

Síntese de hidroxiapatita a partir de resíduo cerâmico: uma análise comparativa entre os métodos de co-precipitação e hidrotérmico.

Tiago A. de Oliveira¹, Laís L. Martins^{1*}, Paulo M. de Moraes Xavier¹, Adriana P. B. dos Santos¹, Anne Gabriella Dias Santos Caldeira¹

¹Laboratório de Catálise, Ambiente e Materiais, Universidade Estadual de Rio Grande do Norte (UERN), Mossoró-RN, 59.610-210, Brasil

*E-mail: laislorena970@gmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO - A produção de materiais cerâmicos é de grande importância para a construção civil e, conseqüentemente, para a economia brasileira. No entanto, esse processo gera uma quantidade expressiva de resíduos, os quais não possuem aplicações definidas. De acordo com a literatura, esses resíduos apresentam predominantemente cálcio em sua composição, o que indica seu potencial para a síntese de nanomateriais, como a hidroxiapatita (HAp). Diante disso, este trabalho tem como objetivo sintetizar a HAp por diferentes métodos, utilizando resíduo ceramista. O resíduo foi coletado em uma indústria ceramista situada no município de Parelhas-RN e logo após, empregado na síntese da HAp, no qual foram utilizados percentuais variados de resíduo. O resíduo apresentou cerca de 90% de cálcio em sua composição, sendo a calcita a fase majoritária. Quanto às sínteses, o método hidrotérmico propiciou materiais termicamente estáveis, enquanto o método de co-precipitação favoreceu a obtenção de materiais mais cristalinos. Desta forma, comprovou-se a viabilidade da utilização do resíduo na síntese da HAp, o que abre novas perspectivas na gestão de resíduos e na produção de materiais com aplicações diversas.

Palavras-chave: calcita, sustentabilidade, cinzas e tecnologia ambiental.

ABSTRACT - The production of ceramic materials is of great importance to the construction industry and, consequently, to the Brazilian economy. However, this process generates a significant amount of waste, which has no defined applications. According to the literature, the composition of this waste is predominantly calcium, which indicates its potential for the synthesis of nanomaterials such as hydroxyapatite (HAp). In view of this, the aim of this work is to synthesize HAp by different methods using ceramic waste. The waste was collected from a ceramics industry located in the municipality of Parelhas-RN and then used in the synthesis of HAp, in which varying percentages of waste were used. The residue contained around 90% calcium, with calcite being the majority phase. As for the syntheses, the hydrothermal method provided thermally stable materials, while the co-precipitation method favored obtaining more crystalline materials. This proved the feasibility of using the waste in the synthesis of HAp, which opens up new perspectives in waste management and in the production of materials with various applications.

Keywords: calcite, sustainability, ash and environmental technology.

Introdução

O setor ceramista contribui essencialmente na construção civil e na economia brasileira, gerando diversos empregos diretos e indiretos (1). No entanto, esse setor gera uma quantidade expressiva de resíduos que, em sua maioria, ainda carecem de destinação ou aplicação definidas, sendo armazenados na própria indústria ou em locais inadequados, o que ocasiona acúmulo e vários problemas ambientais e sociais (2). Segundo estudos da literatura (3,4), esse resíduo possui de forma majoritária o cálcio em sua composição, demonstrando, dessa forma, a sua utilização na produção de

nanomateriais que demandam essa fonte precursora, como a hidroxiapatita.

A hidroxiapatita é um mineral de fórmula geral $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ que compõem a matriz óssea, o qual possui uma estrutura granular que permite a troca de espécies aniônicas e catiônicas (5). A hidroxiapatita, além de sua ampla aplicação na área médica, também é utilizada como catalisador em reações químicas (6) e como adsorvente em processos de remoção de herbicidas (7). Dessa forma, este trabalho tem como objetivo sintetizar a

hidroxiapatita por diferentes métodos, a partir de resíduo ceramista.

Experimental

Coleta do resíduo

Primeiramente, realizou-se a coleta do resíduo em uma indústria ceramista situada no município de Parelhas-RN e posteriormente, foram efetuadas as devidas caracterizações para ser utilizado na síntese da hidroxiapatita.

Síntese da hidroxiapatita

Os materiais foram sintetizados através dos métodos de co-precipitação (8) e hidrotérmico (Castro *et al.*, 2022), empregando proporções variáveis entre a fonte comercial e alternativa de cálcio (Tabela 1). Em ambos os métodos, foram utilizadas duas soluções: uma de ácido fosfórico (0,3 M) e outra de hidróxido de cálcio (0,5), as quais foram misturadas por meio de um sistema de titulação. Contudo, houve uma modificação na etapa de aquecimento em ambos os métodos. No método de co-precipitação, a solução permaneceu sob agitação por 5 horas a 80 °C. No método hidrotérmico, deixou-se a solução sob agitação por 2 horas a 80 °C com o pH 9 e, logo após, foi transferida para um autoclave e levada para uma estufa a 180 °C por 6 horas.

Os materiais produzidos foram identificados conforme o percentual de resíduo utilizado, adotando-se os seguintes códigos: **HAp_p** (0%), **HAp_{25%}** (25%), **HAp_{50%}** (50%), **HAp_{75%}** (75%) e **HAp_{100%}** (100%).

Tabela 1 - Percentuais variáveis entre o hidróxido de cálcio comercial e o resíduo.

Materiais	Hidróxido de cálcio (%)	Resíduo (%)
HAp _p	100%	0%
HAp _{25%}	75%	25%
HAp _{50%}	50%	50%
HAp _{75%}	25%	75%
HAp _{100%}	0%	100%

Fonte: Autoria própria

Caracterização dos materiais

Quanto às caracterizações, foram realizadas as análises de Difração de raios-X (DRX), Fluorescência de raios-X (FRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análises termogravimétricas (TG/DTG) tanto do resíduo quanto dos materiais sintetizados.

Difração de raios de raios-X

A análise foi conduzida no equipamento Bruker D2Phaser, que está equipado com um detector Lyxeye, de radiação (CuK α , $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) com um filtro de Ni, corrente de 10mA, voltagem de 30 kv, em uma faixa 2θ (5°-70°), passo 0,01° e tempo de aquisição de 0,2s.

Fluorescência de raios-X

A análise de fluorescência de raios X (FRX) foi realizada por meio do equipamento EDX-7000 da Shimadzu, que conta com um tubo de Rh e um feixe de 10 mm de diâmetro. As amostras foram dispostas em um suporte de polipropileno e analisadas sob condições de vácuo, com um tempo de aquisição de 100 segundos por canal analítico.

Análises termogravimétricas (TG/DTG)

As análises térmicas (TG/DTG) foram conduzidas em um equipamento Netzsch, modelo STA 449 F3 Jupiter. As medições ocorreram em uma faixa de temperatura compreendida entre 25 e 900 °C, utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e um fluxo de 60 mL/min de atmosfera inerte (Nitrogênio).

Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV)

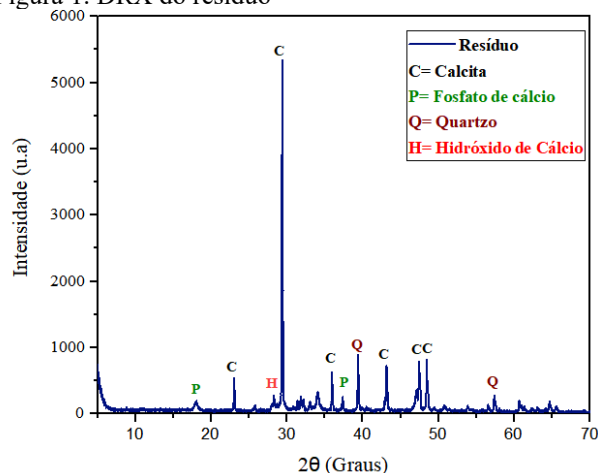
Nas análises da morfologia dos materiais, foi empregado o equipamento da TESCAN MIRA 3, um detector de elétrons secundário que opera em um feixe de elétrons de 10 kV, em uma magnificação que varia de 1 a 27 kx.

Resultados e Discussão

Caracterização do resíduo -DRX

A análise de DRX para o resíduo (Figura 1) revelou um comportamento cristalino, com reflexões estreitas e definidas. Essa forte presença de reflexões típicas de compostos cristalinos está relacionada ao uso de altas temperaturas dos fornos durante a produção (10) Quanto às fases cristalinas presentes no resíduo, notou-se a predominância da calcita, enquanto que, de forma minoritária, aparecem o hidróxido de cálcio, fosfato de cálcio e quartzo, conforme a literatura (11).

Figura 1. DRX do resíduo



Fonte: Autoria própria (2024)

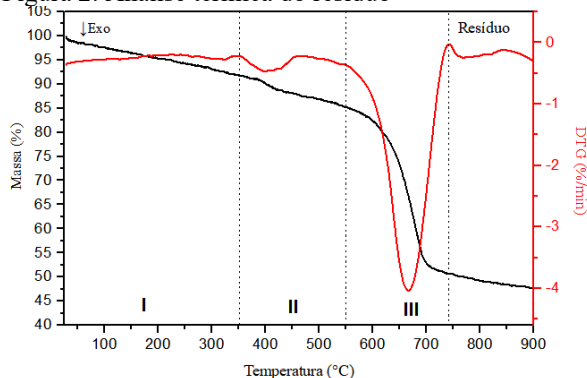
Caracterização do resíduo -FRX

De acordo com a análise de fluorescência de raios-x, observou-se que o resíduo possui uma variedade de elementos químicos, sendo o cálcio o elemento majoritário em sua composição, correspondendo a 90,30 % do material analisado, enquanto que, 9,7% a elementos como K, Sr, S, Mn Fe, P, Si e Ti, conforme a literatura (3).

Caracterização do resíduo - TG/DTG

Quanto a análise térmica do resíduo (Figura 2), constatou-se a presença de três eventos térmicos, os quais estão associados a saída de água físsiso e quimissorvida do material, a decomposição do hidróxido de cálcio e a descarbonatação, respectivamente. Dentre os eventos mencionados, o evento 3 apresentou uma maior perda de massa na faixa de 552-749 °C, associada ao processo de descarbonização, conforme a literatura (12, 13).

Figura 2. Análise térmica do resíduo



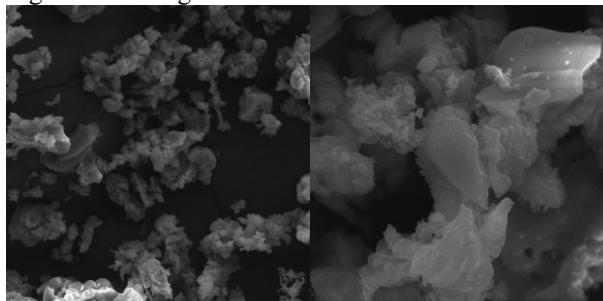
Fonte: Autoria própria (2024)

Caracterização do resíduo -MEV

Com base nas micrografias do resíduo apresentadas na Figura 3, observou-se que o material é constituído por partículas de tamanhos e formatos diversos (14). Essa variação evidencia a heterogeneidade do material,

algo que já era esperado, considerando a diversidade de metais existentes em sua composição química.

Figura 3- Micrografia do resíduo *in natura*



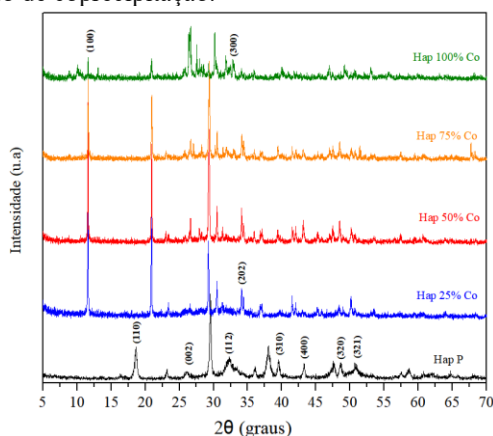
Fonte: Autoria própria (2024)

Caracterização da hidroxiapatita - DRX

As figuras 5 e 6 representam os difratogramas obtidos para os materiais sintetizados pelo o método de co-precipitação e hidrotérmico.

De acordo com os difratogramas dos materiais sintetizados pelo método de co-precipitação (Figura 4), constatou-se que os materiais apresentaram, em determinados intervalos, reflexões estreitas e intensas, o que indica uma boa cristalinidade, com a presença dos planos basais (100), (002), (202), (300), (320) e (321), característicos da hidroxiapatita, de acordo com as cartas cristalográficas ICDD: 00-009-0432.

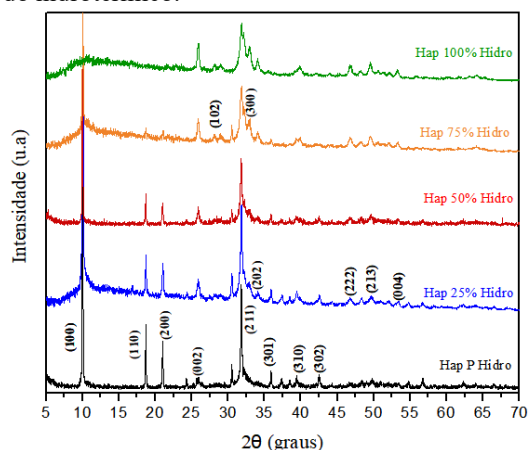
Figura 4 - Difratogramas dos materiais sintetizados pelo método de coprecipitação.



Fonte: Autoria própria

Já para os materiais sintetizados pelo método hidrotérmico (Figura 5), observou-se os materiais obtiveram reflexões estreitas e largas, com a presença dos planos basais (100), (110), (200), (002), (211), (300) e (202), característicos da hidroxiapatita, de acordo com a carta cristalológica ICDD:00-009-0432 (9).

Figura 5 - Difratogramas dos materiais sintetizados pelo método hidrotérmico.



Fonte: Autoria própria (2024)

De maneira geral, nota-se que, à medida que se utiliza um percentual maior do resíduo, há redução na intensidade de algumas reflexões, além da perda de alguns planos basais. No entanto, é importante destacar que os planos basais **300**, **202** e **211**, típicos da hidroxiapatita, começam a ser expostos nitidamente à medida que emprega-se um percentual maior do resíduo nos materiais sintetizados pelo método hidrotérmico.

Caracterização da hidroxiapatita - FRX

A tabela 2 apresenta os percentuais dos elementos cálcio e fósforo, bem como as respectivas razões molares obtidas nos dois métodos empregados.

Tabela 2 - Razões molares obtidas para os dois métodos em porcentagem.

Materiais	Co-precipitação			Hidrotérmico		
	Ca (%)	P (%)	Ca/P	Ca (%)	P (%)	Ca/P
HAp _p	61,9	38,1	1,62	63,4	36,6	1,73
HAp _{25%}	61,3	38,7	1,58	67,7	32,3	2,09
HAp _{50%}	73,5	26,5	2,77	69,1	30,9	2,24
HAp _{75%}	63,4	36,6	1,73	74,8	25,2	2,97
HAp _{100%}	75,4	24,6	3,05	77,2	22,8	3,38

Fonte: Autoria própria (2024).

Conforme a tabela 2, pode-se observar que, à medida que se utiliza um percentual maior do resíduo, há

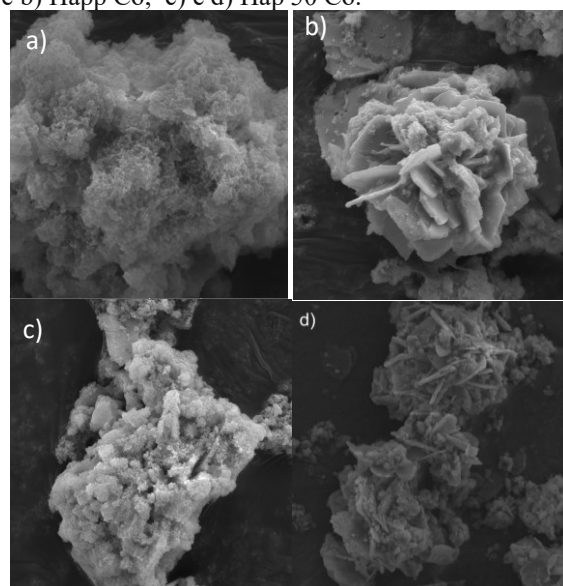
um aumento na razão molar em ambos os métodos, sendo que o valor idealizado é de 1,67. Essas variações nas razões molares podem ser atribuídas a fatores como a heterogeneidade do resíduo, visto que, o resíduo não é composto somente por cálcio, ou por ter sido empregada uma análise semiquantitativa (15).

Caracterização da hidroxiapatita - MEV

As figuras 8 e 9 representam as micrografias obtidas para o método de coprecipitação e hidrotérmico, respectivamente. As figuras 8 a) e b) representam as micrografias obtidas para a hidroxiapatita padrão (Hap p), enquanto a d) e e) são imagens representativas da morfologia dos materiais sintetizados a partir do resíduo. Para a figura 9, é seguido o mesmo procedimento utilizado na figura 8, mas desta vez utilizando o método hidrotérmico. Neste estudo, optou-se pelo material Hap 50%, uma vez que os demais percentuais apresentaram morfologias similares.

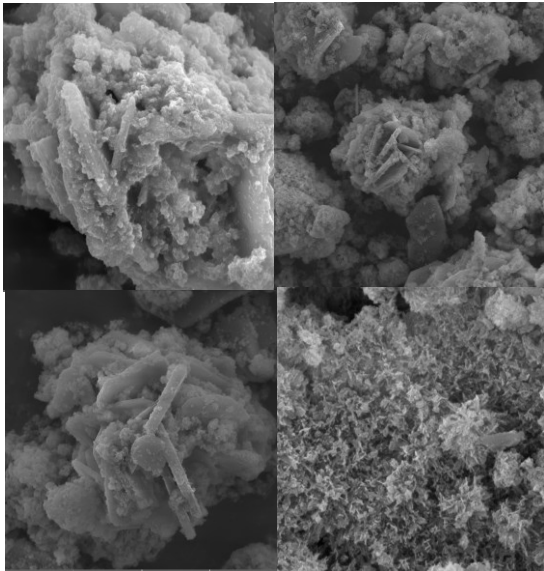
De acordo com as micrografias ilustradas nas Figuras 8 e 9, observa-se que os materiais sinterizados a partir do resíduo nos diferentes métodos, apresentaram morfologias semelhantes às dos materiais padrão. Essas micrografias revelaram um denso aglomerado de nanopartículas de tamanhos variados, com uma estrutura que aparenta ser esponjosa, além de apresentar placas ou lamelas que se organizam de maneira similar a flores, com pequenas partículas impregnadas na superfície do material (16,17).

Figura 8 - Micrografias obtidas para os seguintes materiais: a) e b) Hap Co; c) e d) Hap 50 Co.



Fonte: Autoria própria (2024)

Figura 9 - Micrografias obtidas para os seguintes materiais:
a) e b) Hap Hidro; c) e d) Hap 50.

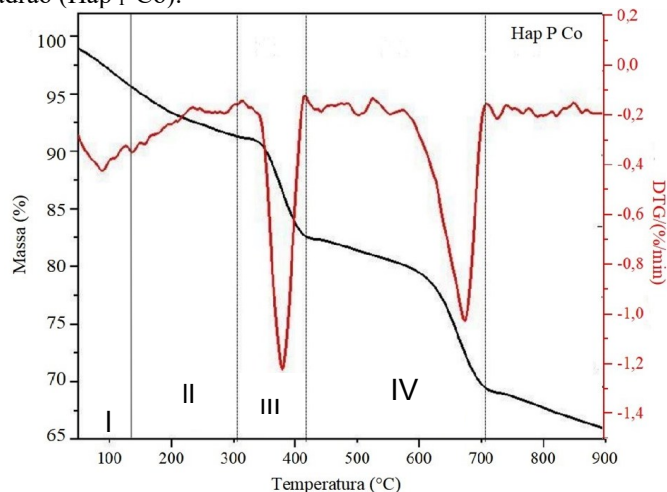


Fonte: Autoria própria (2024)

Caracterização da hidroxiapatita - TG/DTG

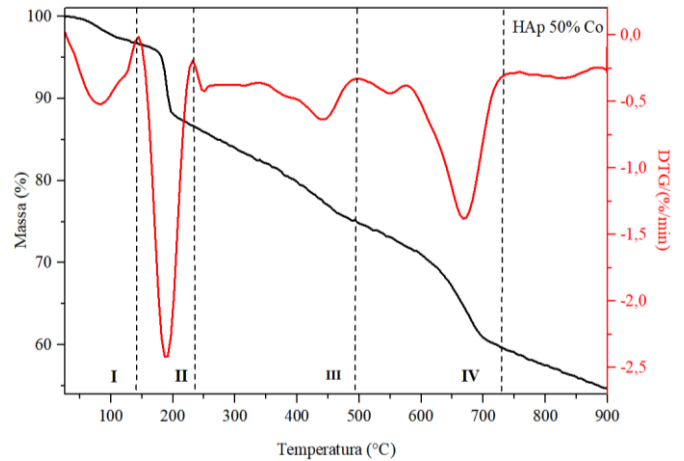
As figuras 6 e 8 ilustram de maneira representativa o comportamento térmico dos materiais sintetizados a partir do resíduo. Neste estudo, optou-se pelo material Hap 50%, uma vez que os demais percentuais apresentaram comportamentos similares.

Figura 6 - Comportamento térmico para a hidroxiapatita padrão (Hap P Co).



Fonte: Autoria própria (2024)

Figura 7 - Comportamento térmico para a hidroxiapatita padrão (Hap 50% Co).

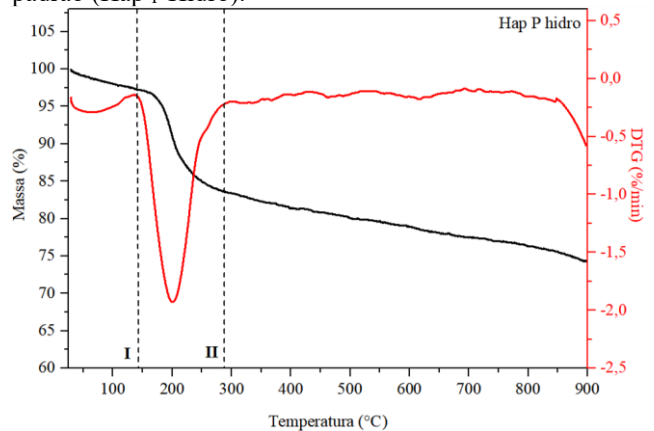


Fonte: Autoria própria (2024)

Com base nas curvas termogravimétricas obtidas (Figuras 12 e 13) para os materiais sintetizados pelo método de co-precipitação, observou-se que os materiais exibiram comportamentos semelhantes, manifestando quatro eventos térmicos, embora com variações na faixa de temperatura de cada um deles.

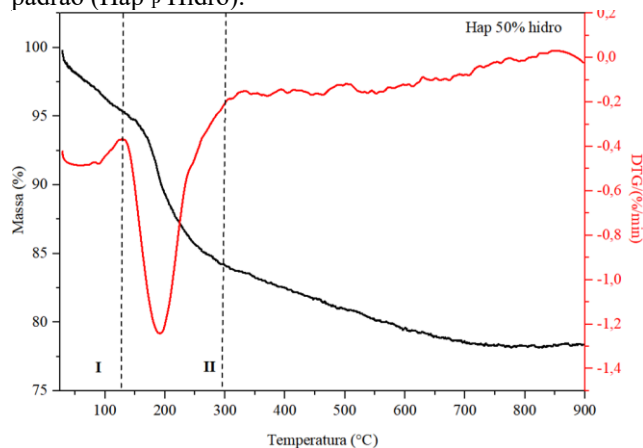
Os dois primeiros eventos estão relacionados à liberação de água fisissorvida e quimissorvida. O terceiro evento refere-se à condensação dos grupos hidroxila (OH-), enquanto o quarto diz respeito à decomposição do material, resultando na formação de outros fosfatos de cálcio. E Por fim, nota-se uma perda gradual de massa após os 700 °C, embora nenhum evento tenha sido identificado na DTG (15).

Figura 7 - Comportamento térmico para a hidroxiapatita padrão (Hap P Hidro).



Fonte: Autoria própria (2024)

Figura 7 - Comportamento térmico para a hidroxiapatita padrão (Hap_p Hidro).



Fonte: Autoria própria (2024)

Quanto aos materiais obtidos pelo método hidrotérmico (Figuras 8 e 9), observou-se a presença de dois eventos térmicos em ambos materiais, porém com variações de na faixa de temperatura dos eventos. O primeiro evento refere-se à liberação de água fisissorvida, enquanto o segundo está associado à saída de água quimissorvida do material (18). Além disso, observa-se uma perda gradual de massa após atingir os 300 °C. No entanto, vale ressaltar que nenhum evento foi identificado na análise de DTG.

De maneira geral, observa-se que o método hidrotérmico proporcionou a obtenção de materiais com boa estabilidade térmica, apresentando perdas de massa relacionadas à liberação de água adsorvida. Já o método de co-precipitação, materiais com maiores perdas de massa.

Conclusões

O resíduo ceramista é composto predominantemente por cálcio (90,3%), cuja presença foi confirmada por meio das análises de FRX e DRX. Quanto às sínteses, houve a formação da hidroxiapatita em ambos os métodos, porém com algumas características distintas. O método de co-precipitação promoveu materiais mais cristalinos. Já o método hidrotérmico, proporcionou materiais termicamente estáveis e com reflexões características da hidroxiapatita. Deste modo, a síntese da hidroxiapatita a partir do resíduo da atividade ceramista, além de demonstrar ser viável, abre novas perspectivas na geração de resíduos e na produção de materiais com aplicabilidades significativas.

Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, ao Laboratório de Catálise, Ambiente e Materiais - LACAM, ao Centro de Síntese e Análise de Materiais Avançados – CSAMA e ao Laboratório de Peneiras Moleculares – LABPEMOL.

Referências

1. ANFACER. *Portfólio Anfacer*. Disponível em: <<https://www.anfacer.org.br/setor-ceramico/portfolio-anfacer>>.
2. Nazário *et al.*, In Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental e Sustentabilidade. 2018, p. 437-444;
3. Bezerra *et al.* *Cerâmica*. **2023**, v. 69, 224-232;
4. Melo *et al.* *Revista Cerâmica*, **2018**, v. 64, 318-324;
5. Guastaldi, A. C; Aparecida, A. H. *Química Nova*, **2010**, n. 6, 1352-1358;
6. Chen *et al.* *Energy Conversion and Management*, **2015**, 463-469;
7. SEN, Kamallesh; DATTA, Jayanta Kumar; MONDAL, Naba Kumar. *Applied Nanoscience*, 2021 v. 11 p. 687-697;
8. PEREIRA, P. M. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Pará, 2016;
9. Castro, M. A. M. *et al.* *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. **2022**, v.61, 35-41;
10. Silva, L.H. P. *et al.*. *Matéria*. **2020**, v. 25, e-12567;
11. Borlini, M. C. *et al.* *Cerâmica*. **2005**, v. 51, 192-196;
12. Nascimento, J. E. F. *et al.* *Cerâmica*, 2019, v. 65, 85-91;
13. Melo *et al.* *Revista Cerâmica*, **2018**, v. 64, 318-324;
14. DaviI, A. P. C. Universidade Federal Rural do Semiárido, 2020;
15. Carvalho, A. K. Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, 2019;
16. SENRA, M. R. *et al.* *Journal of Materials Research and Technology*, **2020**, v. 9, 7190-7200;
17. Antunes, L. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2018;
18. RIBEIRO, M.C.C. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 1994.