinâmica da luz para determinar o tamanho das partículas. Espalhamento de luz dinâmica é a medição de flutuações na intensidade de luz dispersa com o tempo. A leitura ocorre através do movimento Browniano das partículas em um dispersante adequado. Para realização da análise foi utilizado 0,10 g das amostras diluídas, com 50% de sílica em solução como defloculante.

3. Resultados e Discussão

A Equação 1 descreve a reação que governa a obtenção da hidroxiapatita por síntese de combustão da solução.

Uma grande quantidade de gases liberados foi observada nas reações. Este comportamento influencia diretamente na temperatura alcançada pela reação, tendo consequência na cristalização e no estado de aglomeração das partículas que se formam e formação da fase desejada [29, 30].

A Figura 1 ilustra os padrões difratométricos teóricos e experimentais das amostras obtidas.

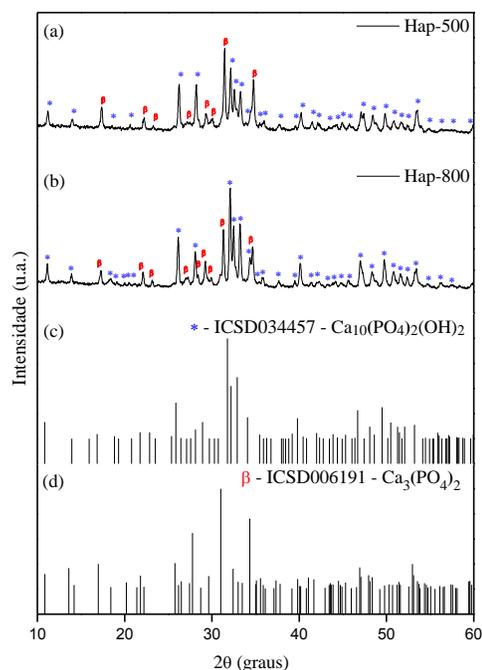


Figura 1 – Padrões difratométricos das amostras obtidas por combustão com temperaturas de (a) 500 $^{\circ}\text{C}$ e (b) 800 $^{\circ}\text{C}$. Padrões teóricos utilizados para a identificação das fases cristalinas (c) Hidroxiapatita e (d) Fosfato tricálcico (beta-tcp).

É possível verificar que as diferentes temperaturas empregadas não alteraram significativamente os padrões difratométricos com relação às fases obtidas, pois ambas amostras apresentam uma fase de hidroxiapatita acompanhada de uma fase cristalina com razão Ca/P = 1,5, o fosfato tricálcico.

A fase de hidroxiapatita apresenta-se na forma polimórfica monoclinica, do grupo espacial P21/b, de acordo com a fórmula $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, cuja indexação dos picos de difração (2 θ) foi realizada de acordo com os índices de Miller (0 0 2) (I%=35,8, d=3,44 Å), (2 2 1) (I%=100, d=2.81 Å) e (-2 2 2) (I%=52.6, d=2.77 Å) do padrão difratométrico ICSD: 034457 (Figura 1c). Picos característicos de hidroxiapatita foram observados em 26,13°; 32,08° e 32,49°, para a amostra sintetizada a 800 °C (Figura 1b) e 26,23°; 32,13° e 32,56°, para a amostra sintetizada a 500 °C (Figura 1a). Estes e outros picos de menor intensidade atestam a fase de hidroxiapatita e corroboram com dados encontrados em outros trabalhos [31, 32]. Já à fase de fosfato tricálcico, esta pertence ao sistema cristalino romboédrico, do grupo espacial R3c, de fórmula $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Os picos principais nos ângulos de difração (2 θ) de 22,10°, 31,31° e 34,63°, para a amostra sintetizada a 800 °C (Figura 1b) e 22,25°, 31,43° e 34,75°, para a amostra sintetizada a 500 °C (Figura 1a), estão em acordo com os índices de Miller (0 2 4) (I%=13,5; d=4,06 Å), (0 2 10) (I%=100, d=2.88 Å) e (2 2 0) (I%=70,3, d=2.60 Å) do padrão difratométrico de referência ICSD: 006191 (Figura 1d).

Resultados semelhantes também foram relatados por Canillas *et al.* [33] e Azevedo *et al.* [23] em suas pesquisas sobre sínteses de pós de hidroxiapatita. A coexistência de fases associadas à hidroxiapatita está relacionada à sua estabilidade térmica [34], que é influenciada pela presença do íon carbonato. A entrada deste íon na estrutura da hidroxiapatita se deve as condições de síntese, realizada em sistema aberto [35, 36], como foi o caso das condições empregadas neste estudo.

A partir dos difratogramas de raios X estimou-se a porcentagem de cristalinidade e o tamanho médio dos cristalitos. Conforme observado na Tabela 2, as amostras apresentam características nanoestruturadas e de elevada cristalinidade. Entretanto, a amostra obtida a 800 °C apresentaram cristalinidade e tamanho de cristalito do pico principal discretamente superiores a amostra obtida a 500 °C.

Tabela 2 – Percentual de cristalinidade e tamanho médio dos cristalitos em função das temperaturas de processamento.

Amostras	Cristalinidade (%)	Tamanho de Cristalito D_{DRX} (nm)
Hap-500	75,9	52,9
Hap-800	81,4	56,0

Os valores de tamanho de cristalito das amostras estudadas superam valores obtidos por outras técnicas [23, 37], e estão em consonância aos valores reportados por Ghosh *et al.* [19] e Mehta *et al.* [38] quando sintetizaram hidroxiapatita pelo processo de combustão de solução aquosa usando como combustíveis ureia e glicina e obtiveram

tamanhos de cristalito 49 nm, 55,8 nm e 54,8 nm, respectivamente.

A cristalinidade é um parâmetro que interfere na estabilidade e na solubilidade da hidroxiapatita (ou dos fosfatos em geral) que, por sua vez, alteram a degradação e o comportamento *in vivo*. Portanto, trata-se de uma propriedade de fundamental importância para classificar biomateriais para aplicações médicas adequadas [39].

Mediante os dados de refinamento de Rietveld foi possível confirmar e quantificar as fases reportadas nos difratogramas de raios X. Os fatores que dizem respeito ao progresso, a qualidade do refinamento e a concordância entre o perfil observado e calculado, R_{wp} e GOF, estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3 – Resultado do quantitativo em massa das fases cristalinas obtidas em diferentes temperaturas, extraídos do refino de Rietveld.

Amostras	Composição		R_{wp} (%)	GOF
	de fases cristalinas (%m/m)			
	$\text{Ca}_5(\text{PO}_3)\text{OH}$	$\beta - \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$		
Hap-500	49,45	50,55	8,94	1,44
Hap-800	69,29	30,71	10,55	1,68

Apesar da quantidade dos reagentes ter sido calculada para que houvesse uma razão entre íons de cálcio e fósforo igual a 1,7, de maneira que o produto obtido fosse somente hidroxiapatita, tanto os difratogramas de raios X como o refinamento confirmaram que houve a formação da fase secundária de fosfato tricálcico. Segundo Volkmer [40] a formação dessa fase não esperada pode ter ocorrido pela diferente interação entre os grupos amino e carbonilo provenientes da ureia [$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$] com os percussores.

Entre a composição das fases cristalinas, foi observado que a amostra sintetizada a 500 °C apresenta maior percentual de fosfato tricálcico. Este resultado também foi confirmado pela presença do pico de maior intensidade identificado no difratograma de raio X. Para a composição sintetizada a 800 °C o percentual de hidroxiapatita foi maior, no entanto também se confirma a fase secundária de fosfato tricálcico. De acordo com Liodakis *et al.* [41] as temperaturas de decomposição do nitrato de cálcio e do fosfato de amônio bibásico são em torno de 720°C e 660°C, respectivamente. Estes valores podem estar relacionados com os diferentes teores de fases obtidos entre as amostras, pois a amostra Hap-500 obteve temperatura máxima de chama 631 °C (abaixo dos valores de decomposição do nitrato de cálcio e do fosfato de amônio bibásico), e a amostra Hap-800 obteve temperatura máxima de chama 745 °C (acima dos valores de decomposição do nitrato de cálcio e do fosfato de amônio bibásico).

Ainda baseado nos dados do refinamento de Rietveld, a Tabela 4 apresenta os parâmetros de rede obtidos para as estruturas da hidroxiapatita e do fosfato tricálcico (β -TCP), nas amostras em questão.

Tabela 4 – Parâmetros de rede extraídos dos refinamentos de Rietveld.

Amostras	Hidroxiapatita $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$				β -TCP $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$			
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V(Å ³)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V(Å ³)
Hap-500	9,53	18,90	6,91	1080,04	10,43	10,43	37,46	3556,71
Hap-800	9,43	18,85	6,90	1066,10	10,46	10,46	37,50	3556,40

Comparando os valores da hidroxiapatita apresentados na Tabela 4 aos valores teóricos obtidos da ficha (ICSD: 034457) onde se tem: $a = 9,4214 \text{ \AA}$, $b = 18,8428 \text{ \AA}$, $c = 6,8814 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, volume de célula unitária = $1057,96 \text{ \AA}^3$, confirma-se a formação da fase e que esta cristalizou no sistema monoclinico $P 2_1/b$ [42]. Já a fase de β -TCP cristalizou no sistema romboédrico R3c de acordo com os parâmetros de rede: $a = b = 10,4390 \text{ \AA}$, $c = 37,3750 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, volume de célula unitária = $3527,20 \text{ \AA}^3$, da ficha padrão (ICSD: 6191). Zhao *et al.* [43] obtiveram valores semelhantes para seus parâmetros estruturais refinados no estudo de refinamento pelo método de Rietveld de hidroxiapatita, fosfato tricálcico e materiais bifásicos preparados pelo método de combustão em solução.

A Figura 2 ilustra os espectros vibracionais na região do infravermelho, na faixa de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, das amostras estudadas, onde se visualizam bandas correspondentes aos grupos hidroxila (OH⁻), carbonato (CO₃²⁻) e bandas correspondentes ao estiramento de grupos fosfatos (PO₄³⁻). A banda em 3394 cm^{-1} corresponde ao grupo OH⁻ que caracteriza o composto hidroxiapatita. Bandas correspondentes ao grupo PO₄³⁻ em 820 e 878 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento simétrico (ν_1), 550 cm^{-1} deformação angular assimétrica (ν_2), estiramento assimétrico (ν_3) em 1034 e 1021 cm^{-1} e, em 598 e 602 cm^{-1} deformação angular assimétrica. De acordo com Azevedo *et al.* [23], bandas atribuídas ao grupamento fosfato com valores semelhantes a estes em estudo, confirmam a obtenção o composto de hidroxiapatita.

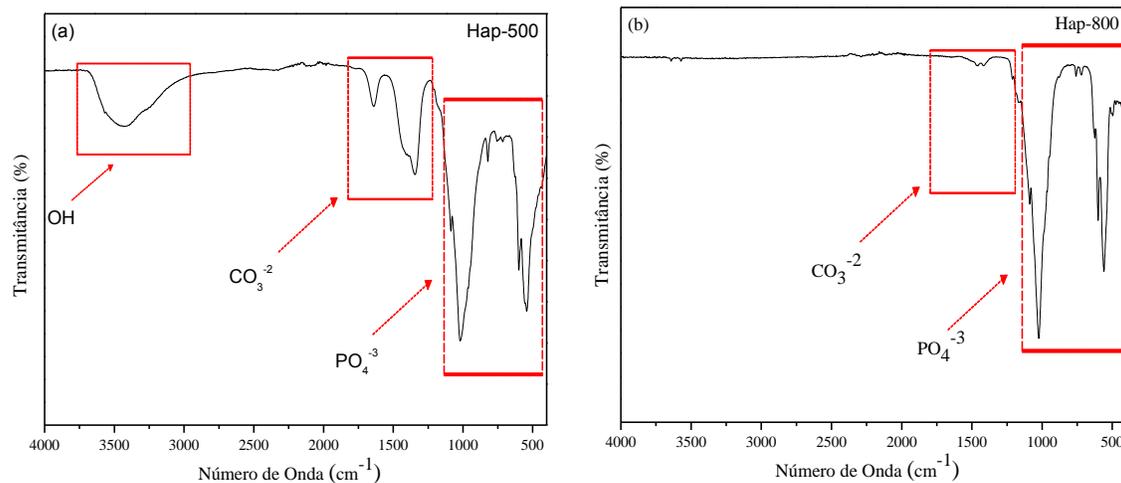


Figura 2 – Espectros de infravermelho das amostras: (a) Hap-500 e (b) Hap-800.

A presença dos íons carbonato nas amostras foi confirmada pelas bandas em $1643, 1469, 1444, 1332$ e 1419 cm^{-1} que foram relacionadas à formação de hidroxiapatita do tipo B, onde íons de carbonato ocupam posições de íons fosfatos (CO₃²⁻ → PO₄³⁻) [44]. A ausência de banda de (OH⁻) para a amostra sintetizada a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ deu-se devido à desidroxilação desencadeada pela decomposição da hidroxiapatita, em consequência do aumento da temperatura de síntese [45].

Canillas *et al.* [33] estudaram a influência dos parâmetros temperatura, tempo de reação e relação Ca/P na síntese de hidroxiapatita por reação de combustão, e os espectros de FTIR evidenciaram bandas correspondentes às vibrações de

OH da hidroxiapatita em 3574 cm^{-1} (tensão) e 630 cm^{-1} (flexão), do grupo fosfato em 962 cm^{-1} (ν_1), 474 cm^{-1} , 462 cm^{-1} (ν_2), 1087 cm^{-1} , 1072 cm^{-1} , 1046 cm^{-1} , 1032 cm^{-1} (ν_3) e 601 cm^{-1} , do grupo CO de CO₃²⁻ 1470 cm^{-1} e 1420 cm^{-1} e bandas de água adsorvida entre 3570 cm^{-1} e 3200 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} .

Na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** encontram-se os valores de distribuição dos diâmetros esféricos das partículas equivalente em função do volume cumulativo das amostras. A distribuição granulométrica para as amostras encontra-se na faixa de 10 a 10000 nm . De modo geral, nas curvas das amostras em estudo observa-se o mesmo comportamento, independente da temperatura utilizada na síntese. Ou seja, distribuição estreita, simétrica e monomodal.

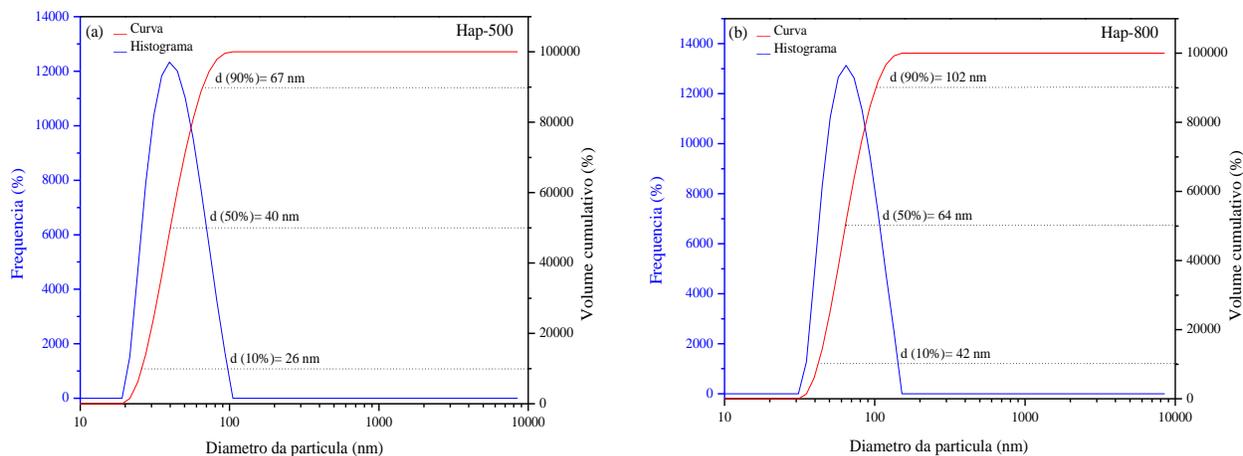


Figura 3 – Distribuição granulométrica das amostras: (a) Hap-500 e (b) Hap-800.

Na Tabela 55 estão expressos os tamanhos dos diâmetros das partículas das amostras em estudo, de acordo com os índices de distribuição de tamanho de partícula D10, D50 e D90%, obtidos a partir dos gráficos da **Erro! Fonte de referência não encontrada.** Os parâmetros D10 e D90 estão relacionados aos diâmetros de corte da curva de distribuição acumulada em 10% e 90%, respectivamente, enquanto que, o parâmetro D50% está relacionado ao tamanho mediano de partícula (Dm).

Tabela 5 – Diâmetros das partículas das amostras de acordo com os índices de distribuição das amostras: Hap-500 e Hap-800.

Amostras	D (10 %) nm	D (50 %) nm	D (90 %) nm
Hap-500	26	40	67
Hap-800	42	64	102

De acordo com os valores apresentados na Tabela 5, é notório que houve influência da temperatura no tamanho mediano de partícula, visto que a amostra Hap-800 apresenta valor 37,5 % superior à amostra Hap-500. Estes resultados estão em concordância com os resultados de DRX, evidenciados na Figura 1 e com os resultados apresentados na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, onde o tamanho de cristalito e de cristalinidade são discretamente superiores para a amostra sintetizada a 800 °C.

Conclusão

Foram obtidos com sucesso fosfatos de cálcio com fases predominantes de hidroxiapatita e fosfato tricálcico, reprodutíveis, nanocristalinos, por reação de combustão nas temperaturas de síntese (fonte externa) de 500 e 800 °C utilizando-se como combustível a ureia. A coexistência de fases associadas à hidroxiapatita está relacionada à sua estabilidade térmica, que é influenciada pela presença do íon carbonato que causa instabilidade a hidroxiapatita. A amostra obtida a 800 °C apresentou cristalinidade e tamanho de

cristalito do pico principal discretamente superior à amostra obtida a 500 °C, devido ao aumento da temperatura de síntese, que contribuiu de forma semelhante para o aumento do tamanho mediano de partícula na análise granulométrica. De acordo com o refinamento de Rietveld a amostra sintetizada a 800 °C apresentou percentual de 69,29 % de fase de hidroxiapatita monoclinica, sendo superior ao percentual da amostra sintetizada a 500 °C. Os espectros vibracionais na região do infravermelho reforçaram a obtenção do composto de hidroxiapatita através das bandas correspondentes aos grupos hidroxila (OH), carbonato (CO_3^{2-}) e bandas correspondentes ao estiramento de grupos fosfatos (PO_4^{3-}). Logo, pode-se concluir que o aumento da temperatura da fonte externa de calor, favorece a formação da fase desejada da hidroxiapatita, uma vez que uma maior quantidade de energia é fornecida.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEMAT), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e ao Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC).

Referências

- [1] Liu, W. C., Chen, S., Zheng, L., Qin, L. Angiogenesis Assays for the Evaluation of Angiogenic Properties of Orthopaedic Biomaterials—A General Review. *Advanced healthcare materials*, 2017.
- [2] Thakur, M. K., Thakur, V. K., Gupta, R. K., Pappu, A. Synthesis and applications of biodegradable soy based graft copolymers: a review. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4, 1-17, 2015.
- [3] Singha, A. S., Thakur, V. K. Fabrication and study of lignocellulosic Hibiscus sabdariffa fiber reinforced

- polymer composites. *BioResources*, 3, 1173-86, 2008.
- [4] Zhu, Y., Zhang, K., Zhao, R., Ye, X., Chen, X., Xiao, Z., Yang, X., Zhu, X., Zhang, K., Fan, Y. Bone regeneration with micro/nano hybrid-structured biphasic calcium phosphate bioceramics at segmental bone defect and the induced immunoregulation of MSCs. *Biomaterials*, 147, 133-44, 2017.
- [5] Pandey, A., Midha, S., Sharma, R. K., Maurya, R., Nigam, V. K., Ghosh, S., Balani, K. Antioxidant and antibacterial hydroxyapatite-based biocomposite for orthopedic applications. *Materials Science and Engineering: C*, 88, 13-24, 2018.
- [6] Bigi, A., Boanini, E., Gazzano, M. Ion substitution in biological and synthetic apatites. *Biomineralization and Biomaterials*: Elsevier; 2016. p. 235-66.
- [7] Marques, C. F., Olhero, S., Abrantes, J., Marote, A., Ferreira, S., Vieira, S. I., Ferreira, J. M. Biocompatibility and antimicrobial activity of biphasic calcium phosphate powders doped with metal ions for regenerative medicine. *Ceramics International*, 43, 15719-28, 2017.
- [8] Vranceanu, D., Cotrut, C., Bramowicz, M., Titorencu, I., Kulesza, S., Kiss, A., Berbecaru, A., Pruna, V., Branzei, M., Vladescu, A. Osseointegration of sputtered SiC-added hydroxyapatite for orthopaedic applications. *Ceramics International*, 42, 10085-93, 2016.
- [9] Priyadarshini, B., Anjaneyulu, U., Vijayalakshmi, U. Preparation and characterization of sol-gel derived Ce-4+ doped hydroxyapatite and its in vitro biological evaluations for orthopedic applications. *Materials & Design*, 119, 446-55, 2017.
- [10] Miculescu, F., Mocanu, A.-C., Dascălu, C. A., Maidaniuc, A., Batalu, D., Berbecaru, A., Voicu, S. I., Miculescu, M., Thakur, V. K., Ciocan, L. T. Facile synthesis and characterization of hydroxyapatite particles for high value nanocomposites and biomaterials. *Vacuum*, 146, 614-22, 2017.
- [11] Zhang, M., Wang, A.-j., Li, J.-m., Song, N., Song, Y., He, R. Factors influencing the stability and type of hydroxyapatite stabilized Pickering emulsion. *Materials Science and Engineering: C*, 70, 396-404, 2017.
- [12] João, C., Almeida, R., Silva, J., Borges, J. A simple sol-gel route to the construction of hydroxyapatite inverted colloidal crystals for bone tissue engineering. *Materials Letters*, 185, 407-10, 2016.
- [13] Tagaya, M., Motozuka, S., Kobayashi, T., Ikoma, T., Tanaka, J. Mechanochemical preparation of 8-hydroxyquinoline/hydroxyapatite hybrid nanocrystals and their photofunctional interfaces. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51, 11294-300, 2012.
- [14] Kalita, S. J., Verma, S. Nanocrystalline hydroxyapatite bioceramic using microwave radiation: Synthesis and characterization. *Materials Science and Engineering: C*, 30, 295-303, 2010.
- [15] Nathanael, A. J., Hong, S. I., Mangalaraj, D., Chen, P. C. Large scale synthesis of hydroxyapatite nanospheres by high gravity method. *Chemical engineering journal*, 173, 846-54, 2011.
- [16] Wang, B., Lilja, M., Ma, T., Sörensen, J., Steckel, H., Ahuja, R., Strømme, M. Theoretical and experimental study of the incorporation of tobramycin and strontium-ions into hydroxyapatite by means of co-precipitation. *Applied Surface Science*, 314, 376-83, 2014.
- [17] Yelten, A., Yilmaz, S. Various Parameters Affecting the Synthesis of the Hydroxyapatite Powders by the Wet Chemical Precipitation Technique. *Materials Today: Proceedings*, 3, 2869-76, 2016.
- [18] Canillas, M., Pena, P., de Aza, A., Rodríguez, M. A. Calcium phosphates for biomedical applications. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 56, 91-112, 2017.
- [19] Ghosh, S. K., Roy, S. K., Kundu, B., Datta, S., Basu, D. Synthesis of nano-sized hydroxyapatite powders through solution combustion route under different reaction conditions. *Materials Science and Engineering: B*, 176, 14-21, 2011.
- [20] Zhao, J., Dong, X., Bian, M., Zhao, J., Zhang, Y., Sun, Y., Chen, J., Wang, X. Solution combustion method for synthesis of nanostructured hydroxyapatite, fluorapatite and chlorapatite. *Applied Surface Science*, 314, 1026-33, 2014.
- [21] Aghayan, M., Rodríguez, M. Influence of fuels and combustion aids on solution combustion synthesis of bi-phasic calcium phosphates (BCP). *Materials Science and Engineering: C*, 32, 2464-8, 2012.
- [22] Sadat-Shojai, M., Khorasani, M.-T., Dinpanah-Khoshdargi, E., Jamshidi, A. Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures. *Acta biomaterialia*, 9, 7591-621, 2013.
- [23] Azevedo, A., Strecker, K., Gorgulho, H. Efeito da temperatura em processos de sinterização de pós de hidroxiapatita (Effect of temperature in process of sintering of hydroxyapatite powders). *Cerâmica*, 61, 52-9, 2015.
- [24] Kungl, H., Alexander, L. X-ray diffraction procedures. Wiley, New York, EUA, 1962.
- [25] Rietveld, H. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of applied Crystallography*, 2, 65-71, 1969.
- [26] Prince, E., Wilson, A. J. C. International tables for crystallography. C: Mathematical, physical and chemical tables, Ed. Springer, 710-2, 2004.
- [27] Toby, B. H., Von Dreele, R. B. GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. *Journal of Applied Crystallography*,

- 46, 544-9, 2013.
- [28] Vanin, J. A. Alquimistas e químicos: o passado, o presente eo futuro: Editora Moderna; 2008.
- [29] Costa, A., Kiminami, R., Morelli, M. Handbook of nanoceramics and their based nanodevices. American Scientific Publishers, 2008.
- [30] Mimani, T. Instant synthesis of nanoscale spinel aluminates. Journal of alloys and compounds, 315, 123-8, 2001.
- [31] Ramesh, S., Aw, K., Tolouei, R., Amiriyani, M., Tan, C., Hamdi, M., Purbolaksono, J., Hassan, M., Teng, W. Sintering properties of hydroxyapatite powders prepared using different methods. Ceramics International, 39, 111-9, 2013.
- [32] Aminzare, M., Eskandari, A., Baroonian, M., Berenov, A., Hesabi, Z. R., Taheri, M., Sadrmehzad, S. Hydroxyapatite nanocomposites: Synthesis, sintering and mechanical properties. Ceramics International, 39, 2197-206, 2013.
- [33] Canillas, M., Rivero, R., García-Carrodegua, R., Barba, F., Rodríguez, M. A. Processing of hydroxyapatite obtained by combustion synthesis. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 56, 237-42, 2017.
- [34] Savino, K., Yates, M. Z. Thermal stability of electrochemical-hydrothermal hydroxyapatite coatings. Ceramics International, 41, 8568-77, 2015.
- [35] Elliott, J. C. Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates: Elsevier; 2013.
- [36] Ślósarczyk, A., Paszkiewicz, Z., Paluszkiewicz, C. FTIR and XRD evaluation of carbonated hydroxyapatite powders synthesized by wet methods. Journal of Molecular Structure, 744, 657-61, 2005.
- [37] Pang, Y., Bao, X. Influence of temperature, ripening time and calcination on the morphology and crystallinity of hydroxyapatite nanoparticles. Journal of the European Ceramic Society, 23, 1697-704, 2003.
- [38] Mehta, D., Mondal, P., Saharan, V. K., George, S. Synthesis of hydroxyapatite nanorods for application in water defluoridation and optimization of process variables: Advantage of ultrasonication with precipitation method over conventional method. Ultrasonics sonochemistry, 37, 56-70, 2017.
- [39] Guastaldi, A. C., Aparecida, A. H. Fosfatos de cálcio de interesse biológico: importância como biomateriais, propriedades e métodos de obtenção de recobrimentos. Química nova, 1352-8, 2010.
- [40] Volkmer, T. M. Obtenção e caracterização de α -fosfato tricálcico por síntese de combustão e aplicação em cimentos ósseos e arcabouços de criogéis [Tese de Doutorado]. Porto Alegre-RS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul;. 2011.
- [41] Liodakis, S., Katsigiannis, G., Lympelopoulou, T. Ash properties of Pinus halepensis needles treated with diammonium phosphate. Thermochimica Acta, 453, 136-46, 2007.
- [42] Ikoma, T., Yamazaki, A., Nakamura, S., Akao, M. Preparation and structure refinement of monoclinic hydroxyapatite. Journal of Solid State Chemistry, 144, 272-6, 1999.
- [43] Zhao, J., Zhao, J., Chen, J., Wang, X., Han, Z., Li, Y. Rietveld refinement of hydroxyapatite, tricalcium phosphate and biphasic materials prepared by solution combustion method. Ceramics International, 40, 3379-88, 2014.
- [44] Sønju Clasen, A., Ruyter, I. Quantitative determination of type A and type B carbonate in human deciduous and permanent enamel by means of Fourier transform infrared spectrometry. Advances in Dental Research, 11, 523-7, 1997.
- [45] Ou, S.-F., Chiou, S.-Y., Ou, K.-L. Phase transformation on hydroxyapatite decomposition. Ceramics International, 39, 3809-16, 2013.