

ISSN 2175-8395

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

**REDE DE NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO**

**ANAIS DO VI WORKSHOP – 2012**

Maria Alice Martins  
Morsyleide de Freitas Rosa  
Men de Sá Moreira de Souza Filho  
Nicodemos Moreira dos Santos Junior  
Odílio Benedito Garrido de Assis  
Caue Ribeiro  
Luiz Henrique Capparelli Mattoso

**Editores**

Fortaleza, CE  
2012

## Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

### **Embrapa Instrumentação**

Rua XV de Novembro, 1452,  
CEP 13560-970 – São Carlos, SP  
Fone: (16) 2107-2800  
Fax: (16) 2107-2902  
<http://www.cnpdia.embrapa.br>  
E-mail: [sac@cnpdia.embrapa.br](mailto:sac@cnpdia.embrapa.br)

### **Embrapa Agroindústria Tropical**

Rua Dra. Sara Mesquita, 2270,  
CEP 60511-110 – Fortaleza, CE  
Fone: (85) 3391-7100  
Fax: (85) 3391-7109  
<http://www.cnpat.embrapa.br>  
E-mail: [sac@cnpat.embrapa.br](mailto:sac@cnpat.embrapa.br)

### **Comitê de Publicações da Embrapa Instrumentação**

Presidente: João de Mendonça Naime  
Membros: Débora Marcondes Bastos Pereira Milori, Washington Luiz de Barros Melo, Sandra Protter Gouvêa, Valéria de Fátima Cardoso.  
Membro suplente: Paulo Sérgio de Paula Herrmann Júnior

### **Comitê de Publicações da Embrapa Agroindústria Tropical**

Presidente: Antonio Teixeira Cavalcanti Júnior  
Secretário-Executivo: Marcos Antonio Nakayama  
Membros: Diva Correia, Marlon Vagner Valentim Martins, Arthur Cláudio Rodrigues de Souza, Ana Cristina Portugal Pinto de Carvalho, Adriano Lincoln Albuquerque Mattos e Carlos Farley Herbster Moura

Supervisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto

Capa: Mônica Ferreira Laurito, Pedro Hernandes Campaner

Imagens da capa:

Imagem de MEV-FEG de Titanato de potássio – Henrique Aparecido de Jesus Loures Mourão, Viviane Soares

Imagem de MEV de Eletrodeposição de cobre – Luiza Maria da Silva Nunes, Viviane Soares

Imagem de MEV de Colmo do sorgo – Fabrício Heitor Martelli, Bianca Lovezutti Gomes, Viviane Soares

Imagem de MEV-FEG de HPMC com nanopartícula de quitosana – Marcos Vinicius Lorevice, Márcia Regina de Moura Aouada, Viviane Soares

Imagem de MEV-FEG de Vanadato de sódio – Waldir Avansi Junior

Imagem de MEV de Fibra de pupunha – Maria Alice Martins, Viviane Soares

1ª edição

1ª impressão (2012): tiragem 300

#### **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 VI Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao agronegócio 2012 – São Carlos: Embrapa Instrumentação; Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2012.

Irregular

ISSN: 2175-8395

1. Nanotecnologia – Evento. I. Martins, Maria Alice. II. Rosa. Morsyleide de Freitas. III. Souza Filho, Men de Sá Moreira de. IV. Santos Junior, Nicodemos Moreira dos. V. Assis, Odílio Benedito Garrido de. VI. Ribeiro, Caue. VII. Mattoso, Luiz Henrique Capparelli. VIII. Embrapa Instrumentação. IX. Embrapa Agroindústria Tropical.



## AVALIAÇÃO DA SOLUBILIDADE DA HIDROXIAPATITA NANOESTRUTURADA COMO FONTE DE FOSFATO

Maria Fernanda Santos<sup>1,2</sup>, Alice Raabe<sup>1</sup>, Caue Ribeiro de Oliveira<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.

\* e-mail: mfer\_santos@hotmail.com

**Projeto Componente:** PC5

**Plano de Ação:** PA5

---

### Resumo

Neste trabalho foram obtidas nanopartículas de hidroxiapatita pelos métodos de coprecipitação e de hidrotermalização, de modo a otimizar a solubilidade deste material em água por meio do controle do tamanho e da aglomeração das nanopartículas. Em ambas as metodologias empregadas obteve-se hidroxiapatita monofásica, sendo que com o tratamento hidrotermal a 150°C por 12 horas houve um aumento no tamanho das partículas. Verificou-se que a solubilidade em água da hidroxiapatita coprecipitada foi maior do que a submetida ao tratamento hidrotermal, em que se observou a elevação da solubilidade a partir de 8 horas.

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

### Publicações relacionadas

“Avaliação da solubilidade da hidroxiapatita nanoestruturada como fonte de fosfato para fertilizante mineral” apresentado no III Simpósio de Biotecnologia da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, realizado entre os dias 27 de novembro e 3 de dezembro de 2011, em São Carlos, SP. Autores: Maria Fernanda Santos, Elaine Cristina Paris, Caue Ribeiro de Oliveira.

---

### Introdução

O fósforo é considerado um dos principais macronutrientes para o solo, desempenhando papel fundamental na transferência de energia essencial para a fotossíntese e outros processos fisiológicos [1]. A deficiência de fósforo é uma característica da maioria dos solos. Uma possível alternativa para a resolução deste problema seria otimizar a concentração desse macronutriente em fertilizantes minerais enriquecidos com fosfatos nos solos pobres em fósforo e, que necessitam cada vez mais de maiores quantidades de nutrientes para aumentar o rendimento e competitividade da produção agrícola [1].

Um possível candidato no fornecimento de fósforo para o solo é a hidroxiapatita,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Este material biocerâmico pertence à família das apatitas e apresenta solubilidade relacionada com a heterogeneidade da composição e estrutura, sendo que o controle estequiométrico da composição pode interferir de forma significativa na solubilidade do material [2]. Chen et al. [3] avaliaram a solubilidade da hidroxiapatita em solução aquosa por meio da técnica de espalhamento de luz. Estes autores constataram que o excesso de fosfato aumentou a solubilidade do material. Brown et al. [4] estudaram a relação do produto de solubilidade para diferentes fosfatos de cálcio. Nos resultados obtidos foi observado que à medida que a razão Ca/P aumenta, o produto de solubilidade diminui, e que a

estabilidade é determinada pelo pH do meio. Desta maneira, o controle da estequiometria pelo método de síntese é uma etapa determinante do processo de solubilidade da hidroxiapatita, sendo diretamente relacionada ao aumento da concentração de fosfato em solução.

Os estudos sobre crescimento dos nanocristais e a evolução do processo de solubilização são fundamentalmente importantes para aperfeiçoar a solubilidade da hidroxiapatita em água, de modo que haja a possibilidade deste material ser empregado como fonte de fósforo para o solo. Neste contexto, o presente estudo tem como objetivo sintetizar nanopartículas de hidroxiapatita, empregando-se os métodos de coprecipitação e hidrotermalização para obtenção de partículas com diferentes tamanhos, distribuição e estados de aglomeração a fim de avaliar a resposta frente à solubilidade aquosa.

## Materiais e métodos

Para síntese de hidroxiapatita, 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 a precipitação, centrifugou-se a suspensão e realizou-se várias lavagens até o pH neutro. O precipitado foi seco em estufa, obtendo-se assim, a hidroxiapatita coprecipitada.

Para a realização do processo de hidrotermalização, a hidroxiapatita coprecipitada foi transferida para um recipiente de teflon acoplado a um forno hidrotermal e submetida ao aquecimento de 150°C por 12 h. O precipitado resultante da hidrotermalização foi lavado várias vezes até atingir o pH neutro, centrifugado e seco em estufa.

A hidroxiapatita coprecipitada e a hidrotermalizada por 12h foram analisadas por intermédio 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, uma 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 concentrações de 0,1; 0,3 e 0,5 g mL<sup>-1</sup>. Para isto, preparou-se suspensões de hidroxiapatita em meio aquoso e submeteu-se as mesmas ao aquecimento a 40°C, em intervalos de tempo de 0, 1, 2, 4, 8 e 24 horas. Realizou-se análise da determinação da concentração de fósforo por espectrofotometria na região do ultravioleta-visível (880nm), a fim de encontrar as condições ideais para elevar a solubilização das amostras.

## Resultados e discussão

A caracterização estrutural das amostras de hidroxiapatita coprecipitada e hidrotermalizada foi realizada por DRX (Figura 1). Pela análise desta figura, pode-se observar que em ambas as condições empregadas houve a obtenção de hidroxiapatita monofásica com estrutura hexagonal de acordo com a ficha JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) n° 084-1998. Verifica-se também, que o tratamento hidrotermal a 150°C por 12 h favoreceu o processo de cristalização da hidroxiapatita, quando comparado à amostra obtida por coprecipitação. Fato, que pode ser observado pela melhor definição dos picos difratados.

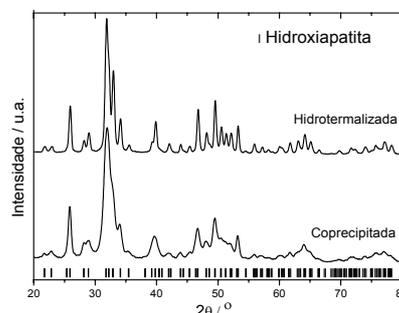


Fig 1: Difratograma de raios X dos pós de hidroxiapatita coprecipitada à temperatura ambiente e hidrotermalizada a 150°C por 12 h.

As Figuras 2a e b ilustram as imagens de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) para as amostras de hidroxiapatita. Pela análise da imagem referente à hidroxiapatita coprecipitada (Figura 2a) observa-se que as partículas se apresentam na forma de bastões com diâmetros que variam de 14 a 54 nm. Para a amostra submetida ao tratamento hidrotermal (Figura 2b) verifica-se um crescimento das partículas que apresentam uma variação no diâmetro médio de 32 a 98 nm.

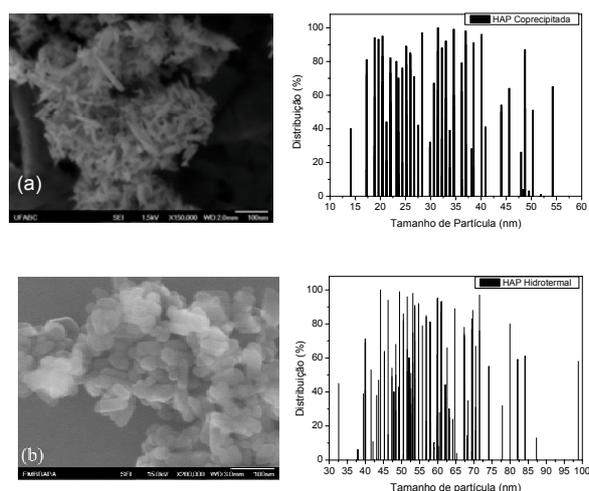


Fig 2: Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos pós de hidroxiapatita coprecipitada a temperatura ambiente (a) e hidrotermalizada a 150°C por 12 h (b).

Verificou-se um aumento da solubilidade em ambas as suspensões a partir de 8 horas de aquecimento, entretanto a solubilidade da suspensão obtida por coprecipitação foi maior. Este fato pode ser explicado pelo menor tamanho de partículas observado para a amostra coprecipitada, quando comparado ao obtido para o tratamento hidrotermal de 12h (Figuras 2a-b). Partículas menores apresentam maior área superficial e conseqüentemente são mais reativas, aumentando a solubilidade do material.

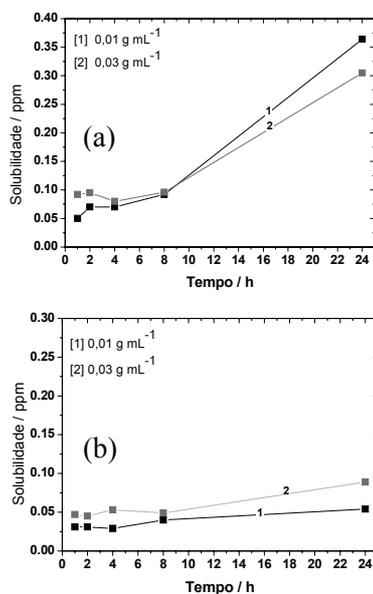


Fig 3: Determinação da solubilidade do ânion fosfato por espectrofotometria no ultravioleta-visível em função do tempo para a hidroxiapatita coprecipitada (a) e hidrotermalizada (b).

## Conclusões

Os resultados do estudo estrutural por DRX mostraram que foi obtida hidroxiapatita monofásica com estrutura hexagonal em ambas as metodologias empregadas (coprecipitação e hidrotermalização). As imagens de MEV-FEG mostraram a obtenção de nanopartículas de hidroxiapatita na forma de bastões com diâmetros variáveis, sendo que com o tratamento hidrotermal a 150°C por 12 horas houve um aumento no tamanho das partículas. Na avaliação da solubilidade da hidroxiapatita em água, verificou-se um aumento da solubilidade com o aumento do tempo de permanência, em ambas as suspensões. Observou-se uma maior solubilidade da hidroxiapatita coprecipitada quando comparada à hidrotermalizada, o que pode ser atribuído ao maior tamanho de partículas decorrentes do processo de hidrotermalização. A solubilidade da hidroxiapatita em água é um indicativo da possibilidade de futuras aplicações deste material como fonte de fosfato para o solo.

## Agradecimentos

CNPQ, CAPES, FINEP, EMBRAPA.

## Referências

1. F.E.V. Loureiro; R. Melamed *Fertilizantes: agroindústria e sustentabilidade*, J. Ed. Rio de Janeiro: CETEM, 2009.
2. A. A. Baig; J. L. Fox, Z. Wang; W.I. Higuchi; S.C. Miller; A.M. Barry; M. Otsuka *Calcif. Tissue Int.* 2002, 64, 329–339.
3. Z.F. Chena; B.W. Darvellb; V.W.H. Leungb *Arch. Oral Biol.* 2004, 49, 359-367.
4. W.E. BROWN; L.C. CHOW *J. Cryst. Growth* 1981, 53, 31-41.