

Uso de *templates* de vaterita na síntese de microesferas de hidroxiapatita por método hidrotérmico

Jéssica Aparecida Ribeiro Ambrosio¹, Camilli Albernaz Gonçalves², Erika Peterson Gonçalves³, Leandro José Raniero⁴, Milton Beltrame Júnior⁵, Andreza Ribeiro Simioni⁶

¹ Doutoranda em Engenharia Biomédica na Universidade do Vale do Paraíba, Brasil; ² Graduanda em Química na Universidade do Vale do Paraíba, Brasil; ³ Doutora em Engenharia Aeronáutica e Mecânica pelo Instituto Tecnológico de Aeronáutica, Professora da Universidade do Vale do Paraíba, Brasil; ⁴ Doutor em Engenharia de Materiais pela Universidade Nova de Lisboa, Professor da Universidade do Vale do Paraíba, Brasil; ⁵ Doutor em Química pela Universidade de São Paulo, Professor da Universidade do Vale do Paraíba, Brasil; ⁶ Doutora em Química pela Universidade de São Paulo, Professora da Universidade do Vale do Paraíba, Brasil.

Resumo

Este trabalho analisou a influência de parâmetros para otimizar a síntese de microesferas de hidroxiapatita (meHAp) a partir de templates de carbonato de cálcio na fase de vaterita. Foram testadas diferentes concentrações de solução de fosfato de sódio e tempos na autoclave pelo método hidrotérmico (via húmida) a partir de soluções precursoras de cloreto de cálcio e carbonato de sódio na presença de poli-(4-estireno-sulfonato de sódio (PSS) como estabilizante de fase. As amostras resultantes de todos os protocolos desenvolvidos foram avaliadas a partir de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a síntese selecionada como padrão foi analisada também por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

As microesferas sintetizadas apresentaram morfologia esférica e bandas de FTIR correspondentes as estruturas da HAp nas principais regiões: 3200 (referente a ligação O-H), 1400 (referente a ligação C-O), 1018 (referentes ao PSS) e 565 (referente a ligação P-O). Os resultados obtidos apontam que o protocolo de síntese permitiu a obtenção de microesferas de HAp que podem futuramente ser utilizadas como sistemas de liberação modificada de fármacos.

Palavras-chave: Hidroxiapatita, método hidrotérmico, *template* e vaterita

Abstract

This work studied the influences of several parameters for the development of a protocol for the synthesis of HAp microspheres (meHAp) using the hydrothermal method (wet method) using vaterite templates, produced from precursor solutions of calcium chloride and sodium carbonate. in the presence of poly-(4-sodium styrene sul-

fonate (PSS)). The resulting samples from all protocols were evaluated using scanning electron microscopy (SEM) and the synthesis chosen as a standard was also analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The synthesized microspheres showed spherical morphology and FTIR bands corresponding to HAp structures in the main regions: 3200 (referring to the O-H bond), 1400 (referring to the C-O bond), 1018 (referring to the PSS) and 565 (referring to the P-O bond). The results obtained indicate that the synthesis protocol allowed obtaining HAp microspheres that can be used in the future as controlled drug delivery systems.

Keywords: Hydroxyapatite, hydrothermal method, template and vaterite

1. Introdução

O carbonato de cálcio (CaCO_3) apresenta três principais estados polimorfos (diferenciados por tamanho e hábito cristalino): calcita (romboédrica), vaterita (hexagonal) e aragonita (ortorrômbica). A variedade de estruturas confere versatilidade ao material, permitido o seu uso desde a indústria de papel até à indústria farmacêutica (MYSZKA, B et.al, 2019; ŠEVČÍK, R et.al, 2018; SUN, R et.al 2019).

A hidroxiapatita (HAp) é derivada do CaCO_3 e está presente na constituição dos ossos e dentes humanos. É um material biocompatível, biodegradável, inerte e osteointegrador. A melhoria das propriedades da HAp pode ser realizada por processos de dopagem ou com a mistura com materiais poliméricos, resultando em materiais compostos. A síntese da HAp pode ser feita a partir de diferentes processos: método hidrotérmico (uso de altas pressões e temperaturas durante a síntese), precipitação química (uso de soluções precursoras para a formação da HAp), método sol-gel (uso de precursores de

cálcio e fosfato para a formação de um gel que dará origem a HAp), método sonoquímico (uso de ondas ultrassônicas durante o processo de síntese) entre outros (AGBEOH, N.I et. al, 2020; (LÓPEZ-ORTIZ, S et. al, 2020; PAI, S et.al, 2020).

As características da HAp como tamanho e morfologia são dependentes da rota de síntese utilizada. Sabe-se que em escala nanométrica a HAp apresenta maior bioatividade e adesão celular, além de maior reatividade e área superficial, características de sistema nanoestruturados. (MOLINO, G et. al, 2020)

Outra importante propriedade da HAp, que permite o uso do material como componente de próteses, implantes e enxertos é a inércia, ou seja, ausência de reação entre o organismo do paciente e a prótese. (PANDA, S et.al, 2021)

A vaterita é uma forma polimorfa de baixa estabilidade, porém é muito utilizada como precursor de outras formas de CaCO_3 . A porosidade dos cristais de vaterita favorece o seu uso como sistema de liberação de medicamentos, e o processo de síntese pode ser realizado a partir de precursores de cálcio e fosfato, a partir de uma reação de precipitação. Assim como a HAp, a vaterita é um material biodegradável e biocompatível, apresenta uma rota de síntese de baixo custo e estrutura com poros em escala nanométrica (KONOPACKA-ŁYSKA-WA, D et.al, 2020; SERGEEVA, A et. al, 2019).

A metodologia de síntese a partir de um *template* parte de um cristal previamente formado, apresentando poros utilizados como molde para a formação e deposição da estrutura de interesse.

Em seguida, a estrutura base é eliminada (SERGEEVA, A et. al, 2019).

O desenvolvimento de sistemas de liberação modificada (*Drug Delivery Systems, DDS*) permite a entrega de medicamentos e fotossensibilizadores no local do tumor de maneira mais eficaz e com redução de efeitos colaterais comparado com sistemas de tratamento tradicionais (como cirurgia, quimio e radioterapia), uma vez que um DDS é capaz de superar barreiras do organismo e manter taxas de entrega constantes. (MOKWENA, M.G et. al, 2018)

Para o encapsulamento em formulações tanto de vaterita quanto de HAp, existem duas principais vias: co – precipitação (inserção do fotossensibilizador ou princípio ativo durante o processo de síntese) ou pós-carregamento (depois de sintetizados os cristais são colocados em contacto com a molécula a ser encapsulada, seguido de um processo de secagem ou evaporação) (SERGEEVA, A et. al, 2019).

O desenvolvimento de formulações estáveis de HAp pode beneficiar não só a entrega de medicamentos, bem como a área de engenharia biomédica.

Com base no exposto, o objetivo do presente trabalho foi o estabelecimento de um protocolo de síntese de HAp a partir de templates de vaterita e a caracterização das amostras utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a diferenciação das mesmas por espectroscopia transformada de Fourier (FTIR).

2. Material e Métodos

2.1. Materiais

O Cloreto de cálcio (CaCl_2) utilizado foi adquirido da marca QEEL – Química Especializada Erich LTDA. O poli (4-estireno sulfonato de sódio) (PSS) foi adquirido da marca Sigma Aldrich. O Carbonato de sódio (Na_2CO_3) e o fosfato de sódio (Na_2HPO_4), foram adquiridos da marca Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda. O etanol PA utilizado foi adquirido da marca Dinâmica, química contemporânea Ltda.

2.2. Métodos

2.3. Síntese das microesferas de Vaterita

As microesferas de vaterita foram sintetizadas pelo processo de co-precipitação descrito por SOUZA, E.F e colaboradores (2020). Inicialmente, uma solução de CaCl_2 ($0,2 \text{ mol.L}^{-1}$) foi adicionada a uma solução de poli (4- estireno sulfonato de sódio) (PSS) (10 mg.mL^{-1}) sob forte agitação. Em seguida foram adicionados, gota a gota, 10 mL de uma solução de carbonato de sódio ($0,2 \text{ mol.L}^{-1}$). Após este processo, a suspensão branca foi envelhecida por 60 min em temperatura ambiente, seguida de três ciclos de centrifugação (8000 rpm, 10 min) e lavada com água deionizada e etanol, seguida de secagem a 60°C por 24h.

2.4. Síntese das microesferas de Vaterita

A síntese das microesferas (meHAp) foi feita com base no processo hidrotérmico descrito por GAO, M et.al (2019). As partículas de vaterita foram dispersas em 100 mL de uma solução de fosfato de sódio ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). O pH da solução foi ajustado para 11, seguido de aquecimento a 120°C por 15 min. Após o resfriamento, o precipitado branco foi separado por centrifugação, lavado com água deionizada e etanol três vezes e seco a 60°C por 24h.

O procedimento acima apresenta os melhores parâmetros de síntese para as microesferas de HAp, no entanto, para a montagem do protocolo foram testadas diferentes concentrações de solução de fosfato e períodos na autoclave. Os parâmetros são especificados na tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros de síntese da HAp. Fonte: Os Autores.

Concentração da solução de fosfato	Tempo de Autoclave
0,1 Mol/L	15, 30, 45 e 60 min
0,5 Mol/L	15, 30, 45 e 60 min
1,0 Mol/L	15, 30, 45 e 60 min
1,5 Mol/L	15, 30, 45 e 60 min

2.5. Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para a análise da morfologia externa das microesferas utilizando o equipamento EVO-MA10 (Zeiss, Alemanha), IP&D-UNIVAP. Esta técnica é importante para avaliar não somente a distribuição de tamanho, mas também a morfologia do sistema microparticulado, uma vez que a morfologia de um DDS tem relação com a capacidade ou não da liberação de medicamentos no alvo do tratamento.

2.6. Espectroscopia por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção no infravermelho foram obtidos na região de 4000 a 450 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} , no modo transmissão, com 32 varreduras com temperatura controlada em 20°C. O espectrofotômetro utilizado foi o 400 com Transformada de Fourier (FT-IR), tecnologia de refletância total atenuada (ATR) da fabricante PerkinElmer. Foram realizadas leituras das amostras de vaterita e meHAp para comparações posteriores.

3. Resultados e Discussão

3.1. Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

A composição de um sistema de liberação deve ser pensada para considerar fatores como: o fármaco (ou ativo biológico), a forma de administração do DDS, a biocompatibilidade e etc. Os sistemas que apresentam grupos fosfato em sua composição apresentam como vantagem a capacidade de controle do tamanho a partir de agentes estabilizadores e a dissolução em baixos valores de pH (ROVERI, N; IAFISCO, M, 2010).

O tamanho de partículas obtido durante a síntese pertencentes ao grupo dos fosfatos pode ser influenciado por diversos fatores como: tipo e quantidade das fontes de cálcio e fosfato, temperatura, pH e metodologia adotada. O método de precipitação química por exemplo, resulta em partículas na conformação de agulha, menores que as partículas obtidas por tratamento hidrotérmico (GUAN, Y et.al, 2018; LIN, K et.al, 2014).

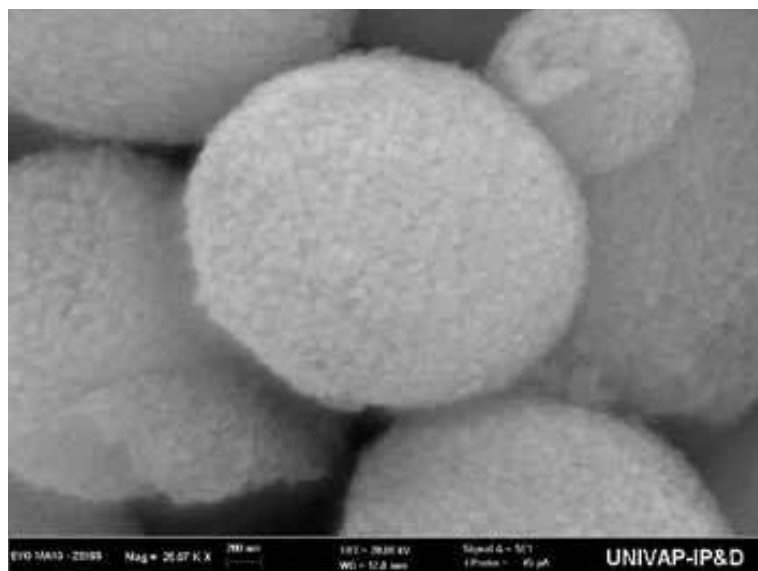


Figura 1 - MEV vaterita. Fonte: Os Autores.

A Figura 1 mostra o MEV das partículas de vaterita sintetizadas e utilizadas como templates para o desenvolvimento de microesferas de hidroxiapatita.

A vaterita é um estado polimorfo metaestável de CaCO_3 , que em temperaturas acima de 60°C tende a recristalização na forma de aragonita e em temperaturas inferiores a 60°C tende a se recristalizar como calcita. A imagem de MEV da vaterita (Figura 1) mostra um cristal de morfologia esférica e porosa, de acordo com o descrito por TRUSHINA, D. B e colaboradores (2014). (KIM,S et.al, 2022; TRUSHINA, D. B et.al, 2014).

A formação dos cristais de vaterita é explicada na literatura a partir de duas vias: nanoagregação (crescimento rápido e junção da partículas) ou crescimento esferulítico (um cristal de vaterita se forma e os demais são formados a partir de ramificações) (TRUSHINA, D. B et.al, 2014).

A síntese das microesferas de HAp foi realizada pelo método hidrotérmico (síntese química húmida). O modelo de vaterita (*template*) foi sintetizado a partir de soluções precursoras de cloreto de cálcio e carbonato de sódio na presença de poli-(4-estireno-sulfonato de sódio) (PSS) de acordo com o protocolo descrito por SOUZA e colaboradores (2020).

As microesferas de vaterita e uma solução de fosfato de sódio foram expostas a um ambiente controlado de alta pressão e temperatura acima do ponto de ebulição da água dentro de uma autoclave para acelerar a formação da HAp com morfologia esférica de acordo com os protocolos descritos por GAO, M e colaboradores (2019) e MOHAMMAD, N.F e colaboradores (2014).

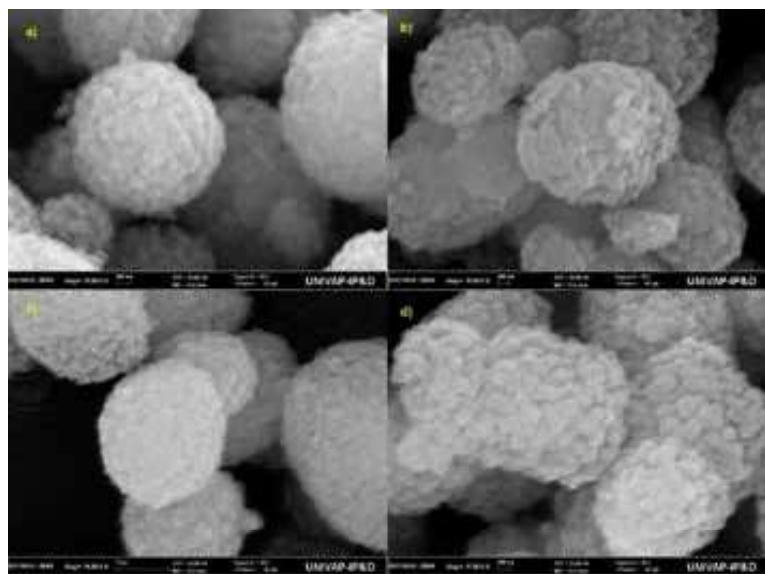


Figura 2 - Micrografias da HAp obtidas por meio da síntese utilizando solução de fosfato $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (a = 15 min; b = 30 min; c = 45 min; d = 60 min). Fonte: Os Autores.

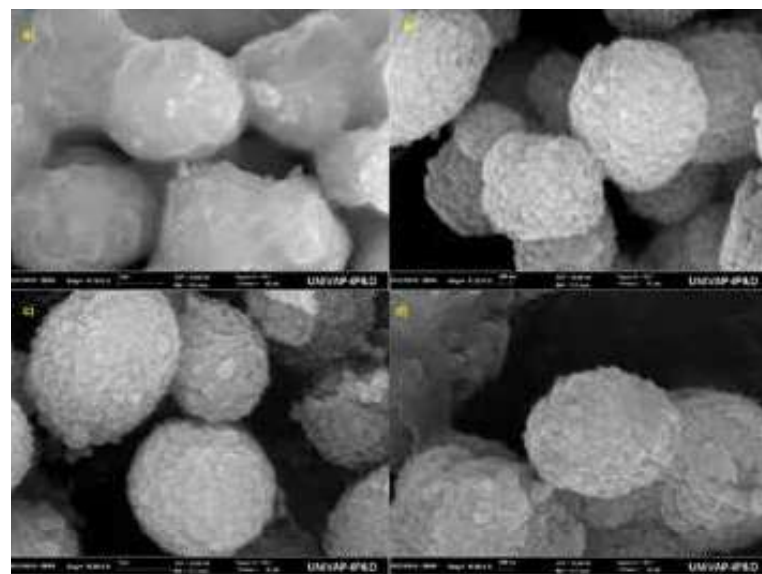


Figura 3 - Micrografias da HAp obtidas por meio da síntese utilizando solução de fosfato $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (a = 15 min; b = 30 min; c = 45 min; d = 60 min). Fonte: Os Autores.

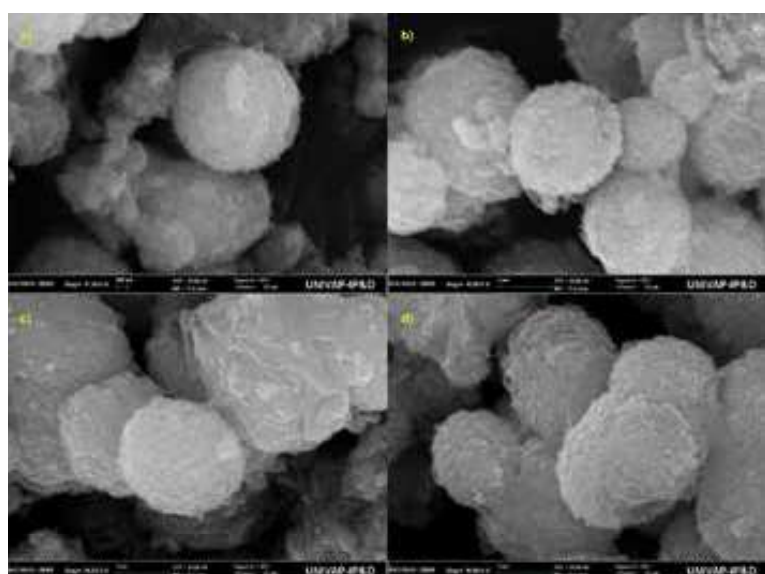


Figura 4 - Micrografias da HAp obtidas por meio da síntese utilizando solução de fosfato $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ (a = 15 min; b = 30 min; c = 45 min; d = 60 min). Fonte: Os Autores.

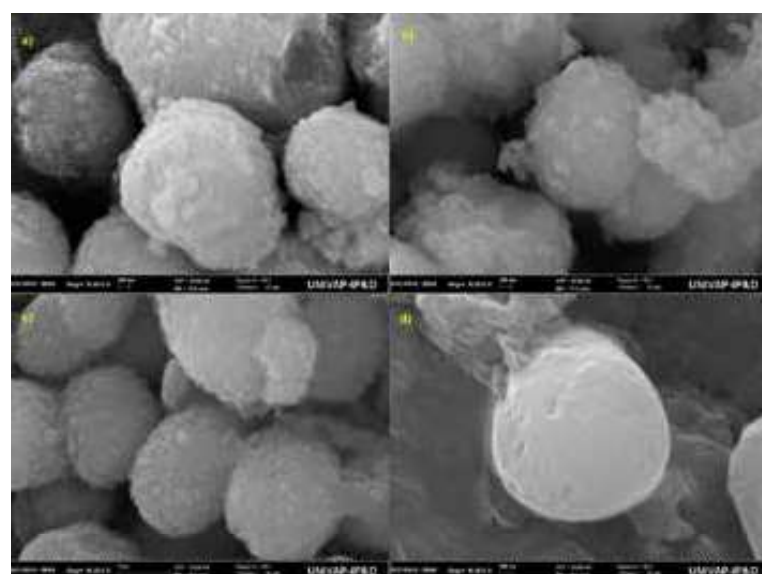


Figura 5 - Micrografias da HAp obtidas por meio da síntese utilizando solução de fosfato $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (a = 15 min; b = 30 min; c = 45 min; d = 60 min). Fonte: Os Autores.

O método hidrotérmico propicia a formação de cristais de HAp homogêneos. De acordo com RODRÍGUEZ-LUGO, V e colaboradores (2018) formulações de HAp que apresentam tamanho reduzido apresentam melhores bioatividade e biocompatibilidade, e tais parâmetros podem ser controlados a partir do pH e rota de síntese escolhidos (RODRÍGUEZ-LUGO, V et.al, 2018).

A rota de síntese para conversão da vaterita em HAp foi analisada em diferentes concentrações de fosfato de sódio e em diferentes tempos de autoclave (Figuras 2 a 5).

O uso de “modificadores” orgânicos durante o processo de síntese da HAp pode resultar em diferentes morfologias. Por exemplo, o uso

de ácido ascórbico favorece a morfologia de agulha, enquanto o brometo de cetiltrimetilamônio favorece a morfologia de bastonete. Na rota de síntese utilizada, o PSS atuou como um agente de aceleração da mudança de fase calcita – vaterita (FENG, D et. al, 2013; KUMAR, G. S et.al, 2018; XIAO, W et. al, 2018).

O pH, assim como a concentração dos íons presentes nas soluções precursoras durante a síntese da HAp e influencia na morfologia obtida, uma vez que a sua mudança afeta os íons cálcio e fosfato, e consequentemente sua conformação durante o crescimento do cristal (ZHU, Y et.al, 2018).

A estrutura hexagonal da HAp dificulta o crescimento espontâneo de

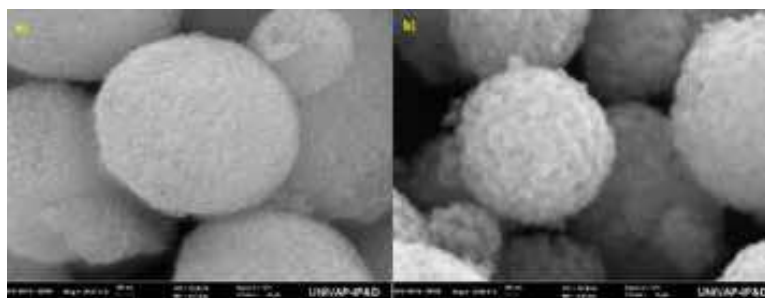


Figura 6 - Micrografias de: (a) microesferas de vaterita; (b) microesferas de HAp (utilizando solução de fosfato 0,1 mol.L⁻¹ e 15 min de autoclave). Fonte: Os Autores.

cristais com morfologia uniforme, fator que pode ser superado com o uso de templates, que podem ser modelos derivados de carbonado de cálcio ou polímeros (XIAO, W et.al, 2018).

Devido à alta solubilidade da vaterita, o tempo necessário para a conversão de vaterita para HAp em formato esférico foi o mais curto e em menor concentração de fosfato de sódio (Figura 2a), sendo estes os parâmetros selecionados como condições ótimas para a síntese de conversão das microesferas de vaterita em HAp (Figura 6).

Além da possibilidade de controle de morfologia e tamanho das estruturas formadas, a metodologia *template* também se mostra versátil no que diz respeito aos sistemas utilizados como molde na síntese. MA, Y e colaboradores utilizaram partículas de vaterita e uma formulação de hidrogel para a reação de troca iônica e formação da HAp. ORAL, Ç. M e colaboradores (2020) utilizaram como *template* partículas de CaCO₃ em temperatura ambiente.

De acordo com MA, Y e colaboradores (2020) a porosidade da vaterita faz com que estes sistemas apresentem boas características no uso da metodologia *template*. LAI, W e colaboradores (2016) utilizaram *templates* de vaterita para a produção de *hollow spheres* de HAp a partir do método hidrotérmico, devido ao baixo custo, eficiência da técnica e biocompatibilidade das estruturas formadas.

WANG, Y e colaboradores (2009) sintetizaram microesferas de HAp utilizando polieletrólitos iônicos, por conta de sua dualidade polímero – eletrólito. O controle de características como porosidade e cristalinidade afeta a interação o comportamento biológico da estrutura sintetizada. Os grupos sintetizados no estudo citado em temperaturas inferiores a 100°C apresentaram irregularidade de tamanho.

A solubilidade dos precursores de cálcio e conseqüentemente a reação de formação da HAp é diretamente afetada pela temperatura.

De acordo com WANG, P e colaboradores (2010) a temperatura em que ocorre a síntese influencia a fase do cristal formado e o seu grau de cristalinidade, que irão afetar posteriormente a morfologia e as características da amostra em questão (YELTEN, A; YILMAZ, S, 2016).

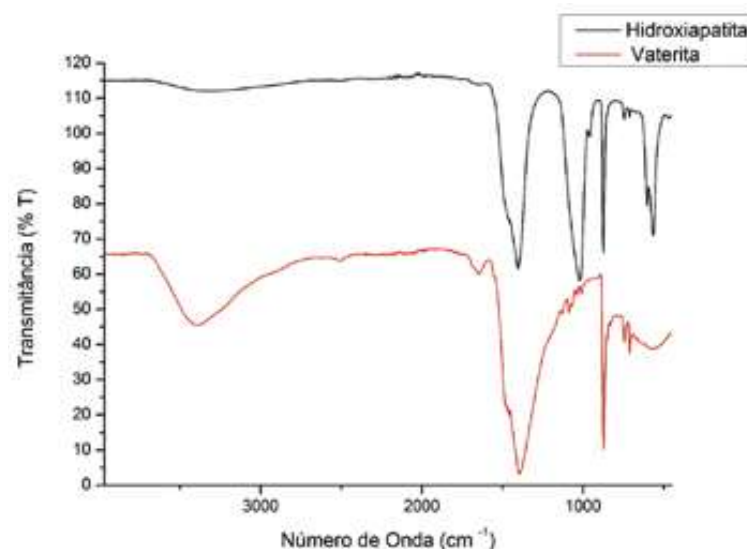


Figura 7 - FTIR das amostras de vaterita e hidroxiapatita. Fonte: Os Autores.

3.2. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho (Figura 7) foi utilizada para a comparação das bandas apresentadas pelas amostras de HAp e vaterita sintetizadas.

A comparação dos espectros apresentados por CHAKRABORTY, R; SAHA, P (2018), GAO, M e colaboradores (2019) e GIEROBA, B et.al (2021) permitiu a distinção dos picos correspondentes a HAp: Ligação O-H, resultante das soluções utilizadas no processo de síntese (banda na região de 3300 e vibração em 746), ligação em 1018 (proveniente do polieletrólito PSS) e ligação P – O (correspondente ao íon fosfato PO₄).

A identificação dos principais picos correspondentes a vaterita foi feita de acordo com NAGPAL, M e KAKKAR, R (2020) e SONG, X e colaboradores (2021): ligação O-H, referente a água na superfície, (banda nas regiões 3394 e 1647), ligação C-O (bandas em 1396 e 873), as bandas presentes na região de 740 são características do espectro da vaterita, já as bandas na região de 712 são características da presença do mineral calcita.

4. Conclusão

O desenvolvimento de novas formulações derivadas de CaCO₃ beneficia áreas da saúde e da engenharia biomédica contribuindo para o aprimoramento tecnológico e científico em área inovadora e com potencial elevado de impacto social. O estabelecimento de um protocolo simples e eficiente para a síntese de HAp a partir de *templates* de vaterita permitiu o desenvolvimento de um novo sistema de libe-

ração que poderá ser utilizado para o encapsulamento de fármacos ou moléculas com atividade biológica.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES pelo apoio financeiro e a Universidade do Vale do Paraíba pela infraestrutura utilizada durante o desenvolvimento do projeto.

6. Referências

- AGBEBOH, N. I; OLADELE, I. O; DARAMOLA, O. O; ADEDIRAN, A. A; OLASUKANMI, O.O; TANIMOLA, M.O. Environmentally sustainable processes for the synthesis of hydroxyapatite. **Heliyon**. v.6, n.4, 2020.
- CHAKRABORTY, R; SAHA, P. A comparative study on surface morphology and electrochemical behaviour of hydroxyapatite-calcium hydrogen phosphate composite coating synthesized in-situ through electro chemical process under various deposition conditions. **Surfaces and Interfaces**. v.12, p.160-167, 2018.
- FENG, D; SHI, J; WANG, X; ZHANG, L; CAO, S. Hollow hybrid hydroxyapatite microparticles with sustained and pH-responsive drug delivery properties. **RSC Advances**. v.3, n. 47, 2013.
- GAO, M; WANG, W; YANG, H; YE, B. Hydrothermal synthesis of hierarchical hollow hydroxyapatite microspheres with excellent fluoride adsorption property. **Microporous Mesoporous Mater**. v.289, n.109620, p.1-9, 2019.
- GIEROBA, B; PRZEKORA, A; KALISZ, G; KAZIMIERCZAK, P; SONG, C.L; WOJCIK, M; GINALSKA, G; KAZARIAN, S.G; SROKA-BARTNICKA, A. Collagen maturity and mineralization in mesenchymal stem cells cultured on the hydroxyapatite-based bone scaffold analyzed by ATR-F-TIR spectroscopic imaging. **Materials Science and Engineering: C**. v.119, n.111634, 2021.
- GUAN, Y; WANG, X; CAO, W; ZHOU, G. Controlled Synthesis and Microstructure of Metastable Flower – Like Vaterite. **Materials**. v.11, n.11, 2018.
- KIM, S; JEON, J; KIM, M. Vaterite production and particle size and shape control using seawater as an indirect carbonation solvent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v.10, n. 2, 2022.
- KONOPACKA-ŁYSKAWA, D; CZAPLICKA, N; ŁAPIŃSKI, L; KOŚCIELSKA, B; BRAY, R. Precipitation and transformation of Vaterite Calcium Carbonate in the Presence of some organic solvents. **Materials**. v.13, n.12, 2020.
- KUMAR, G. S; KARUNAKARAN, G; GIRIJA, E.K; KOLESNIKOV, E; MINH, N. V; GORSHENKOV, M.V; KUZNETSOV, D. Size and morphology-controlled synthesis of mesoporous hydroxyapatite nanocrystals by microwave-assisted hydrothermal method. **Ceramics International**. v.44, n.10, p.11257-11264, 2018.
- LAI, W; CHEN, C; REN, X; LEE, I; JIANG, G; KONG, X. Hydrothermal fabrication of porous hollow hydroxyapatite microspheres for a drug delivery system. **Materials Science and Engineering: C**.v. 62, p. 166-172, 2016.
- LIN, K; WU, C; CHANG, J. Advances in synthesis of calcium phosphate crystals with controlled size and shape. **Acta Biomaterialia**. v.10, n.10, p.4071–4102, 2014.
- LÓPEZ-ORTIZ, S; MENDOZA-ANAYA, D; SÁNCHEZ-CAMPOS, D; FERNANDEZ-GARCÍA, M.E; SALINAS-RODRÍGUEZ, E; REYES-VALDERRAMA, M.I; RODRÍGUEZ-LUGO, V. The pH Effect on the Growth of Hexagonal and Monoclinic Hydroxyapatite Synthesized by the Hydrothermal Method. **Hindaw Journal of Nanomaterials**. v.2020, n.5912592, 2020.
- MA, Y; WANG, A; LI, J; LI, Q; HAN, Q; CHEN, Y; WANG, S; ZHENG, X; CAO, H; BAI, S. Preparation of hydroxyapatite with high surface area and dispersity templated on calcium carbonate in dipeptide hydrogels. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v.596, p.124740, 2020.
- MOHAMMAD, N.F; OTHMAN, R; YEE-YEOH, F. Nanoporous hydroxyapatite preparation methods for drug delivery applications. **Rev. Adv. Mater. Sci**. v.38, p.138-147, 2014.
- MOKWENA, M.G; KRUGER, C.A; IVAN, M; HEIDI, A. A review of nanoparticle photosensitizer drug delivery uptake systems for photodynamic treatment of lung cancer. **Photodiagnosis and Photodynamic Therapy**. v.22, p. 147–154, 2018.
- MOLINO, G; PALMIERI, M.C; MONTALBANO, G; FIORILLI, S; VITALE-BROVARONE, C. Biomimetic and mesoporous nano-hydroxyapatite for bone tissue application: a short review. **Biomedical Materials**. v.15, n.2, 2020.
- MYSZKA, B; SCHÜßLER, M; HURLE, K; DEMMERT, B; DETSCH, R; BOCCACCINI, A. R WOLF, S. E. Phase-specific bioactivity and altered Ostwald ripening pathways of calcium carbonate polymorphs in simulated body fluid. **RSC Adv**.v.9, p.18232-18244, 2019.
- NAGPAL, M; KAKKAR, R. S elective adsorption and separation of toxic cationic dyes using hierarchically porous sdbms modified vaterite microspheres (hr-smv). **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. v.146, n.109598, 2020.

INVESTIGAÇÃO E DESENVOLVIMENTO

ORAL, Ç. M; ÇALIŞKAN, A; KAPUSUZ, D; ERCAN, B. Facile control of hydroxyapatite particle morphology by utilization of calcium carbonate templates at room temperature. **Ceramics International**. v.46, n.13, p. 21319-21327, 2020.

PAI, S; KINI, S. M; SELVARAJ, R; PUGAZHENDHI, A. A review on the synthesis of hydroxyapatite, its composites and adsorptive removal of pollutants from wastewater. **Journal of Water Process Engineering**. v.38, n.101574, 2020.

PANDA, S; BISWAS, C.K; PAUL, S. A comprehensive review on the preparation and application of calcium hydroxyapatite: A special focus on atomic doping methods for bone tissue engineering. **Ceramics International**. v.47, p.28122-28144, 2021.

RODRÍGUEZ-LUGO, V; KARTHIK, T. V. K; MENDOZA-ANAYA, D; RUBIO-ROSAS, E; CERÓN, L.S. V; REYES-VALDERRAMA, M.I; SALINAS-RODRIGUEZ, E. Wet chemical synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite flakes: effect of pH and sintering temperature on structural and morphological properties. **R. Soc. open sci**.v.5, n.180962, 2018.

ROVERI, N, IAFISCO, M. Evolving application of biomimetic nanostructures hydroxyapatite. **Nanotechnol Sci Appl**.v.3, p.107-125, 2010.

SERGEEVA, A; VIKULINA, A.S; VOLODKIN, D. Porous Alginate Scaffolds Assembled using Vaterite CaCO₃ Crystals. **Micromachines**. v.10, n. 6, 2019.

ŠEVČÍK, R; ŠAŠEK, P; VIANI, A. Physical and nanomechanical properties of the synthetic anhydrous crystalline CaCO₃ polymorphs: vaterite, aragonite and calcite. **J Mater Sci**. v.53, p. 4022-4033, 2018.

SONG, X; WENG, C; CAO, Y; KONG, H; LUO, X. Facile synthesis of pure vaterite using steamed ammonia liquid waste and ammonium carbonate without additives via simple mechanical mixing. **Powder Technology**. v.386, p. 361-371, 2021.

SOUZA, E. F; AMBROSIO, J. A. R; PINTO, B. C. S; BELTRAME JUNIOR, M; SAKANE, K. K; PINTO, J. G; FERREIRA-STRIXINO, J; GONCALVES, E.P;

SIMIONI, A. R. Vaterite Submicron Particles Design for Photodynamic Therapy in Cells. **Photodiagnosis and Photodynamic Therapy**.v. 31, p. 101913-101919, 2020.

SUN, R; WILLHAMMAR, T; GRAPE, E. S; STRØMME, M; CHEUNG, O. Mesoscale transformation of amorphous calcium carbonate to porous vaterite microparticles with morphology control. **Crystal Growth & Design**. v.19, n.9, p. 5075-5087, 2019.

TRUSHINA, D.B; BUKREEVA, T. V; KOVALCHUK, M.V; ANTIPINA, M.N. CaCO₃ vaterite microparticles for biomedical and personal care applications. **Materials Science and Engineering: C**.v. 45, p. 644-658, 2014.

WANG, P; LI, C; GONG, HJIANG, X; WANG, H; LI, K. Effects of synthesis conditions on the morphology of hydroxyapatite nanoparticles produced by wet chemical process. **Powder Technology**. v. 203, n. 2, p. 315-321, 2010.

WANG, Y; HASSAN, M. S; GUNAWAN, P; LAU, R; WANG, X; XU, R. Polyelectrolyte mediated formation of hydroxyapatite microspheres of controlled size and hierarchical structure. **Journal of Colloid and Interface Science**. v.339, n.1, p.69-77, 2009.

XIAO, W; GAO, H; QU, M; LIU, X; ZHANG, J; LI, H; YANG, X; LI, B; LIAO, X. Rapid microwave synthesis of hydroxyapatite phosphate microspheres with hierarchical porous structure. **Ceramics International**. v. 44, n.6, p. 6144-6151, 2018.

YELTEN, A; YILMAZ, S. Various Parameters Affecting the Synthesis of the Hydroxyapatite Powders by the Wet Chemical Precipitation Technique. **Materials Today: Proceedings**. v.3, n.9, p.2869-2876, 2016.

ZHU, Y; XU, L; LIU, C; ZHANG, C; WU, N. Nucleation and growth of hydroxyapatite nanocrystals by hydrothermal method. **AIP Advances**. v.8, n.8, 2018.



O futuro é agora!

O CTCV estará presente como expositor

3D ADDITIVE EXPO - Feira de impressão 3D e fabrico aditivo
9 a 12 de novembro 2022 - EXPOSALÃO - Batalha

MAGNETINDUSTRIA

TECNOMAG

EQUIPAMENTOS PARA A INDÚSTRIA. UNIPESSOAL, LDA



TECNOMAG

20 anos
ao serviço da indústria
2002-2022

Equipamentos para descontaminação e separação de barbotinas, vidrados, matérias primas, reciclagem de metais, vidro, cartão, plástico, indústria alimentar e farmacêutica, etc.

Desferrização

- Desferrizadores para líquidos e sólidos de alta intensidade
- Barras magnéticas
- Placas magnéticas
- Overbands
- Filtros magnéticos

Separação de sólidos

- Separadores de corrente de Foucault para metais n/ magnéticos
- Separadores vibratórios

Controladores de prensagem hidrostática IST

Automação industrial

Projetos específicos de engenharia

NIF: P507149785 TEL: 966 315 842 FAX: 231 516 679
tecnomag_industria@sapo.pt | www.magnetindustria.com

Sede: QUINTA DA SERRA DA PÓVOA - CASA DOS CEDROS
Rua Americo Matos 3780-219 ANADIA
Oficinas: Av. Alto das Domingas - Zona Ind. Anadia 3780-244 AGUIM

Efeito da atmosfera do forno nas propriedades dos materiais cerâmicos

Raul Medeiros¹, Rui Pinto¹, Inês Rondão^{2*}, Aleksey Yaremchenko¹

¹ Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica, CICECO – Instituto de Materiais de Aveiro, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal; ² Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro, iParque - Lote 7, 3040-540 Antanhol, Portugal.

Introdução

A intensidade crescente das alterações climáticas tem levado ao desenvolvimento de várias iniciativas, tais como o *European Green Deal*, que, entre outros objetivos, visa descarbonizar a indústria até 2050. Neste cenário de descarbonização, e considerando o recente aumento dos preços do Gás Natural (GN), a alteração do combustível utilizado nos fornos da indústria cerâmica integra esta agenda. Existem várias opções para esta mudança, destacando-se a eletrificação ou a utilização de combustíveis verdes como o biometano e o hidrogénio verde (H₂). Alguns equipamentos permitem já a utilização de pequenas percentagens de H₂ (10-20%vol.) misturado com GN, uma taxa de incorporação residual que não permite atingir as metas da descarbonização. O caminho para a substituição por H₂ nos fornos cerâmicos terá que ser gradual, acompanhando os avanços tecnológicos e a implementação de regulação especializada [1].

Atualmente, o passo intermédio neste caminho passa por misturar H₂ com GN, maioritariamente composto por metano (CH₄). A alteração do combustível utilizado nos fornos implica modificações na atmosfera do forno, visto que a combustão de GN, gera uma atmosfera de compostos de azoto (NO_x), dióxido de carbono (CO₂) e vapor de água (H₂O), enquanto que a atmosfera criada pela combustão de misturas H₂+GN vai levar a uma alteração nas quantidades destes gases, nomeadamente existirá mais vapor de água e menos CO₂, o que, por sua vez, pode ter impacto nas propriedades dos produtos [2].

O presente trabalho pretende estudar os efeitos da substituição do GN por uma mistura de GN e 10% H₂ e pela eletrificação total do forno, na sinterização de grés. Avalia-se o impacto da alteração da atmosfera no interior do forno, nas propriedades da cerâmica utilitária de grés e no comportamento térmico durante e após a queima.

Procedimento experimental

No estudo do efeito da atmosfera de sinterização foi utilizada uma pasta grés com uma composição típica industrial (fornecida por um

parceiro). A partir desta matéria-prima seca foram preparados 2 tipos de amostras:

- provetes, para ensaios mecânicos, prensados num molde (7×6×70 mm³), com uma pressão de 42,4 MPa uniaxial, e posteriormente 200 MPa de prensagem isostática;
- pastilhas, para a restante caracterização, prensadas num molde cilíndrico de 15 mm de diâmetro, utilizando as mesmas condições de prensagem que no caso anterior.

As amostras preparadas foram sinterizadas em três condições diferentes de atmosfera:

- em ar;
- em CO₂;
- e numa mistura gasosa de CO₂, N₂ e H₂O.

Todas as amostras foram submetidas ao mesmo perfil térmico: aquecimento de 3°C/min até 600°C, seguido de aquecimento de 4°C/min até 1190°C, 15 min de patamar e por fim arrefecimento de 5°C/min, até à temperatura ambiente.

No caso da atmosfera constituída por diferentes gases, o controlo do caudal foi realizado com recurso a controladores de massa-fluxo. N₂ e CO₂ foram fornecidos com caudais de 100,0 e 12,9 ml/min (STP). O vapor de água foi gerado a partir de água destilada, com um caudal de 0,02 ml/min, com alimentação na zona quente do forno tubular utilizando uma bomba peristáltica. Desta forma conseguiu-se uma atmosfera com rácio molar CO₂:H₂O:N₂ = 9,2:19,5:71,3 simulando a atmosfera gerada num forno com combustão total da mistura gasosa 10%H₂+90%GN.

O comportamento do grés durante o processo de sinterização em diferentes atmosferas foi avaliado por análise térmica por dilatométrica (DIL) em atmosfera controlada e também por termogravimetria (TG). A DIL foi realizada em ar e em CO₂, com taxa de aquecimento/arrefecimento constante de 3°C/min, desde a temperatura ambiente até a 1100°C. Foram testados dois tipos de amostra: amostras em verde, para testar a retração durante a sinterização em diferentes