cbecimat26
26° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais
22 a 26 de novembro de 2026
Costão do Santinho
Florianópolis-SC

Reação de hidroxiapatita para calcita e sua importância na biomineralização

Antonio Valadão Cardoso[1]; Rodrigo Novaes Ferreira[2];
Guilherme Freitas Abreu[1], Rosana A. Machado Souto[1]
1.Escola de Design, UEMG; 2. Centro de Microscopia, UFMG.

Introdução

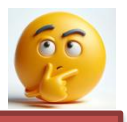
Biomineralização da casca de ovo (aves, repteis, dinossauros, etc) ->fontes de cálcio (Ca):reabsorção do osso medular (fosfato)-> corrente sanguínea -> útero -> carbonato de cálcio.
Problema: HAp (hidroxiapatita) muito estável, de difícil dissolução.

A transformação da calcita ($CaCO_3$) em hidroxiapatita (HAp) tem sido amplamente estudada na literatura recente [1], particularmente em trabalhos voltados à obtenção de HAp como biomaterial a partir de estruturas biomineralizadas, como cascas de ovos ou conchas de bivalves.

Estudos recentes têm mostrado que, em organismos vivos, essa transformação HAp–calcita pode estar na origem dos processos de biomineralização em cascas de ovos [2] e conchas [3], permitindo a retenção de fosfato para processos metabólicos e energéticos, ao mesmo tempo em que gera estruturas protetoras em bivalves e cascas de ovos que possibilitam a reprodução das aves.

Objetivos

$CaCO_3$ + fonte de fosfato -> HAp + produtos
Ok!



HAp + fonte carbonato -> $CaCO_3$ + produtos ?

O objetivo deste trabalho foi, portanto, investigar a eficiência da formação de carbonato de cálcio a partir da dissolução da HAp e caracterizar os produtos da reação por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com EDS, além de espectroscopia FTIR [4,5,6,7] e DRX. Os resultados são discutidos e analisados com o objetivo principal de contribuir para o avanço da compreensão do fenômeno da biomineralização.

Metodologia

1-Obtenção da amostra: tíbia de bovino obtida em açougue → 2-Limpeza e tratamento térmico (250 °C) e tratamento químico com hipoclorito (Globo) → 3-Moagem em moinho de bolas (porcelana)

4-Obtenção de amostras para ensaios MEV (Thermo Fisher APREO-2C) e espectroscopias EDS (Oxford),FTIR (Shimadzu) e DRX (Malvern) → 5-Tratamento térmico a 600°C ao ar → 6-Amostra HAp 600

7-Tratamento de amostra HAp em suspensão aquosa contendo anidrase carbônica (CA) bovina (Sigma-Aldrich) e borbulhamento de CO_2 → 8-Amostra HAp +CA+CO_2, pH 5,4 → 9-Amostra HAp +CA+CO_2, pH 8,8 após adição NH_4OH (Sigma-Aldrich)

Resultados e Discussão

MEV-EDS

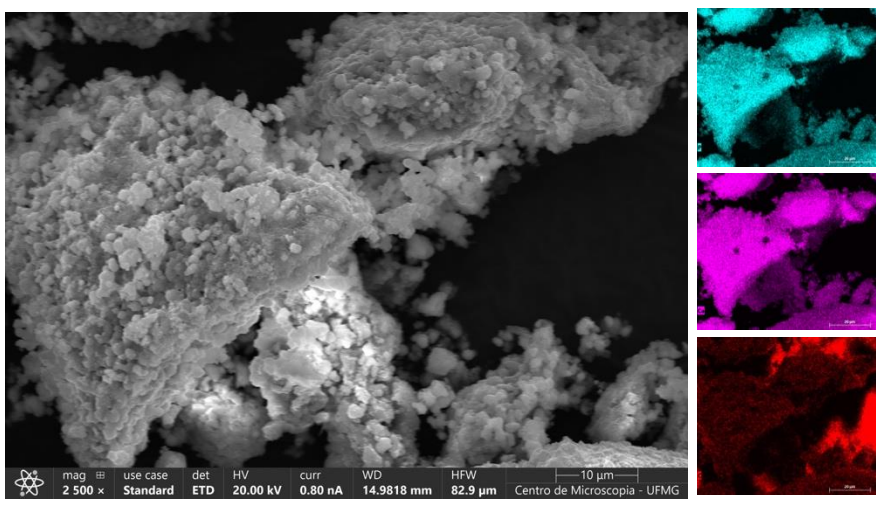


Figura 1- MEV-EDS de partícula de hidroxiapatita carbonatada bovina (CHAp) tratada em solução de anidrase carbônica (CA) bovina e borbulhamento de CO_2 (pH=5,4). Posteriormente pH elevado para 8,8 para precipitação de fosfatos e carbonatos.

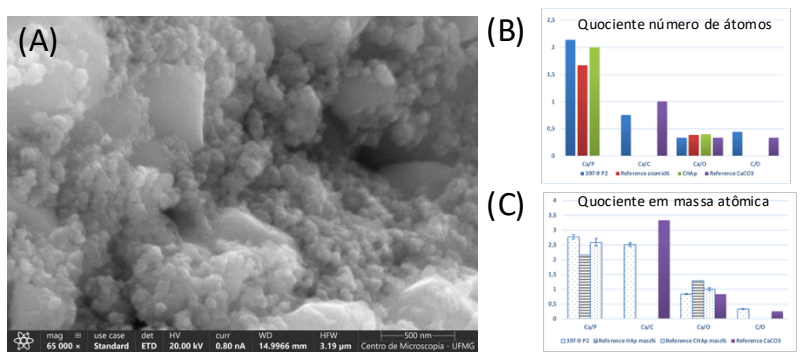


Figura 2- EDS da imagem mostrada à esquerda (A) e quocientes entre os diferentes átomos que compõem a hidroxiapatita carbonatada (CHAp) e o carbonato de cálcio ($CaCO_3$). (B) Razão entre o número de átomos e (C) Razão entre as massas dos elementos. Amostra é de CHAp tratada em solução com CA e CO2. Resultados EDS [gráficos em (B) e (C)] sugerem a presença de apatita mas não confirmam presença de $CaCO_3$.

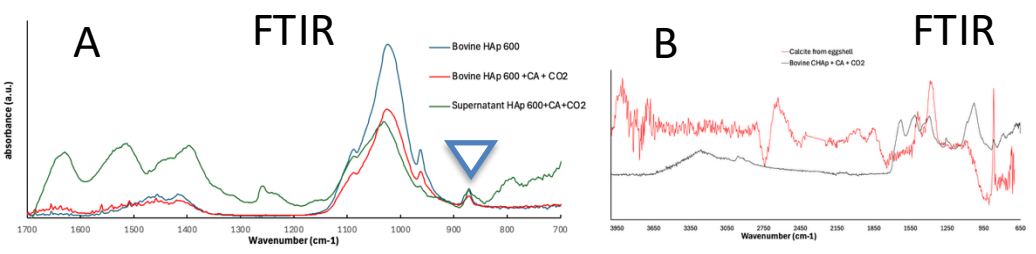


Figura 3- A- FTIR no intervalo 700-1700 cm^{-1} com os principais picos de absorção da HAp tratada a 600 °C; B- FTIR da calcita comparada com o espectro da HAp tratada em solução de anidrase carbônica (CA) e borbulhamento de CO_2.

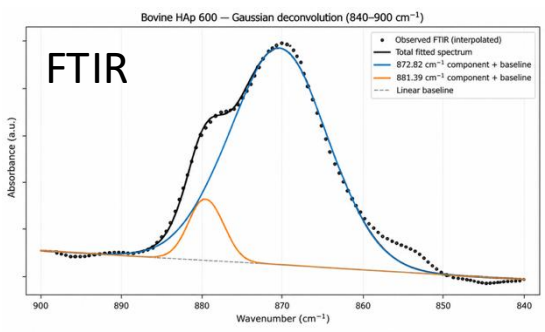


Figura 4- FTIR: Deconvolução espectral da banda centrada em 870 cm^{-1} (triângulo azul na Figura 3.A) de amostra de hidroxiapatita bovina tratada a 600°C (HAp 600). A banda de 873 cm^{-1} é compatível com CO_3^{-2} substituindo PO_4^{-3} e banda 881 cm^{-1} é compatível com CO_3^{-2} substituindo OH^-[4,8]. Seria uma amostra de CHAp tipo AB, isto é, quando o CO_3^{-2} substitui ambos ions PO_4^{-3} e OH-.

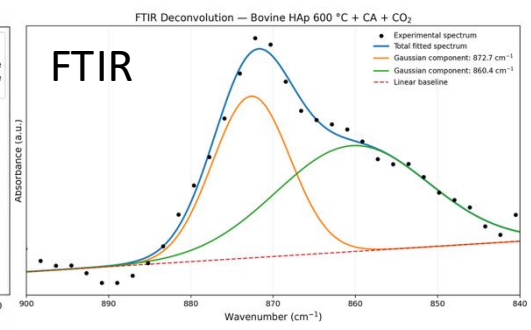


Figura 5- FTIR: Deconvolução espectral da banda centrada em 870 cm^{-1} (triângulo azul na Figura 3.A) de amostra de HAp 600 em solução contendo anidrase carbônica bovina (CA) e com borbulhamento de CO_2. A banda centrada em 873 é compatível com CO_3^{-2} substituindo PO_4^{-3} e a banda centrada em 860 é compatível com CO_3^{-2} lábil [6]. O surgimento desta banda 860 indicada o avanço de um ambiente menos organizado da HAp quando tratada com (CA+CO_2).

DRX

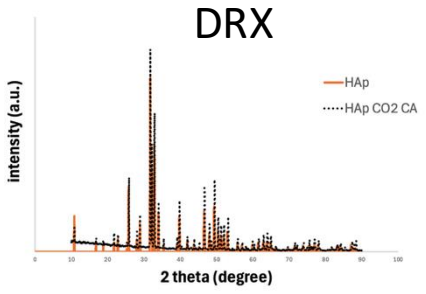


Figura 6- Difração de raios X (DRX) da hidroxiapatita bovina tratada a 600 °C (HAp 600) e HAp 600 tratada em solução de CA+CO2. Dentro dos limites de detecção, os difratogramas das duas amostras coincidem (apenas a HAp presente).

Conclusões

Os resultados indicam que a hidroxiapatita (HAp) apresenta baixa solubilidade nas condições investigadas. Em pH 5,4, foram observadas partículas nanométricas, possivelmente resultantes da dissolução parcial de partículas maiores (Figs. 1 e 2).
As análises por FTIR sugerem alterações no ambiente químico do carbonato presente na HAp após tratamento com anidrase carbônica (CA) e borbulhamento de CO_2, possivelmente associadas à desordem estrutural. Entretanto, não foi confirmada a formação de uma nova fase de $CaCO_3$ pelas técnicas utilizadas.
Após a elevação do pH, a HAp permaneceu como a única fase cristalina identificada por DRX.
Os resultados sugerem que partículas nanométricas e fases menos ordenadas podem favorecer processos de dissolução de fosfatos envolvidos na biomineralização, hipótese que requer investigação adicional.

Referências e Agradecimentos

1-KAREEM, Zaid; EYILER, Ersan. Synthesis of hydroxyapatite from eggshells via wet chemical precipitation: a review. RSC Advances, v. 14, n. 30, p. 21439–21452, 2024. DOI: https://doi.org/10.1039/D4RA02198C; 2-CARDOSO, Antonio Valadão; FERREIRA, Rodrigo Novaes; DANTAS, Maria Sylvia; DOS SANTOS, Leonardo H. R.; GOMES, Ana Paula; DE ASSIS, Lara Luz. Phosphate and carbonate in the biomineralization of chicken eggshells and the increase in eggshell thickness through nanodroplet addition. Animals, v. 16, n. 19, artigo 3023, 2026. DOI: https://doi.org/10.3390/ani16193023; 3-CARDOSO, Antonio Valadão; FERREIRA, Rodrigo Novaes. Dissolution of phosphate and precipitation of carbonate in the biomineralization of the bivalve shell Limnoperna fortunei. Animals, v. 16, n. 16, artigo 2488, 2026. DOI: https://doi.org/10.3390/ani16162488 ;4- ANDERSEN, Flemming A.; BREČEVIĆ, Ljerka. Infrared spectra of amorphous and crystalline calcium carbonate. Acta Chemica Scandinavica, v. 45, p. 1018–1024, 1991. DOI: https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.45-1018; 5- PADILLA, S.; IZQUIERDO-BARBA, I.; VALLET-REGÍ, M. High specific surface area in nanometric carbonated hydroxyapatite. Chemistry of Materials, v. 20, n. 19, p. 5942–5944, 2008.; 6- REY, C.; COLLINS, B.; GOEHL, T.; DICKSON, I. R.; GLIMCHER, M. J. The carbonate environment in bone mineral: a resolution-enhanced Fourier transform infrared spectroscopy study. Calcified Tissue International, v. 45, n. 3, p. 157–164, 1989. DOI: https://doi.org/10.1007/BF02556059; 7 -HOSSAIN, Md. Sahadat; AHMED, Samina. FTIR spectrum analysis to predict the crystalline and amorphous phases of hydroxyapatite: a comparison of vibrational motion to reflection.RSC Advances, v. 13, p. 14686–14698, 2023.; 8- UCAR, Seniz; BJØRNØY, Sindre H.; BASSETT, David C.; STRAND, Berit L.; SIKORSKI, Pawel; ANDREASSEN, Jens-Petter. Formation of hydroxyapatite via transformation of amorphous calcium phosphate in the presence of alginate additives. Crystal Growth & Design, v. 19, n. 12, p. 7077–7087, 2019.

Os autores Antonio Valadão Cardoso e Rosana Machado agradecem à FAPEMIG– Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais pelo financiamento APQ-04741-24 e Antonio Valadão pela bolsa FAPEMIG BIP-00140-23; Antonio Valadão Cardoso também agradece ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), (projeto 404883/2023-8), pelo apoio financeiro.