CAPÍTULO 2

SÍNTESE DO BETA FOSFATO TRICÁLCICO (β-TCP) PELO MÉTODO PECHINI EM MEIO ALCOÓLICO

Gabriel Lima Bastos[1];

Universidade Federal do Piauí (UFPI), Teresina, Piauí.

http://lattes.cnpq.br/2549357911573252

José Rosa de Souza Farias[2];

Universidade Federal do Piauí (UFPI), Teresina, Piauí.

http://lattes.cnpq.br/9404467330103347

Luana Jacobina Lago[3];

Universidade Federal do Piauí (UFPI), Teresina, Piauí.

http://lattes.cnpq.br/4043688882733037

Érica Karine Alves de Lima[4];

Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, São Paulo.

http://lattes.cnpq.br/8186490901865658

Veruska do Nascimento Simões[5];

Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Campina Grande, Paraíba.

http://lattes.cnpq.br/1149592827133122

Valdeci Bosco dos Santos[6];

Universidade Federal do Piauí (UFPI), Teresina, Piauí.

http://lattes.cnpq.br/0011700686113389

Aluska do Nascimento Simões Braga[7].

Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Campina Grande, Paraíba.

http://lattes.cnpq.br/2429557575387821

RESUMO: O beta fosfato tricálcico (β-TCP) é amplamente utilizado na regeneração óssea devido à sua bioatividade e reabsorção. Este estudo investigou sua síntese pelo método Pechini, avaliando o efeito de diferentes solventes. As amostras foram caracterizadas por DRX, MEV e EDS. Os resultados indicaram formação de diferentes fases dependendo do álcool utilizado como solvente, destacando o impacto do solvente na pureza e estrutura do material.

PALAVRAS-CHAVE: β-TCP. Solventes. Método Pechini

SYNTHESIS OF BETA TRICALCIUM PHOSPHATE (B-TCP) BY THE PECHINI METHOD IN AN ALCOHOLIC MEDIUM

ABSTRACT: Beta-tricalcium phosphate (β-TCP) is widely used in bone regeneration due to its bioactivity and resorbability. This study investigated its synthesis via the Pechini method, evaluating the effect of different solvents. The samples were characterized by XRD, SEM, and EDS. The results indicated the formation of different phases depending on the alcohol used as the solvent, highlighting the impact of the solvent on the material's purity and structure.

KEY-WORDS: β-TCP. Solvents. Pechini method.

INTRODUÇÃO

A regeneração de tecidos ósseos em regiões onde houve uma perda devido a traumas ou doenças, permanece um desafio, em diversos casos é necessário o uso de enxertos ou próteses, os quais suas propriedades geram uma reação esperada do organismo. O estudo dessas características é feito pela engenharia tecidual. A engenharia tecidual aplica os princípios da biologia e da engenharia ao desenvolvimento de substitutos funcionais para tecidos danificados, e os materiais empregados são denominados biomateriais (Xu *et al*., 2024; Sharahi *et al*., 2025).

Biomaterial é um termo que vem sendo definido de diversas formas, podendo ser definidos como substâncias naturais ou sintéticas, formadas por diferentes elementos, projetadas para interagir com sistemas biológicos, contribuindo para a reparação, substituição ou aprimoramento de tecidos ou órgãos do corpo humano ao longo do tempo (Ajmal *et al*., 2022; Pires *et al*., 2015).

Os biomateriais podem ser classificados de acordo com seu comportamento fisiológico, podendo ser biocompatíveis, bioinertes, bioativos e bioreabsorvíveis, sendo compostos por diversos tipos de materiais como metais, polímeros, compósitos e cerâmicas. Entre as cerâmicas cita-se os fosfatos de cálcio, comumente aplicados com foco no reparo de danos ao tecido ósseo. Atualmente, os principais fosfatos de cálcio sintéticos usados são classificados como hidroxiapatita (HAp), beta fosfato tricálcico (β-TCP) e fosfatos de cálcio bifásicos (BCPs) (Oréfice *et al*., 2006; Farias *et al*., 2021).

O β-TCP é o segundo fosfato de cálcio mais utilizado, sendo superado apenas pela hidroxiapatita. Devido à sua elevada taxa de reabsorção pelo organismo, é amplamente empregado no preenchimento de defeitos ósseos, demonstrando eficácia na estimulação da regeneração tecidual. Trata-se de um biomaterial biocompatível, cuja estrutura

cristalográfica apresenta alta similaridade com a apatita presente em ossos e dentes, favorecendo os processos de osteoindução e osteointegração quando implantado in vivo. A síntese do β-TCP pode ser realizada por diferentes métodos, dentre os quais se destaca o método Pechini, uma variação do processo sol-gel (Kharissova *et al*., 2024; Bulina *et al*., 2024).

O método Pechini é uma técnica avançada de síntese baseada na formação de citratos metálicos em solução. Nesse processo, íons metálicos interagem com grupos hidroxila e carboxila presentes na solução, resultando na formação de um gel polimérico. Posteriormente, esse gel é submetido a etapas de pirólise e calcinação, levando à obtenção do material cerâmico com elevada pureza e controle estrutural (Muñoz *et al*., 2022).

As cerâmicas de fosfato de cálcio apresentam limitações relacionadas à baixa resistência mecânica, presença de impurezas, granulação em escala micrométrica e distribuição não homogênea de tamanho e forma das partículas. Para superar essas limitações e aprimorar suas propriedades físico-químicas, diversos parâmetros de síntese são amplamente investigados, incluindo temperatura de sintetização e calcinação, tempo de imersão, tipo de solvente utilizado, controle do pH e pureza dos reagentes iniciais (Farias *et al*., 2021; Ebrahimi *et al*., 2017).

Neste sentido, em virtude da carência na literatura se tratando da síntese de β-TCP pelo método Pechini utilizando diferentes álcoois como solvente e levando em consideração a importância desse material, este estudo teve como objetivo a síntese de β-TCP pela rota Pechini, com análise focada na influência do tipo de solvente.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os solventes utilizados foram o álcool etílico e o isopropílico das marcas Synth e Cromoline respectivamente, ambos com pureza mínima de 99,5%. Foram empregados como precursores o nitrato de cálcio (Dinâmica, grau de pureza 99%) e fosfato de amônio dibásico (Neon, grau de pureza 98%), o ácido cítrico (Dinâmica, grau de pureza 99,5%) para formação dos quelatos, e o etilenoglicol (Dinâmica, grau de pureza 99,5%) foi utilizado como agente de polimerização.

No presente estudo foram feitas oito amostras, variando os solventes — álcool isopropílico e álcool etílico — e as proporções entre ácido cítrico e cátions metálicos (AC/CM), sendo elas 1:1 e 3:1, bem como a temperatura de síntese, 800 e 1000°C.

Inicialmente em um becker foi adicionado 100 ml do solvente em estudo (álcool etílico ou álcool isopropílico) a uma temperatura de aproximadamente 70° C (temperatura controlada por termômetro) em uma placa de aquecimento e a agitação foi mantida constante até a formação do gel. Em seguida foi adicionado ácido cítrico de forma fracionada para que o mesmo se dissolvesse totalmente. Após a homogeneização da solução foi adicionado fosfato de amônio e nitrato de cálcio, de modo que a proporção entre ácido cítrico e cátions

metálicos seja a desejada, 1:1 e 3:1, onde a temperatura de 70°C foi mantida constante.

Após 15 minutos foi adicionado o etileno glicol, de modo que a proporção entre ácido cítrico e o etilenoglicol foi de 60/40, e a temperatura foi elevada para manter uma média entre 100 e 120°C de forma a dar início nas reações de esterificação e poliesterificação, formando o gel. Este gel passou por uma pirólise a 400°C/1h, com taxa de aquecimento de 10°C/min, para eliminação da matéria orgânica, formando assim, o puff. Após o resfriamento, o puff obtido foi desaglomerado em um almofariz, passado em peneira ABNT nº 200 (0,074mm), e os pós foram calcinados nas temperaturas de 800 e 1000°C, durante 1 hora. A nomenclatura e os parâmetros de síntese das amostras estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1. Nomenclatura e os parâmetros de síntese.

Amostra	Temperatura de Calcinação (°C)	Relação ácido cítrico/ cátions metálicos	Solvente utilizado
B18e	800	1:1	Álcool Etílico
B11e	1000	1:1	
B38e	800	3:1	
B31e	1000	3:1	
B18i	800	1:1	Álcool Isopropílico
B11i	1000	1:1	
B38i	800	3:1	
B31i	1000	3:1	

As amostras sintetizadas pelo método Pechini foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) para identificação e quantificação das fases formadas, cálculo de cristalinidade e tamanho de cristalitos. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para identificação dos aspectos morfológicos das amostras e Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) para identificação dos elementos químicos da amostra.

A difração de raios X (DRX) foi realizada no equipamento da marca SHIMADZU, modelo XRD-6000. A radiação empregada foi Cu Kα(40Kv/30mA) e modo de operação tempo fixo, tempo de permanência 0,6 segundos e passo 0,02°, com varredura de 20 a 60°. A comparação com os padrões JCPDS, do International Centre for Diffraction (anteriormente conhecido como Joint Committee on Powder Diffraction Standards), foi utilizada para realizar a interpretação. Além disso, a quantificação das fases foi executada por meio do programa HighScore Plus.

A cristalinidade foi determinada pela razão entre a área integrada referente à fase cristalina e a área total utilizando a Eq. (1) :

$$Xc(\%) = \frac{Área\ Cristalina}{Área\ Total} * 100 \quad (1)$$

O cálculo do tamanho de cristalito foi realizado a partir da deconvolução do pico de reflexão basal de maior intensidade conhecida como equação de Scherrer (Scherrer, 1918) utilizando a Eq. (2) :

$$D = \frac{K.\lambda}{\beta.Cos\,\theta} \quad (2)$$

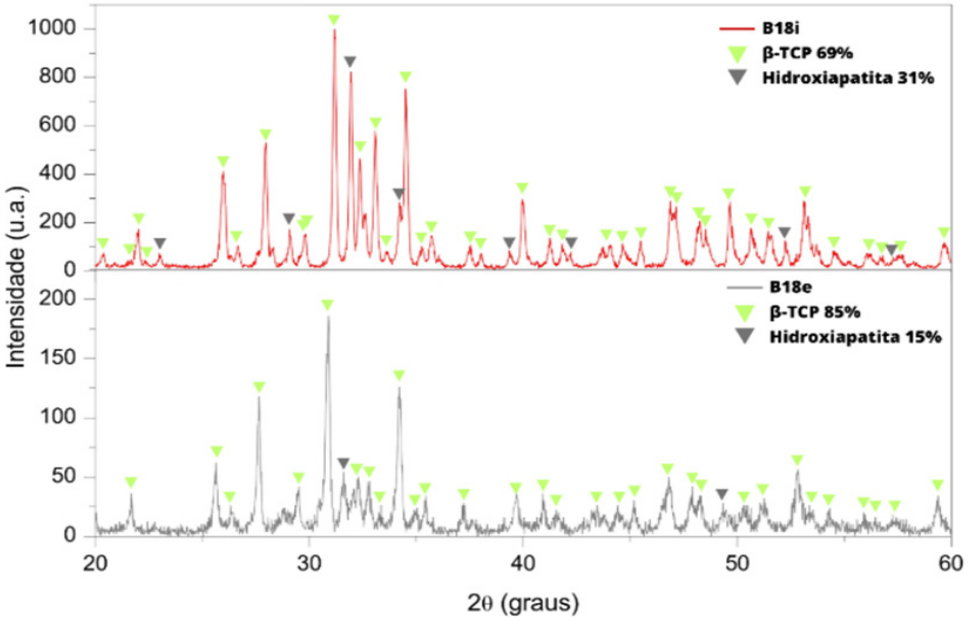
Na formulação, D corresponde ao tamanho médio do cristalito. K é uma constante que depende da configuração experimental utilizada e da geometria da amostra, que neste caso corresponde a 0,90. λ é o comprimento de onda da radiação incidente, que neste caso é 0,15 referente ao comprimento de onda do ânodo de cobre. β é a largura à meia altura dos picos de difração (FWHM – Largura Total à Meia Altura) e θ é o ângulo de difração do plano cristalino ou ângulo de Bragg.

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) foram feitas utilizando um microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo Carl Zeiss Auriga a 5,00Kv de tensão de aceleração de trabalho e detector de elétron secundário (SE).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios-X das amostras B18i e B18e, as quais foram sintetizadas na mesma proporção AC/CM 1:1, a temperatura de calcinação foi de 800°C, variando o solvente entre álcool isopropílico e álcool etílico, respectivamente.

Figura 1. Difratograma de Raios-X das amostras B18i e B18e

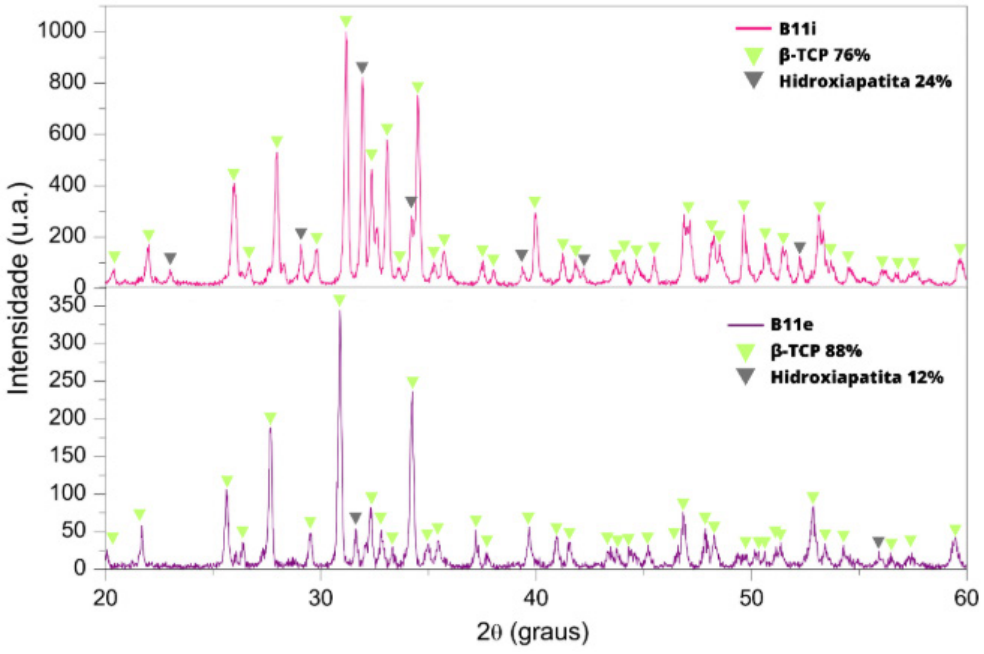


A partir da Figura 1 foi possível observar que ocorreu a formação da fase beta do fosfato de cálcio, identificada pela ficha padrão JCPDS 9 – 169, e também da hidroxiapatita — identificada pela ficha padrão JCPDS 9, com o uso dos dois solventes diferentes. Logo, ocorreu a formação de uma cerâmica bifásica, provavelmente pela diferença no ponto de ebulição entre os solventes utilizados. Comparativamente com a água, que é considerada o solvente universal.

Na síntese via método Pechini o solvente é aquecido passando pelo processo de evaporação, portanto, o ponto de ebulição do solvente interfere diretamente no tempo de síntese, logo, um solvente com ponto de ebulição menor leva a uma aceleração da reação de poliesterificação, que acarreta num aumento rápido da viscosidade da solução, dificultando a difusão dos íons, fazendo com que ocorra a formação de uma segunda fase e torna o material menos cristalino (Farias et al., 2021; Aminzare et al., 2013). No presente estudo, foram utilizados dois solventes com diferentes pontos de ebulição (álcool etílico 78,37°C e álcool isopropílico 82,5°).

A Figura 2 apresenta o difratograma de raios-X das amostras B11i e B11e, comparando a diferença entre os solventes utilizados — álcool isopropílico e álcool etílico respectivamente. Ambas as amostras foram obtidas com a proporção AC/CM 1:1 e calcinadas a 1000°C/1hr.

Figura 2. Difratograma de Raios-X das amostras B11i e B11e

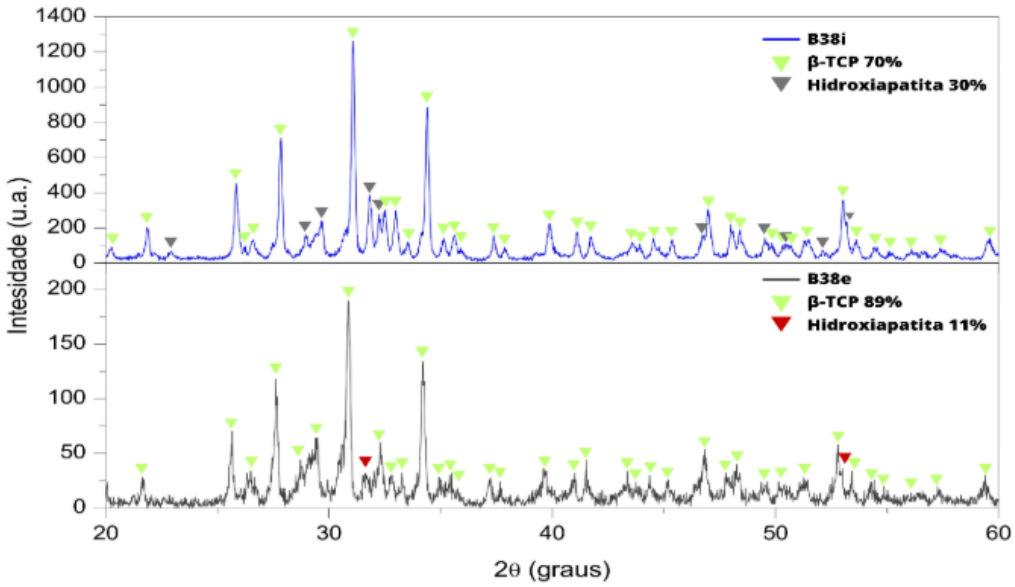


A partir das amostras B11i e B11e foi possível observar que novamente ocorreu a formação de uma cerâmica bifásica para ambos os solventes. Porém, nota-se que o álcool etílico favoreceu a formação do β-TCP, apresentando apenas dois picos característicos da hidroxiapatita.

Durante a síntese utilizando o álcool isopropílico foi possível observar a formação de precipitado, indicando uma baixa solubilidade do solvente, provavelmente devido a sua baixa constante dielétrica (18,3 no álcool isopropílico), comparada com a do álcool etílico (24,3 no etanol). A constante dielétrica pode influenciar na solubilidade de substâncias em uma solução. Solventes com alta constante dielétrica tendem a solvatar íons e moléculas polares com mais eficiência, ou seja, aumenta a dissolução dos precursores, explicando assim a maior eficácia do álcool etílico (Farias et al., 2021; Magalhães et al., 2007; Reis et al., 2019).

A Figura 3 mostra os difratogramas de raios-X das amostras B38i e B38e. Tais amostras foram sintetizadas aumentando a proporção AC/CM para 3:1, a temperatura de calcinação foi de 800°C e a variação nos solventes se repetiu.

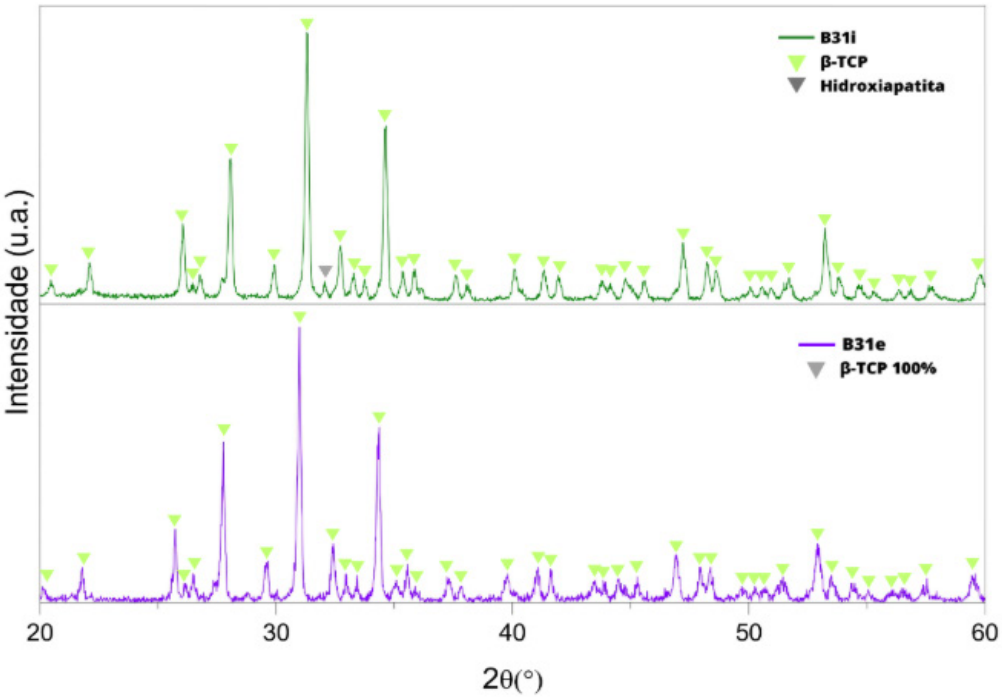
Figura 3. Difratograma de raios-X das amostras B38i e B38e



De acordo com a Figura 3 novamente ocorreu a formação da cerâmica bifásica, reafirmando a influência do ponto de ebulição e da constante dielétrica dos solventes na formação das fases. É notável também que o aumento da proporção AC/CM beneficiou a formação do β-TCP, para ambos os solventes. O ácido cítrico atua como agente quelante se ligando aos íons metálicos presentes na solução, atuando na formação de complexos. A presença de mais ácido cítrico resulta em mais grupos carboxílicos participando da quelação dos cátions metálicos promovendo a distribuição mais uniforme dos elementos metálicos no éster, favorecendo a formação da fase beta (Carvalho et al., 2020).

A Figura 4 apresenta os difratogramas de raios-X das amostras B31i e B31e, ambas sintetizadas com proporção AC/CM 3:1, aumentando a temperatura de calcinação para 1000°C, com solventes diferentes, a primeira com álcool isopropílico e a segunda com álcool etílico.

Figura 4. Difratogramas de raios-X das amostras B31i e B31e.



Na Figura 4 é possível notar que a proporção AC/CM 3:1, juntamente com o aumento da temperatura favoreceu a formação do β-TCP monofásico, quando do uso do álcool etílico com solvente (amostra B31e).

Analisando a taxa de cristalinidade é notável que as amostras sintetizadas com álcool isopropílico (solvente com maior ponto de ebulição) são levemente mais cristalinas, conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2. Taxa de cristalinidade e tamanho de cristalito das amostras.

Amostra	Taxa de cristalinidade (%)	Tamanho médio de cristalito (nm)
B11e	94,51	54,991
B11i	98,42	47,176
B18e	95,88	65,954
B18i	97,44	55,558
B31e	97,74	54,393
B31i	98,42	21,038
B38e	96,94	46,274
B38i	97,38	50,292

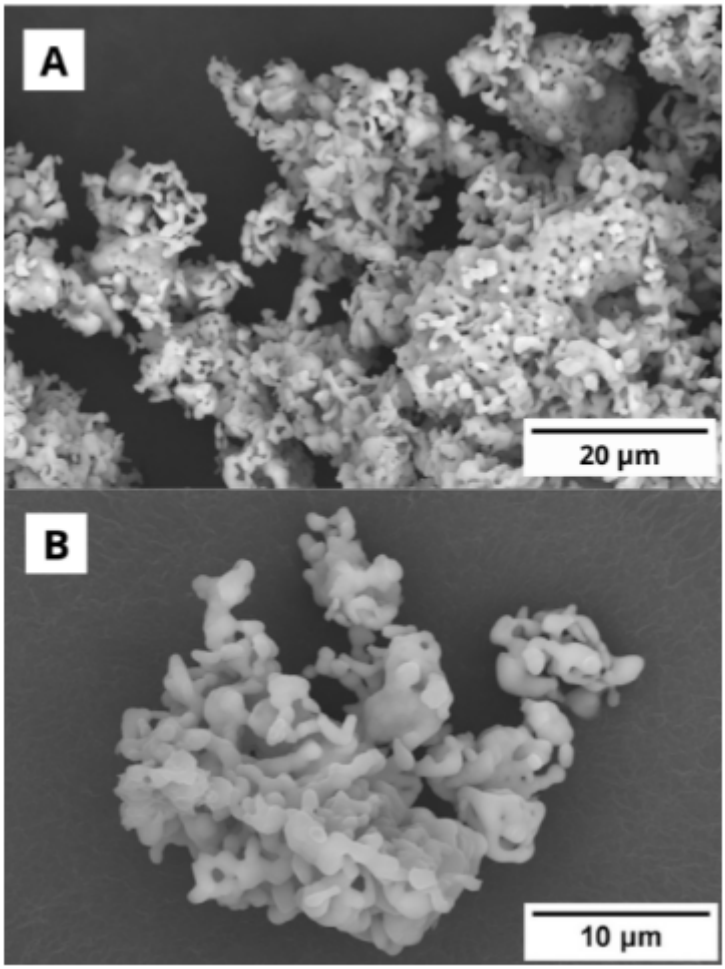
O tempo de síntese afetou a taxa de cristalinidade das amostras, pois, como citado anteriormente, o ponto de ebulição menor reduz o tempo de síntese, interrompendo a difusão dos íons durante a cristalização do material. O tamanho médio de cristalito obtido variou de 21,038 até 65,954 nm mantendo um caráter nanométrico adequado para a aplicação

biomédica assim como a porosidade do material (Azevedo e Strecker, 2014).

Apenas a amostra B31e prosseguiu com as demais caracterizações, pois foi a única que formou a fase β-TCP pura.

A Figura 5 apresenta a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra B31e com aproximação de cinco mil vezes em (A) e quinze mil vezes em (B).

Figura 5. Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra B31e.

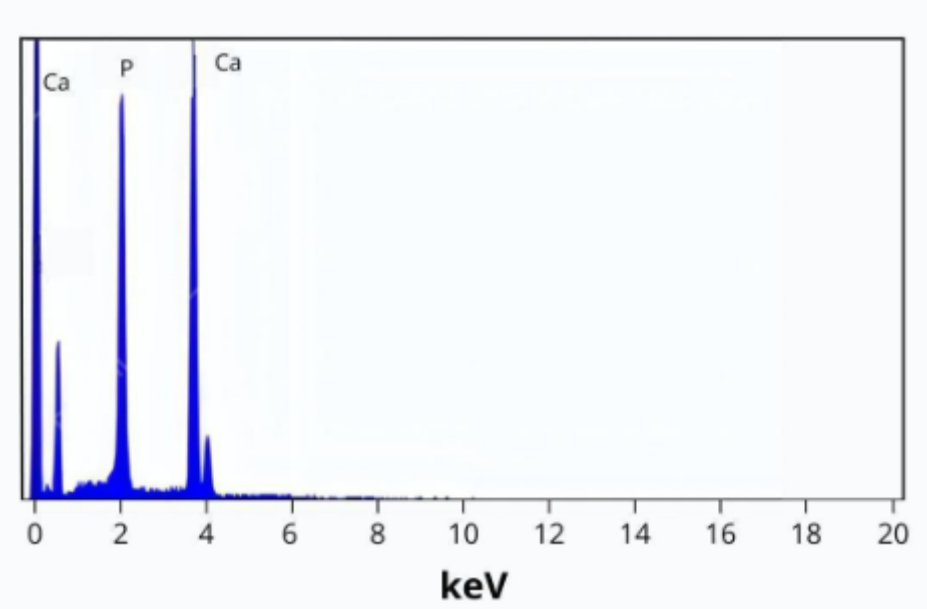


Conforme observado na figura 5, percebe-se que as microscopias apresentam estrutura regular e aglomerada como reportado na literatura científica (Hashimoto *et al*., 2024; Zhang *et al*., 2022; Boanini *et al*., 2019). Além disso, a superfície do material é uniforme e não porosa, o que pode influenciar diretamente suas propriedades para aplicações biomédicas. A ausência de poros pode conferir maior resistência mecânica ao material, reduzindo a fragilidade estrutural e tornando-o mais adequado para aplicações que exigem maior durabilidade. A morfologia aglomerada pode favorecer a interação celular e a adesão de biomoléculas, tornando o material promissor para revestimentos de implantes ou enxertos ósseos. Neste sentido, a superfície uniforme pode facilitar processos de funcionalização, permitindo a incorporação de agentes bioativos ou medicamentos para

liberação controlada. Dessa forma, as características observadas sugerem que o material obtido pode apresentar um desempenho favorável em diversas aplicações na área de biomateriais.

A Figura 6 apresenta a Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) da amostra B31e.

Figura 6. Espectroscopia de Dispersão de Energia da amostra B31e.



Conforme observado na Figura 6 foi possível confirmar a composição química do material obtido, sendo composto majoritariamente por fósforo e cálcio.

CONCLUSÃO

A rota Pechini utilizando álcool etílico e álcool isopropílico como solventes demonstrou eficiência na síntese de β-TCP. A amostra sintetizada com álcool etílico como solvente, na proporção AC/CM de 3:1 e submetida à calcinação a 1000 °C, resultou na obtenção de 100% da fase beta. O ponto de ebulição do solvente influenciou diretamente o tempo de aumento da viscosidade do material, reduzindo o período necessário para a difusão dos íons e, consequentemente, dificultando a cristalização do β-TCP. A análise por MEV revelou que o material obtido apresenta morfologia regular e aglomerada, com superfície uniforme e não porosa. Essas características podem conferir maior resistência mecânica e favorecer a interação celular, tornando o material promissor para aplicações biomédicas. Além disso, a composição majoritária de fósforo e cálcio reforça sua adequação para uso como biomaterial.

DECLARAÇÃO DE INTERESSES

Os autores do artigo declaram que não possuem conflitos de interesses de ordem financeira, comercial, política, acadêmica e pessoal.

REFERÊNCIAS

Ajmal, S.; Hashmi, F. A.; Imran, I. Recent progress in development and applications of biomaterials. **Materials Today: Proceedings**, v. 62, p. 385-391, 2022.

Aminzare, M.; Eskandari, A.; Baroonian, M. H.; Berenov, A.; Hesabi, Z. R.; Taheri, M.; Sadrnezhaad, S. K. Hydroxyapatite nanocomposites: Synthesis, sintering and mechanical properties. **Ceramics International**, v. 39, n. 3, p. 2197-2206, 2013.

Azevedo, A. G. S.; Strecker, K. Avaliação da influência da razão ca/p nos valores de cristalinidade e crescimento de cristalitos durante a sinterização de pós de hidroxiapatita. **Eclética Química Journal**, v. 39, n. 1, p. 141, 2014.

Boanini, E.; Gazzano, M.; Nervi, C.; Chierotti, M. R.; Rubini, K.; Gobetto, R.; Bigi, A. Strontium and Zinc Substitution in ?-Tricalcium Phosphate: An X-ray Diffraction, Solid State NMR and ATR-FTIR Study. **Journal of Functional Biomaterials**, v. 10, n. 2, 2019.

Bulina, N. V.; Khvostov, M. V.; Borodulina, I. A.; Makarova, S. V.; Zhukova, N. A.; Tolstikova, T. G. Substituted hydroxyapatite and β-tricalcium phosphate as osteogenesis enhancers. **Ceramics International**, v. 50, p. 33258-33269, 2024.

Carvalho, G. K. G; Almeida, Y. B. A; Alves, K. E. S; Farias, J. R. S; Simões, V. N; Braga, A. N. S. Avaliação estrutural e morfológica da hidroxiapatita sintetizada por Pechini. **Brazilian Journal of Development**, vol. 6, n. 9, p.71812-71821, 2020.

Farias, J. R. S.; Carvalho, G. K. G.; Almeida, Y. B.A.; Furtini, J. A. O.; Filho, E. C. S.; Braga, A. N. S. Síntese de cerâmicas bifásicas de fosfato de cálcio pelo método Pechini. **Tecnologia em metalurgia, materiais e mineração**, 18:e2358, 2021.

Hashimoto, K.; Oiwa, M.; Shibata, H. Effect of Silicon Dioxide Nanoparticles on the Sintering Properties of Beta-Tricalcium Phosphate Composites. **Materials**, v. 17, n. 4, 2024.

Kharissova, O. V.; Nikolaev, A. L.; Kharisov, B. I.; Dorozhkin, S. V.; López, I.; Méndez, Y. P.; de la Fuente, I. G. Enzymatic synthesis of calcium phosphates: A review. **Nano-Structures & Nano-Objects**, v. 39, 2024.

Magalhães, B. S.; Johann, J. E.; Lund, R. G.; Martos, J.; Del Pino, F. A. B. Dissolving efficacy of some organic solvents on gutta-percha. **Endodontics**, v. 21, n. 4, p. 303–307, 2007.

Monção, M. M.; Rosa, F.P. Estudo das propriedades físicas de um biomaterial com nova composição de wollastonita e beta fosfato tricálcico para regeneração óssea após implante in vivo. **Revista De Ciências Médicas E Biológicas**, v. 18, n. 2, p. 239–248, 2019.

Muñoz, H. J.; Korili, S. A.; Gil, A. Progress and Recent Strategies in the Synthesis and

Catalytic Applications of Perovskites Based on Lanthanum and Aluminum. **Materials**, v. 15, n. 9, 2022.

Oréfice, R. L.; Pereira, M. M. & Mansur, H. S. Biomateriais: fundamentos e aplicações. **Cultura Médica**, São Paulo, 2006.

Pires, A. L. R.; Bierhalz, A. C. K.; Moraes, A. M. Biomateriais: Tipos, aplicações e mercado. **Química Nova**, v. 38, n. 7, p. 957-971, 2015.

Reis, J. R. T.; Rodrigues, A. G.; Barbosa Neto, N. M. Medindo a constante dielétrica em líquidos: um estudo de caso para elaboração de uma proposta para formação de físicos experimentais. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 41, n. 1, 2019.

Sharahi, M.; Bahrami, S. H.; Karimi, A. A comprehensive review on guar gum and its modified biopolymers: Their potential applications in tissue engineering. **Carbohydrate Polymers**, v. 347, n. 122739, 2025.

Xu, L.; Zhou, S.; Dai, X.; Gu, X.; Ouyang, Z. **Tissue Engineering and Spinal Cord Injury Repair**. Engineering, 2024.

Zhang, F.; Yang, J.; Zuo, Y.; Li, K.; Mao, Z.; Jin, X.; Zhang, S.; Gao, H.; Cui, Y. Digital light processing of β-tricalcium phosphate bioceramic scaffolds with controllable porous structures for patient specific craniomaxillofacial bone reconstruction. **Materials & Design**, v. 216, 2022.