

ANÁLISE E DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS CERÂMICOS:

NOVAS PERSPECTIVAS

Organizadores:

Aluska do Nascimento Simões Braga

Geysivana Késsya Garcia Carvalho

Hitalo de Jesus Bezerra da Silva

José Rosa de Souza Farias

Valdeci Bosco dos Santos

Veruska do Nascimento Simões

Ycaro Breno Alves de Almeida

Volume 1

ANÁLISE E DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS CERÂMICOS:

NOVAS PERSPECTIVAS

Organizadores:

Aluska do Nascimento Simões Braga

Geysivana Késsya Garcia Carvalho

Hitalo de Jesus Bezerra da Silva

José Rosa de Souza Farias

Valdeci Bosco dos Santos

Veruska do Nascimento Simões

Ycaro Breno Alves de Almeida

Volume 1

Editora Omnis Scientia

**ANÁLISE E DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS CERÂMICOS:
NOVAS PERSPECTIVAS**

Volume 1

1ª Edição

TRIUNFO - PE

2022

Editor-Chefe

Me. Daniel Luís Viana Cruz

Organizadores

Aluska do Nascimento Simões Braga

Geysivana Késsya Garcia Carvalho

Hitalo de Jesus Bezerra da Silva

José Rosa de Souza Farias

Valdeci Bosco dos Santos

Veruska do Nascimento Simões

Ycaro Breno Alves de Almeida

Conselho Editorial

Dr. Cássio Brancaleone

Dr. Marcelo Luiz Bezerra da Silva

Dra. Pauliana Valéria Machado Galvão

Dr. Plínio Pereira Gomes Júnior

Dr. Walter Santos Evangelista Júnior

Dr. Wendel José Teles Pontes

Editores de Área - Engenharias

Dra. Elba Gomes dos Santos Leal

Dr. Mauro de Paula Moreira

Assistente Editorial

Thialla Larangeira Amorim

Imagem de Capa

Os autores

Edição de Arte

Vileide Vitória Larangeira Amorim

Revisão

Os autores



**Este trabalho está licenciado com uma Licença Creative Commons – Atribuição-
NãoComercial-SemDerivações 4.0 Internacional.**

**O conteúdo abordado nos artigos, seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de
responsabilidade exclusiva dos autores.**

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)**

A532 Análise e desenvolvimento de materiais cerâmicos [livro eletrônico] :
novas perspectivas / Organizadores Aluska do Nascimento
Simões Braga... [et al.]. – Triunfo, PE: Omnis Scientia, 2022.
74 p. : il.

Inclui bibliografia
ISBN 978-65-88958-77-3
DOI 10.47094/978-65-88958-77-3

1. Materiais cerâmicos. 2. Cerâmicas tradicionais. 3. Cerâmicas
avançadas. 4. Engenharia de materiais. I. Braga, Aluska do
Nascimento Simões. II. Carvalho, Geysivana Késsya Garcia. III. Silva,
Hitalo de Jesus Bezerra da. IV. Farias, José Rosa de Souza.
V. Santos, Valdeci Bosco dos. VI. Simões, Veruska do Nascimento.
VII. Almeida, Ycaro Breno Alves de.

CDD 620.11

Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422

Editora Omnis Scientia

Triunfo – Pernambuco – Brasil

Telefone: +55 (87) 99656-3565

editoraomnisscientia.com.br

contato@editoraomnisscientia.com.br



PREFÁCIO

Materiais cerâmicos são uma classe de materiais que abrange uma grande variedade de substâncias naturais e sintéticas, tais como tijolos, revestimentos, pedras, concreto, abrasivos, vidrados para porcelana, isolantes, dielétricos, materiais magnéticos e não-metálicos, refratários para altas temperaturas e muitos outros. Popularmente, o termo cerâmica é utilizado para designar objetos de arte feitos a partir de massas plásticas cerâmicas. Usualmente, os materiais cerâmicos podem ser descritos como compostos inorgânicos formados por elementos metálicos e não metálicos. Visando melhor compreensão dos materiais cerâmicos, costuma-se dividi-los em dois grupos básicos: as cerâmicas tradicionais e as cerâmicas avançadas.

As cerâmicas tradicionais compreendem todos os materiais cerâmicos fabricados a partir de matérias-primas que são encontrados na natureza, como argilas, cerâmicas vermelhas, cerâmicas brancas, entre outros. Os produtos das cerâmicas tradicionais incluem: telhas, tijolos, cimento, revestimentos cerâmicos (pisos e azulejos), louças de mesa, vidros em geral, materiais refratários e isoladores elétricos.

As cerâmicas avançadas, também conhecidas como cerâmicas de alta tecnologia, diferem das tradicionais em virtude do controle mais rígido dos materiais empregados e nas etapas de processamento, o que influi nas propriedades e na microestrutura do material. São compostas por materiais sintéticos de alto grau de pureza, tais como o óxido de alumínio (Al_2O_3), carboneto de silício (SiC), nitreto de silício (Si_3N_4) e óxido de zircônio (ZrO_2), entre outros, preparados por métodos mais sofisticados, envolvendo processos controlados, bem como melhor entendimento a nível microscópico. Os produtos das cerâmicas avançadas incluem: cerâmicas eletrônicas (isolantes e semicondutores), cerâmicas magnéticas (ferritas), cerâmicas ópticas (fibras ópticas, materiais para laser), elementos combustíveis (pastilhas de UO_2), etc.

Neste sentido, este livro aborda diferentes pesquisas relacionados aos materiais cerâmicos, apresentando de maneira clara e objetiva resultados de estudos originais, bem como dados e informações pertinentes por meio de revisões bibliográficas acerca dessa área da ciência e engenharia de materiais.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1.....10

INFLUÊNCIA DA RAZÃO ÁCIDO CÍTRICO/CÁTIONS METÁLICOS NA SÍNTESE DE MULITA PELO MÉTODO PECHINI

José Rosa de Souza Farias

Slanna Larissa Olimpio Costa

Ycaro Breno Alves de Almeida

Veruska do Nascimento Simões

Geysivana Késsya Garcia Carvalho

Hitalo de Jesus Bezerra da Silva

Érica Karine Alves de Lima

Valdeci Bosco dos Santos

Aluska do Nascimento Simões Braga

DOI: 10.47094/978-65-88958-77-3/10-17

CAPÍTULO 2.....18

EFEITO DO TETRAHIDROFURANO COMO SOLVENTE NA SÍNTESE DE MULITA PELO MÉTODO PECHINI

José Rosa de Souza Farias

Slanna Larissa Olimpio Costa

Ycaro Breno Alves de Almeida

Veruska do Nascimento Simões

Geysivana Késsya Garcia Carvalho

Hitalo de Jesus Bezerra da Silva

Wollia Nayane Araújo Vitoriano

Valdeci Bosco dos Santos

Aluska do Nascimento Simões Braga

DOI: 10.47094/978-65-88958-77-3/18-25

CAPÍTULO 3.....26

INFLUÊNCIA DE DIFERENTES ÁLCOOIS COMO SOLVENTES NA SÍNTESE DE MULITA PELO MÉTODO SOL-GEL

José Rosa de Souza Farias

Slanna Larissa Olimpio Costa

Adryann Millos Santos De Freitas

Ycaro Breno Alves de Almeida

Veruska do Nascimento Simões

Geysivana Késsya Garcia Carvalho

Hitalo de Jesus Bezerra da Silva

Valdeci Bosco dos Santos

Aluska do Nascimento Simões Braga

DOI: 10.47094/978-65-88958-77-3/26-33

CAPÍTULO 4.....34

AVALIAÇÃO DA CITOTOXICIDADE DE CERÂMICAS BIFÁSICAS DE HA_p/β-TCP

Ycaro Breno Alves de Almeida

Slanna Larissa Olimpio Costa

José Rosa de Souza Farias

Diogenes de Moura Junior

Victoria Regia Alves Sales

Ketelly Estefane da Silva Alves

Genivaldo Melo da Rocha

Veruska do Nascimento Simões

Geysivana Késsya Garcia Carvalho

Hitalo de Jesus Bezerra da Silva

Valdeci Bosco dos Santos

Aluska do Nascimento Simões Braga

DOI: 10.47094/978-65-88958-77-3/34-43

CAPÍTULO 5.....44

SÍNTESE DE HIDROXIAPATITA VIA ROTA PECHINI: UMA BREVE REVISÃO

Ycaro Breno Alves de Almeida

Slanna Larissa Olimpio Costa

José Rosa de Souza Farias

Diogenes de Moura Junior

Victoria Regia Alves Sales

Ketelly Estefane da Silva Alves

Genivaldo Melo da Rocha

Veruska do Nascimento Simões

Geysivana Késsya Garcia Carvalho

Hitalo de Jesus Bezerra da Silva

Valdeci Bosco dos Santos

Aluska do Nascimento Simões Braga

DOI: 10.47094/978-65-88958-77-3/44-59

CAPÍTULO 6.....60

NANOFIBRAS DE MANGANITA DE LANTÂNIO DOPADAS COM ESTRÔNCIO: UMA ANÁLISE BIBLIOMÉTRICA

Érica Karine Alves de Lima

Wollia Nayane Araújo Vitoriano

Hitalo de Jesus Bezerra da Silva

Maria Elayne Rodrigues Alves

Humberto Denys de Almeida Silva

Fernanda da Luz Barbosa

José Rosa de Souza Farias

Ycaro Breno Alves de Almeida

Veruska do Nascimento Simões

Geysivana Késsya Garcia Carvalho

Aluska do Nascimento Simões Braga

Valdeci Bosco dos Santos

DOI: 10.47094/978-65-88958-77-3/60-71

INFLUÊNCIA DA RAZÃO ÁCIDO CÍTRICO/CÁTIONS METÁLICOS NA SÍNTESE DE MULITA PELO MÉTODO PECHINI

José Rosa de Souza Farias¹;

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

<http://lattes.cnpq.br/9404467330103347>

Slanna Larissa Olimpio Costa²;

Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Piauí (IFPI), Teresina, Piauí.

<http://lattes.cnpq.br/5896223773412182>

Ycaro Breno Alves de Almeida³;

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

<http://lattes.cnpq.br/4070307554924095>

Veruska do Nascimento Simões⁴;

Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, Rio Grande do Norte.

<http://lattes.cnpq.br/1149592827133122>

Geysivana Késsya Garcia Carvalho⁵;

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

<http://lattes.cnpq.br/0242153749540840>

Hitalo de Jesus Bezerra da Silva⁶;

Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife, Pernambuco.

<http://lattes.cnpq.br/4510351692039237>

Érica Karine Alves de Lima⁷;

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

<http://lattes.cnpq.br/8186490901865658>

Valdeci Bosco dos Santos⁸;

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

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí (IFPI), Teresina, Piauí.

<http://lattes.cnpq.br/0011700686113389>

Aluska do Nascimento Simões Braga⁹.

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

RESUMO: Mulita é um material cerâmico com grandes aplicações tecnológicas. Sua síntese vem sendo extensivamente estudada devido as suas excelentes propriedades. Desta forma, este trabalho propõe a obtenção de mulita pelo método Pechini. As amostras foram sintetizadas usando álcool etílico como solvente, e foram investigadas as quantidade de ácido cítrico/cátions metálicos em proporções de 3:1 e 1:1, de modo a entender a sua influência na obtenção da fase mulita. As amostras foram sintetizadas a 1200° C durante 2 horas e, posteriormente, caracterizadas por difração de raios X (DRX) e análise térmica (TG/DTG e ATD). Os resultados de DRX mostraram que a razão ácido cítrico/cátions metálicos influencia na formação da fase formada, sendo a mulita obtida como fase majoritária apenas na proporção 1:1. Com a elevação da proporção para 3:1 observou-se a formação da fase alumina, com formação discreta de mulita. Os eventos de perda de massa da amostra mulita ocorreram em duas etapas, referentes a perda de água residual do gel e do álcool, e referente a decomposição dos componentes do gel e queima do material orgânico. A amostra teve uma perda de massa total de aproximadamente 92%. E, os resultados de ATD evidenciaram o início da cristalização da mulita em aproximadamente 990° C.

PALAVRAS-CHAVE: Síntese. Mulita. Método Pechini.

INFLUENCE OF REASON CITRIC ACID/ METAL CATIONS IN THE SYNTHESIS OF MULLITE BY PECHINI METHOD

ABSTRACT: Mullite is a ceramic material with great technological applications. Its synthesis has been extensively studied due to its excellent properties. Thus, this work proposes to obtain mullite by the Pechini method. The samples were synthesized using ethyl alcohol as solvent, and the amounts of citric acid/metal cations in proportions of 3:1 and 1:1 were investigated, in order to understand its influence in obtaining the mullite phase. The samples were synthesized at 1200°C for 2 hours and later characterized by X-ray diffraction (XRD) and thermal analysis (TG/DTG and ATD). The XRD results showed that the citric acid/metal cations ratio influences the formation of the formed phase, with mullite being obtained as the majority phase only in a 1:1 ratio. With the increase of the ratio to 3:1 it was observed the formation of the alumina phase, with discrete formation of mullite. The mass loss events of the mullite sample occurred in two stages, referring to the loss of residual water from the gel and alcohol, and referring to the decomposition of the gel components and burning of the organic material. The sample had a total mass loss of approximately 92%. And, ATD results evidenced the onset of mullite crystallization at approximately 990°C.

KEY-WORDS: Synthesis. Mullite. Pechini method.

INTRODUÇÃO

Há um interesse considerável nas últimas décadas no estudo e aplicação da mulita, devido às suas propriedades, dentre elas: baixa expansão térmica ($20/200^{\circ}\text{C} = 4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), alta estabilidade térmica, baixa densidade ($3,17 \text{ g/cm}^3$), baixa condutividade térmica ($k = 2,0 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), boa resistência mecânica e resistência à fluência, boa estabilidade em ambientes químicos severos, entre outras (DOKKO et al., 1977; JAYMES et al., 1996).

Por possuir essas propriedades mulita sintética é produzida por vários métodos, como sinterização reativa de pós de alumina e sílica (SACKS et al., 1997), processo sol-gel (AMUTHARANI e GNANAM, 1999), co-precipitação (CHAUDHURI e PATRA, 1997), processos hidrotérmicos (SOMIYA et al., 1990) e processos de deposição química de vapor (HIRATA et al., 1990).

Dentre os métodos químicos, destaca-se o método Pechini, em relação a outras técnicas, devido as suas vantagens, tais como: homogeneidade química dos multicomponentes em escala atômica, temperaturas de calcinações relativamente baixas, controle direto e preciso da estequiometria de sistemas complexos, pós-cerâmicos com partículas muito finas, simplicidade de processamento e maior reprodutibilidade (KAKIHANA e YOSHIMURA, 1999).

Devido as muitas vantagens deste método, o Pechini tem sido extensivamente utilizado para preparar uma variedade de pós multi-componentes. Porém, pouco se observou na literatura (BRAGA et al., 2014) estudos envolvendo a síntese de mulita utilizando o método Pechini.

Desta maneira, o objetivo deste trabalho é a produção de mulita pelo método Pechini, avaliando a influencia da razão ácido cítrico/cátions metálicos na obtenção da fase.

METODOLOGIA

Para a preparação da mulita pelo método Pechini, primeiramente foi adicionado 100 ml de álcool etílico em um becker a uma temperatura de aproximadamente 70°C em uma placa de aquecimento. Então o ácido cítrico foi adicionado de forma fracionada para que o mesmo se dissolvesse totalmente, sob agitação. Posteriormente, os precursores, nitrato de alumínio e TEOS, foram adicionados. Essa mistura prévia permaneceu sob agitação constante e temperatura controlada durante oito horas. Após esse tempo, o etileno glicol foi então adicionado ao sistema, e então foi aumentada a temperatura da placa até 120°C , formando o gel. O gel foi calcinado à $450^{\circ}\text{C}/2$ horas, com taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Em seguida, o pó obtido foi desaglomerado em um almofariz e passados em peneira malha #200, e calcinado na temperatura de 1200°C , durante 2 horas, com taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sendo as amostras denominadas P1/1200, quando a proporção ácido cítrico/cátions foi 1:1, e 32/1200 quando a proporção ácido cítrico/cátions foi de 3:1.

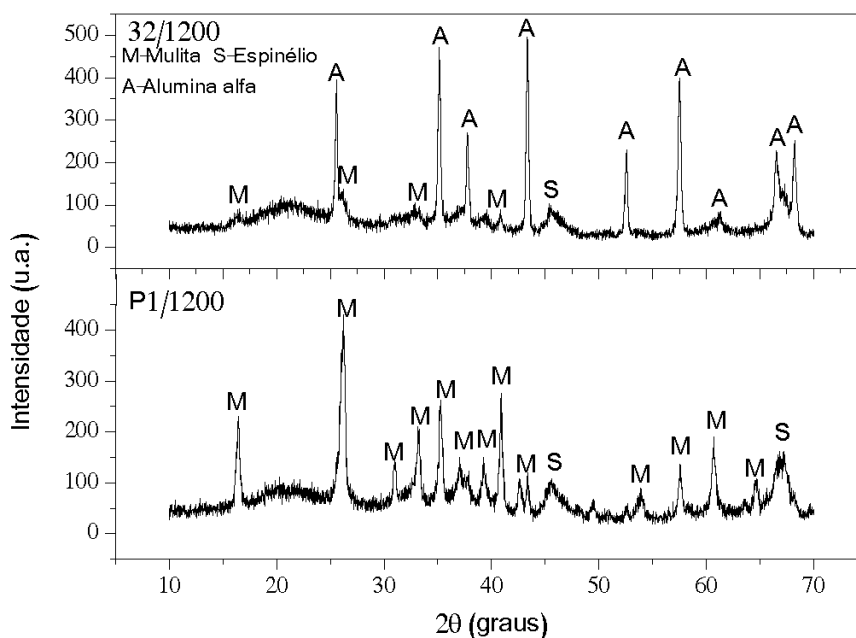
Os pós obtidos da calcinação foram então submetidos à análises de difração de raios X. A análise foi realizada em difratômetro de raios X modelo XRD-6000 da Shimadzu com radiação $\text{CuK}\alpha$ do cobre e varredura de 10 a 70° . Também foi realizada a caracterização da amostra na forma de gel (antes da calcinação) e na forma de pó (após calcinação) por análise térmica. Essa análise foi realizada em um analisador térmico, modelo TA-60, da Shimadzu, com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/$

min, em atmosfera de ar, usando um cadinho de platina e faixa de temperatura do ambiente (25°C) até a temperatura máxima de 1200°C.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Fig. 1 ilustra os difratogramas de raios X das amostras 32/1200 e P1/1200, sintetizadas pelo método Pechini, variando a proporção entre ácido cítrico e os cátions metálicos em 3:1 e 1:1, respectivamente.

Figura 1: Difratogramas de raios X das amostras 32/1200 e P1/1200 sintetizadas pelo método Pechini, variando a razão ácido cítrico/cátions em 3:1 e 1:1, respectivamente.



Fonte: Autoria própria, 2021.

Analisando o difratograma de raios X da amostra 32/1200, que usou a relação ácido cítrico/cátions metálicos de 3:1, percebe-se a formação predominante da α -alumina (ficha padrão JCPDS 46-1212), com discretíssimos picos de mulita (ficha padrão JCPDS 15-0776) e espinélio (ficha padrão JCPDS 37-1483). Esse fato é explicado, provavelmente, pelo fato de que, os íons metálicos em solução interagem com o ácido cítrico em maior ou menor grau. Onde o alumínio apresenta alta interação com o ácido cítrico, enquanto o silício apresenta baixa interação com o ácido cítrico. Dessa forma, o que possivelmente pode estar ocorrendo nesta reação é que o íon alumínio formou o quelante com o ácido cítrico, enquanto o íon silício permaneceu na solução, com isso os íons de silício e alumínio foram separados durante a síntese, quando da adição do etileno glicol e formação da rede polimérica tridimensional, características do método Pechini, ao invés de serem unidos (em um nível atômico), dificultando a formação da mulita.

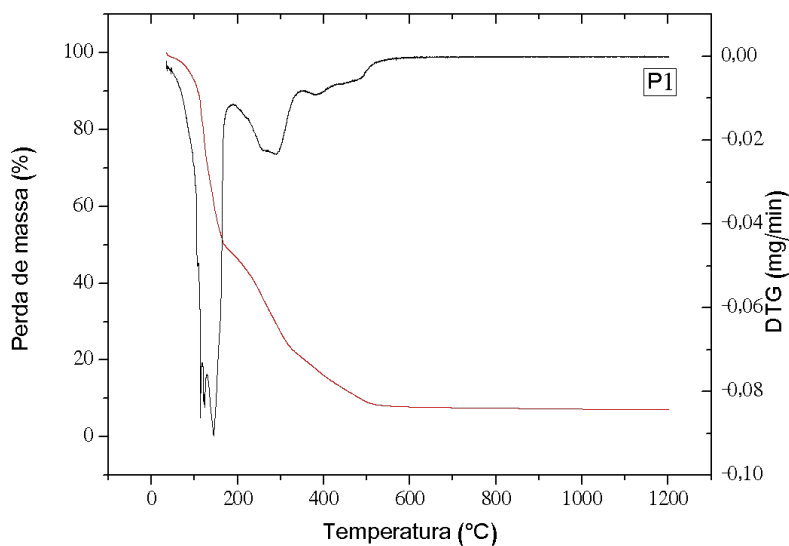
Outro fator, que provavelmente colaborou para tais resultados, foi o fato da relação entre o ácido cítrico e os cátions metálicos ser de 3:1, o que favoreceu o aumento da rede polimérica em relação aos íons metálicos, com isso, foi aumentada ainda mais a distância entre os íons Si e Al. Assim, os íons alumínio ficam totalmente envoltos pelo ácido, impossibilitando sua interação com os íons silício que estão em solução, favorecendo a formação da alumina em detrimento da mulita.

Por outro lado, verifica-se que ao se alterar a proporção ácido/cátions para 1:1, amostra P1/1200, ocorreu a cristalização da mulita, com formação de discretos picos de espinélio em aproximadamente 45° e 67°. Provavelmente isto ocorre, pois ao se diminuir a proporção ácido cítrico/cátions metálicos, os íons alumínio continuam formando o quelante com o ácido cítrico, porém como a quantidade de ácido foi diminuída, o alumínio não foi totalmente quelatado, possuindo sítios reativos que reagiram com os íons silício em solução, formando a mulita. Diante disto, supõem-se que a proporção ácido cítrico/cátions metálicos igual a 1:1 é a adequada para a síntese de mulita pelo método Pechini.

Como apenas a amostra P1/1200 obteve mulita cristalina e como fase majoritária, somente esta amostra será analisada quanto ao seu comportamento térmico, por TG/DTG e ATD.

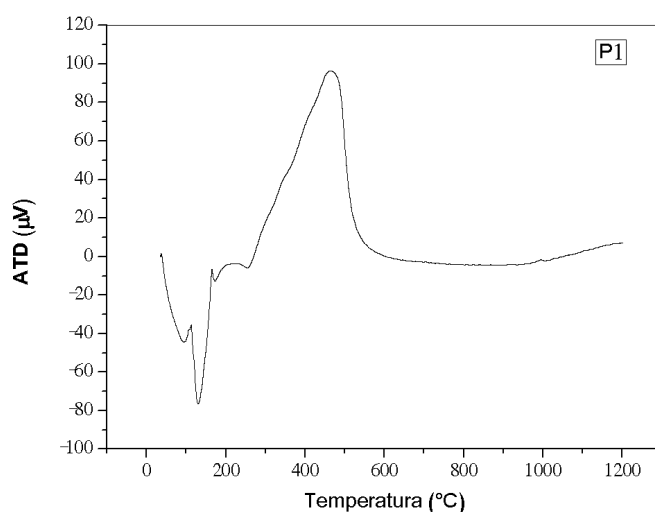
As Figs. 2 e 3 apresentam as curvas TG/DTG e ATD, respectivamente, da amostra P1, em função da temperatura.

Figura 2: Curvas de TG/DTG da amostra P1, sintetizada pelo método Pechini.



Fonte: Autoria própria, 2021.

Figura 3: Curva de ATD da amostra P1, sintetizada pelo método Pechini.



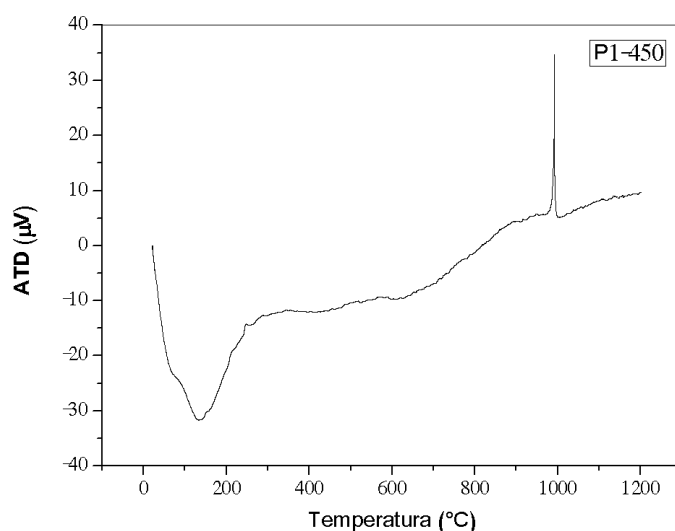
Fonte: Autoria própria, 2021.

Pode-se observar por meio da Fig. 2, que a curva referente à TG da amostra P1, apresenta dois eventos de perda de massa. O primeiro que ocorre aproximadamente na faixa de 100°C à 190°C corresponde a perda de água residual do gel e do álcool ainda presente no material. O segundo, ocorre na faixa de 190°C à 580°C, a qual se observa a maior perda de massa, referente a decomposição dos componentes do gel e queima do material orgânico liberando óxidos de carbono e nitrogênio na forma de gás (a matéria orgânica presente no material esta relacionada ao ácido cítrico e ao etileno glicol adicionados ao sistema, além do material advindo do TEOS). A partir de 580°C, a perda de massa permanece constante. Com isso, o material teve uma perda de massa total de aproximadamente 92%.

A curva de ATD do gel (Fig. 3) apresenta dois picos endotérmicos de maior intensidade e outro menor, em faixas associadas a perdas de massa. Há um grande pico exotérmico em aproximadamente 450°C, relacionado a queima do material orgânico, aja vista o ensaio foi realizado em atmosfera de ar sintético. O que evidencia que a grande perda de material ocorre até aproximadamente 450°C. Dessa forma, o gel sintetizado foi calcinado na temperatura de 450°C, visando a eliminação da matéria orgânica antes da queima a 1200°C.

A Fig. 4 apresenta a curva de ATD da amostra P1 pirolisada a 450°C.

Figura 4: Curva de ATD da amostra P1 pirolisada a 450°C, sintetizada pelo método Pechini.



Fonte: Autoria própria, 2021.

Através da Fig. 4, percebe-se uma inflexão em 990°C, ficando nítido o início da cristalização da mulita nesta temperatura. A curva de ATD também apresenta uma banda endotérmica em 130°C, referentes à perda de água, devido à umidade que amostra provavelmente absorveu, e a resquícios de matéria orgânica.

CONCLUSÃO

O método Pechini é eficaz na obtenção de mulita. No entanto, a variação da razão ácido cítrico/cátions metálicos influencia na formação das fases formadas, onde ao se usar a proporção ácido/cátions igual a 3:1 a cristalização da alumina é favorecida, enquanto ao se usar a proporção ácido/cátions igual a 1:1 a mulita é obtida como fase majoritária, apenas com formação de discretos picos de espinélio. Concluindo-se que a proporção ácido cítrico/cátions metálicos igual a 1:1 é a adequada para a obtenção de mulita pelo método Pechini.

DECLARAÇÃO DE INTERESSES

Nós, autores deste artigo, declaramos que não possuímos conflitos de interesses de ordem financeira, comercial, político, acadêmico e pessoal.

REFERÊNCIAS

- AMUTHARANI, D.; GNANAM, F. D. **Low temperature pressure less sintering of sol-gel derived mullite**. *Materials Science and Engineering*, v.264, p.254-261,1999.
- BRAGA, A.N.S.; FARIAS, R. M. C.; CORDEIRO, V.V.; NEVES, G.A.; LIRA, H.L.; MENEZES, R.R. **Síntese de mulita pelo método Pechini**. Anais do 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Brasil, 2014.
- CHAUDHURI, S.P.; PATRA, S.K. **Preparation e characterization of transition metal ion doped mullite**. *Transactions and Journal of the British Ceramic Society*, v.97, p.105-111, 1997.
- DOKKO, P. C.; PASK, J. A.; MAZDIYASNI, K. S. **High-temperature mechanical properties of mullite under compression**. *Journal American Ceramic Society*, v.60, p.150-155, 1977.
- HIRATA, Y.; AKSAY, I.A.; KURITA, HORI, S.; KAJI, H. **Processing of mullite powders processed by Chemical Vapor Deposition**. In *Mullite and Mullite Matrix Composites*, Ceram. Trans., Vol. 6, edited by Somiya, S., Davis, R. F., Pask, J. A. American Ceramic Society, Westerville, Ohio, p.323-38, 1990.
- JAYMES, I.; DOUY, A.; MASSIOT, D.; COUTURES, J.P. **Characterization of mono and diphasic mullite precursor powders prepared by aqueous routes, Al and Si MAS-NMR spectroscopy investigations**. *Journal of Materials Science*, v.31, p.4581-4589, 1996.
- KAKIHANA, M.; YOSHIMURA, M. **Synthesis and Characteristic of Complex Multicomponent Oxides Prepared by Polimer Complex Method**. *Bulletin of the Chemical Society*, v.72, p.1427-1443, 1999.
- SACKS, M. D.; WANG, K.; SCHEIFFLE, G.W.; BOZKURT, N. **Effect of composition on mullitisation behavior of α -alumina/silica micro composite powders**. *Journal of the American Ceramic Society*, v.80, p.663-672, 1997.
- SOMIYA, S., YOSHIMURA, M., SUZUKI, M., YANAGUCHI, T. **Mullite powder from hidrothermal processing**. In *Mullite and Mullite Matrix Composites*, Ceram. Trans., Vol. 6, edited by Somiya, S., Davis, R. F., Pask, J. A. American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 287-297, 1990.

EFEITO DO TETRAHIDROFURANO COMO SOLVENTE NA SÍNTESE DE MULITA PELO MÉTODO PECHINI

José Rosa de Souza Farias¹;

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

<http://lattes.cnpq.br/9404467330103347>

Slanna Larissa Olimpio Costa²;

Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Piauí (IFPI), Teresina, Piauí.

<http://lattes.cnpq.br/5896223773412182>

Ycaro Breno Alves de Almeida³;

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

<http://lattes.cnpq.br/4070307554924095>

Veruska do Nascimento Simões⁴;

Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, Rio Grande do Norte.

<http://lattes.cnpq.br/1149592827133122>

Geysivana Késsya Garcia Carvalho⁵;

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

<http://lattes.cnpq.br/0242153749540840>

Hitalo de Jesus Bezerra da Silva⁶;

Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife, Pernambuco.

<http://lattes.cnpq.br/4510351692039237>

Wollia Nayane Araújo Vitoriano⁷;

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

<http://lattes.cnpq.br/3479562872784671>

Valdeci Bosco dos Santos⁸;

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

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí (IFPI), Teresina, Piauí.

<http://lattes.cnpq.br/0011700686113389>

Aluska do Nascimento Simões Braga⁹.

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

RESUMO: Mullita tem sido considerada interessante nas últimas décadas, devido às suas propriedades, tais como: baixa expansão térmica, alta estabilidade térmica, baixa densidade, baixa condutividade térmica, boa resistência mecânica, resistência à fluência e boa estabilidade em ambientes químicos severos. Os mecanismos de reação na formação de mullita podem variar de acordo com os precursores e os métodos empregados. Com o objetivo de obter mullita por uma síntese química promissora e pouco estudada em sua produção, o presente trabalho se propõe a sintetizar mullita pelo método Pechini. Investigou-se a cinética de cristalização da mullita a partir do uso do tetrahidrofurano como solvente, e a proporção usada entre o ácido cítrico e os cátions metálicos foi de 1:1. As amostras foram calcinadas à 1100 e 1200°C durante 2 horas, e posteriormente, foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), análise térmica (TG/DTG e ATD) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados de DRX mostraram a formação da fase mullita, porém em conjunto com a fase alfa-alumina, para todas as temperaturas de calcinação. A análise térmica confirmou a ruptura da cadeia polimérica antes da formação das fases cristalinas, apresentando uma perda de massa total de 97%. O MEV evidenciou uma morfologia formada por grandes agregados, prejudicando as propriedades de refratariedade e desempenho do material.

PALAVRAS-CHAVE: Síntese. Mullita. Tetrahidrofurano. Método Pechini.

EFFECT TETRAHYDROFURAN AS SOLVENT IN THE SYNTHESIS OF MULLITE BY THE PECHINI

ABSTRACT: Mullite has been considered interesting in recent decades due to its properties such as: low thermal expansion, high thermal stability, low density, low thermal conductivity, good mechanical strength, creep resistance and good stability in harsh chemical environments. The reaction mechanisms in the formation of mullite can vary according to the precursors and the methods used. Aiming to obtain mullite by a promising chemical synthesis and little studied in its production, the present work proposes to synthesize mullite by the Pechini method. The kinetics of mullite crystallization from the use of tetrahydrofuran as solvent was investigated, and the ratio used between citric acid and metallic cations was 1:1. The samples were calcined at 1100 and 1200°C for 2 hours, and later, they were characterized by X-ray diffraction (XRD), thermal analysis (TG/DTG and ATD) and scanning electron microscopy (SEM). The XRD results showed the formation of the mullite phase, but together with the alpha-alumina phase, for all calcination temperatures. Thermal analysis confirmed the breakage of the polymer chain before the formation of crystalline phases, showing a total mass loss of 97%. The SEM showed a morphology formed by large aggregates, impairing the refractoriness and performance properties of the material.

KEY-WORDS: Synthesis. Mullite. Tetrahydrofuran. Pechini method.

INTRODUÇÃO

Mulita é um aluminossilicato com vastas aplicações tecnológicas, devido suas excelentes propriedades químicas e físicas. A literatura reporta vários métodos para a obtenção de mulita (SCHNEIDER et al., 1994), porém o método sol-gel tem sido um dos mais estudados por gerar produtos com elevada pureza e homogeneidade, além de sua versatilidade e boa reprodutibilidade (BRINKER e SCHERER, 1990). A técnica sol-gel pode ser executada através de diferentes soluções, sejam elas coloidais ou poliméricas, ou através de diferentes rotas, como por exemplo, pela metodologia Pechini (NEIVA et al., 2012; RICHARD et al., 2013; ILIC et al., 2014).

O método Pechini, também conhecido como método dos precursores poliméricos, foi desenvolvido em 1967 (PECHINI, 1967). Resumidamente esta rota consiste na quelatação de cátions metálicos, formando complexos metálicos estáveis ao reagir com o ácido cítrico. Na sequência ocorre, uma reação de poliesterificação, a partir do etileno glicol, resultando numa rede rígida de um polímero orgânico altamente ramificado (KAKIHANA e YOSHIMURA, 1999). A idéia principal da rota é manter a estequiometria dos íons metálicos na resina polimérica, ou seja, que os íons metálicos estejam distribuídos atomisticamente por toda a estrutura polimérica (KAKIHANA, 1996).

Devido as muitas vantagens desta rota, o método Pechini tem sido extensivamente utilizado para preparar uma variedade de pós multicomponentes (HSIEH et al., 2012; HE et al., 2008; CHEN et al., 2011). Porém, deve-se destacar que pouco se observa na literatura estudos envolvendo a síntese de mulita utilizando a rota Pechini (BRAGA et al., 2014; BRAGA et al., 2014). Além do fato que, a escolha do tipo de solvente afeta diretamente as propriedades do produto final obtido, interferindo significativamente na homogeneidade química do sistema e nas características microestruturais do material obtido

Desta maneira, o objetivo deste trabalho é a produção de mulita pelo método Pechini, avaliando a influência do THF como solvente na obtenção da fase.

METODOLOGIA

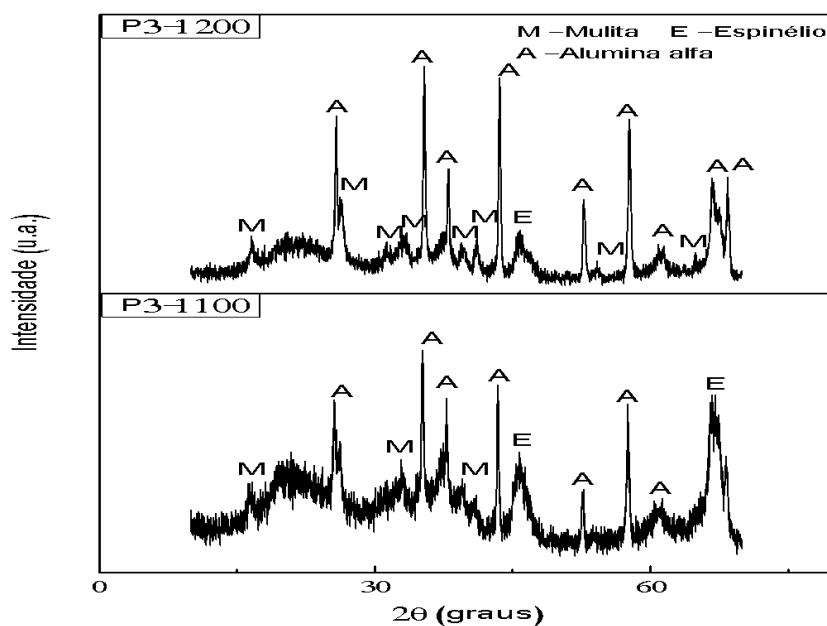
Para a preparação da mulita pelo método Pechini, primeiramente foi adicionado 100 ml de THF em um becker a uma temperatura de aproximadamente 70°C em uma placa de aquecimento. Então, o ácido cítrico foi adicionado de forma fracionada para que o mesmo se dissolvesse totalmente, sob agitação. Posteriormente, os precursores, nitrato de alumínio e TEOS, foram adicionados. A proporção usada entre o ácido cítrico e os cátions metálicos foi de 1:1. Essa mistura prévia permaneceu sob agitação constante e temperatura controlada durante oito horas. Após esse tempo, o etileno glicol foi então adicionado ao sistema, e então foi aumentada a temperatura da placa até 120°C, formando o gel. O gel foi calcinado à 450°C/2 horas, com taxa de aquecimento de 5°C/min. Em seguida, o pó obtido foi desaglomerado em um almofariz e passado em peneira malha #200, e calcinado nas temperaturas de 1100 e 1200°C, durante 2 horas, com taxa de aquecimento de 5°C/min. Desta forma, as amostras foram denominadas, em função da temperatura de calcinação, de P3/1100 e P3/1200, quando calcinadas a 1100 e 1200°C, respectivamente.

Os pós obtidos da calcinação foram submetidos à análise de difração de raios X. A análise foi realizada em difratômetro de raios X modelo XRD-6000 da Shimadzu com radiação $\text{K}\alpha$ do cobre e varredura de 10 a 70°. Paralelamente a calcinação do gel, foi realizada a caracterização do gel obtido através de análise térmica, a fim de avaliar as perdas de massa ocorridas durante o aquecimento do material. Essa análise foi realizada em um analisador térmico, modelo TA-60, da Shimadzu, com taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de ar, usando um cadinho de platina e faixa de temperatura da ambiente (25°C) até a temperatura máxima de 1200°C. Os aspectos morfológicos foram analisados por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para esta finalidade utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura da Shimadzu, modelo SSX-550.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 exibe os difratogramas de raios X das amostras P3/1100 e P3/1200, sintetizadas usando THF como solvente e calcinadas nas temperaturas de 1100°C e 1200°C, respectivamente.

Figura 1: Difratogramas de raios X das amostras P3/1100 e P3/1200 calcinadas nas temperaturas de 1100°C e 1200°C, respectivamente.



Fonte: Autoria própria, 2021.

De acordo com os difratogramas da Figura 1, percebe-se que a amostra P3 calcinada a 1100°C possui bandas amorfas, formação de espinélio e picos referente a cristalização da mulita, mas também da fase α -alumina, com 40,3% de cristalinidade. Com a elevação da temperatura para 1200°C ocorreu a diminuição das bandas amorfas e da fase espinélio, com um maior desenvolvimento de mulita, apresentando um aumento da cristalinidade para 50,8%, mas ainda com a existência da α -alumina

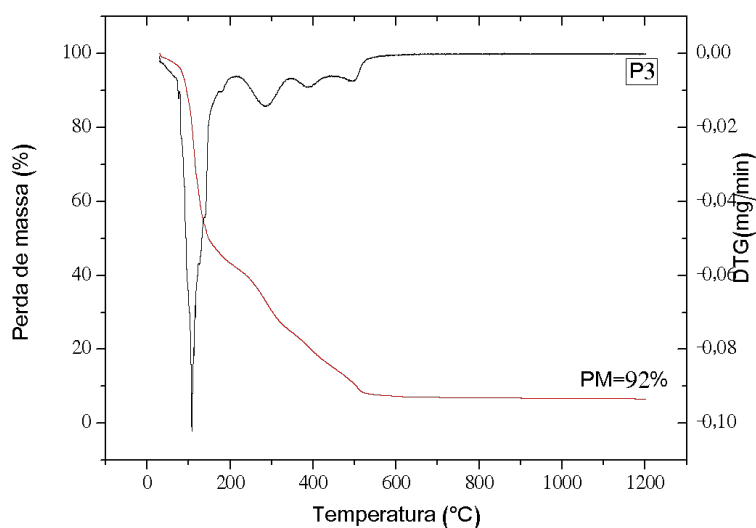
como fase cristalina predominante.

Nesta reação, verifica-se que ocorreu a cristalização da α -alumina como fase majoritária, em detrimento da fase mulita. Isto, possivelmente, aconteceu, pois a molécula do THF é formada por um anel benzeno, tendo, assim, um grupo bem volumoso apresentando um caráter básico muito fraco e conseqüentemente, uma baixa solubilidade para o ácido cítrico, o que provocou segregações dos íons Al e Si, dificultando o processo de difusão e reação.

Outro fator que provavelmente colaborou para estes resultados foi o fato do THF possuir uma baixa temperatura de ebulição (66°C), com isto a solução rapidamente aumentou sua viscosidade, devido a evaporação do solvente, dificultando ainda mais a interação dos íons de Al e Si, acentuando as heterogeneidades do sistema.

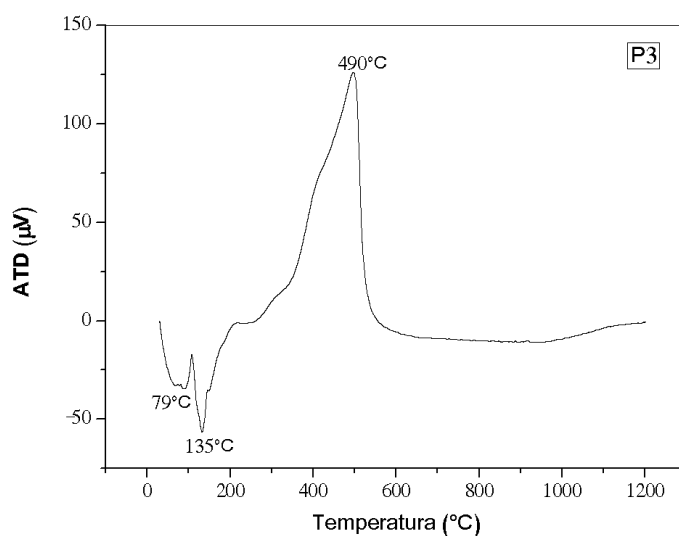
As Figuras 2 e 3 apresentam as curvas de TG/DTG e ATD, respectivamente, da amostra P3.

Figura 2: Curvas de TG/DTG da amostra P3.



Fonte: Autoria própria, 2021.

Figura 3: Curva de ATD da amostra P3.



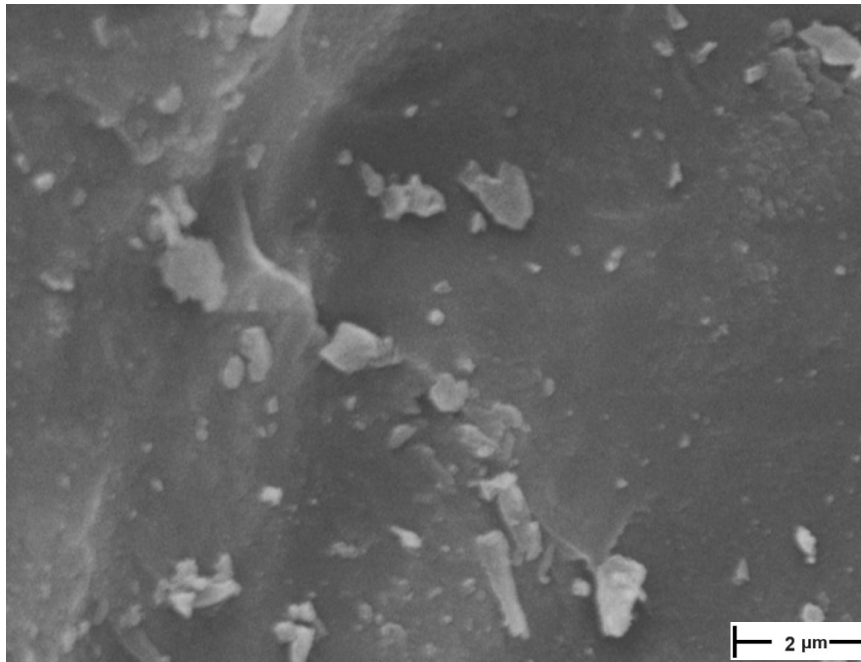
Fonte: Autoria própria, 2021.

Pode-se observar por meio da Figura 2, que a curva referente à TG da amostra P3, apresenta três eventos de perda de massa. O primeiro que ocorre aproximadamente na faixa de 52°C à 151°C e o segundo ocorre na faixa de 151°C à 308°C, ambos correspondem a perda de água residual do gel e do THF ainda presente no material. O terceiro, ocorre na faixa de 308°C à 550°C, referente a decomposição dos componentes do gel e queima do material orgânico liberando óxidos de carbono e nitrogênio na forma de gás (a matéria orgânica presente no material está relacionada ao ácido cítrico e ao etileno glicol adicionados ao sistema, além do material advindo do TEOS). A partir de 550°C, a perda de massa permanece constante. Com isso, o material teve uma perda de massa total de aproximadamente 92%.

A curva de ATD do gel, Figura 3, apresenta dois picos endotérmicos em 79°C e 135°C, referentes a perda de água residual do gel e do THF. Observa-se ainda um intenso pico exotérmico em aproximadamente 490°C, relacionado a decomposição dos componentes do gel e queima do material orgânico, evidenciando que a grande perda de material ocorre nesta temperatura.

A Figura 4 exhibe a morfologia da amostra P3/1200 obtida por microscopia eletrônica de varredura.

Figura 4: Microscopia eletrônica de varredura da amostra P3/1200.



Fonte: Autoria própria, 2021.

Analisando a micrografia da Figura 4, percebe-se que a amostra P3 é formada por agregados, sendo estes de formato irregular. Os agregados formados possuem um tamanho aparentemente grande, provavelmente devido às heterogeneidades que ocorrem no gel quando do uso do THF como solvente, o que favorece a segregação das fases, e conseqüentemente, a formação desses grandes agregados. Através dos resultados de cristalinidade foi visto a formação de uma significativa quantidade de material amorfo, isso possivelmente também contribuiu para agregar as partículas por capilaridade.

CONCLUSÃO

Foi possível perceber a forte influência dos solventes na obtenção da fase, onde o uso do THF como solvente proporcionou a cristalização da mulita pelo método Pechini, em ambas as temperaturas de calcinação, porém a fase α -alumina foi a fase majoritária. As amostras obtidas também apresentaram um elevado teor de fase amorfa, conseqüência das características do solvente utilizado, que dificultou o processo de difusão e reação. As amostras apresentaram uma perda de massa de 92%, possuindo uma morfologia formada por grandes agregados.

DECLARAÇÃO DE INTERESSES

Nós, autores deste artigo, declaramos que não possuímos conflitos de interesses de ordem financeira, comercial, político, acadêmico e pessoal.

REFERÊNCIAS

- BRAGA, A. N. S.; COSTA, D. L.; FARIAS, R. M. C.; NEVES, G. A.; LIRA, H.L.; MENEZES, R.R. **Influência da razão ácido cítrico/cátions metálicos na síntese de mulita pelo método Pechini.** In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2014, Cuiabá. Anais do 21º Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais, 2014, p.175-182.
- BRAGA, A.N.S.; FARIAS, R. M. C.; CORDEIRO, V.V.; NEVES, G.A.; LIRA, H.L.; MENEZES, R.R. **Síntese de mulita pelo método Pechini.** In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, Bento Gonçalves, 2014. Anais do 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2014. v. 58. p. 644-654.
- BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol Gel Science: The Physics and Chemistry of sol-gel processing.** San Diego: Academic Press, 1990.
- CHEN, X. Y.; LI, Z.; BAO, S. P.; JI, P. T. **Porous $\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ (Eu^{3+}), Dy^{3+} ($\text{M} = \text{Sr, Ca, Ba}$) phosphors prepared by Pechini-type sol-gel method: The effect of solvents.** Opt. Mater., v.34, p. 48-55, 2011.
- HE, G.; CAI, J. H.; NI, G. **ZnO thin films prepared by a modified water-based Pechini method.** Mater. Chem. Phys., v.110, p.110-114, 2008.
- HSIEH, T. H.; YEN, S. C.; RAY, D. T. **A study on the synthesis of $(\text{Ba,Ca})(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ nano powders using Pechini polymeric precursor method.** Ceram. Int., v. 38, p. 755-759, 2012.
- ILIC, S.; ZEC, S.; MILJKOVIC, M.; POLETI, D.; POŠARAC-MARKOVIC, M.; JANAC'KOVIC, DJ.; MATOVIC, B. **Sol-gel synthesis and characterization of iron doped mullite.** J. Alloy. Compd. v.612, p.259-264, 2014. KAKIHANA, M. **Invited review "sol-gel" preparation of high temperature superconducting oxides.** J. Sol-Gel Sci. Techn., v. 6, p. 7-55, 1996.
- KAKIHANA, M.; YOSHIMURA, M. **Synthesis and characteristic of complex multicomponent oxides prepared by polimer complex method,** B. Chem. Soc. Jpn., v. 72, p.1427-1443, 1999.
- NEIVA, L. S.; SIMÕES, A. N.; OLIVEIRA, M. J.C.; RIBEIRO, M. A.; LEAL, E.; GAMA, L. **Influence of Preparation Method of the CeO_2 over their Structural Characteristics.** Mater. Sci. Forum (Online) v.727-728, p.1256-1259, 2012.
- PECHINI, M. P., **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor,** U.S. Patent 3.330.697, 1967. RICHARD, H. J.; JULIE, B., TSIGE, G.; BRIAN, J. I.; CARTER, J. D. **Synthesis of the p-type semiconducting ternary oxide CuAlO_2 using the Pechini method.** Mater. Res. Bull, v.48, p.3916-3918, 2013.
- SCHNEIDER, H.; OKADA, K.; PASK, J. **Mullite and mullite ceramics.** New York: John Wiley & Sons, 1994.

INFLUÊNCIA DE DIFERENTES ÁLCOOIS COMO SOLVENTES NA SÍNTESE DE MULITA PELO MÉTODO SOL-GEL

José Rosa de Souza Farias¹;

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

<http://lattes.cnpq.br/9404467330103347>

Slanna Larissa Olimpio Costa²;

Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Piauí (IFPI), Teresina, Piauí.

<http://lattes.cnpq.br/5896223773412182>

Adryann Millos Santos De Freitas³;

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

<http://lattes.cnpq.br/6569793350028717>

Ycaro Breno Alves de Almeida⁴;

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

<http://lattes.cnpq.br/4070307554924095>

Veruska do Nascimento Simões⁵;

Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, Rio Grande do Norte.

<http://lattes.cnpq.br/1149592827133122>

Geysivana Késsya Garcia Carvalho⁶;

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

<http://lattes.cnpq.br/0242153749540840>

Hitalo de Jesus Bezerra da Silva⁷;

Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife, Pernambuco.

<http://lattes.cnpq.br/4510351692039237>

Valdeci Bosco dos Santos⁸;

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

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí (IFPI), Teresina, Piauí.

<http://lattes.cnpq.br/0011700686113389>

Aluska do Nascimento Simões Braga¹⁰.

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

RESUMO: Na síntese de mulita pelo processamento sol-gel são obtidos dois tipos de géis: monofásicos e difásicos. Géis monofásicos são formados quando alumínio e silício são misturados em nível atômico. Géis difásicos são formados quando a escala de homogeneidade se encontra entre 1 e 100nm. Ademais, o tipo de gel formado depende dos parâmetros de síntese. Assim, o objetivo deste trabalho é estudar a influência do álcool etílico e do álcool isopropílico como solventes na síntese de mulita pelo método sol-gel. As amostras foram calcinadas nas temperaturas de 1100 e 1200 °C durante duas horas, e posteriormente, foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) e análise térmica (TG/DTG e ATD). Os resultados de DRX mostraram que a mulita foi formada apenas usando o álcool isopropílico como solvente, e o uso do álcool etílico favoreceu a formação da alumina, para ambas as temperaturas de calcinação. A análise térmica mostrou que a decomposição da mulita ocorreu em duas etapas, correspondendo a perda de água e do álcool, e a combustão de matéria orgânica e da decomposição dos precursores metálicos. A amostra obtida apresentou uma perda de massa total de 60% e através da ATD foi evidenciado o início da cristalização da mulita em aproximadamente 985 °C.

PALAVRAS-CHAVE: Síntese. Sol-Gel. Mulita.

INFLUENCE OF DIFFERENT ALCOHOLS AS SOLVENTS IN THE MULLITE SYNTHESIS BY THE SOL-GEL METHOD

ABSTRACT: In the synthesis of mullite by sol-gel processing, two types of gels are obtained: monophasic and diphasic. Single-phase gels are formed when aluminum and silicon are mixed at the atomic level. Diphasic gels are formed when the homogeneity scale is between 1 and 100nm. Furthermore, the type of gel formed depends on the synthesis parameters. Thus, the objective of this work is to study the influence of ethyl alcohol and isopropyl alcohol as solvents in the synthesis of mullite by the sol-gel method. The samples were calcined at temperatures of 1100 and 1200 °C for two hours, and subsequently characterized by X-ray diffraction (XRD) and thermal analysis (TG/DTG and ATD). The XRD results showed that the mullite was formed only using isopropyl alcohol as a solvent, and the use of ethyl alcohol favored the formation of alumina, for both calcination temperatures. Thermal analysis showed that the decomposition of mullite occurred in two stages, corresponding to the loss of water and alcohol, and the combustion of organic matter and the decomposition of metallic precursors. The obtained sample presented a total mass loss of 60% and through the ATD it was evidenced the beginning of the mullite crystallization at approximately 985 °C.

KEY-WORDS: Synthesis. Sol-Gel. Mullite.

INTRODUÇÃO

Mulita é um aluminossilicato que alcançou extensa importância devido às suas excelentes propriedades, tendo uma vasta gama de aplicações. Assim, estudos voltados para a síntese de mulita a partir de misturas de Al_2O_3 e SiO_2 ou a partir de materiais que apresentem Al_2O_3 e SiO_2 tornam-se cada vez mais importantes tecnologicamente nas áreas de cerâmica tradicional e avançada (MAZDIYASNI e BROWN, 1972; TUAN e CHEN, 2001; KONG et al., 2004; LEE e RAINFORTH, 1994).

Desta maneira, como forma de atender a um mercado crescente mulita sintética é produzida por vários métodos, como sinterização reativa de pós de alumina e sílica (SACKS et al., 1997), processo sol-gel (AMUTHARANI e GNANAM, 1999), co-precipitação (CHAUDHURI e PATRA, 1997), processos hidrotérmicos (SOMIYA et al., 1990) e processos de deposição química de vapor (HIRATA et al., 1990). Dentre esses métodos, destaca-se o método sol-gel, que é o método químico mais utilizado na síntese de mulita (Chu et al., 1997). Sendo um método versátil na obtenção de materiais inorgânicos, que possui a vantagem de fornecer materiais com elevada pureza e homogeneidade química, além de boa reprodutibilidade.

A versatilidade deste método é uma de suas maiores vantagens, podendo obter os materiais através de diferentes soluções, sejam elas coloidais ou poliméricas (KAKIHANA, 1996).

Sabe-se que na tecnologia sol-gel a escolha da rota e das variáveis de síntese afetam diretamente as propriedades do produto final obtido e que o tipo de solvente é outro fator de grande importância na obtenção de materiais através de síntese química, interferindo significativamente na homogeneidade química do sistema (PADMAJA et al., 2001; YOSHIDA et al., 2010; LIU et al., 2013; ROY et al., 2013). Apesar da relevância do método sol-gel e das inúmeras pesquisas envolvendo essa tecnologia na síntese de mulita, ainda existe a necessidade de mais estudos que analisem mais variáveis do processo, como a rota de síntese empregada e os tipos de solventes.

Assim, este trabalho tem por objetivo a produção de mulita através do método sol-gel, estudando o efeito de diferentes álcoois como solventes.

METODOLOGIA

Para a preparação da mulita por sol-gel foi estudado a influência dos solventes utilizados, sendo estes: álcool etílico e álcool isopropílico.

As soluções foram realizadas da seguinte maneira: 100 ml do solvente em um balão volumétrico de 3 bocas, a uma temperatura de 60°C (temperatura controlada por termômetro) sobre uma placa de aquecimento. Então foi adicionado à solução 5,21 ml de TEOS e 28,17g de nitrato de alumínio. Esse sistema foi mantido sob refluxo durante 5 dias com agitação constante e temperatura controlada em 60°C . Passados os 5 dias, a solução obtida foi então mantida em estufa por mais 4 dias, também com temperatura controlada em 60°C , formando um gel. Após os quatro dias na estufa, usando os diferentes solventes, os géis obtidos foram então calcinados a $450^\circ\text{C}/2$ horas, com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, para eliminação da matéria orgânica. Em seguida, os pós obtidos foram desaglomerados em um almofariz, passados em peneira ABNT n $^\circ$ 200 (0,074mm), e calcinados nas

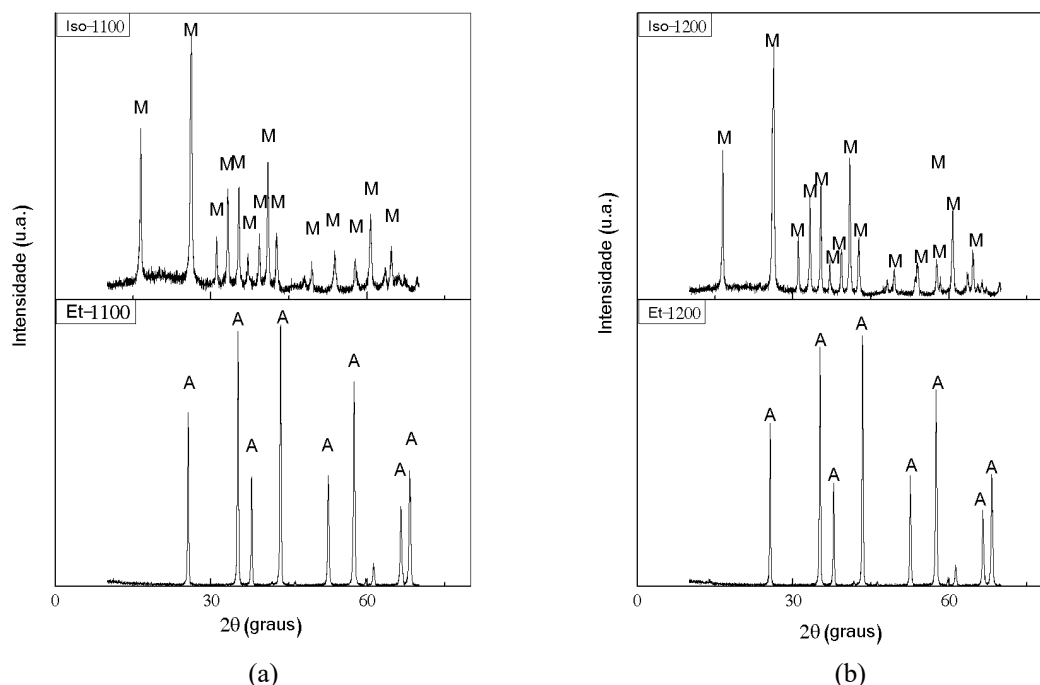
temperaturas de 1100°C e 1200°C, durante 2 horas, com taxa de aquecimento de 5°C/min, para obtenção da fase mulita. As amostras obtidas usando álcool etílico e isopropílico foram denominadas de amostras Et e Iso, respectivamente.

Os pós de mulita obtidos da calcinação foram então submetidos às análises de difração de raios X (DRX) e análise térmica (TG/DTG e ATD). A análise de DRX foi realizada em difratômetro de raios X modelo XRD-6000 da Shimadzu com radiação $\text{k}\alpha$ do cobre e varredura de 10 a 70°. A análise térmica diferencial e gravimétrica foi realizada em um analisador térmico, modelo TA-60, da Shimadzu, com taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de ar, usando um cadinho de platina e faixa de temperatura da ambiente (25°C) até a temperatura máxima de 1200°C.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

As Figuras 1(a) e 1(b) ilustram os difratogramas de raios X das amostras Et-1100, Et-1200, Iso-1100, Iso-1200, que foram sintetizadas utilizando como solventes o álcool etílico e álcool isopropílico, calcinadas em 1100°C/2h e 1200°C/2h, respectivamente.

Figura 1: Difratogramas de raios X das amostras que foram sintetizadas utilizando como solventes o álcool etílico e álcool isopropílico, respectivamente, calcinadas em 1100°C/2h (a) e 1200°C/2h (b).



Fonte: Autoria própria, 2021.

De acordo com os difratogramas da Figura 1, analisando primeiramente as amostras Et-1100

e Et-1200, que foram sintetizadas usando álcool etílico como solvente, percebe-se que para ambas as temperaturas de calcinação, 1100°C e 1200°C, ocorreu a formação apenas da alumina. Provavelmente isso se deu devido a elevada constante dielétrica do etanol (24,3), favorecendo uma maior dissolução dos íons, evitando a formação de núcleos de mulita, impedindo sua cristalização.

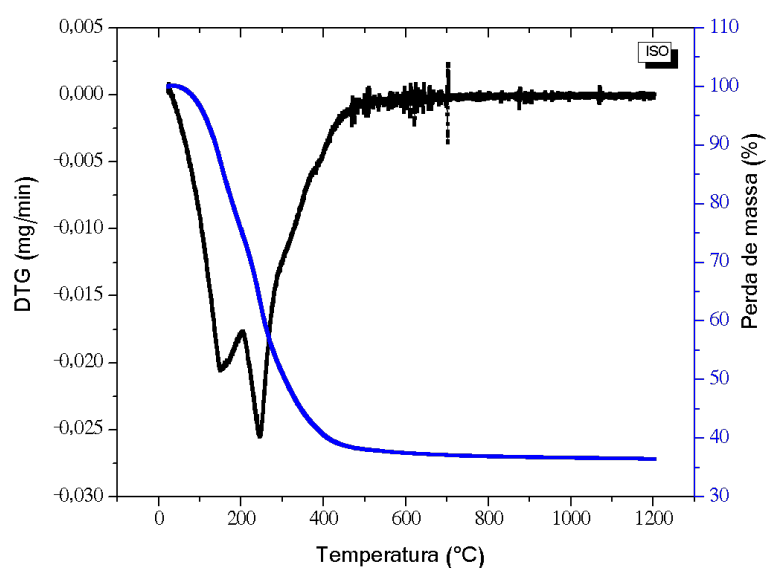
Ao se usar o álcool isopropílico (Amostra Iso) ocorre a formação da mulita para ambas as temperaturas de calcinação, sem a formação de espinélio, com cristalinidade de 72,0% e 81,6% para as temperaturas 1100°C e 1200°C, respectivamente, constatando alta homogeneidade do sistema. Apesar dos alcoóis etílico e isopropílico terem moléculas muito parecidas, apresentaram padrões de difração totalmente diferentes. Essa diferença nas fases obtidas pode ser explicada pelos diferentes valores da constante dielétrica dos alcoóis. Onde o álcool isopropílico apresenta um valor de constante dielétrica (18,3) menor do que a do álcool etílico, o que propicia a formação de pequenos núcleos de mulita ou mesmo dos precursores (nanométricos), que durante a secagem serviram como pontos para nucleação heterogênea e crescimento da mulita.

Outros pesquisadores(6) também sintetizaram mulita pelo processo sol-gel, utilizando álcool isopropílico como solvente, e nitrato de alumínio e TEOS como precursores. Foram obtidos resultados em consonância parcial com os obtidos neste trabalho, observando-se a presença de mulita após calcinação a 1100 °C.

De acordo com os difratogramas de raios X, apenas as amostras que cristalizaram a fase mulita serão analisadas quanto ao seu comportamento térmico, por TG/DTG e ATD. Assim, apenas a amostra Iso será analisada termicamente.

A Figura 2 apresenta as curvas de TG/DTG da amostra Iso.

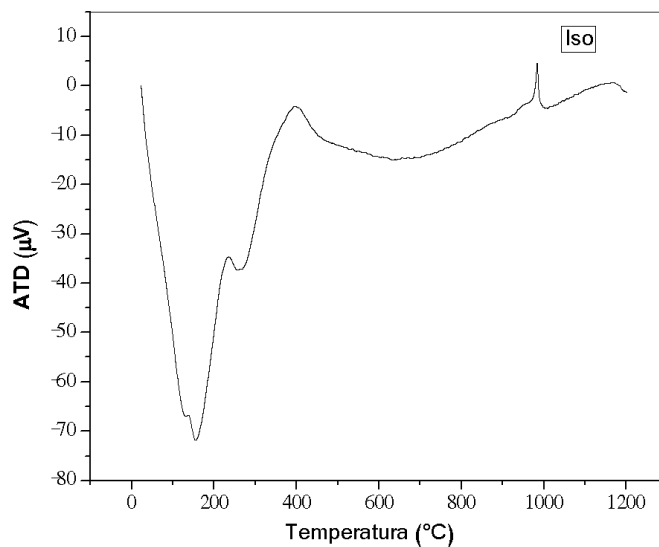
Figura 2: Curvas de TG/DTG da amostra Iso.



Fonte: Autoria própria, 2021.

A decomposição da amostra Iso ocorre em duas etapas. A primeira etapa inicia-se em aproximadamente 50°C até 200°C, correspondendo a perda de água e do álcool. A segunda etapa que ocorre em aproximadamente 200°C até 500°C, é referente a combustão de matéria orgânica e da decomposição dos precursores metálicos (TEOS e nitrato). Essa amostra apresentou uma perda de massa de 60%. A Figura 3 apresenta a curva de ATD da amostra Iso.

Figura 3: Curva de ATD da amostra Iso.



Fonte: Autoria própria, 2021.

A curva de DTA da amostra Iso apresenta um grande pico endotérmico em 161°C e outro de menor intensidade em 262°C, referentes às perdas de massa. Com uma pequena banda exotérmica em aproximadamente 400°C, referente à formação dos óxidos de alumínio e de silício. Apresenta também outro pico exotérmico em 985°C, que corresponde ao início da cristalização da mulita.

CONCLUSÃO

Foi possível concluir que o método sol-gel é eficaz na obtenção de mulita com boa homogeneidade química e que o tipo de solvente tem forte influência na formação das fases. Dos dois álcoois estudados como solventes apenas o álcool isopropílico favoreceu a cristalização da mulita, tendo seu início em 985 °C, com cristalinidade elevada e sem formação de segunda fase, em todas as temperaturas de calcinação. Enquanto o uso do álcool etílico como solvente proporcionou a formação apenas da alumina.

DECLARAÇÃO DE INTERESSES

Nós, autores deste artigo, declaramos que não possuímos conflitos de interesses de ordem financeira, comercial, político, acadêmico e pessoal.

REFERÊNCIAS

AMUTHARANI, D.; GNANAM, F. D. **Low temperature pressure less sintering of sol-gel derived mullite.** Materials Science and Engineering, v.264, p.254-261,1999.

CHAUDHURI, S.P.; PATRA, S.K. **Preparation e characterization of transition metal ion doped mullite.** Transactions and Journal of the British Ceramic Society, v.97, p.105-111, 1997.

CHU, L.; TEJEDOR-TEJEDOR, M.I.; ANDERSON, M.A. **Particulate sol-gel route for microporous silica gels,** Microporous mater., v.8, p.207-213, 1997.

HIRATA, Y.; AKSAY, I.A.; KURITA, HORI, S.; KAJI, H. **Processing of mullite powders processed by Chemical Vapor Deposition.** In Mullite and Mullite Matrix Composites, Ceram. Trans., Vol. 6, edited by Somiya, S., Davis, R. F., Pask, J. A. American Ceramic Society, Westerville, Ohio, p.323-38, 1990.

KAKIHANA, M. **Invited review “sol-gel” preparation of high temperature superconducting oxides.** J. Sol-Gel Sci. Technol., v. 6, p. 7-55, 1996.

KONG, L. B.; ZHANG, T. S.; CHEN, Y. Z.; MA, J.; BOEY, F.; HUANG, H. **Microstructural composite mullite derived from oxides via high-energy ball milling process.** Ceram. Inter., v. 30, p. 1313-1317, 2004.

LEE, W.E.; RAINFORTH, W. M. **Structural oxides I: Al₂O₃ and mullite.** In: Ceramic microstructure property control by processing, Chapman & Hall, London, UK, 1994.

LIU, P.; ZHU, Y.; MA, J.; YANG, S.; GONG, J.; Xu, J. **Effect of boehmite sol on the crystallization behavior and densification of mullite formed from a sol-gel precursor.** Pro. Nat. Sci. Mater., v.23, p.145-151, 2013.

MAZDIYASNI, K. S.; BROWN, L. M. **Synthesis and mechanical properties of stoichiometric aluminum silicate.** J. Am. Ceram. Soc., v.55, p.548-552, 1972.

PADMAJA, P.; ANILKUMAR, G.M.; MUKUNDAN, P.; ARULDHAS, G.; WARRIER, K.G.K. **Characterization of stoichiometric sol-gel mullite by fourier transform infrared spectroscopy.** Int. J. Inorg. Mater., v.3. p.693-698, 2001.

ROY, D.; BAGCHI, B.; DAS, S.; NANDY, P. **Electrical and dielectric properties of sol-gel derived mullite doped with transition metals.** Mater. Chem. Phys., v.138, p.375-383, 2013.

SACKS, M. D.; WANG, K.; SCHEIFFLE, G.W.; BOZKURT, N. **Effect of composition on mullitisation behavior of α -alumina/silica micro composite powders.** Journal of the American

Ceramic Society, v.80, p.663-672, 1997.

SOMIYA, S., YOSHIMURA, M., SUZUKI, M., YANAGUCHI, T. **Mullite powder from hydrothermal processing.** In Mullite and Mullite Matrix Composites, Ceram. Trans., Vol. 6, edited by Somiya, S., Davis, R. F., Pask, J. A. American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 287-297, 1990.

TUAN, W.H., CHEN, C.Y. **The processing of kaolin powder compact.** Ceram. Inter., v.27, p.795-800, 2001.

YOSHIDA, K.; HYUGA, H.; KONDO, N.; KITA, H. **Synthesis of precursor for fibrous mullite powder by alkoxide hydrolysis method.** Mater. Sci. Eng. B, v.173, p.66-71, 2010.

AVALIAÇÃO DA CITOTOXICIDADE DE CERÂMICAS BIFÁSICAS DE HAp/ β -TCP

Ycaro Breno Alves de Almeida¹;

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

<http://lattes.cnpq.br/4070307554924095>

Slanna Larissa Olimpio Costa²;

Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Piauí (IFPI), Teresina, Piauí.

<http://lattes.cnpq.br/5896223773412182>

José Rosa de Souza Farias³;

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

<http://lattes.cnpq.br/9404467330103347>

Diogenes de Moura Junior⁴;

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

<http://lattes.cnpq.br/5791161214413731>

Victoria Regia Alves Sales⁵;

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

<http://lattes.cnpq.br/4380086092580232>

Ketelly Estefane da Silva Alves⁶;

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

<http://lattes.cnpq.br/0511638279355579>

Genivaldo Melo da Rocha⁷;

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

<http://lattes.cnpq.br/4165901488191140>

Veruska do Nascimento Simões⁸;

Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, Rio Grande do Norte.

<http://lattes.cnpq.br/1149592827133122>

Geysivana Késsya Garcia Carvalho⁹;

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

<http://lattes.cnpq.br/0242153749540840>

Hitalo de Jesus Bezerra da Silva¹⁰;

Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife, Pernambuco.

<http://lattes.cnpq.br/4510351692039237>

Valdeci Bosco dos Santos¹¹;

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

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí (IFPI), Teresina, Piauí.

<http://lattes.cnpq.br/0011700686113389>

Aluska do Nascimento Simões Braga¹².

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

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí (IFPI), Teresina, Piauí.

<http://lattes.cnpq.br/2429557575387821>

RESUMO: A engenharia de tecidos se destaca na busca de recursos e rotas confiáveis com a finalidade de dar assistência à saúde humana, visando minimizar os danos causados por perda ou falha de tecidos ou órgãos, mimetizando o microambiente fisiológico. O BCP é um biomaterial cerâmico promissor para esta área, que consiste na união de duas fases de fosfatos de cálcio distintas, a hidroxiapatita (Hap) que detém bioatividade e estabilidade e o beta fosfato tricálcico (β -TCP) que possui rápida dissolução. Com isso, esta biocerâmicas dotada de uma taxa de absorção confiável e controlável, possibilita uma melhor osseointegração e rápido crescimento ósseo por ligação direta com o osso natural, ajudando assim na formação de osso novo. Dessa forma, este trabalho tem como objetivo obter o BCP através da rota Pechini, avaliando o efeito da relação ácido cítrico/cátions metálicos na citotoxicidade da cerâmica produzida. Os pós resultantes foram caracterizados por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ensaios de citotoxicidade em *Artemia salina*, através da metodologia de McLaughlin (1991). Percebeu-se que as diferentes relações ácido cítrico /cátions metálicos afetaram a proporção entre as fases, hidroxiapatita e beta TCP, constituintes do BCP. As partículas apresentaram-se fortemente aglomeradas e foram consideradas atóxicas, uma vez que possuíram 0% de letalidade.

PALAVRAS-CHAVE: Síntese. Fosfato de cálcio bifásico. Pechini.

EVALUATION OF THE CYTOTOXICITY OF HAp/ β -TCP BIPHASIC CERAMICS

ABSTRACT: Tissue engineering stands out in the search for reliable resources and routes in order to provide assistance to human health, aiming to minimize damage caused by loss or failure of tissues or organs, mimicking the physiological microenvironment. BCP is a promising ceramic biomaterial for this area, which consists of the union of two distinct calcium phosphate phases, hydroxyapatite (Hap) which has bioactivity and stability and beta tricalcium phosphate (β -TCP) which has rapid dissolution. With that, these bioceramics, endowed with a reliable and controllable absorption rate, allow a better osseointegration and fast bone growth by direct connection with the natural bone, thus helping in the formation of new bone. Thus, this work aims to obtain BCP through the Pechini route, evaluating the effect of the citric acid/metal cations ratio on the cytotoxicity of the ceramic produced. The resulting powders were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and cytotoxicity assays in *Artemia salina*, using the methodology of McLaughlin (1991). It was noticed that the different citric acid/metal cations ratios affected the proportion between the phases, hydroxyapatite and beta TCP, constituents of BCP. The particles were strongly agglomerated and were considered non-toxic, as they had 0% lethality.

KEY-WORDS: Synthesis. Biphasic calcium phosphate. Pechini.

INTRODUÇÃO

Em virtude ao agravamento do envelhecimento global, a osteoporose e as fraturas causadas pelo envelhecimento despendem recursos humanos e financeiros consideráveis a cada ano. Além disso, acidentes de trânsito e lesões por queda podem causar diferentes graus de fratura, resultando em defeitos ósseos (Wang et al., 2021). A maioria desses casos terminará em cirurgia, onde é necessária a colocação de enxertos que atendam às necessidades biológicas, estruturais e morfológicas do local afetado (Nevado et al., 2020). O enxerto ósseo é um procedimento cirúrgico para reconstruir defeitos ósseos que podem ser causados por lesões ou trauma, pseudoartrose infectada e doenças genéticas. Anualmente, mais de dois milhões de procedimentos de enxerto ósseo ocorrem em todo o mundo, o que torna o enxerto ósseo o segundo procedimento de transplante mais comum após a transfusão de sangue (Fardjahromi et al., 2021). Os autoenxertos, ainda considerados o padrão-ouro devido às suas propriedades osteogênicas, osteoindutivas e osteocondutoras ideais, têm várias desvantagens, incluindo a morbidade do local doador e sua disponibilidade limitada (Neto et al., 2019). Desta forma, a engenharia de tecidos surge nas últimas décadas, como um campo promissor para fornecer soluções para a reparação de tecidos, vários esforços foram feitos para desenvolver materiais e técnicas de fabricação para melhorar a funcionalidade e ampliar a acessibilidade da medicina regenerativa (Saed et al., 2020). Atualmente, os materiais usados como suporte em reparo ósseo incluem principalmente materiais poliméricos biodegradáveis, como poli-caprolactona, materiais biocerâmicos, como hidroxiapatita e β -fosfato tricálcico (β -TCP) e materiais metálicos, como titânio e tântalo (Duan et al., 2021).

Hidroxiapatita (HAp, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) e beta fosfato tricálcico (TCP, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) são os fosfatos de cálcio mais comumente usados em aplicações médicas (Sun e Huang, 2018). Porém, o processo de dissolução mais lento do HAp e a taxa de dissolução bastante rápida do β -TCP constituem um grande impedimento para tais aplicações, o que leva ao estudo de uma combinação de HAp e β -TCP, formados por fosfato de cálcio bifásico (BCP) (Ananth et al., 2020). O BCP é um biomaterial que consiste em uma mistura de HAp e TCP (Tan et al., 2020). Tornou-se um substituto promissor de enxerto ósseo devido à sua taxa de absorção confiável e controlável, melhor osseointegração e rápido crescimento ósseo por ligação direta com o osso natural, ajudando assim na formação de osso novo (Thangavelu et al., 2020). Sendo comumente usado para administração de drogas, substitutos ósseos e aplicações odontológicas por causa de sua biocompatibilidade e biodegradabilidade, bem como por sua eficácia na regeneração de tecidos duros em oposição a HAp puro ou β -TCP puro (Shim et al., 2018).

Várias literaturas já relataram a obtenção do BCP, reações em estado sólido, técnicas mecanoquímicas, métodos hidrotermal, sol-gel e emulsão, pirólise e combustão de solução, além de obtenções naturais. O método sol-gel de poliesterificação (Método Pechini) é um método geral para a síntese de nanopartículas, que se destaca devido ao controle do tamanho de partícula, morfologia e composição dos nanopós (Ghorbani et al., 2017). O princípio do processo Pechini é baseado na capacidade do ácido cítrico em quelar íons metálicos que podem sofrer poliesterificação com álcoois poli-hidroxicos, como etilenoglicol, para formar um precursor polimérico, isso ocorre em duas etapas: a interação dos componentes iniciais em uma solução, resultando na formação do gel e na decomposição das composições metal-polímero obtidas para formar óxidos. O gel é formado a partir da esterificação entre o ácido polibásico (ligantes dos íons metálicos) e o álcool poliatômico. Após o processo de calcinação, são obtidos pós de tamanho nanométrico (Masoudpanah e Ebrahimi, 2013; Mamonova et al., 2017). Quando comparado a outros métodos sol-gel, o método Pechini apresenta melhor homogeneidade composicional, menor toxicidade e menor custo (Zaki et al., 2012).

O método Pechini, mesmo apresentando bastante atrativos, é pouco discutido na literatura para a produção do BCP, o que abre bastante espaço para discussões quanto a parâmetros de síntese e o efeitos dessas condições na propriedade finais do produto. Dessa forma, este trabalho tem como objetivo obter o BCP através da rota Pechini, avaliando o efeito da relação ácido cítrico/cátions metálicos na citotoxicidade da cerâmica produzida.

METODOLOGIA

Os materiais utilizados para a produção dos pós de BCP foram: água destilada, ácido cítrico monohidratado, nitrato de cálcio, fosfato de amônio dibásico e etilenoglicol.

Para a síntese do nano BCP pelo método Pechini, foi adicionado 100ml de água destilada em um becker, que foi colocado em uma placa de aquecimento com agitação constante com a temperatura mantida por volta do 70°C , controlada com o auxílio de um termômetro. O ácido cítrico foi adicionado na solução de forma fracionada, logo após foram adicionados os precursores, nitrato de cálcio e fosfato de amônio. A relação entre o ácido cítrico /cátion metálico variou em

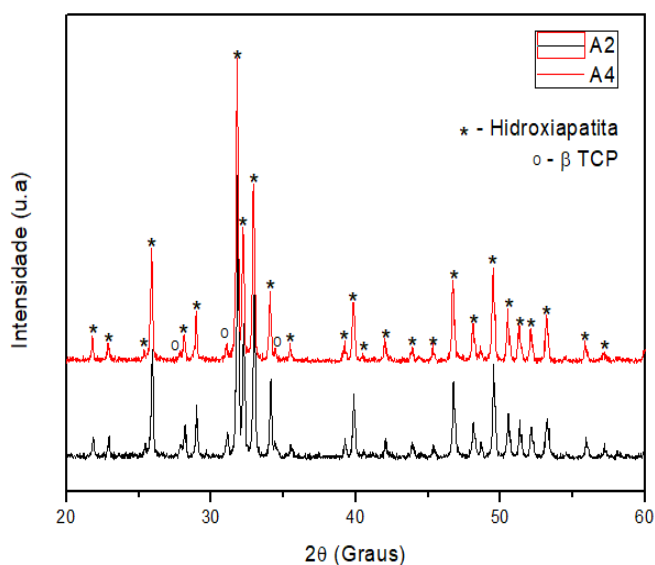
2:1 e 4:1. Após a total dissolução dos precursores, o etileno glicol foi colocado na solução. A razão entre o ácido cítrico e o etileno glicol (AC/EG) ficou fixa em 60/40. Após a disposição do etileno glicol a temperatura foi aumentada e mantida entre 100 a 120°C para a realização das reações de poliesterificação e conseqüente formação do gel. Foi realizado uma pirólise no gel a 400°C/1h, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, para a eliminação de matéria orgânica. O material obtido foi desaglomerado, e logo em seguida passado em peneira ABNT n°200 (0,074mm), e calcinado na temperatura de 1000°C, durante 1 hora, com taxa de aquecimento de 10°C/min, para obtenção da fase desejada. As amostras obtidas foram nomeadas de A2 e A4, quando a proporção AC/CM foi de 2:1 e 4:1, respectivamente.

As amostras sintetizadas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), para identificação das fases formadas, quantificação das fases, cristalinidade e tamanho de cristalito. O equipamento utilizado para essa análise foi o difratômetro de raios X modelo XRD-6000 da Shimadzu com radiação α do cobre e varredura de 20 a 60°. A quantificação das fases foi realizada por meio do programa HighScore Plus. O tamanho de cristalito foi calculado a partir da equação de Scherrer. A cristalinidade foi determinada a partir da razão entre a área integrada do pico referente à fase cristalina e a área referente à fração amorfa. Os aspectos morfológicos das amostras obtidas foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um microscópio eletrônico de varredura, modelo Auriga da Carl Zeiss. A toxicidade do BCP foi avaliado por meio de ensaios de toxicidade sobre *Artemia salina*, através da metodologia de McLaughlin (1991).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 exibe os difratogramas de raios X das amostras.

Figura 1: Difratogramas de raios X das amostras A2 e A4, obtidas com razões AC/CM de 2:1 e 4:1, respectivamente



Fonte: Autoria própria, 2021.

O difratograma da Figura 1 permite observar a formação do fosfato de cálcio bifásico, com picos característicos das fases hidroxiapatita (HAp) e da fase beta fosfato tricálcico (β -TCP), para ambas as amostras. A fase referente a hidroxiapatita foi identificada através da ficha padrão JCPDS 9 – 432 e a fase β -TCP por meio da ficha padrão JCPDS 9 – 169. Os difratogramas se revelam bastante similares, todavia observa-se uma menor intensidade de alguns picos referentes a fase β -TCP na amostra A4, provavelmente em virtude do aumento na razão molar de ácido cítrico para íons metálicos em solução. Pesquisadores que estudaram a síntese de outros materiais pelo método Pechini, verificaram que o teor de ácido cítrico em relação aos cátions metálicos tem uma influência significativa na formação das fases formadas (Araújo et al., 2017; Julien et al., 2019).

A Tabela 1 apresenta a quantificação das fases e a Tabela 2 apresenta a cristalinidade e tamanho de cristalito das amostras A2 e A4, sintetizadas nas proporções AC/CM 2:1 e 4:1 e na razão 60/40 de AC/EG, respectivamente.

Tabela 1: Quantificação das fases das amostras A2 e A4 obtidas com razões AC/CM de 2:1 e 4:1

AMOSTRA	QUANTIFICAÇÃO DAS FASES (%)	
	FASE Hap	FASE β -TCP
A2	93	7
A4	98	2

Fonte: Autoria própria, 2021.

Tabela 2: Tamanho de cristalitos e grau de cristalinidade das amostras A2 e A4 obtidas com razões AC/CM de 2:1 e 4:1.

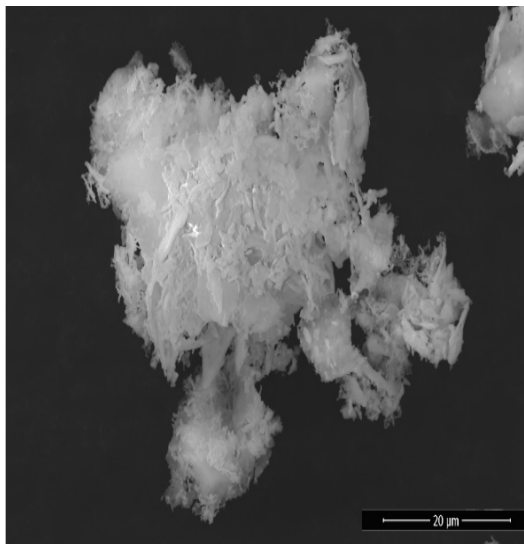
AMOSTRA	CRISTALITOS (nm)	CRISTALINIDADE (%)
A2	65,6	87,4
A4	63,1	94,6

Fonte: Autoria própria, 2021.

Percebe-se que os valores de cristalinidade são altos para todas as amostras, onde a amostra A4, com proporção 4:1 de AC/CM foi a que obteve maior valor de cristalinidade, sendo este de 94,6%. O elevado grau de cristalinidade das amostras provém da maior homogeneidade do sistema, que aumenta com a maior quantidade de ácido cítrico disponível para quelar mais cátions, resultando em uma maior uniformidade dos elementos metálicos no éster (Zhao et al. 2006). Quanto aos tamanhos de cristalito nota-se que não houve mudanças significativas com a variação da proporção de AC/CM. Onde, os valores se encontram bem próximos e evidenciam o caráter nanométrico das partículas e estão de acordo com a literatura para síntese de fosfatos de cálcio por outras rotas sol-gel (Feng et al., 2005; Eshtiagh-Hosseini et al., 2007).

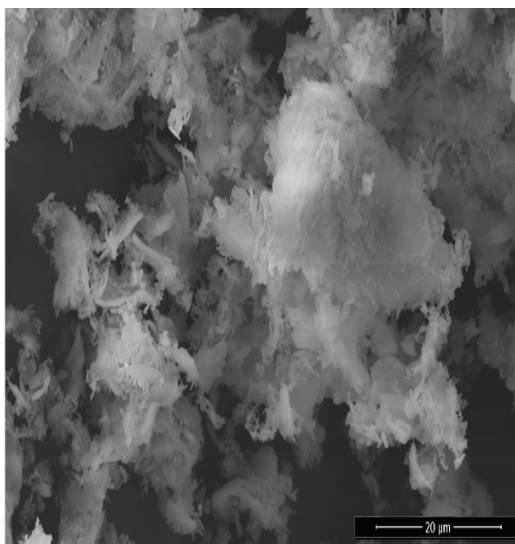
As Figuras 2 e 3 exibem a morfologia obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra A2 e A4, respectivamente.

Figura 2: Microscopia eletrônica de varredura da amostra A2 na magnitude de 5000x.



Fonte: Autoria própria, 2021.

Figura 3: Microscopia eletrônica de varredura da amostra A4 na magnitude de 5000x.



Fonte: Autoria própria, 2021.

A análise da micrografia nas figuras 3 e 4 evidencia uma morfologia que se apresenta predominantemente numa forma aglomerada, não sendo possível distinguir cada uma das fases constituintes. Esta tendência em gerar aglomerados do material é oriunda de sua alta reatividade, que ocorre em decorrência do seu caráter nanométrico.

As amostras A2 e A4 foram testadas nas concentrações de 6; 3; 2; 1; 0,1; 0,05; 0,01 e 0,001 µg/mL, e para todas as concentrações testadas não houve letalidade dos organismos, sendo assim, não foi possível determinar CL50, o teste foi analisado por um período de 24 e 48h de exposição.

A Tabela 3 exhibe os resultados de toxicidade frente à *Artemia Salina* amostras A2 e A4.

Tabela 3: Resultado do teste de toxicidade frente à *Artemia Salina* amostras A2 e A4.

Concentrações (ug/mL)	(%) Letalidade	
	A2	A4
6	0	0
3	0	0
2	0	0
1	0	0
0,05	0	0
0,01	0	0
0,001	0	0

Fonte: Autoria própria, 2021.

A organização mundial de saúde (OMS), considera tóxicas substâncias que apresentam valores de CL50 em *Artemia Salina* < 1.000 ug/ml (Meyer et al., 1982; Lima et al., 2014). Assim, as amostras analisadas são atóxicas, pois as mesmas apresentaram 0% de letalidade nas diversas concentrações testadas como demonstrado na Tabela 2. Esse teste fornece dados preliminares para futuros ensaios biológicos.

CONCLUSÃO

O fosfato de cálcio bifásico (BCP) foi produzido através do método Pechini de maneira apropriada, onde as diferentes relações ácido cítrico /cátions metálicos afetaram a proporção entre as fases, hidroxiapatita e beta TCP, constituintes do BCP. As amostras apresentaram partículas fortemente aglomeradas, e, apresentaram ainda, 0% de letalidade, sendo consideradas atóxicas a partir do teste em *Artemia Salina*, sendo apto para posteriores caracterizações biológicas.

DECLARAÇÃO DE INTERESSES

Nós, autores deste artigo, declaramos que não possuímos conflitos de interesses de ordem financeira, comercial, político, acadêmico e pessoal.

REFERÊNCIAS

- ANANTH, K. P; GUO, B; ZHANG, C; WANG, W; ZHOU, P; BAI, J. **Investigation of biphasic calcium phosphate (BCp)/polyvinylpyrrolidone (PVp) /graphene oxide (GO) composite for biomedical implants.** *Ceramics International*, 46, 15, 24413-24423, 2020.
- ARAUJO, D. S; DINIZ, V. C. S; DANTAS, J; ARAUJO, P. M. A. G; VIANA, R. S; JUNIOR, S. A; TORQUATO, R. A; COSTA, A. C. F. M. **Avaliação da fotoluminescência do TiO₂ sintetizado pelo método Pechini.** *Cerâmica*, 63(367), 2017.

DUAN, M; MA, S; SONG, C; LI, J; QIAN, M. **Three-dimensional printing of a β -tricalcium phosphate scaffold with dual bioactivities for bone repair.** *Ceramics International*, 47, 4, 4775-4782, 2021.

FARDJAHROMI, M. A; EJEIAN, F; RAZMJOU, A; VESEY, G; MUKHOPADHYAY, S. C; DERAKHSHAN, A; WARKIANI, M. E. **Enhancing osteoregenerative potential of biphasic calcium phosphates by using bioinspired ZIF8 coating.** *Materials Science and Engineering: C*, 123, 111972, 2021.

GHORBANI, S; RAZAVI, R. S; LOGHMAN-ESTARKI, M. R; ALHAJI, A. **Synthesis of MgO- Y_2O_3 composite nanopowder with a high specific surface area by the Pechini method.** *Ceramics International*, 43, 1(A), 345-354, 2017.

JOUANNAUX, J; HAEUSSLER, A; DROBEK, M; AYRAL, A; ABANADES, S; JULBE, A. **Lanthanum manganite perovskite ceramic powders for CO₂ splitting: Influence of Pechini synthesis parameters on sinterability and reactivity.** *Ceramics International*, 45, 12, 15636-15648, 2019.

LIMA, C. M. P; SOARES, R. P. F; BASTOS, I. V. G. A; GRANGEIRO, A. R. S; GURGEL, A. P. A. D; SILVA, A. C. P; SILVA, J. G; OLIVEIRA, R. A. G; SOUZA, I. A. **Avaliação da toxicidade aguda do extrato das cascas de *Pithecellobium cochliocarpum* (Gomez) Macbr.** *Rev. bras. plantas med*, 16, 4, Botucatu Oct./Dec. 2014.

MAMONOVA, D. V; KOLESNIKOV, I. E; MANSHINA, A. A; MIKHAILOV, M. D; SMIRNOV, V. M. **Modified Pechini method for the synthesis of weakly-agglomerated nanocrystalline yttrium aluminum garnet (YAG) powders.** *Materials Chemistry and Physics*, 189, 245-251, 2017.

MASOUDPANAH, S. M; EBRAHIMI, S. A. S. **Structure and magnetic properties of nanocrystalline SrFe₁₂O₁₉ thin films synthesized by the Pechini method.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 342, 128-133, 2013.

MCLAUGHLIN, J. L. **Crown gall tumours on potato discs and brine shrimp lethality: two simple bioassays for higher plant screening and fractions.** In: Dey PM. *Methods in Plant Biochemistry*, 1-32, 1991.

MEYER, B. N; FERRIGNI, N. R; PUTNAM, J. E; JACOBSEN, L. B; NICHOLS, D. E; MCLAUGHLIN, J. L. **Brine Shrimp: A Convenient General Bioassay for Active Plant Constituents.** *Planta Medica*, [s.l.], 45, 05, 31-34, Thieme Publishing Group, 1982.

NETO, A. S; FONSECA, A. C; ABRANTES, J. C. C; COELHO, J.F. J; FERREIRA, J. M. F. **Surface functionalization of cuttlefish bone-derived biphasic calcium phosphate scaffolds with polymeric coatings.** *Materials Science and Engineering: C*, 105, 110014, 2019.

NEVADO, P; LOPERA, A; BEZZON, V; FULLA, M. R; PALACIO, J; ZAGHETE, M. A; BIASOTTO, G; MONTOYA, A; RIVERA, J; ROBLEDOS, S, M; ESTUPIÑAN, H; PAUCAR, C; GARCIA, C. **Preparation and in vitro evaluation of PLA/biphasic calcium phosphate filaments used for**

fused deposition modelling of scaffolds. Materials Science and Engineering: C, 114, 111013, 2020.

SAED, A. B; BEHRAVESH, A. H; HASANNIA, S; AKHOUNDI, B; HEDAYATI, S. K; GASHTASBI, F. **An *in vitro* study on the key features of Poly L-lactic acid/biphasic calcium phosphate scaffolds fabricated via DLP 3D printing for bone grafting.** European Polymer Journal, 141, 110057, 2020.

SHIM, K-S; KIM, H-J; KIM, S. E; PARK, K. **Simple surface biofunctionalization of biphasic calcium phosphates for improving osteogenic activity and bone tissue regeneration.** Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 68, 220-228, 2018.

SUN, Y-S; HUANG, H-H. **Biphasic calcium phosphates/tantalum pentoxide hybrid layer and its effects on corrosion resistance and biocompatibility of titanium surface for orthopedic implant applications.** Journal of Alloys and Compounds, 743, 99-107, 2018.

TAN, M. H; CHANCHAREONSOOK, N; JANSEN, J. A; YU, N; LIU, E. W. Y; GOH, B. T. **The use of biphasic calcium phosphate with or without bone morphogenic protein-2 for bone regeneration during immediate implant placement in a micropig model: A pilot study.** Journal of Oral and Maxillofacial Surgery, Medicine, and Pathology, 32, 1, 19-25, 2020.

THANGAVELU, M; ADITHAN, A; PETER, J. S. J; HOSSAIN, M. A; KIM, N. S; HWANG, K-C; KHANG, G; KIM, J-H. Ginseng compound K incorporated porous Chitosan/biphasic calcium phosphate composite microsphere for bone regeneration. **International Journal of Biological Macromolecules**, 146, 1024-1029, 2020.

WANG, M; GE, X; CUI, Z; WU, S; ZHU, S; LIANG, Y; LI, Z; LU, W. W. **Influences of strontium on the phase composition and lattice structure of biphasic calcium phosphate.** Ceramics International, Available online 23 February 2021.

ZAKI, T; KABEL, K. I; HASSAN, H. **Using modified Pechini method to synthesize α - Al_2O_3 nanoparticles of high surface area.** Ceramics International, 38, 6, 4861-4866, 2012.

ZHAO, J-P; QUAN, M-H; ZHANG, L. **Preparation of potassium lithium niobate powders with low Li content via the Pechini method.** Ceramics International, 32(7), 843-846, 2006.

SÍNTESE DE HIDROXIAPATITA VIA ROTA PECHINI: UMA BREVE REVISÃO

Ycaro Breno Alves de Almeida¹;

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

<http://lattes.cnpq.br/4070307554924095>

Slanna Larissa Olimpio Costa²;

Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Piauí (IFPI), Teresina, Piauí.

<http://lattes.cnpq.br/5896223773412182>

José Rosa de Souza Farias³;

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

<http://lattes.cnpq.br/9404467330103347>

Diogenes de Moura Junior⁴;

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

<http://lattes.cnpq.br/5791161214413731>

Victoria Regia Alves Sales⁵;

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

<http://lattes.cnpq.br/4380086092580232>

Ketelly Estefane da Silva Alves⁶;

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

<http://lattes.cnpq.br/0511638279355579>

Genivaldo Melo da Rocha⁷;

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

<http://lattes.cnpq.br/4165901488191140>

Veruska do Nascimento Simões⁸;

Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, Rio Grande do Norte.

<http://lattes.cnpq.br/1149592827133122>

Geysivana Késsya Garcia Carvalho⁹;

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

<http://lattes.cnpq.br/0242153749540840>

Hitalo de Jesus Bezerra da Silva¹⁰;

Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife, Pernambuco.

<http://lattes.cnpq.br/4510351692039237>

Valdeci Bosco dos Santos¹¹;

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

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí (IFPI), Teresina, Piauí.

<http://lattes.cnpq.br/0011700686113389>

Aluska do Nascimento Simões Braga¹².

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

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí (IFPI), Teresina, Piauí.

<http://lattes.cnpq.br/2429557575387821>

RESUMO: Composto um grupo de materiais destinados a interagir com o ambiente fisiológicos do organismo humano, os biomateriais podem desempenhar funções de tecidos e órgãos promovendo uma melhora na qualidade de vida dos pacientes. As biocerâmicas se destacam frente aos outros materiais utilizados com esta finalidade, principalmente em decorrência da biocompatibilidade intrínseca de suas composições. A hidroxiapatita (HAp) é uma apatita extremamente versátil, membro da família de fosfatos de cálcio, que é extremamente visada para aplicações biológicas devido a propriedades como biocompatibilidade e bioatividade inerentes de sua composição. Sendo termodinamicamente estável em seu estado cristalino no fluido corporal, podendo integrar-se ao osso sem causar toxicidade local ou sistêmica, sendo extensamente utilizada na área ortopédica e ortodôntica. O interesse nesse material é notório, uma vez que muitos métodos químicos viabilizam sua obtenção. O método Pechini é uma alternativa viável, no entanto pouco discutida na literatura para a obtenção da Hap. Com isso, este trabalho tem como objetivo realizar uma revisão acerca da hidroxiapatita e seus métodos químicos de obtenção, focando na sua obtenção pelo método Pechini. Observou-se que as condições de síntese afetam fortemente o produto final. Onde, a pureza do material está intimamente ligado à relação Ca/P estabelecida. A relação ácido cítrico/cátions metálicos, o solvente, o agente gelificante e do agente complexante utilizados na síntese também impactam na cerâmica produzida.

PALAVRAS-CHAVE: Síntese. Método Pechini. Hidroxiapatita

SYNTHESIS OF HYDROXIAPATITE VIA PECHINI ROUTE: A BRIEF REVIEW

ABSTRACT: Composing a group of materials designed to interact with the physiological environment of the human body, biomaterials can perform tissue and organ functions promoting an improvement in the quality of life of patients. Bioceramics stand out compared to other materials used for this purpose, mainly due to the intrinsic biocompatibility of their compositions. Hydroxyapatite (HAp) is an extremely versatile apatite, a member of the calcium phosphate family, which is highly targeted for biological applications due to properties such as biocompatibility and bioactivity inherent to its composition. Being thermodynamically stable in its crystalline state in the body fluid, it can integrate with the bone without causing local or systemic toxicity, being extensively used in the orthopedic and orthodontic areas. The interest in this material is notorious, since many chemical methods make it possible to obtain it. The Pechini method is a viable alternative, however little discussed in the literature for obtaining Hap. Thus, this work aims to carry out a review about hydroxyapatite and its chemical methods of obtaining, focusing on its obtainment by the Pechini method. It was observed that the synthesis conditions strongly affect the final product. Where, the purity of the material is closely linked to the established Ca/P ratio. The citric acid/metal cations ratio, the solvent, the gelling agent and the complexing agent used in the synthesis also impact the ceramic produced.

KEY-WORDS: Synthesis. Pechini method. Hydroxyapatite.

INTRODUÇÃO

Biomateriais são comumente definidos como uma substância não viável que interage com o biossistema, sendo usados para substituir ou melhorar a função dos tecidos e órgãos que foram danificados ou sofreram degeneração, promovendo uma melhora na qualidade de vida dos pacientes (Raval et al., 2019). Na última década, houve um progresso significativo em direção ao desenvolvimento de biomateriais para serem utilizados na fabricação de dispositivos inovadores para uma ampla variedade de aplicações biomédicas (Guarivo et al., 2020). Tal fato ocorreu devido ao mercado de bioimplantes está aumentando exponencialmente com o crescimento da população em envelhecimento, mudanças no estilo de vida, avanços tecnológicos em bioengenharia e aumento da conscientização sobre implantes cosméticos (Kumar et al., 2020).

Dentre as classes de materiais utilizados para aplicações biológicas destacam-se as biocerâmicas. As biocerâmicas podem ser de origem natural ou sintética, compondo uma classe de cerâmicas inorgânicas e não metálicas usadas para reparo e regeneração de partes doentes e danificadas do sistema musculoesquelético e anomalias periodontais (Pina et al., 2018). No que diz respeito à biocerâmica, estabilidade térmica, resistência mecânica, biocompatibilidade e suas semelhanças com os tecidos ósseos são os fatores que influenciam sua implementação em diferentes aplicações (Naik, 2019). Assim as biocerâmicas mais demandadas para a prática clínica no último terço do século XX podem ser classificadas em dois grupos principais: cerâmica bioativa, como fosfatos de cálcio, vidros e cerâmicas de vidro e cerâmica inerte, como alumina, zircônia e carbono (Vallet-regi et al.,

2008). Sendo extensamente usada em vários tratamentos, como obturações dentárias, tratamentos periodontais, substituições de articulações e membros, reconstrução craniomaxilofacial, artérias artificiais e substitutos da pele, lentes de contato e substitutos ósseos (Naik, 2019).

As biocerâmicas de fosfato de cálcio (CaP) compõem um grupo muito importante de biomateriais, que surgem como materiais reabsorvíveis e bioativos. O uso de vários materiais de fosfato de cálcio para reparo ósseo, aumento, substituição e como revestimentos em implantes metálicos ganhou aceitação clínica em muitas aplicações odontológicas e médicas (Pierre et al., 2019; Rustom et al., 2019; Shyong et al., 2018; Konermann et al., 2014). A hidroxiapatita (HAp) é o maior representante desta família de apatitas. Isso ocorre, pois dentes e ossos, possuem na hidroxiapatita seu maior constituinte inorgânico (Pekounov et al., 2009). Dessa forma, devido à similaridade composicional, a HAp pode integrar-se ao osso sem causar toxicidade local ou sistêmica, inflamação ou resposta de corpo estranho (Mohd Pu'ad et al., 2019). Com isso, o interesse em sua obtenção é instigada, e uma gama de rotas laboratoriais foram desenvolvidas com o intuito de obter a HAp sintética. O método Pechini é uma rota bastante atrativa, entretanto pouco visualizada, pois possui discretas discussões na literatura voltada para a obtenção da HAp.

Dessa forma, este trabalho tem como objetivo fazer uma revisão da literatura sobre a hidroxiapatita e sua síntese pela rota Pechini. Assim, espera-se divulgar o conhecimento desta abordagem para a síntese desse material em pesquisas científicas e contribuir para o desenvolvimento tecnológico.

METODOLOGIA

Para a realização desta revisão foi realizada uma busca na literatura, por meio de pesquisa em banco de dados. As buscas foram utilizadas nas plataformas do Sciencedirect e do Google acadêmico. Sendo utilizados os seguintes termos nas mesmas: “Hydroxyapatite” and “Pechini Method”. Os resultados encontrados foram refinados e citados no trabalho.

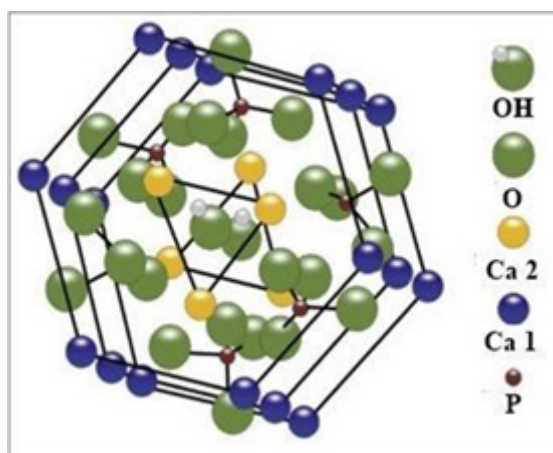
REFERENCIAL TEÓRICO

Hidroxiapatita

Os fosfatos de cálcio são minerais comuns na terra (Epple, 2018). Apresentam como principais características: semelhança com a fase mineral de ossos; dentes e tecidos calcificados; excelente biocompatibilidade; bioatividade; ausência de toxicidade local ou sistêmica; ausência de resposta a corpo estranho ou inflamações; aparente habilidade em se ligar ao tecido hospedeiro; taxas de degradação variáveis; osteocondutividade (Gomes et al., 2012). São convenientemente classificados, por meio da razão molar entre os átomos de cálcio e fósforo (Ca/P), a qual varia de 0,5 a 2,0. Onde de forma geral, quanto maior a razão Ca/P, menor será a solubilidade (Guastaldi e Aparecida, 2010). O membro mais amplamente usado da família de fosfato de cálcio é a hidroxiapatita (HAp) (Supová, 2015).

A hidroxiapatita (HAp) ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) é um mineral essencial bem conhecido do osso humano composto por 70% de compostos inorgânicos de fosfato de cálcio da apatita e 30% de materiais orgânicos de células de colágeno e medula óssea (Santhiyavimal et al., 2020). A fórmula química e a estrutura cristalina da HAp são bastante semelhantes às do constituinte inorgânico principal dos ossos e dentes humanos (Luo et al., 2020), apresentando relação Ca/P igual a 1,67 com uma densidade de 3,16 g/cm³ (Yadav et al., 2020). A estrutura cristalina da célula unitária pode ser monoclínica ou hexagonal. No entanto, este último está envolvido na formação de tecidos duros, que é a forma mais frequente e pertence ao grupo espacial P63/m com parâmetros de rede $a = b = 9.432 \text{ \AA}$ e $c = 6.881 \text{ \AA}$ (Chen et al., 2018). A Figura 1 apresenta a estrutura da hidroxiapatita.

Figura 1: Estrutura cristalina da hidroxiapatita



Fonte: Ibrahim et al., 2020

A HAp inclui dois tipos de cátions de cálcio, chamados Ca_1 e Ca_2 . Os átomos de cálcio Ca_1 estão localizados nas bordas de uma célula unitária hexagonal, perto do Ca em torno grupos PO_4 capaz de se ligar com os tecidos vivos e ósseas associadas com ossos fortes, enquanto os átomos de cálcio Ca_2 formam triângulos equiláteros com a coluna de grupos hidroxila estruturais no meio (Bootchanont et al., 2017). Os grupos fosfato encontram-se na parte externa do arranjo hexagonal, e sua estrutura tetraédrica exclusiva torna a hidroxiapatita estável (Chen et al., 2018).

Mesmo sob os fatores termodinâmicos e fisiológicos de pH, temperatura e constituição de fluidos corporais, afirma ser um composto muito seguro. Essa natureza biocompatível e bioabsorvível da hidroxiapatita a transforma em um composto elegível para aplicações biomédicas (Shaly et al., 2020). No entanto, a hidroxiapatita nos ossos e dentes humanos não é estequiométrica ou pura, mas contém vários elementos, incluindo carbonatos de CO_3 (Benataya et al., 2020). Os íons carbonato na hidroxiapatita carbonatada (CHA) do tipo A substituem os íons hidroxila na rede HAp, enquanto nos íons do fosfato CHA do tipo B são substituídos pelos íons carbonato. Os íons carbonato são predominantemente apresentados como carbonatos do tipo B em minerais ósseos naturais (Kong et al., 2019). Predominantemente, a preparação do tipo A ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_{2-2x}(\text{CO}_3)_x$) geralmente ocorre em uma atmosfera seca de CO_2 em alta temperatura (800–1000°C) na qual os locais de OH estavam

substituídos por CO_3 . Por outro lado, o tipo B é geralmente obtido por métodos úmidos, usando reações de precipitação ou hidrólise a baixa temperatura (20–120°C) (Benataya et al., 2020). A fase HAp encontrada no osso natural contém aproximadamente 7,4% em peso de carbonato e o CHA tipo B é a substituição preferida. Estudos demonstraram que o CHA tipo B está associado a uma melhor biocompatibilidade, maior osteocondução e melhor proliferação celular em comparação com HAp (Senra et al., 2020).

DOPAGEM DA HIDROXIAPATITA

Embora a hidroxiapatita pura tenha sido usada com sucesso em certos casos, ela ainda é limitada por sua fragilidade, instabilidade e adsorvibilidade (Chen et al., 2018). A limitada resistência bacteriana é um outro empecilho de grande impacto, pois as infecções bacterianas são a principal causa de falha do implante (Riaz et al., 2018). Com o intuito de contornar tais obstáculos alguns autores já se concentraram na modificação da hidroxiapatita. A dopagem com íons, é uma das principais tecnologias de modificações, isso ocorre devido a uma importante característica da estrutura da hidroxiapatita, que permite a incorporação de uma ampla gama de íons estranhos (Ciobanu e Harja, 2019).

A incorporação de íons na estrutura da HAp resultará em algumas mudanças estruturais, que podem afetar a estrutura do cristal, a cristalinidade, a carga superficial, a solubilidade e outras propriedades vitais, levando a grandes mudanças no desempenho biológico após a implantação (Supová, 2015). Além disso, para uso biológico, isso também pode alterar as propriedades da superfície dos materiais, como propriedades de adsorção, essenciais na interação do material com íons e moléculas no corpo, biocompatibilidade, bioatividade e antimicrobabilidade (Ullah et al., 2020).

Magnésio (Mg^{2+}), zinco (Zn^{2+}), manganês (Mn^{2+}), estrôncio (Sr^{2+}), cobre (Cu^{2+}), cério (Ce^{3+}), prata (Ag^+), flúor (F^-) são alguns substitutos iônicos comumente utilizados como dopantes conferindo a HAp diferentes atividades biológicas (Cao et al., 2020; Wu et al., 2020; Zhou et al., 2020; Mahmood et al., 2020). Esses dopantes podem substituir parcialmente os cátions Ca^{2+} , bem como os ânions OH^- e PO_4^{3-} (Mahmood et al., 2020).

Estudos *in vivo* demonstraram que a presença de Magnésio (Mg^{2+}) na HAp melhora o comportamento celular, adesão a tecidos duros sintéticos, proliferação e ativação metabólica (Montoya- Cisneros et al., 2017). Os íons zinco (Zn^{2+}) podem inibir efetivamente bactérias gram-positivas e gram-negativas. Além disso, o Zn^{2+} também possui excelente atividade osteogênica, podendo promover a atividade osteoblástica e a mineralização óssea e inibir a atividade osteoclástica (Zhou et al., 2020). A presença de aditivos de manganês (Mn^{2+}) na estrutura cristalina da HAp influencia a aderência das células ósseas ao material do implante, sua disseminação e viabilidade. Isso ocorre devido a alterações conformacionais das integrinas, ou seja, um grupo de receptores responsáveis pela ativação dos processos de adesão celular, causados pelo manganês (Paluszkiwicz et al., 2010). Estrôncio (Sr^{2+}) desempenha um grande papel na cárie dentária, remineralização óssea, inibição da reabsorção do tecido ósseo e tratamento da osteoporose óssea (Mahmood et al., 2020). O cobre (Cu^{2+}) atraiu um interesse particular, pois parece estimular a infiltração de vasos sanguíneos

em implantes que acelera o processo de cicatrização. Além disso, a incorporação de íons de cobre na matriz HAp poderia possivelmente melhorar a integridade mecânica e a capacidade antibacteriana dos revestimentos para aplicação biomédica (Unabia et al., 2018). Materiais que contêm prata têm propriedades antibacterianas, pois a prata pode impedir o crescimento de biofilme e a colonização bacteriana nas várias superfícies (Dubnika e Zalite, 2014). Propriedades antibacterianas são encontradas na hidroxiapatita contendo cério (Ce^{3+}), isso ocorre devido à sua ação antibacteriana, cuja ação biocida ocorre em baixas concentrações de cério com efeito prolongado contribuindo para prevenir infecções pós-operatórias principalmente em procedimentos cirúrgicos de implantes ou próteses (Santos et al., 2020). O íon fluoreto (F^-) pode promover a nucleação do HAp e substituir OH- no HAp para formar fluorapatita, que possui boa rigidez, alto módulo de elasticidade e dureza, pode ainda estimular a diferenciação de células-tronco mesenquimais em osteoblastos. (Cao et al., 2020), além disso pode reduzir a formação de cárie em ambientes contaminados por bactérias e promover a mineralização e cristalização de fosfatos de cálcio na formação óssea (Trewin et al., 2013).

Martinez-Garcia et al. (2020) realizaram a obtenção de compósitos Ag-Cu / HAp. Onde a hidroxiapatita utilizada foi obtida utilizando a rota Pechini, e a dopagem com prata (Ag^+) foi realizada pelo mesmo meio. Os compósitos Ag-HAp exibiram maior viabilidade celular em comparação com os compósitos Cu-HAp, que exibiram menor porcentagem de hemolítica. A atividade antibacteriana exibida pela maioria dos compósitos foi mais eficaz, embora tivessem concentrações menores (%) de prata e cobre do que em estudos anteriores.

Atualmente, na área biotecnológica, grande atenção tem sido focada nos elementos de terras raras, íons como Ce^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} . A HAp dopada com estes lantanídeos pode superar a baixa intensidade de fluorescência e a baixa estabilidade de luz dos corantes fluorescentes tradicionais, podendo ser adequada para uso na bioimagem de células de mamíferos (Mahmood et al., 2020; Wang et al., 2020).

Síntese da Hidroxiapatita

A HAp pode ser sintetizada por uma variedade de técnicas que podem ser amplamente agrupadas em seis conjuntos de métodos: i) métodos secos: envolvem reações de estado sólido e mecânico-químicas ii) métodos úmidos: baseados em precipitação química a baixa temperatura, co-precipitação, rota sol-gel e hidrólise; iii) métodos hidrotérmicos: use soluções aquosas de alta temperatura e alta tensão, como hidrotérmica, emulsão e microemulsão e sonoquímica; iv) processos de alta temperatura: incluem combustão e pirólise; v) síntese baseada em fontes biogênicas: pode ser extraída de espinhas de peixe, conchas, cascas de ovos, ossos de bovinos, na presença de biomoléculas ou biomembranas; e vi) combinação dos métodos mencionados (Vahdat et al., 2020).

A abordagem sol-gel é uma tecnologia ideal para a fabricação de biomateriais, devido à sua capacidade de manipular a estrutura de biomateriais no nível molecular e de realizar a reação à baixa temperatura. O tempo de envelhecimento é necessário para concluir a reação entre precursores moleculares, e o tratamento térmico apropriado pode acelerar a formação da fase de apatita (Zhang et al., 2014). As principais reações do processo sol-gel - química da hidrólise e condensação - fornecem

óxidos inorgânicos ou materiais híbridos usando compostos organometálicos, alcóxidos, alcóxidos de metais, óxidos inorgânicos ou sais de metais. Onde, a taxa de é limitada pela reatividade dos precursores (Startek et al., 2020). Especificamente, os materiais que contêm elementos ativos são escolhidos como precursores. O combustível é misturado uniformemente na fase líquida e, em seguida, são realizadas reações de hidrólise e condensação para formar um sistema transparente estável, conhecido como “sol”. Depois disso, o “sol” pode ser ainda mais ligado através da condensação para formar um “gel” ajustando parâmetros como valor de pH e temperatura e, finalmente, formar uma estrutura de rede tridimensional (Wang et al., 2020).

Este método oferece uma mistura molecular de cálcio e fósforo, o que melhora a homogeneidade química dos materiais resultantes. Além disso, a alta reatividade dos pós sol-gel resulta na diminuição das temperaturas de calcinação e sinterização (Rajabi-Zamani et al., 2008). Devido à possibilidade de introdução de muitos substratos diferentes na síntese sol-gel e em várias condições do processo, é possível obter diferentes produtos finais em termos de: composição, estruturas, funcionalidade e formas (Startek et al., 2020). Normalmente a preparação de HAp pelo processo sol-gel resulta em uma microestrutura de grão fino contendo uma mistura de cristais nano-submicrônicos. Esses cristais podem ser mais bem aceitos pelo tecido hospedeiro (Fathi e Hanifi, 2007).

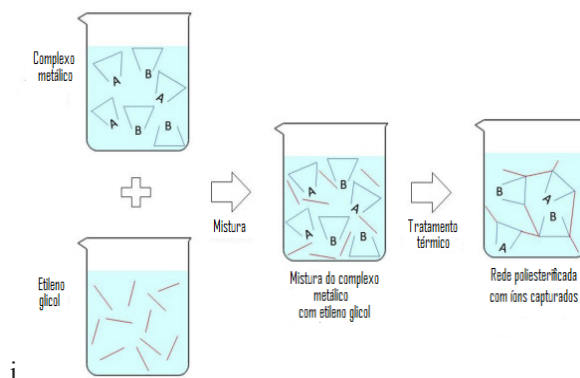
Método Pechini

De acordo com Kakihana (Kakihana, 1996), a abordagem sol-gel apresenta certas nuances; o sol-gel com gel polimérico orgânico se trata de uma destas facetas. O método Pechini, também conhecido como método dos precursores poliméricos se encontra nessa categoria. Desenvolvido em 1967, primordialmente para a síntese de titanatos e niobatos por Maggio Pechini (Pechini, 1967), tornou-se uma técnica sintética atraente para a preparação de vários óxidos inorgânicos (Winck et al., 2017). Excelente controle da estequiometria, tamanho de partícula, capacidade de preparar pós cerâmicos nanoestruturados multicomponentes, boa homogeneidade através da mistura no nível molecular em solução e baixas temperaturas de calcinação necessárias para a decomposição do gel nos materiais de óxido de metal são benefícios que direcionam bastante atenção para este processamento (Longman-Estarki et al., 2017).

A rota Pechini é basicamente um processo de redução eletroquímica envolvendo nitratos metálicos (como oxidantes), ácido cítrico (como combustível) e etileno glicol (como agente de polimerização), que envolve a hidrólise de precursores moleculares constituintes e subsequentemente policondensação ao gel como material (Pubby et al., 2018). Este método baseia-se na quelação catiônica por ácido cítrico e na poliesterificação entre ácido cítrico e etileno glicol, o que leva à formação de um intermediário de resina policatiônica. Este intermediário de resina resultante contém átomos de metal ligados através de oxigênio a radicais orgânicos que compreendem a rede reticulada e, assim, interconectam as espécies reagentes (Nguyen et al., 2019). A policondensação do etileno glicol e ácido cítrico começa acima de 100 °C, resultando na formação de gel de citrato de polímero. Quando a temperatura de aquecimento excede 400 °C, começam a oxidação e pirólise da matriz polimérica, que levam à formação de óxido amorfo. O aquecimento adicional resulta na formação do

material necessário com um alto grau de homogeneidade e dispersão (Ramirez et al., 2017). Assim, promove uma dispersão homogênea de metais em toda a rede de polímeros devido ao seu crescimento controlado. Posteriormente, a lenta decomposição da matriz polimérica permite maior controle sobre a formação do material (Santos et al., 2020). A figura 2 apresenta um resumo esquemático do processo Pechini.

Figura 2: Representação esquemática do processo Pechini



Fonte: Kumar et al., 2019

Entretanto, mesmo se tratando de um método bastante promissor, esta rota é pouco reproduzida e discutida para a síntese de HAp. A seguir é apresentado todos os artigos resultantes da busca relacionada a produção de hidroxiapatita através do método dos precursores poliméricos.

Peña e Vallet-regí (2003) propuseram a aplicação da Técnica de Mistura Líquida, que se baseia na patente Pechini para preparação de fosfatos de cálcio. O processo utilizou os sais metálicos ($\text{CaNO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{H}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$) como precursores, obedecendo uma razão molar de 1:1 com CA. Onde as quantidades empregadas para preparar as diferentes composições que abrangiam desde o beta TCP (relação CaP = 1,5) até a hidroxiapatita (relação CaP = 1,67). Dessa forma, através deste método eles conseguiram obter hidroxiapatita monofásica, β -TCP e α -TCP e também materiais bifásicos cujo teor em β -TCP e HAp pode ser previsto com precisão a partir da razão Ca / P nas soluções precursoras.

Omori et al. (2014) relatam um método Pechini modificado que envolve um Ca /P molar inicial $> 1,67$ para a fabricação de nanocristais HAp dispersíveis. Utilizaram os sais metálicos ($\text{CaNO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) como materiais de partida e obedeceram uma razão molar de 1:1 com CA. Assim demonstraram que o método Pechini em condições não estequiométricas leva à formação de uma fase de cristal binária (HAp e CaO). Também demonstraram que nanocristais de HAp biocerâmicos altamente cristalinos que podem ser dispersos em meio líquido, principalmente na forma de nanopartículas, foram obtidos após a dissolução de uma fase da matriz (isto é, CaO) nos casos em que a quantidade do componente da matriz formado foi suficientemente maior do que a quantidade do componente nanocristal formado.

Carvalho et al. (2020) avaliaram as mudanças estruturais e morfológicas provocadas pela razão ácido cítrico /cátions metálicos na hidroxiapatita produzida através do método Pechini modificado.

Nitrato de cálcio e Fosfato de amônio dibásico foram os precursores utilizados e estiveram sob diferentes relações ácido cítrico /cátions metálicos (1:1, 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1). A relação ácido cítrico/cátions metálicos (AC/CM) influenciou na formação das fases, onde para todas as proporções de ácido cítrico/cátions metálicos estudadas foi obtida uma cerâmica bifásica composta por HAp e β -TCP, porém com porcentagem de fases diferentes. A relação 4:1 de AC/CM foi o parâmetro com melhores resultados.

Farias et al. (2020) avaliaram a relação ácido cítrico/cátions metálicos, no entanto sob uma nova circunstâncias. Nitrato de cálcio e fosfato de amônio dibásico sob as relações 1:1, 3:1 e 5:1, foram preparadas em um novo solvente, álcool etílico PA. As sínteses resultaram na formação de uma cerâmica bifásica, com segunda fase de β -TCP. No entanto, não houve mudanças significativas nas quantificações de fases nas variações de AC/CM estudadas.

Swamiappan (2016) obteve a hidroxiapatita utilizando nitrato de cálcio e o hidrogenofosfato de diamônio como fontes de cálcio e fósforo, respectivamente. Avaliando a influência do agente gelificante (etilenoglicol) e do agente complexante (ácido cítrico) na pureza do produto. O produto resultante foi a hidroxiapatita substituída com carbonato e os íons carbonato substituídos reduzem a estabilidade térmica do biomaterial preparado.

Por meio desta breve revisão, observa-se a forte influência dos parâmetros de síntese frente às condições de síntese da Hap pelo método Pechini, afetando em larga escala o produto resultante. E, como esta promissora rota de síntese ainda precisa ser investigada na obtenção de cerâmicas de fosfatos de cálcio, como a hidroxiapatita.

CONCLUSÃO

Através desta breve revisão nota-se a importância da hidroxiapatita frente às suas aplicações, o que desperta o grande interesse nesse material, onde em decorrência disso, uma vasta gama de meios são responsáveis por sua obtenção. O método Pechini apresentou-se como um candidato bastante promissor, que apresenta uma série de vantagens. E no que tange a síntese de hidroxiapatita por Pechini, as condições de síntese afetam fortemente o produto final. Onde, a pureza do material está intimamente ligado relação Ca/P estabelecida, em relações inferiores hidroxiapatita monofásica, β -TCP e α -TCP e também materiais bifásicos podem ser obtidos, enquanto em teores superiores, as fases Hap e CaO podem coexistir. A relação ácido cítrico/cátions metálicos, o solvente, o agente gelificante e do agente complexante utilizados na síntese também podem influenciar na cerâmica produzida. Percebeu-se também que apesar da relevância do método em questão, na literatura mundial existem pouquíssimos trabalhos que estudaram a obtenção da HAp pelo método Pechini.

DECLARAÇÃO DE INTERESSES

Nós, autores deste artigo, declaramos que não possuímos conflitos de interesses de ordem financeira, comercial, político, acadêmico e pessoal.

REFERÊNCIAS

BENATAYA, K; LAKRAT, M; ELANSARI, L. L; MEJDOUBI, E. **Synthesis of B-type carbonated hydroxyapatite by a new dissolution-precipitation method.** *Materials Today: Proceedings*, Volume 31, Supplement 1, 2020 , páginas S83-S88.

BOOTCHANONT, A; SAILUAM, W; SUTIKULSOMBAT, S; TEMPROM, L; CHANLEK, N; KIDKHUNTHOD, P; SUWANNA, P; YIMNIRUN, R. **Synchrotron X-ray Absorption Spectroscopy study of local structure in strontium-doped hydroxyapatite.** *Ceramics International*, 43, 14, 11023-11027, 2017.

CAO, J; LIAN, R; JIANG, X. **Magnesium and fluoride doped hydroxyapatite coatings grown by pulsed laser deposition for promoting titanium implant cytocompatibility.** *Applied Surface Science*, 515, 146069, 2020.

CARVALHO, G; ALMEIDA, Y; ALVES, K; FARIAS, J; SIMÕES, V; BRAGA, A. **Avaliação estrutural e morfológica da hidroxiapatita sintetizada por pechini.** *Brazilian Journal of Development*, 6, 71812 - 71821, 2020.

CHEN, Z; LIU, Y; MAO, L; GONG, L; SUN, W; FENG, L. **Effect of cation doping on the structure of hydroxyapatite and the mechanism of defluoridation.** *Ceramics International*, 44, 6, 6002-6009, 2018.

CIOBANU, G; HARJA, M. **Cerium-doped hydroxyapatite/collagen coatings on titanium for bone implants.** *Ceramics International*, 45, 2(B), 2852-2857, 2019.

DUBNIKA, A; ZALITE, V. Preparation and characterization of porous Ag doped hydroxyapatite bioceramic scaffolds. *Ceramics International*, 40, 7(A), 9923-9930, 2014.

EPPLE, M. **Review of potential health risks associated with nanoscopic calcium phosphate.** *Acta Biomaterialia*, 77, 1-14, 2018.

FARIAS, J; CARVALHO, G; ALVES, K; ALMEIDA, Y; PEREIRA, G; COSTA, S; BRAGA, A. **Síntese de hidroxiapatita pelo método dos precursores poliméricos.** *Brazilian Journal of Development*, 6, 76662 - 76670, 2020.

FATHI, M. H; HANIFI, A. **Evaluation and characterization of nanostructure hydroxyapatite powder prepared by simple sol-gel method.** *Materials Letters*, 61, 18, 3978-3983, 2007.

GOMES, L. C; DI LELLO, B. C; CAMPOS, J. B; SAMPAIO, M. **Synthesis and characterization of calcium phosphates produced from chicken eggshell.** *Cerâmica* 58, 448-452, 2012.

GUARIVO, V; IAFISCO, M; SPRIANO, S. **1 - Introducing biomaterials for tissue repair and regeneration.** *Nanostructured Biomaterials for Regenerative Medicine*, Woodhead Publishing Series in Biomaterials 2020, Pages 1-27.

GUASTALDI, A. C; APARECIDA, A. H. **Calcium phosphates of biological interest: importance as biomaterials, properties and methods for coatings obtaining.** *Quím. Nova*, 33, 6 São Paulo,

2010.

IBRAHIM, M; LABAKI, M; GIRAUDON, JM; LAMONIER, JF. **Hydroxyapatite, a multifunctional material for air, water and soil pollution control: A review.** Journal of Hazardous Materials, 383, 121139, 2020.

KAKIHANA, M. **Sol-gel preparation of high temperature superconducting oxides.** Journal of Sol-Gel Science and Technology, 6, 7 – 55, 1996.

KONERMANN, A; STAUBWASSER, M; DIRK, C; KEILIG, L; BOURAUDEL, C; GOTZ, W; JAGER, A; REICHERT, C. **Bone substitute material composition and morphology differentially modulate calcium and phosphate release through osteoclast-like cells.** International Journal of Oral and Maxillofacial Surgery, 43 (4), 514–521, 2014.

KONG, W; ZHAO, K; GAO, C; ZHU, P. **Synthesis and characterization of carbonated hydroxyapatite with layered structure.** Materials Letters, 255, 126552, 2019.

KUMAR, S; NEHRA, M; KEDIA, D; DILBAGHI, N; TANKESHWAR, K; KIM, KH. **Nanotechnology-based biomaterials for orthopaedic applications: Recent advances and future prospects.** Materials Science and Engineering: C, 106, 110154, 2020.

KUMAR, V; SHARMA, R; KUMAR, S; KAUR, M; SHARMA, J. D. **Enhancement in the photocatalytic activity of $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ nanopowders synthesised via Pechini vs Co-Precipitation method.** Ceramics International, 45(16), 20386-20395, 2019.

LUO, W; HUANG, Y; ZHOU, X; HAN, Q; PENG, X; REN, B; LI, J; LI, M; CHENG, L. **The effect of disaggregated nano-hydroxyapatite on oral biofilm in vitro.** Dental Materials, 36, 7, e207-e216, 2020.

MAHMOOD, B. K; KAYGILI, O; BULUT, N; DOROZHKIN, S. V; ATES, T; KOYTEPE, S; GURSES, C; ERCAN, S; KEBIROGLU, H; AGID, R. S; INCE, T. **Effects of strontium - erbium co-doping on the structural properties of hydroxyapatite: An Experimental and theoretical study.** Ceramics International, 46, 10(B), 16354-16363, 2020.

MARTINEZ-GARCIA, N. O; ESPARZA-GONZALEZ, S. C; CASTILLO-MARTINEZ, N. A; SERRANO-MEDINA, A; OLIVAS-ARMENDARIZ, I; CAMPOS-MUZQUIZ, L. G; MUZQUIZ-RAMOS, E. M. **Synergism in novel silver-copper/hydroxyapatite composites for increased antibacterial activity and biocompatibility.** Ceramics International, 46, 12, 20215-20225, 2020.

MOHD PU'AD, N. A. S; KOSHY, P; ABDULLAH, H. Z; IDRIS, M. I; LEE, T. C. **Syntheses of hydroxyapatite from natural sources.** Heliyon, 5, 5, e01588, 2019.

MONTOYA-CISNEROS, K. L; RENDÓN-ANGELES, J. C; MATAMOROS-VELOZA, Z; MATAMOROS-VELOZA, A; YANAGISAWA, K. **Low-temperature densification of Mg-doped hydroxyapatite fine powders under hydrothermal hot processing conditions.** Ceramics

International, 43, 15, 11907-11919, 2017.

NAIK, K. S. **Chapter 25 - Advanced bioceramics**. Advances in Biological Science Research, A Practical Approach, 411-417, 2019.

NGUYEN, D. K; BACH, QV; KIM, B; LEE, H; KANG, C; KIM, IT. **Synthesis of Cr-doped Al₂O₃ by Pechini sol-gel method and its application for reversible thermochromic sensors**. Materials Chemistry and Physics, 223, 708-714, 2019.

OMORI, Y; OKADA, M; TAKEDA, S; MATSUMOTO, N. **Fabrication of dispersible calcium phosphate nanocrystals via a modified Pechini method under non-stoichiometric conditions**. Materials Science and Engineering: C, 42, 562–568, 2014.

PALUSZKIEWICZ, C; SŁÓWARCZYK, A; PIJOCHA, D; SITARZ, M; BUCKO, M; ZIMA, A; CHROSCICKA, A; LEWANDOWSKA-SZUMIEL, M. **Synthesis, structural properties and thermal stability of Mn-doped hydroxyapatite**. Journal of Molecular Structure, 976, 1–3, 301-309, 2010.

PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. US Patent No. 3330697, 1967.

PEKOUNOV, Y; CHAKAROVA, K; HADJIVANOV, K. **Surface acidity of calcium phosphate and calcium hydroxyapatite: FTIR spectroscopic study of low-temperature CO adsorption**. Materials Science and Engineering: C, 29, 4, 1178-1181, 2009.

PEÑA, J; VALLET-REGI, M. **Hydroxyapatite, tricalcium phosphate and biphasic materials prepared by a liquid mix technique**. Journal of the European Ceramic Society, 23(10), 1687–1696, 2003.

PIERRE, C; BERTRAND, G; REY, C; BENHAMOU, O; COMBES, C. **Calcium phosphate coatings elaborated by the soaking process on titanium dental implants: surface preparation, processing and physical–chemical characterization**. Dental Materials, Volume 35 (2), 25-35, 2019.

PINA, S; REIS, R. L; OLIVEIRA, J. M. **Ceramic biomaterials for tissue engineering**. Fundamental Biomaterials: Ceramics, 95–116, 2018.

PUBBY, K; MEENA, S. S ; YUSUF, S. M; NARANG, S. B. **Cobalt substituted nickel ferrites via Pechini's sol–gel citrate route: X-band electromagnetic characterization**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 466, 430-445, 2018.

RAJABI-ZAMANI, A. H; BEHNAMGHADER, A; KAZEMZADEH, A. **Synthesis of nanocrystalline carbonated hydroxyapatite powder via nonalkoxide sol–gel method**. Materials Science and Engineering: C, 28, 8, 1326-1329, 2008.

- RAMIREZ, A. E; SOLARTE, N. J; SINGH, L. H; COAQUIRA, J. A. H; GAONA, S. **Investigation of the magnetic properties of SrFe₁₂O₁₉ synthesized by the Pechini and combustion methods.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 438, 100-106, 2017.
- RAVAL, N; KALYANE, D; MAHESHWARI, R; TEKADE, R. K. Chapter 17 - **Surface Modifications of Biomaterials and Their Implication on Biocompatibility.** Biomaterials and Bionanotechnology Advances in Pharmaceutical Product Development and Research, 639-674, 2019.
- RIAZ, M; ZIA, R; IJAZ, A; HUSSAIN, T; MOHSIN, M; MALIK, A. **Synthesis of monophasic Ag doped hydroxyapatite and evaluation of antibacterial activity.** Materials Science and Engineering: C, 90, 308-313, 2018.
- RUSTOM, L. E; POELLMAN, M. J; JOHNSON, A. J. W. **Mineralization in micropores of calcium phosphate scaffolds.** Acta Biomaterialia, 83, 435-455, 2019.
- SANTHIYAVIMAL, S; VASANTHARAJ, S; LEWISOSCAR, L; SELVARAJ, R; BRINDHADEVI, K; PUGAZHENDHI, A. **Natural organic and inorganic–hydroxyapatite biopolymer composite for biomedical applications.** Progress in Organic Coatings, 147, 105858, 2020.
- SANTOS, M. V. B; OLIVEIRA, A. L; OSAJIMA, J. A; FIHO, E. C. S. **Development of composites scaffolds with calcium and cerium-hydroxyapatite and gellan gum.** Ceramics International, 46, 3, 811-817, 2020.
- SANTOS, T. V; PRYSTON, D. B. A; ASSIS, G. C; MENEGHETTI, M. R; MENEGHETTI, S. M. P. **Tin, niobium and tin-niobium oxides obtained by the Pechini method using glycerol as a polyol: synthesis, characterization and use as a catalyst in fructose conversion.** Catalysis Today, Available online 23 July 2020.
- SENRA, M. R; LIMA, R. B; SOUZA, D. H. S; MARQUES, M. F. V; MONTEIRO, S. N. **Thermal characterization of hydroxyapatite or carbonated hydroxyapatite hybrid composites with distinguished collagens for bone graft.** Journal of Materials Research and Technology, 9, 4, 7190-7200, 2020.
- SHALY, A. A; PRIYA, G. H; LINET, J. M. **An outlook on the mechanical attributes and load curve analysis of hydrothermally acquired hydroxyapatite bioceramic nanoparticles.** Physica B: Condensed Matter, 590, 412223, 2020.
- SHYONG, Y-J; CHANG, K-C; LIN, F-H. **Calcium phosphate particles stimulate exosome secretion from phagocytes for the enhancement of drug delivery.** Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 171, 391–397, 2018.
- STARTEK, K; MARCZAK, J; LUKOWIAK, A. **Oxygen barrier enhancement of polymeric foil by sol-gel-derived hybrid silica layers.** Polymer, 195, 122437, 2020.

- SUPOVÁ, M. **Substituted hydroxyapatites for biomedical applications: A review.** *Ceramics International*, 41, 8, 9203-9231, 2015.
- SWAMIAPPAN, S. **Synthesis of carbonate substituted hydroxyapatite by Pechini method.** *Kuwait Journal of Science*, 43 (1) pp. 174-184, 2016.
- TREDWIN, C. J; YOUNG, A. M; GEORGIU, G; SHIN, SH; KIM, HW, KNOWLES, J. C. **Hydroxyapatite, fluor-hydroxyapatite and fluorapatite produced via the sol-gel method. Optimisation, characterisation and rheology.** *Dental Materials*, 29, 2, 166-173, 2013.
- ULLAH, I; SIDDIQUI, M. A; KOLAWOLE, S. K; LIU, H; ZHANG, J; REN, L; YANG, K. **Synthesis, characterization and in vitro evaluation of zinc and strontium binary doped hydroxyapatite for biomedical application.** *Ceramics International*, 46, 10(A), 14448-14459, 2020.
- UNABIA, R. B; BONEBEAU, S; CANDIDATO JR; R. T; PAWLOWSKI, L. **Preliminary study on copper-doped hydroxyapatite coatings obtained using solution precursor plasma spray process.** *Surface and Coatings Technology*, 353, 370-377, 2018.
- VAHDAT, A; GHASEMI, B; YOUSEFPOUR, M. **Mechanical properties of the hydroxyapatite and magnetic nanocomposite of hydroxyapatite adsorbents.** *South African Journal of Chemical Engineering*, 33, 90-94, 2020.
- VALLET-REGÍ, M; BALAS, F; COLILLA, M; MANZANO, M. **Bone-regenerative bioceramic implants with drug and protein controlled delivery capability.** *Progress in Solid State Chemistry*, 36, 3, 163-191, 2008.
- WANG, C; JEONG, K-J; KIM, J; KANG, S. W; KANG, J; HAN, I. H; LEE, IW; OH, SJ; LEE, J. **Emission-tunable probes using terbium (III)-doped self-activated luminescent hydroxyapatite for in vitro bioimaging.** *Journal of Colloid and Interface Science*, Available online 21 July 2020.
- WANG, YT; ZHANG, XT; XU, JB; SHEN, X; WANG, CA; LI, FW; ZHANG, ZH; CHEN J; YE, YH; SHEN, RQ. **Fabrication and characterization of Al-CuO nanocomposites prepared by sol-gel method.** *Defence Technology*, Available online 14 July 2020.
- WINCK, L. B; FERREIRA, J. L. A; MARTINEZ, J. M. G; ARAUJO, J. A; RODRIGUES, A. C. M; SILVA, C. R. M. **Synthesis, sintering and characterization of ceria-based solid electrolytes codoped with samaria and gadolinium using the Pechini method.** *Ceramics International*, 43, 18, 16408-16415, 2017.
- WU, S; MA, S; ZHANG, C; CAO, G; WU, D; GAO, C; LAKSHMANAN, S. **Cryogel biocomposite containing chitosan-gelatin/cerium-zinc doped hydroxyapatite for bone tissue engineering.** *Saudi Journal of Biological Sciences*, Available online 1 June 2020.
- YADAV, S; SINGH,P; PYARE, R. **Synthesis, characterization, mechanical and biological properties of biocomposite based on zirconia containing 1393 bioactive glass with hydroxyapatite.** *Ceramics International*, 46, 8(A), 10442-1045, 2020.

ZHANG, W; CAO, N; CHAI, Y; XU, X; WANG, Y. **Synthesis of nanosize single-crystal strontium hydroxyapatite via a simple sol–gel method.** *Ceramics International*, 40, 10(A), 16061-16064, 2014.

NANOFIBRAS DE MANGANITA DE LANTÂNIO DOPADAS COM ESTRÔNCIO: UMA ANÁLISE BIBLIOMÉTRICA

Érica Karine Alves de Lima¹;

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

<http://lattes.cnpq.br/8186490901865658>

Wollia Nayane Araújo Vitoriano²;

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

<http://lattes.cnpq.br/3479562872784671>

Hitalo de Jesus Bezerra da Silva³;

Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife, Pernambuco.

<http://lattes.cnpq.br/4510351692039237>

Maria Elayne Rodrigues Alves⁴;

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

<http://lattes.cnpq.br/6730439235097176>

Humberto Denys de Almeida Silva⁵;

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

<http://lattes.cnpq.br/0272180920811513>

Fernanda da Luz Barbosa⁶;

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí (IFPI), Teresina, Piauí.

<http://lattes.cnpq.br/3563671971194880>

José Rosa de Souza Farias⁷;

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

<http://lattes.cnpq.br/9404467330103347>

Ycaro Breno Alves de Almeida⁸;

Universidade Federal do Piauí (UFPI), Teresina, Piauí

<http://lattes.cnpq.br/4070307554924095>

Veruska do Nascimento Simões⁹;

Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, Rio Grande do Norte

<http://lattes.cnpq.br/1149592827133122>

Geysivana Késsya Garcia Carvalho¹⁰;

Universidade Federal do Piauí (UFPI), Teresina, Piauí

<http://lattes.cnpq.br/0242153749540840>

Aluska do Nascimento Simões Braga¹¹;

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

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí (IFPI), Teresina, Piauí. <http://lattes.cnpq.br/2429557575387821>

Valdeci Bosco dos Santos¹².

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

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí (IFPI), Teresina, Piauí.

<http://lattes.cnpq.br/0011700686113389>

RESUMO: Cerâmicas perovskitas compostas por manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSM) têm atraído muita atenção devido às suas excelentes características elétricas, magnéticas e estruturais. Recentemente tem se destacado como candidatas potenciais a área biomédica (hipertermia magnética, ressonância magnética e liberador de fármacos). Nanofibras apresentam diâmetro pequeno e alta área superficial. Isto as tornam muito interessantes para aplicações da nanotecnologia em vários campos da ciência/indústria em comparação aos pós nano/micrométricos e monólitos. O objetivo desse trabalho foi investigar o qualitativo de publicações sobre as nanofibras de LSM. As bases de artigos científicos pesquisadas foram: *Scopus*, *Web of Science* e *Scielo*. Foram utilizadas as seguintes palavras-chave: *lanthanum and manganite*, *lanthanum and manganite and nanofiber*, *lanthanum and manganite and nanofiber and strontium*. Por meio desta metodologia de busca foram obtidos somente 8 artigos científicos. Nenhum artigo pertinente ao tema proposto foi encontrado na base *Scielo*. Nessas referências, por exemplo, nanofibras de LSM demonstraram maior sensibilidade e resposta mais rápida ao monóxido de carbono, quando aplicadas como sensores de gases. Já em comparação a monólitos de LSM, as nanofibras contribuíram para um aumento em torno de 70% do efeito de magnetorresistência. Constatou-se que o tema é ainda incipiente e pouco explorado. As excelentes propriedades funcionais das LSM em combinação com notória eficiência das nanofibras possuem um excelente potencial prospectivo para as diversas áreas de aplicação científicas e tecnológicas.

PALAVRAS-CHAVE: Manganita de lantânio. Estrôncio. Nanofibras.

STRONTIUM-DOPED LANTHANUM MANGANITE NANOFIBERS: A BIBLIOMETRIC ANALYSIS

ABSTRACT: Perovskite ceramics composed of strontium-doped lanthanum manganite (LSM) have attracted much attention due to their excellent electrical, magnetic and structural characteristics. Recently, it has stood out as potential candidates in the biomedical area (magnetic hyperthermia, magnetic resonance and drug release). Nanofibers have a small diameter and high surface area. This makes them very interesting for nanotechnology applications in various fields of science/industry compared to nano/micrometric powders and monoliths. The aim of this work was to investigate the qualitative of publications on LSM nanofibers. The databases of scientific articles researched were: Scopus, Web of Science and Scielo. The following keywords were used: lanthanum and manganite, lanthanum and manganite and nanofiber, lanthanum and manganite and nanofiber and strontium. Through this search methodology, 8 scientific articles were obtained. No article relevant to the proposed theme was selected in the Scielo database. In these references, for example, LSM nanofibers demonstrated greater sensitivity and faster response to carbon monoxide, when applied as gas sensors. Compared to LSM monoliths, nanofibers contributed to an increase of around 70% in the magnetoresistance effect. It was found that the theme is still incipient and little explored. The excellent functional properties of LSM in combination with the remarkable efficiency of nanofibers have an excellent prospective potential for different scientific and technological application areas.

KEY-WORDS: Lanthanum manganite. Strontium. Nanofibers.

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, cerâmicas perovskitas da classe de óxidos mistos com configuração estrutural ABO_3 (sítio A - elemento de terra rara; sítio B - elemento de metal de transição), tem despertado grande interesse científico e tecnológico por estarem dentre os materiais mais populares aplicados à diversas áreas industriais. Apresentam propriedades únicas, tais como alta estabilidade, excelente atividade de oxidação, propriedades adsorptivas, catalíticas, ópticas, magnéticas, eletrônicas e ferroelétricas (Paulo e Hernández, 2018; Garba et al., 2019).

A manganita de lantânio com substituição parcial no sítio A por estrôncio (LSM - $La_{1-x}Sr_xMnO_3$) é um material perovskita de estrutura cristalina ortorrômbica, e conhecida por suas propriedades (elétricas, magnéticas e estruturais) interessantes. Por exemplo, é um material cátodo adequado para células combustível do tipo óxido sólido, visto sua alta condutividade elétrica e boa compatibilidade química com o eletrólito sólido de zircônia estabilizada com ítria (Tran et al., 2019; Lang et al., 2019). O dopante Sr na estrutura cristalina da $LaMnO_3$ aumenta a condutividade elétrica, devido a uma mudança na razão Mn^{3+}/Mn^{4+} (Cao et al., 2015; Xu et al., 2015). A condutividade mista das composições LSM é fortemente dependente da ligação entre íons Mn^{3+} e Mn^{4+} , mas também das distâncias de Mn – O e do ângulo de ligação Mn – O – Mn. Além disso, a interação da dupla troca e o efeito de Jahn-Teller explica o ordenamento ferromagnético que ocorre quando os elétrons são

transportados de íons Mn^{3+} para íons Mn^{4+} , através de átomos de oxigênio, que as torna um material com condutibilidade elétrica especial (Cao et al., 2015; Burrola-Gándara et al., 2019). LSM também exibe o efeito magnetorresistência colossal (Dwivedi et al., 2015; Karwoth et al., 2019), o que propicia um dispositivo com caráter magnético *soft* (Karwoth et al., 2019).

Recentemente, outras novas aplicações têm se revelado. $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ tem atraído atenção como um fotocatalítico potencial ao meio ambiente, de baixo custo e com atividade em luz visível (Afje e Ehsani, 2018; Turkey et al., 2017). Estudos preliminares sobre as nanopartículas magnéticas LSM, tem demonstrado que estas são candidatas promissoras no campo biomédico (hipertermia magnética, agente de contraste de ressonância magnética e liberador de fármacos acionada por ímã). Apresentam uma alta magnetização para tais aplicações e sua temperatura da Curie varia entre 6,85 e 86,85°C, a depender da quantidade de Sr (Kumar et al., 2019; Chiabrera et al., 2017).

Existem diferentes métodos de preparação de nanomateriais, os quais utilizam diferentes precursores, e conseqüentemente resultam em distintos tamanhos e morfologias de nanopartículas, bem como em diferentes propriedades funcionais. Desta forma, as nanopartículas de materiais perovskitas à base $LaMnO_3$ têm sido frequentemente sintetizadas por métodos tais como: sol gel (Wu et al., 2005), método de citrato (Choi et al., 2018), combustão (Turkey et al., 2017), co precipitação (Turkey et al., 2018) e síntese hidrotermal (Hehab et al., 2019)

É bem conhecido que o controle do tamanho, forma e estrutura dos materiais nanométricos é de fundamental importância para suas aplicações da nanotecnologia. Recentemente, a produção de nanomateriais cerâmicos unidimensionais (nanofibras) tem atraído atenção por diversos pesquisadores, não somente pelos pequenos diâmetros (10-100 nm) das fibras, mas também por sua área superficial elevada, baixa densidade e estrutura porosa (Panda e Sahoo, 2013; Zhi et al., 2012). São algumas das características muito interessantes que tornam as nanofibras com maior potencial para aplicações funcionais em vários campos da ciência/indústria em comparação aos pós em escala nanométrica (ou micrométrica). Algumas nanofibras cerâmicas (perovskitas ou não) que têm sido sintetizadas, incluem $BaTiO_3$ (Zhuang et al, 2018), $LaFeO_3$ (Mun et al, 2020), Al_2O_3 (Muzenski et al, 2020) dentre outras.

As publicações científicas são instrumentos capazes de destacar o atual desenvolvimento científico e tecnológico, e reconhecer os potenciais de produtos para diversas aplicações. Diante do exposto, a presente pesquisa teve por objetivo investigar o qualitativo de publicações disponíveis nas bases de documentos científicos (*Scopus*, *Web of Science* e *Scielo*), considerando os estudos sobre nanofibras de manganita de lantânio ($LaMnO_3$) dopada com estrôncio.

METODOLOGIA

O presente estudo foi realizado através de uma prospecção científica, tendo como base o levantamento do número de artigos científicos publicados sobre a temática “nanofibras de manganita de lantânio dopadas com estrôncio”, através de mecanismos de busca em bases especializadas. Para tanto, utilizou-se as bases de periódicos *Scopus*, *Web of Science* e *Scielo*. As combinações de

palavras empregadas foram, em inglês, “lanthanum and manganite”, “lanthanum and manganite and nanofiber”, “lanthanum and manganite and nanofiber and strontium”, nos campos de título e/ou resumo. Não foram utilizados mecanismos de exclusão para a busca, de modo que todos os resultados reportados pelas bases até março de 2021, momento da pesquisa, foram considerados neste estudo.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 1 apresenta a relação e os resultados reportados pelas bases de artigos. Verifica-se, inicialmente, elevados valores em relação ao número de resultados reportados, especificamente para as bases *Scopus* e *Web of Science*, e quando relacionadas às palavras-chave “lanthanum” e “manganite”. Após refinamento, nota-se que o número de resultados decaiu, pois os termos da busca saem de uma ótica mais abrangente, para outra mais específica. Desta forma, a terceira combinação de palavras “lanthanum”, “manganite”, “nanofiber” e “strontium”, foi considerada por melhor retratar o escopo da presente pesquisa.

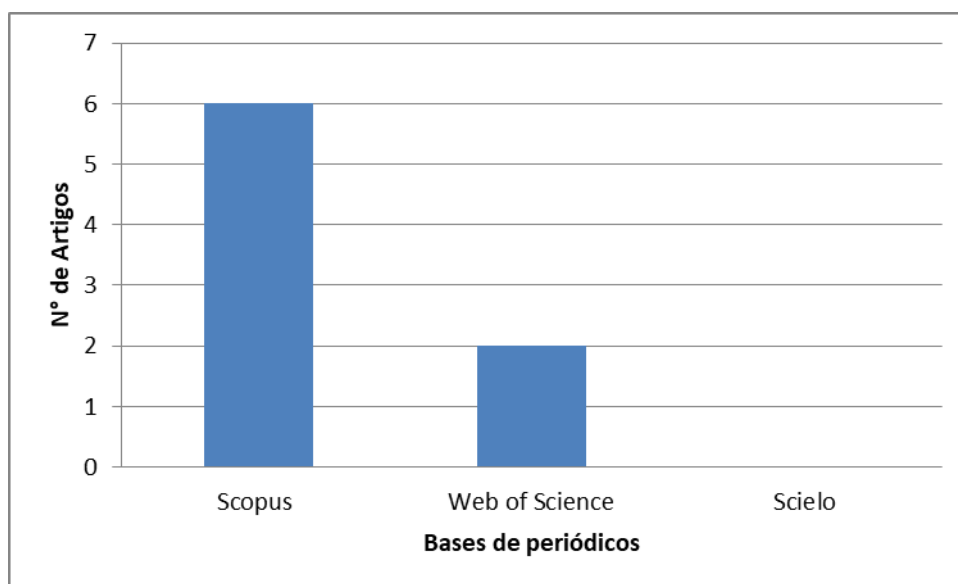
Tabela 1. Relação entre palavras-chave e resultados reportados pelas bases de documentos científicos.

Palavras-Chave	<i>Scopus</i>	<i>Wef of Science</i>	SciELO
lanthanum and manganite	4309	2018	12
lanthanum and manganite and nanofiber	12	3	0
lanthanum and manganite and nanofiber and strontium	6	2	0

Fonte: Autoria própria, 2021.

A Figura 1 ressalta o quantitativo de artigos distribuídos entre as três bases consultadas, considerando-se a terceira combinação de palavras-chave. Assim sendo, observa-se que a base *Scopus* reportou o total de 6 documentos, enquanto que para a *Web of Science*, foram reportados apenas 2 artigos. Não foi encontrado nenhum resultado para a busca na base SciELO.

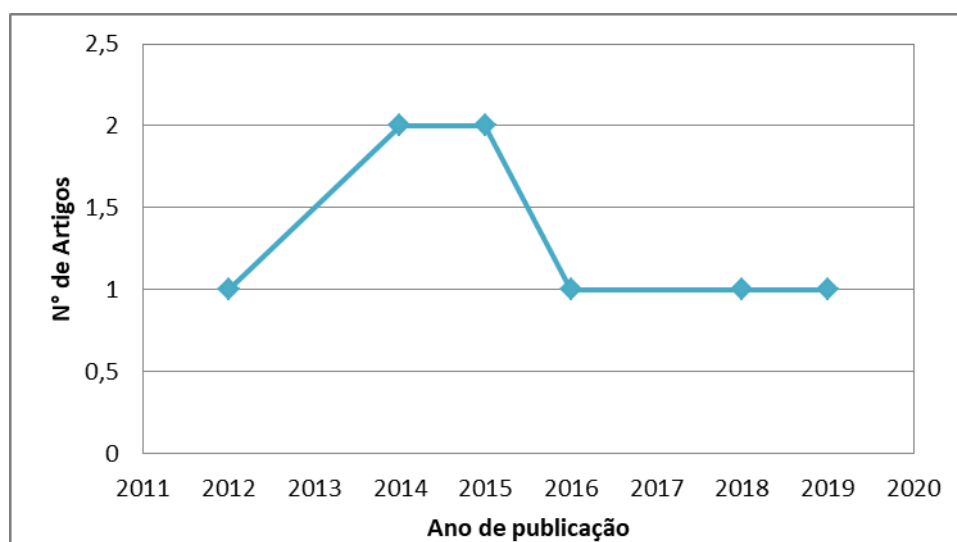
Figura 1. Distribuição de artigos depositados por base de periódicos.



Fonte: Autoria própria, 2021.

A distribuição de artigos publicados ao longo dos anos (2012 a 2019) está apresentada na Figura 2. É notável a baixa produção científica sobre a temática no período. Observa-se que o primeiro artigo reportado foi publicado em 2012, de autoria de Zhi et al. (2012), o qual apresenta a fabricação de eletrodos de detecção de um sensor eletroquímico para detecção de monóxido de carbono (CO) em altas temperaturas. Para este sensor, foi utilizado as nanofibras de LaMnO_3 dopadas com estrôncio, demonstrando possuir maior sensibilidade e resposta mais rápida ao CO em relação aos demais sensores. Nos anos seguintes, não se observou grandes mudanças, visto que em 2013 não houve publicações, e entre 2014 e 2015 apenas 2 registros para cada ano. Entre 2016 e 2019, nota-se a ocorrência de pelo menos uma publicação por ano, com exceção a 2017, quando não houve publicações.

Figura 2. Distribuição de artigos por ano de publicação.

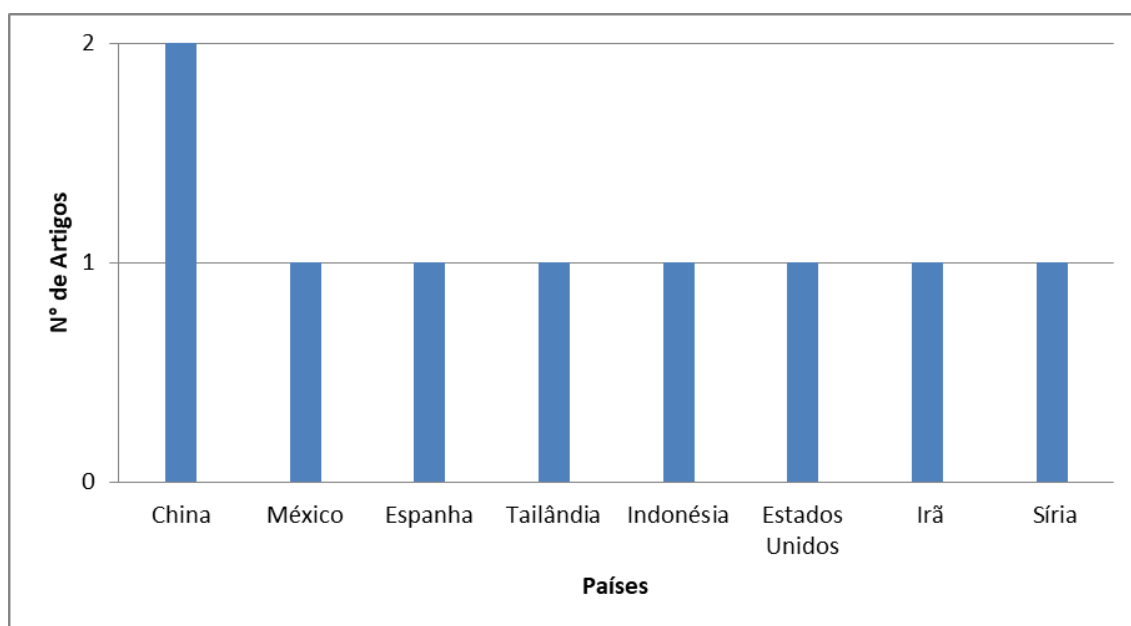


Fonte: Autoria própria, 2021.

O último artigo reportado foi publicado em 2019, de autoria de Burrola-Gándara et al. (2019), o qual faz um estudo sobre o comportamento do Spin Glass em nanofibras de $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,23}\text{Sr}_{0,07}\text{MnO}_3$ obtidas por eletrofiação. Os resultados revelaram nanofibras em estado aglomerado, mostrando diâmetros médios de fibra de 75, 94 e 97 nm para as amostras tratadas termicamente a 699,85, 799,85 e 899,85°C, respectivamente. Após medidas magnéticas, as amostras apresentaram valores de temperaturas de Curie iguais a 23,85, 31,85 e 40,85°C, de acordo com os tratamentos térmicos aplicados. Além disso, um estado vítreo foi induzido pela aglomeração das nanofibras. A rotação do vidro e as temperaturas irreversíveis diminuíram com o aumento do campo magnético, e um estado altamente anisotrópico foi evidenciado para todas as amostras. Os autores concluem que o comportamento termomagnético nestas amostras de manganitas mostrou-se significativamente influenciada pela estrutura unidimensional, bem como pela variação de tamanho das nanofibras promovida pelo método de preparação, pode atuar para ajustar as propriedades magnéticas. Nesse sentido, percebe-se que a produção de artigos publicados ao longo dos anos é incipiente, sem crescimento expressivo desde a primeira publicação, somando apenas poucos estudos.

Analisou-se ainda a distribuição de publicações por país de origem (Figura 3), na qual destaca-se a China, com 2 artigos publicados. O primeiro trata da morfologia e propriedades eletroquímicas de nanofibras obtidas com manganita e estrôncio (Cao et al., 2015), e o outro se refere à produção de um biossensor para a detecção de glicose (Xu et al., 2015). Cada um dos demais países publicou apenas um único artigo.

Figura 3. Distribuição de artigos publicados por países.

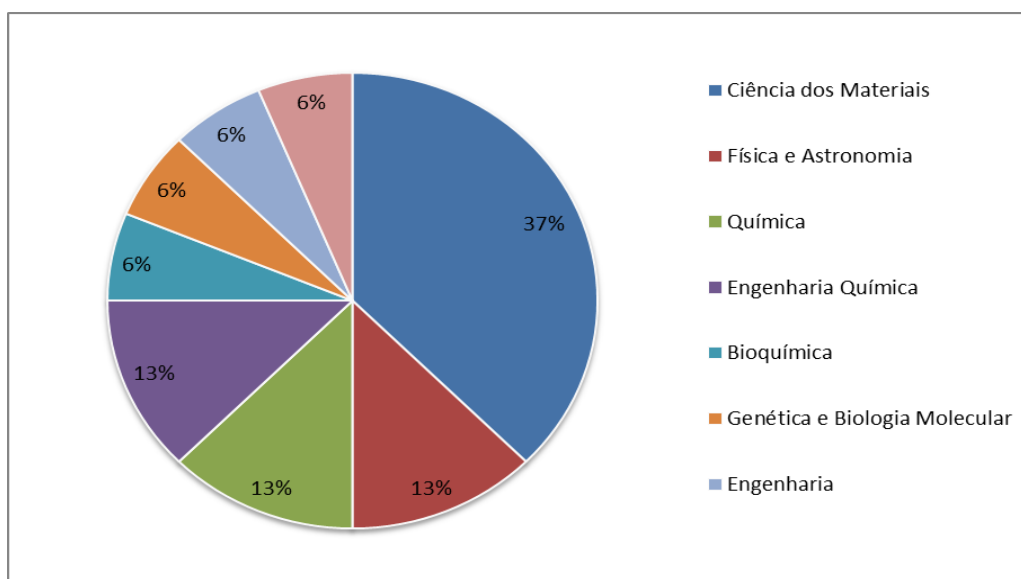


Fonte: A autoria própria, 2021.

Percebe-se que apesar das potenciais propriedades da LaMnO_3 dopada com estrôncio anteriormente descritas, o tema ainda é pouco explorado pelos pesquisadores ao redor do mundo. É importante ressaltar que os cerâmicos 1D, de fato, tendem a aumentar as propriedades das diversas aplicações. Por exemplo, nanofibras de LSMO ($\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$), promoveram um aumento de aproximadamente 70% do efeito de magnetorresistência (em baixas temperaturas e campo magnético de 10 T) em comparação a monólitos de mesma composição (LSMO) (Karwoth et al, 2019).

O levantamento bibliométrico também apontou as vertentes do conhecimento que se relacionam com a temática proposta e sua interdisciplinaridade. Logo, a Figura 4 apresenta as principais áreas nas quais estão concentrados os artigos publicados sobre LaMnO_3 dopada com estrôncio.

Figura 4. Distribuição de artigos por área de publicação.



Fonte: Autoria própria, 2021.

Assim sendo, observa-se que a principal área de publicação é de Ciência de Materiais, a qual engloba 37% dos artigos encontrados. O destaque para a concentração de publicações nesta área é em decorrência da sua multidisciplinariedade, a qual está presente em vários campos de tecnologias. Logo é possível relacionar a estrutura/nanoestrutura das fibras à base de manganitas com suas propriedades, por exemplo. Desta forma, pode-se propor o aperfeiçoamento das propriedades já bem estabelecidas ou encontrar novas propriedades/aplicações. Outras três áreas destacadas como Física e Astronomia, Química, e Engenharia Química, representam, cada uma, 13% de artigos publicados. As demais áreas (Bioquímica, Genética e Biologia Molecular, Engenharias, Metalurgia e Engenharia Metalúrgica) representam apenas 6% dos artigos publicados, cada uma.

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos através das bases de periódicos utilizadas revelaram que a produção científica sobre a temática é recente e contabiliza pouquíssimos artigos publicados, de modo que não foi observado crescimento significativo de publicações ao longo dos anos, desde a primeira publicação, em 2012. Semelhantemente, é evidente a inexpressividade dessa produção científica quando analisada em relação aos países de origem. Com exceção da China, que possui dois artigos publicados, observa-se apenas um artigo publicado por cada um dos 8 países reportados pela busca. Isto comprova que a temática proposta é incipiente e ainda pouco estudada, apesar de seu evidente potencial tecnológico.

Ressalta-se que as características eletromagnéticas, químicas e morfológicas, destacadas pela literatura, podem ser exploradas em diversas aplicações, sendo capazes de englobar diversas áreas de pesquisa por sua multidisciplinaridade, com destaque para a área de Ciência dos Materiais.

Portanto, acredita-se que o interesse sobre o desenvolvimento de nanofibras cerâmicas de LaMnO_3 dopada com estrôncio pode trazer grandes avanços em pesquisa, com potencial para o aperfeiçoamento das aplicações tecnológicas já existentes e/ou desenvolvimento de novas tecnologias.

AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Iniciação Científica Voluntária da UFPI.

DECLARAÇÃO DE INTERESSES

Nós, autores deste artigo, declaramos que não possuímos conflitos de interesses de ordem financeira, comercial, político, acadêmico e pessoal.

REFERÊNCIAS

AFGHAHI, S. S. S. et al. A new multicomponent material based on carbonyl iron/carbon nanofiber/lanthanum-strontium-manganite as microwave absorbers in the range of 8-12 GHz. **Ceramics International**, v. 42, n. 8, p. 9697–9702, 2016.

AFJE, F. R; EHSANI M. H. Size-dependent photocatalytic activity of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ nanoparticles prepared by hydrothermal synthesis. **Mater. Res. Express.**, v. 5, 2018.

BURROLA-GÁNDARA, L. A. et al. Spin Glass Behavior in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.23}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$ Nanofibers Obtained by Electrospinning. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 32, p. 2501-2508, 2019.

CAO, Y. et al. Structure, morphology and electrochemical properties of $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite nanofibers prepared by electrospinning method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 624, p. 31–39, 2015.

CASADO, E. et al. A. Synthesis and characterization of $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3/\text{SiOC}$ nanocomposites decorated with 1D nanostructures for high temperature CO_2 splitting. **Ceramics International**, v. 44, n. 15, p. 18585–18594, 2018.

CHIABRERA, F. et al. Insights into the enhancement of oxygen mass transport properties of strontium-doped lanthanum manganite interface-dominated thin films. **Solid State Ionics**, v. 299, p. 70–77, 2017.

CHOI, J. G. et al. Improved high-performance $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{M}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ (M = Cu, Cr, Ni) perovskite catalysts for ortho-para. **Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology**, v. 28, n. 1, p. 44-50, 2018).

DWIVEDI, G. D. et al. Low temperature magnetic and transport properties of LSMO–PZT nanocomposites. **Royal Society of chemistry**, v. 5, p. 30748-30757, 2015.

- GARBA, Z. N. et al. review on the preparation, characterization and potential application of perovskites as adsorbents for wastewater treatment. **Chemosphere**, 2019.
- GRUNDY et al. Assessment of the La-Sr-Mn-O system. **Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 28, p. 191- 201, 2004.
- HEHAB, E. A. et al. Hydrothermal synthesis, sintering and characterization of nano La-manganite perovskite doped with Ca or Sr. **Ceramics International**, v. 45, n. 4, p. 4894-4901, 2019.
- KARWOTH, T. et al. Magnetoresistance and structural characterization of electrospun $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ nanowire network fabrics with $x = 0.2$. **Solid State Communications**, v. 290, p. 37-41, 2019.
- KUMAR, R., CHAUHAN, A., JHA, S. K., KUANR, B. K. Encapsulated lanthanum strontium manganese oxide in mesoporous silica shell: Potential for cancer treatment by hyperthermia therapy. **Journal of Alloys and Compounds**, v.790, p. 433-446, 2019.
- LANG, X. et al. Ag nanoparticles decorated perovskite $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ as electrode materials for supercapacitors. **Materials Letters**, v. 243, p. 34-37, 2019.
- MUN, T. et al. Resistive-type lanthanum ferrite oxygen sensor based on nanoparticle-assimilated nanofiber architecture. **Sensors And Actuators B: Chemical**, v. 324, p. 128-712, 2020.
- MUZENSKI, S. et al. Towards Ultrahigh Performance Concrete Produced with Aluminum Oxide Nanofibers and Reduced Quantities of Silica Fume. **Nanomaterials**, v. 10, n. 11, p. 2291, nov. 2020.
- NASCIMENTO, A. C., MOHALLEM, N. D. S. Materiais usados na constituição dos principais componentes de células a combustível de óxido sólido. **Cerâmica**, v. 55, p. 46-52, 2009.
- PANDA, PK., SAHOO, B. Synthesis and applications of electrospun nanofibers - a review. **Nanotechnology, Fundam Appl**, v. 1, p. 399-416, 2013.
- PAULO, V. I. M.; HERNÁNDEZ, E. P. Magnetization curves and atomic disorder in $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ manganite. **Materials Research Express**, v. 1, p. 01-02, 2018.
- RABELO S. S. et al. Influência do substrato nas propriedades estruturais e morfológicas de filmes de manganita de lantânio dopados com estrôncio depositados por spray-pirólise. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 12, p. 44-53, 2007.
- SHIMAKAWA, Y. et al. A variable-emittance radiator based on a metal-insulator transition of (La,Sr) MnO_3 thin films. **Applied Physics Letters**, v. 80, n. 25, 2002.
- SMESTAD, G. P.; STEINFELD, A. Photochemical and thermochemical production of solar fuels from H_2O and CO_2 using metal oxide catalysts. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 51, n. 31, p. 11828–11840, 2012.
- STAMBOULI, A. B.; TRAVERSA, E. Solid oxide fuel cells (SOFCs): A review of an environmentally clean and efficient source of energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 6, n. 5, p.

433–455, 2002.

TRAN, T. H. et al. Phase transition of LaMnO_3 nanoparticles prepared by microwave assisted combustion method. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 89, p. 121-125, 2019.

TAPOUK, F. A. et al. Synthesis of PAC- LaFeO_3 -Cu nanocomposites via sol-gel method for the photo catalytic degradation of humic acids under visible light irradiation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, 2021.

TURKY, A. O. et al. Optical, electrical and magnetic properties of lanthanum strontium manganite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ synthesized through the citrate combustion method. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 2017.

TURKY, A. O. et al. An investigation of structure and electrical characteristics of lanthanum strontium manganite nanopowders with different Sr^{2+} ion concentrations. **Particulate Science and Technology**, v. 36, n. 7, p. 873–877, 2018.

WU, Q. H. et al. X-ray photoelectron spectroscopy of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$. **Materials Letters**, v. 59, n. 16, p. 1980-1983, 2005.

XU, D. et al. Sensitive electrochemical detection of glucose based on electrospun $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{MnO}_3$ nano fibers modified electrode. **Analytical Biochemistry**, v. 489, p. 38–43, 2015.

YENSANO, R. et al. Fabrication and magnetic properties of electrospun $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ nanostructures. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 27, n. 6, p. 1553–1560, 2014.

ZHI, M. et al. Electrospun $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ nanofibers for a high-temperature electrochemical carbon monoxide sensor. **Nanotechnology**, v. 23, n. 30, 2012.

ZHUANG, Y. et al. Microstructure and elastic properties of BaTiO_3 nanofibers sintered in various atmospheres. **Ceramics International**, v. 44, n. 2, p. 2426-2431, 2018.

Índice Remissivo

A

Ácido cítrico 11, 12, 13, 14, 15, 16, 19, 20, 22, 23, 25, 35, 37, 39, 41, 45, 51, 52, 53
Ácido cítrico/cátions metálicos 11, 12, 13, 14, 16, 25, 35, 37, 45, 52, 53
Água residual 11, 15, 23
Álcool etílico 11, 12, 27, 28, 29, 30, 31, 53
Álcool isopropílico 27, 28, 30, 31
Alumínio 12, 13, 14, 20, 27, 28, 30, 31
Ambiente fisiológicos 45
Ambientes químicos 12, 19
Análise térmica 11, 12, 19, 21, 27, 29
Aplicações tecnológicas 11, 20, 68
Assistência à saúde humana 35

B

Beta fosfato tricálcico (β -tcp) 35, 39
Bioatividade 35, 45, 47, 49
Biocerâmicas 35, 45, 46, 47
Biocompatibilidade 37, 45, 46, 47, 49
Biomateriais 45, 46, 47, 50
Biomaterial cerâmico 35

C

Calcinação 12, 19, 20, 21, 24, 27, 29, 30, 31, 37, 51
Cátions metálicos 11, 13, 14, 16, 19, 20, 35, 39, 41, 52
Cerâmicas perovskitas 61
Ciência/indústria 61, 63
Condutividade térmica 12, 19
Cristalização da mulita 11, 14, 16, 19, 21, 24, 27, 31

D

Decomposição dos componentes 11, 15, 23
Densidade 12, 19, 48, 63
Difração de raios x (drx) 11, 27, 29, 35, 38

E

Engenharia de tecidos 35, 36
Escala de homogeneidade 27
Estabilidade 12, 19, 35, 46, 50, 53, 62
Estabilidade térmica 12, 19, 46, 53
Estrôncio 49, 61, 62, 63, 65, 66, 67, 68, 70
Expansão térmica 12, 19

F

Fase alfa-alumina 19
Fase alumina 11
Fase mulita 11, 19, 22, 29, 30
Fases cristalinas 19
Fases de fosfatos de cálcio 35
Fosfato de cálcio bifásico 35

G

Géis difásicos 27
Géis monofásicos 27

H

Hidroxiapatita (hap) 35
Hipertermia magnética 61, 63

L

Liberador de fármacos 61, 63

M

Manganita de lantânio 61, 62, 63, 70
Material cerâmico 11
Material orgânico 11, 15, 23
Mecanismos de reação 19
Método pechini 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 19, 20, 24, 25, 37, 39, 41, 45, 47, 51, 52, 53
Método sol-gel 20, 27, 28, 31, 37
Microambiente fisiológico 35
Microscopia eletrônica de varredura (mev) 19, 21, 35, 38
Mulita 11, 19, 20, 27, 28

N

Nanofibras 61
Nano/micrométricos e monólitos 61
Nanotecnologia 61, 63
Nível atômico 13, 27

O

Organismo humano 45
Osseointegração 35, 37

P

Perda ou falha de tecidos ou órgãos 35
Processamento sol-gel 27

R

Refratariedade e desempenho do material 19
Resistência mecânica 12, 19, 46

Ressonância magnética 61, 63

S

Silício 13, 14, 27, 31

Síntese 11, 12, 13, 14, 19, 20, 25, 27, 28, 37, 39, 45, 47, 50, 51, 52, 53, 63

Solvente 11, 19, 20, 21, 22, 24, 27, 28, 30, 31, 45, 53

T

Tetrahidrofurano 19

Tipos de géis 27


Toxicidade 37, 38, 40, 41, 42, 45, 47

EDITORA
OMNIS



SCIENTIA

editoraomnisscientia@gmail.com 

<https://editoraomnisscientia.com.br/> 

[@editora_omnis_scientia](https://www.instagram.com/editora_omnis_scientia) 

<https://www.facebook.com/omnis.scientia.9> 

+55 (87) 9656-3565 

EDITORIA



OMNIS SCIENTIA

editoraomnisscientia@gmail.com 

https://editoraomnisscientia.com.br/ 

@editora_omnis_scientia 

https://www.facebook.com/omnis.scientia.9 

+55 (87) 9656-3565 