

ISSN 2175-8395

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária  
Embrapa Instrumentação  
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

**ANAIS DO VII WORKSHOP DA REDE DE  
NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO**

Maria Alice Martins  
Odílio Benedito Garrido de Assis  
Caue Ribeiro  
Luiz Henrique Capparelli Mattoso

**Editores**

Embrapa Instrumentação  
São Carlos, SP  
2013

**Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:**

**Embrapa Instrumentação**

Rua XV de Novembro, 1452  
Caixa Postal 741  
CEP 13560-970 - São Carlos-SP  
Fone: (16) 2107 2800  
Fax: (16) 2107 2902  
www.cnpdia.embrapa.br  
E-mail: cnpdia.sac@embrapa.br

**Comitê de Publicações da Unidade**

Presidente: João de Mendonça Naime  
Membros: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori  
Dr. Washington Luiz de Barros Melo  
Sandra Protter Gouvea  
Valéria de Fátima Cardoso  
Membro Suplente: Dra. Lucimara Aparecida Forato

Revisor editorial: Valéria de Fátima Cardoso  
Capa - Desenvolvimento: NCO; criação: Ângela Beatriz De Grandi  
Imagem da capa: Imagem de MEV-FEG de Titanato de potássio – Henrique Aparecido de Jesus  
Loures Mourão, Viviane Soares

**1ª edição**

1ª impressão (2013): tiragem 50

Todos os direitos reservados.  
A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte,  
constitui violação dos direitos autorais (Lei no 9.610).  
CIP-Brasil. Catalogação-na-publicação.  
Embrapa Instrumentação

---

Anais do VII Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao agronegócio –  
2012 - São Carlos: Embrapa, 2012.

Irregular  
ISSN 2175-8395

1. Nanotecnologia – Evento. I. Martins, Maria Alice. II. Assis, Odílio Benedito Garrido de.  
III. Ribeiro, Caue. IV. Mattoso, Luiz Henrique Capparelli. V. Embrapa Instrumentação.

---

© Embrapa 2013

---

## DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE FÓSFORO EM SOLUÇÃO AQUOSA A PARTIR DA SOLUBILIDADE DE NANOPARTÍCULAS DE HIDROXIAPATITA

---

Maria Fernanda Santos<sup>1,2\*</sup>, Camila Sciena<sup>1,3</sup>, Cauê Ribeiro de Oliveira<sup>1</sup>, Daniel Souza Correa<sup>1</sup>, Elaine Cristina Paris<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Embrapa Instrumentação, São Carlos, São Paulo, Brasil.

<sup>2</sup>Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia, São Carlos, SP, Brasil.

<sup>3</sup> Universidade Federal de São Carlos, Graduação em Química, São Carlos, SP, Brasil.

\* mfer\_santos@hotmail.com

**Projeto Componente:** PC5    **Plano de Ação:** PA5

---

### Resumo

Neste trabalho sintetizou-se nanopartículas de hidroxiapatita por coprecipitação seguida de hidrotermalização em diferentes tempos, visando-se acompanhar a solubilidade em solução aquosa. Para a determinação da solubilidade das nanopartículas de hidroxiapatita empregou-se a metodologia que envolve a técnica de espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) para determinar a concentração de fósforo em solução aquosa. Nos resultados obtidos, verificou-se que a solubilidade em água da hidroxiapatita coprecipitada foi maior que as submetidas ao tratamento hidrotermal, o que pode ser atribuído ao menor tamanho de partícula apresentado pela amostra não hidrotermalizadas.

**Palavras-chave:** Hidroxiapatita, Nanopartículas, Solubilidade.

**Publicações relacionadas:** “Avaliação da solubilidade das nanopartículas de hidroxiapatita como fonte de fosfato” apresentado no XI encontro SBP Mat entre os dias 23 a 27 de setembro de 2012, em Florianópolis, SC. Autores: Maria Fernanda Santos, Alice Raabe, Elaine Cristina Paris, Cauê Ribeiro de Oliveira.

---

### Introdução

---

A hidroxiapatita (HAP),  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  é um dos fosfatos de cálcio mais utilizados devido a suas características promissoras para diversas aplicações, sendo uma possível alternativa para o fornecimento de fósforo para o solo. A HAP é pertencente à família das apatitas de cálcio e pode ser encontrada na natureza nas formas hexagonais e monoclinicas (COSTA, A.C.F.M., et al., 2009). Morfologicamente, a HAP pode alterar-se de acordo com o método de reação química empregado, e suas propriedades estão diretamente relacionadas com sua pureza, cristalização, estequiometria e estrutura. A solubilidade da HAP ainda não está bem definida, sendo que Neumann et al. (1953) consideraram a HAP como sendo uma fase sólida de composição variável, tal que o princípio do produto de solubilidade não se aplicaria. Entretanto, funções termodinâmicas para a HAP, das quais o produto de solubilidade constante pode ser calculado, têm sido

reportadas (BEN FARHAT, M., et al. 2009, CLARK, J.S. 1955). Portanto, estudos sobre a influência do tamanho e aglomeração das nanopartículas na solubilidade do material são fundamentais para o emprego deste no solo como fonte de fósforo. Este estudo visa sintetizar nanopartículas de HAP pelo método de coprecipitação seguido de hidrotermalização em diferentes tempos, obtendo-se assim, partículas com morfologia diferentes a fim de avaliar a solubilidade aquosa.

### Materiais e métodos

---

As nanopartículas de HAP foram obtidas empregando-se o método de coprecipitação por via úmida. Desta maneira, foram feitas suspensões baseadas na hidrólise do sal dos íons de interesse ( $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{P}^{5+}$ ). Inicialmente, foram preparadas soluções aquosas de nitrato de cálcio e de fosfato de

amônio. A seguir, gotejou-se a solução de fosfato de amônio à solução de nitrato de cálcio sob fluxo constante de gás nitrogênio. Durante esse processo de síntese, controlou-se o pH do meio reacional com a adição do hidróxido de amônio, a fim de que fosse mantido em um valor igual a 11. Após o término da síntese o precipitado foi transferido para um recipiente de teflon acoplado a um forno hidrotermal e submetido ao aquecimento de 150°C em diferentes tempos. O precipitado resultante foi lavado várias vezes até atingir o pH neutro, centrifugado e seco em estufa.

A hidroxiapatita coprecipitada sem hidrotermalização e as hidrotermalizadas por 12, 24, 36, 48, 60, 72, 84 e 96 horas foram analisadas pela técnica de difração de raios X (DRX) para determinação das fases cristalinas, utilizando um difratômetro da Shimadzu, modelo XRD-6000, com radiação Cu K $\alpha$ , empregando-se 30 kV e 30 mA, velocidade de 1°C/min e 2 $\theta$  variando de 20 a 80°. Para a determinação da forma, tamanho e distribuição das nanopartículas foi utilizado microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) em um microscópio JEOL, modelo JSM-6701F. Na avaliação da solubilidade foram realizados testes de soluções aquosas contendo HAP coprecipitada e hidrotermalizada em diferentes tempos, em concentrações de 0,5 g mL<sup>-1</sup>. Para isto, suspensões de hidroxiapatita em meio aquoso foram preparadas e submetidas a aquecimento a 40°C, sendo que alíquotas foram retiradas em intervalos de tempo de 0, 4, 8, 12, 24 e 48 horas. Realizou-se análise da determinação da concentração de fósforo por espectrofotometria na região do ultravioleta-visível (880nm) por meio da técnica do azul de molibdênio, a fim de encontrar as condições ideais para elevar a solubilização das amostras.

## Resultados e discussão

Através da caracterização estrutural por DRX das amostras de hidroxiapatita coprecipitada e hidrotermalizada, mostradas na Fig. 1, observa-se que houve a obtenção de hidroxiapatita monofásica com estrutura hexagonal de acordo com a ficha JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) n° 09-432. Verifica-se também, que o tratamento hidrotermal a 150°C por diferentes tempos favoreceu o processo de cristalização da hidroxiapatita, quando comparado à amostra obtida sem hidrotermalização. Fato, que pode ser observado pela melhor definição dos picos

difratados referentes às amostras hidrotermalizadas de 48 e 96 horas.

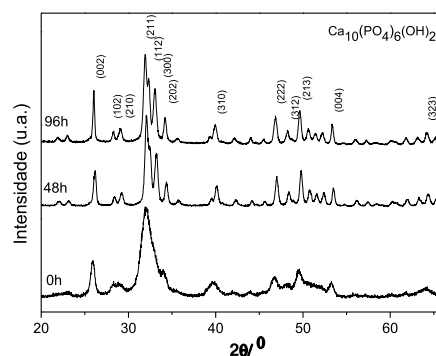


Fig 1. Difratograma de raios X dos pós de hidroxiapatita hidrotermalizadas a 150°C de 0, 48 e 96 h.

As Figuras 2a e b ilustram as imagens de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) para as amostras de HAP. Pela análise da imagem referente à HAP coprecipitada sem hidrotermalização Fig. 2a observa-se que as partículas se apresentam na forma de bastões com diâmetros médio de 12 nm. Para as amostras submetidas ao tratamento hidrotermal por 96 h (Figura 2b) verifica-se partículas com diâmetro médio de 26 nm.

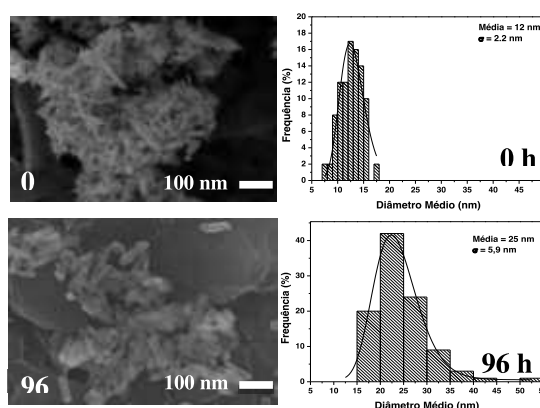


Fig. 2. Imagens obtidas por microscopia eletrônica das (a) amostras de HAP sem hidrotermalização e (b) hidrotermalizada a 96 h, e a respectiva distribuição do diâmetro médio de partículas.

Para a variação da solubilidade das nanopartículas de HAP, obtidas por coprecipitação e hidrotermalização a 96 h (Fig. 3), observa-se que a HAP não hidrotermalizada apresenta-se mais solúvel quando comparada à amostra hidrotermalizada. Este fato pode estar relacionado ao menor tamanho de partícula observado para as amostras sem hidrotermalização.

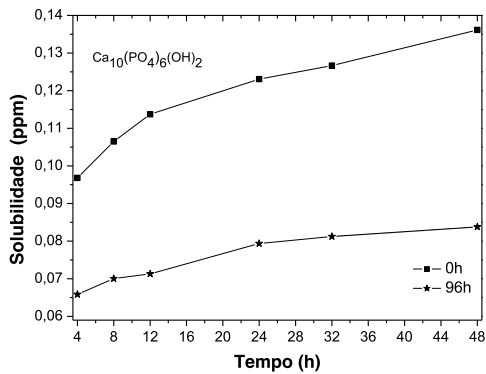


Fig 3. Curva de solubilidade da HAP em função do tempo de retirada de alíquotas para as amostras hidrotérmalizadas a 0 e 96 h. Concentração da suspensão aquosa de HAP igual a 0,05 g mL<sup>-1</sup>.

---

## Conclusões

---

Pode-se concluir que o tamanho e a cristalização da HAP obtida por meio da síntese de coprecipitação seguida de hidrotérmalização influencia diretamente a solubilidade das nanopartículas de HAP em meio aquoso. A determinação da concentração de fósforo presente na solução aquosa indicou que as nanopartículas de HAP, sem tratamento hidrotérmico, apresentaram maior solubilidade quando comparada às hidrotérmalizadas devido ao menor tamanho de partículas e à menor cristalização.

---

## Agradecimentos

---

Os autores agradecem ao CNPq, Finep, Capes e Projeto MP1 Rede Agronano – Embrapa.

---

## Referências

---

BEN FARHAT, M., FARHAT, A., BEJAR, W. KAMMOUN, R., BOUCHAALA, K., FOURATI, A., ANTOUN, H., BEJAR, S., CHOUAYEKH, H., Characterization of the mineral phosphate solubilizing activity of *Serratia marcescens* CTM 50650 isolated from the phosphate mine of Gafsa. Arch. Microbiol., Tunisia, v. 191, n. 11, p. 815-824, 2009.

COSTA, A. C. F. M., LIMA, M. G., LIMA L. H. M., CORDEIRO, V. V., VIANA, K. M. S., SOUZA, C. V., LIRA, H. L., Hidroxiapatita:

Obtenção, caracterização e aplicações. Remap, Paraíba, v.4, n. 3, p. 29-38, 2009.

REHMAN, I. AND W. BONFIELD, Characterization of hydroxyapatite and carbonated apatite by photo acoustic FTIR spectroscopy. J. Mater, Inglaterra, v. 8, n.1, p. 1-4. 1997.