

Precipitação do fosfato dicálcico

Caracterização experimental e modelização

Cristina Paula Pereira da Cunha Rodrigues Oliveira

Dissertação para a obtenção do grau de doutor em Engenharia Química pela
Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

FEUP

Esta tese foi orientada pelo
Professor Fernando Alberto Nogueira da Rocha, Professor Auxiliar do
Departamento de Engenharia Química da Universidade do Porto

Janeiro de 2007

*Ao meu marido, Rui Manuel, às minhas filhas, Inês Maria e
Beatriz Manuel, aos meus pais, Glória e Aníbal Rodrigues e ao
meu irmão César Jesus*

Resumo

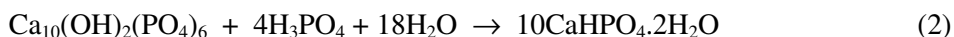
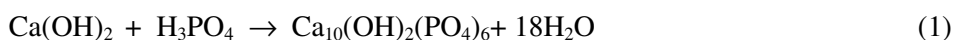
Os processos de precipitação são muito frequentes na indústria química e de elevada importância no isolamento e purificação do produto final. A precipitação é um fenómeno que na sua essência é caracterizado por uma química complexa. O principal objectivo deste trabalho de doutoramento consistiu no estudo dos mecanismos envolvidos na precipitação do fosfato dicálcico dihidratado, brushite. Pretendeu-se ainda desenvolver estratégias de modelização matemática e em particular aplicadas à optimização de processos de precipitação industriais.

Foram efectuados diversos ensaios em sistema descontínuo e em condições isotérmicas, misturando suspensões de hidróxido de cálcio e soluções de ácido ortofosfórico em quantidades equimolares. Do ponto de vista analítico, foram medidas em linha a concentração de cálcio, pH, temperatura e condutividade. Foram ainda retiradas amostras no decorrer de cada ensaio tendo-se analisado o precipitado por microscopia electrónica de varrimento, por difracção de raios X e por granulometria laser. Com base nos dados experimentais obtidos, estudou-se a modelização matemática e a optimização do sistema. Verificou-se para diferentes condições iniciais que o processo é exotérmico, que as curvas características de cálcio são similares, tal como as curvas características de pH e de condutividade. O processo de precipitação pode dividir-se em cinco estágios nomeadamente (i) precipitação da hidroxiapatite, (ii) crescimento da hidroxiapatite, (iii) formação dos primeiros núcleos de brushite, (iv) coexistência da brushite e da hidroxiapatite e por último, (v) transformação da hidroxiapatite em brushite e crescimento da brushite. A precipitação é semelhante para todas as condições experimentais iniciais, variando a extensão de cada estágio com as concentrações iniciais dos reagentes. Estes estágios foram analisados individualmente como função do pH e das concentrações de reagentes. No entanto, para concentrações mais elevadas o quarto estágio não se verifica. O sistema pode ser, simplificativamente, dividido em duas partes sendo uma delas relativa à precipitação da hidroxiapatite e a outra à formação da brushite quer por precipitação quer por transformação da hidroxiapatite.

A solubilidade da brushite foi também determinada experimentalmente a 25°C, 30°C e 35°C, e na gama de pH 4,5–8. Constatou-se que a solubilidade da brushite decresce com o aumento da temperatura e foi obtida uma equação que relaciona a solubilidade da brushite com o pH e a temperatura.

Foi definido o sistema reaccional, do qual resultou um sistema de equações cuja resolução permitiu obter a composição e propriedades do sistema em solução ao longo do tempo, a partir

do conhecimento dos valores de temperatura, pH e concentração de cálcio. O modelo proposto foi ainda validado com dados experimentais de condutividade. Conhecendo a composição da solução do sistema reaccional foi possível determinar a composição do precipitado a partir do instante em que se inicia a formação da brushite. Foram também determinadas as velocidades de precipitação e de transformação de fases tendo sido relacionadas com a variação da composição da solução. Com esta análise e após o estudo global do processo, concluiu-se que as seguintes equações químicas conseguem representar a precipitação da hidroxiapatite, a transformação da hidroxiapatite em brushite e a precipitação da brushite, respectivamente:



Na transformação da HAP em brushite, a difusão na partícula será, muito provavelmente, limitante, e processando-se a transformação de fora para dentro, a brushite formada constitui uma barreira à difusão da espécies químicas.

Da análise do mecanismo de precipitação, através da dependência entre o período de indução e a sobressaturação, constata-se a existência de diferenças no mesmo que distinguem processos com concentrações iniciais inferiores e superiores a 0,2 M.

Estudou-se o crescimento dos cristais ao longo do tempo tendo-se obtido uma equação que descreve o crescimento dos cristais ao longo de todo o processo. Com esta equação e a concentração de cálcio, foram calculados os valores da velocidade global de crescimento de cristais após definição da sobressaturação crítica, a qual se define como a sobressaturação a partir da qual o crescimento se verifica. O fenómeno de aglomeração não foi considerado porque o coeficiente de variação das distribuições de tamanhos de partículas apresenta uma tendência decrescente.

Um modelo matemático parcial da precipitação do fosfato dicálcico dihidratado foi desenvolvido sendo consideradas as duas últimas fases do processo de precipitação, nomeadamente, a de transformação da hidroxiapatite em brushite e o crescimento da brushite. Os resultados obtidos demonstram uma boa concordância entre o modelo e os dados experimentais para as diferentes concentrações iniciais de reagentes.

A fosforite, a partir da qual se produz ácido fosfórico, contém várias “impurezas” que podem ter uma influência determinante no processo de cristalização do fosfato dicálcico dihidratado, nomeadamente nos aspectos morfológicos. Uma dessas impurezas mais significativas é o flúor. A influência do ião flúor no tamanho, forma e grau de agregação dos cristais de brushite foi analisada. Determinou-se a concentração mínima de flúor, a partir da qual as propriedades do cristal são alteradas, e estudaram-se as características morfológicas do produto sob várias condições operatórias. Para tal, recorreu-se à Microscopia Electrónica de Varrimento e à Granulometria Laser. Foi observado um forte efeito no tamanho, forma e aglomeração dos cristais, mesmo para concentrações de flúor tão baixas como 10 ppm.

Abstract

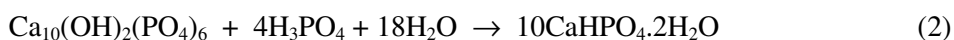
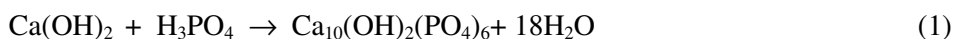
Precipitation processes are extensively used in the chemical industries for product isolation and purification. In its essence, the precipitation is ruled by complex chemical mechanisms in both kinetic and thermodynamic terms. The main objective of this PhD Thesis is to study the mechanisms involved in the precipitation of dicalcium phosphate dihydrate, brushite. Another major goal was to develop mathematical models that can be used for the optimization of industrial crystallizers.

Batch experiments were performed at constant temperature by mixing equimolar quantities of calcium hydroxide suspensions with orthophosphoric acid solutions. The concentration of calcium, pH, temperature and conductivity were measured on-line and acquired in a process computer. Off-line samples were taken and analyzed by X ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM), and by light scattering. Using the on-line and off-line data, mathematical modeling and optimization studies were performed of the brushite precipitation system. It was observed that the process is exothermic and that the dynamics of calcium concentration, pH and temperature exhibit typical patterns. It was concluded that the precipitation may be divided in 5 main stages: i) hydroxyapatite precipitation, (ii) growth of hydroxyapatite crystals, (iii) formation of brushite nucleus, (iv) co-existence of hydroxyapatite and brushite crystals and (v) transformation of hydroxyapatite into brushite and growth of brushite crystals. This precipitation mechanism was maintained in all the experiments performed, but the extension of the individual stages varied depending on the initial reagent concentrations. The individual stages were analyzed separately for different experimental conditions as function of pH and reagents concentration. It was concluded that the 4th stage is not verified for high reagents' concentrations. The overall system may be simplified by dividing into two stages: i) hydroxyapatite precipitation and ii) brushite precipitation and hydroxyapatite transformation into brushite.

The solubility of brushite was determined experimentally at temperatures of 25°C, 30°C and 35°C, and at the pH range of 4,5–8. It was verified that the solubility of brushite decreases with the increase of temperature. An empirical correlation was obtained that relates the solubility with the temperature and pH.

The reaction system was defined and analyzed at the equilibrium, thereby resulting in a system of non-linear algebraic equations. The resolution of this system allowed to obtain the composition and properties of the reaction system as the batch progresses in time. The only measurements required were the temperature, pH and calcium concentration. The model was validated by comparing the calculated and measured conductivities. Knowing the composition of the reaction system, it was possible to determine the composition of the precipitate starting at the onset of brushite precipitation. The precipitation rates and the rate of transformation between phases were determined and related with the variation of solution composition. By this analysis,

it was concluded that the following three chemical reactions describe well the precipitation of hydroxyapatite, transformation of hydroxyapatite into brushite and precipitation of brushite:



During the transformation of hydroxyapatite into brushite, the diffusion at the particle is probably the limiting step. This transformation will probably occur from outside to inside, whereby the brushite forms a barrier for diffusion.

From the analysis of the precipitation mechanism in terms of the dependency of the induction period as a function of supersaturation, it was observed that the process behaves differently at concentrations higher or lower than 0,2 M but no plausible mechanistic interpretations could be withdrawn from the data that could justify this behavior.

The dynamics of crystal growth was studied. A kinetic model was developed that allows to calculate the crystals growth rate over time. With this equation and with the calcium concentration, the overall rate of crystal growth was calculated once the critical supersaturation is calculated. Agglomeration was not taken into consideration because the variation coefficient of the particle size distributions showed a decreasing trend.

A partial mathematical model of the precipitation of dicalcium phosphate dihydrate was developed considering only the last two stages, namely the transformation of hydroxyapatite into brushite and the growth of brushite crystals. The modeling results showed a good agreement with the experimental data for the many different batches performed with varying initial reagents concentrations.

The phosphorite is the mineral normally used for the production of phosphoric acid. This mineral contains several impurities that may play an important role in the precipitation of dicalcium phosphate dihydrate, namely in the morphology of the crystals. The most important impurity is the fluoride ion. The influence of fluoride ions in the size, shape and aggregation degree of brushite crystals was studied. It was determined the minimum concentration of fluoride ion above which the properties of the crystals are significantly altered. The morphological properties of the crystals were studied under several different operating conditions using scanning electron microscopy (SEM) and light scattering analysis. A strong effect on the crystals morphology was observed for concentrations of fluoride ion higher than 10 ppm.

Résumé

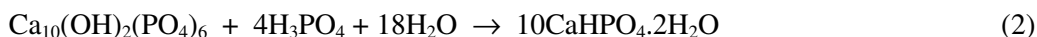
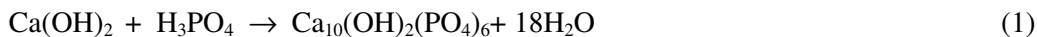
Les processus de précipitation sont très fréquents dans l'industrie chimique et d'une grande importance dans l'isolement et la purification du produit final. La précipitation est un phénomène qui, dans son essence, est caractérisé par une chimie complexe. L'objectif principal de cette dissertation de Doctorat a consisté en l'étude des mécanismes impliqués dans la précipitation du phosphate dicalcique déshydraté, la brushite. Il a aussi été question de développer des stratégies de modélisation et en particulier appliquées à l'optimisation de processus industriels de précipitation.

Divers essais ont été effectués en système discontinu et en conditions isothermiques, en mélangeant des suspensions d'hydroxyde de calcium et des solutions d'acide orthophosphorique en quantités équimolaires. Du point de vue analytique, la concentration de calcium, le pH, la température et la conductivité ont été mesurés en série. Des échantillons ont également été recueillis au cours de chaque essai, afin d'analyser le précipité par microscopie électronique à balayage, par diffraction de rayons X et par granulométrie laser. À partir des données expérimentales obtenues, la modélisation mathématique et l'optimisation du système ont été étudiées. Il a été vérifié que, pour différentes conditions initiales, le processus est exothermique, et que les courbes caractéristiques du calcium sont similaires, tout comme les courbes caractéristiques du pH et de la conductivité. Le processus de précipitation peut être divisé en cinq étapes, à savoir (i) précipitation de l'hydroxyapatite, (ii) croissance de l'hydroxyapatite, (iii) formation des premiers noyaux de brushite, (iv) coexistence de la brushite et de l'hydroxyapatite et, finalement, (v) transformation de l'hydroxyapatite en brushite et croissance de la brushite. La précipitation est similaire pour toutes les conditions expérimentales initiales, avec une variation de la durée de chaque étape en fonction des concentrations initiales des réactifs. Ces étapes ont été analysées de façon individuelle en fonction du pH et des concentrations des réactifs. Cependant, pour des concentrations plus élevées, la quatrième étape n'est pas observée. Le système peut être, en simplifiant, divisé en deux parties, l'une d'elles étant la précipitation de l'hydroxyapatite et l'autre la formation de la brushite, soit par précipitation, soit par transformation de l'hydroxyapatite.

La solubilité de la brushite a également été déterminée expérimentalement à 25°C, 30°C et 35°C, et dans la gamme de pH 4.5-8. Il a été constaté que la solubilité de la brushite diminue avec l'augmentation de la température et une équation qui exprime la relation de la solubilité de la brushite au pH et à la température a été obtenue.

Le système réactionnel a été défini, et il en a résulté un système d'équations dont la résolution a permis d'obtenir la composition et les propriétés du système en solution au cours du temps, à partir de la connaissance préalable des valeurs de température, pH et concentration de calcium. Le modèle proposé a aussi été validé avec des données expérimentales de conductivité. Connaissant la composition de la solution du système réactionnel, il a été possible de déterminer la composition du précipité à partir de l'instant où commence la formation de la brushite. Ont

également été déterminées les vitesses de précipitation et de transformation de phases, qui ont été reliées à la variation de la composition de la solution. Avec cette analyse et après l'étude globale du processus, il a été conclu que les équations chimiques suivantes peuvent représenter la précipitation de l'hydroxyapatite, la transformation de l'hydroxyapatite en brushite et la précipitation de la brushite, respectivement:



Au cours de la transformation de la HAP en brushite, la diffusion dans la particule sera très probablement limitante, et, la transformation s'effectuant de l'extérieur vers l'intérieur, la brushite formée constituera une barrière à la diffusion des espèces chimiques.

À partir de l'analyse du mécanisme de précipitation, à travers la dépendance entre la période d'induction et la sursaturation, il a été constaté l'existence de différences dans ce même mécanisme qui distinguent les processus à des concentrations inférieures et supérieures à 0.2 M.

La croissance des cristaux au cours du temps a été étudiée, et une équation qui décrit la croissance des cristaux au cours de tout le processus a été obtenue. Avec cette équation et la concentration de calcium ont été calculées les valeurs de la vitesse globale de croissance des cristaux après définition de la sursaturation critique, laquelle est définie comme la sursaturation à partir de laquelle la croissance est vérifiée. Le phénomène d'agglomération n'a pas été considéré parce que le coefficient de variation des distributions de tailles de particules présente une tendance décroissante.

Un modèle mathématique partiel de précipitation du phosphate dicalcique déshydraté a été développé en considérant les deux dernières phases du processus de précipitation, à savoir la transformation de l'hydroxyapatite en brushite et la croissance de la brushite. Les résultats obtenus démontrent une bonne correspondance entre le modèle et les données expérimentales pour les différentes concentrations initiales des réactifs.

La phosphorite, à partir de laquelle l'acide phosphorique est produit, contient diverses "impuretés" qui peuvent avoir une influence déterminante sur le processus de cristallisation du phosphate dicalcique déshydraté, notamment sur les aspects morphologiques. Une de ces impuretés les plus significatives est le fluor. L'influence de l'ion fluor sur la taille, la forme et le degré d'aggrégation des cristaux de brushite a été analysée. La concentration minimum de fluor à partir de laquelle les propriétés du cristal sont altérées a été déterminée, et les caractéristiques morphologiques du produit ont été étudiées sous diverses conditions opératoires. Pour cela, il a été nécessaire de recourir à la Microscopie Électronique à Balayage et à la Granulométrie Laser. Un effet important sur la taille, la forme et l'agglomération des cristaux a été observé, même pour des concentrations de fluor aussi basses que 10 ppm.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de deixar aqui registada a admiração e o agradecimento ao Professor Fernando Rocha, do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, pelo exemplo, orientação, acompanhamento, disponibilidade, empenho, apoio, abertura em transmitir todo o seu saber, dedicação e amizade sempre presentes na orientação deste trabalho.

Queria também agradecer à Professora Ascensão Reis, do Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, pelo apoio na fase final da escrita desta tese.

Agradeço o grande apoio indispensável da família.

Na realização deste trabalho tive a cooperação indispensável e a dedicação da amiga Petia Georgieva e do colega António Ferreira e cujo entusiasmo e lealdade foram preciosos. É impossível agradecer-lhes a sua contribuição.

Durante a preparação deste trabalho, tive a boa sorte de receber os conselhos e a ajuda de vários amigos e colegas. Entre eles contam-se Fernando Martins, Nuno Faria, Ricardo Lima e Carina Machado.

Tive também o apoio das amigas Teresa de Oliveira, Ana Margarida de Oliveira, Maria da Conceição Oliveira e Joana Azeredo e a companhia laboratorial dos colegas Vânia, Isabel, Pedro Martins e Pedro Mena.

Queria também agradecer aos meus amigos, colegas de gabinete, pelo apoio e incentivo que sempre me demonstraram, nomeadamente à Joana, ao Ricardo, ao Peter e ao Hélder.

Agradeço à Fundação para a Ciência e a Tecnologia pela Bolsa de Doutoramento que me concedeu, sem a qual este estudo não teria sido concretizado.

Por último, um enorme e sincero agradecimento a todos os outros familiares, amigos e colegas que nas horas difíceis tiveram uma palavra de incentivo e de encorajam.

Índice

Resumo	v
Abstract	vii
Résumé	ix
Agradecimentos	xi
Índice	xiii
Lista de Figuras	xvii
Lista de Tabelas	xxiv
Capítulo 1 – Introdução	1
1.1 Cristalização/precipitação na indústria química.....	2
1.2 O sistema fosfato dicálcico (brushite).....	3
1.3 Motivação e objectivos.....	7
1.4 Organização da tese.....	8
1.5 Referências.....	10
Capítulo 2 - Cristalização do sistema fosfato dicálcico: revisão bibliográfica	12
2.1 Introdução.....	13
2.2 Processos de cristalização/precipitação.....	14
2.2.1 Definição e comparação.....	14
2.2.2 Técnicas de cristalização/precipitação.....	14
2.2.3 Mecanismos de cristalização e precipitação.....	17
2.2.4 Cristalizadores.....	20
2.3 O sistema fosfato dicálcico dihidratado (DCPD)	21
2.3.1 Fosfatos de cálcio.....	22
2.3.2 Estrutura do DCPD.....	23
2.3.3 Solubilidade.....	25
2.3.4 Propriedades ópticas, densidade e hábito do DCPD.....	27
2.4 Processos de produção do DCPD.....	27
2.4.1 Cinética de crescimento.....	29
2.5 Conclusões.....	30
2.6 Referências.....	31
Capítulo 3 - Monitorização do sistema de precipitação: medição e estimativa do estado do processo	36
3.1 Introdução.....	37
3.1.1 Dados de equilíbrio (solubilidades).....	38

3.1.2	Sobressaturação.....	40
3.2	Procedimento experimental.....	42
3.2.1	Cristalização.....	42
3.2.2	Dissolução.....	43
3.2.3	Calibração de eléctrodos.....	43
3.3	Resultados e discussão dos resultados.....	44
3.3.1	Cristalização.....	44
3.3.2	Dados de equilíbrio (solubilidades)	47
3.3.3	Sobressaturação.....	49
3.3.4	Cálculo das concentrações das diferentes espécies em solução.....	49
3.4	Conclusões.....	65
3.5	Nomenclatura.....	67
3.6	Referências.....	69
	Apêndice.....	71
 Capítulo 4 - As diferentes fases na precipitação do fosfato dicálcico dihidratado		73
4.1	Introdução.....	74
4.2	Procedimento experimental.....	74
4.2.1	Cristalização.....	74
4.3	Resultados experimentais e discussão.....	75
4.3.1	Fases da precipitação.....	75
4.3.2	Influência da concentração dos reagentes.....	87
4.4	Conclusões.....	90
4.5	Nomenclatura.....	91
4.6	Referências.....	92
 Capítulo 5 – Caracterização do sistema		94
5.1	Introdução.....	95
5.1.1	Tamanho de cristais.....	95
5.1.2	Aglomeração.....	95
5.1.3	Expressões da taxa de crescimento de cristais.....	95
5.1.4	Tempos de indução e mecanismo de precipitação.....	97
5.1.5	Razão Ca/P no precipitado, R.....	100
5.1.6	Razão cálcio total versus fósforo total na solução, TCA/TPO.....	101
5.1.7	Massa de cristais com base nos resultados do sistema de equações.....	102
5.1.8	Estudo da transformação HAP → B.....	102
5.1.9	Velocidade de formação e precipitação da brushite e de transformação da HAP.....	106
5.1.10	Número e massa de cristais com base nas distribuições de tamanhos.....	107
5.1.11	Determinação numérica das solubilidades.....	108
5.2	Procedimento experimental.....	112
5.2.1	Tamanho de cristais.....	112
5.3	Resultados e discussão de resultados.....	112
5.3.1	Tamanho dos cristais.....	112
5.3.2	Aglomeração.....	117
5.3.3	Velocidade de crescimento.....	118
5.3.4	Tempos de indução e mecanismo de precipitação.....	122
5.3.5	Variação de R ao longo do processo.....	126
5.3.6	Variação de TCA/TPO ao longo do processo.....	132

5.3.7	Variação da quantidade de cristais ao longo do processo, com base no sistema de equações.....	133
5.3.8	Estudo da transformação HAP $\rightarrow$ B.....	135
5.3.9	Velocidade de formação e precipitação da brushite e de transformação da HAP.....	138
5.3.10	Número e massa de cristais com base nas distribuições de tamanhos.....	144
5.3.11	Determinação numérica das solubilidades.....	145
5.4	Conclusões.....	145
5.5	Nomenclatura.....	147
5.6	Referências.....	150

Capítulo 6 - Modelização matemática do processo de precipitação do fosfato dicálcico dihidratado

152

6.1	Introdução.....	153
6.2	Procedimento experimental.....	154
6.3	Desenvolvimento do modelo matemático.....	154
6.3.1	Balanços materiais.....	156
6.3.2	Balanco de população.....	157
6.3.3	Crescimento de cristais de brushite devido ao consumo de cálcio em solução (caminho 1)	158
6.3.4	Crescimento de cristais de brushite devido à transformação de HAP em brushite (caminho 2)	159
6.3.5	Tamanho médio de cristais em massa, AM	160
6.4	Estimativa de parâmetros	161
6.4.1	Função objectivo	162
6.4.2	Algoritmos	162
6.4.3	Condições iniciais	163
6.5	Resultados e discussão.....	164
6.6	Conclusões.....	167
6.7	Nomenclatura.....	168
6.8	Referências.....	169

Capítulo 7 - Acção do ião flúor na precipitação do fosfato dicálcico dihidratado: efeito sobre o tamanho e a morfologia dos cristais

171

7.1	Introdução.....	172
7.2	Procedimento experimental.....	173
7.3	Resultados e discussão de resultados.....	173
7.3.1	Efeito do pH no tamanho de partículas.....	173
7.3.2	Efeito da concentração inicial de reagentes no tamanho de partículas.....	174
7.3.3	Efeito do ião flúor no tamanho de partículas.....	175
7.4	Conclusões.....	179
7.5	Nomenclatura.....	179
7.6	Referências.....	179

Capítulo 8 - Conclusões e trabalho futuro

180

Lista de Figuras

1.1	Análise bibliométrica com base na base de dados da <i>Web of Science</i> (artigos publicados em cujo título consta “brushite” ou “calcium diphosphate” ou DCD). (a) Percentagem de 161 artigos publicados ordenados por ano de publicação. (b) Percentagem de 161 artigos publicados por área científica ...	6
2.1	Diferentes tipos de nucleação segundo Mullin (1992)	19
2.2	Estrutura do cristal de brushite ($\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) calculada por Sainz-Díaz et al. (2004). Os átomos de Ca, P, O e H são representaos pelas cores preta, cinzento claro, cinzento escuro e branco respectivamente. As linhas tracejadas representam as possíveis terminações das superfícies a) (010), b) (001), c) (101) e d) (201) . . .	25
2.3	Variação da solubilidade de diferentes fosfatos de cálcio com o pH a 25°C. DCPD, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; DCPA, CaHPO_4 ; OCP, $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_3\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; TCP, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; HAP, $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$	26
3.1	Instalação experimental da cristalização (a) e da dissolução (b)	45
3.2	Variação da concentração de cálcio no tempo, para diferentes concentrações de reagentes (antes da mistura)	46
3.3	Variação do pH no tempo, para diferentes concentrações de reagentes (antes da mistura)	46
3.4	Variação da temperatura no tempo, para diferentes concentrações de reagentes (antes da mistura)	47
3.5	Variação da condutividade no tempo, para diferentes concentrações de reagentes (antes da mistura)	48
3.6	Solubilidades da <i>brushite</i> , deste trabalho e publicadas, a diferentes temperaturas e pH	48
3.7	Variação da $[\text{H}^+]$ no tempo, para cada uma das concentrações estudadas	54
3.8	Variação da $[\text{OH}^-]$ no tempo, para cada uma das concentrações estudadas	55
3.9	Variação da $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ no tempo, para cada uma das concentrações estudadas	55
3.10	Variação da $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ no tempo, para cada uma das concentrações estudadas	56

3.11	Variação da $[\text{HPO}_4^{2-}]$ no tempo, para cada uma das concentrações estudadas . . .	56
3.12	Variação da $[\text{PO}_4^{3-}]$ no tempo, para cada uma das concentrações estudadas	57
3.13	Variação da $[\text{CaHPO}_4]$ no tempo, para cada uma das concentrações estudadas . . .	57
3.14	Variação da $[\text{CaPO}_4^-]$ no tempo, para cada uma das concentrações estudadas . . .	58
3.15	Variação da $[\text{CaH}_2\text{PO}_4^+]$ no tempo, para cada uma das concentrações estudadas. .	58
3.16	Variação da $[\text{CaOH}^+]$ no tempo, para cada uma das concentrações estudadas . . .	59
3.17	Variação do TCA no tempo, para cada uma das concentrações estudadas	59
3.18	Variação do TPO no tempo, para cada uma das concentrações estudadas	60
3.19	Variação da I no tempo, para cada uma das concentrações estudadas	60
3.20	Variação do y_1 no tempo, para cada uma das concentrações estudadas	61
3.21	Variação do y_2 no tempo, para cada uma das concentrações estudadas	61
3.22	Variação do y_3 no tempo, para cada uma das concentrações estudadas	62
3.23	Representação gráfica das condutividades obtidas experimentalmente (k) e calculadas pela resolução do sistema de equações (k°), para a concentração de 0,05M	63
3.24	Representação gráfica das condutividades obtidas experimentalmente (k) e calculadas pela resolução do sistema de equações (k°), para a concentração de 0,1M	64
3.25	Representação gráfica das condutividades obtidas experimentalmente (k) e calculadas pela resolução do sistema de equações (k°), para a concentração de 0,2M	64
3.26	Representação gráfica das condutividades obtidas experimentalmente (k) e calculadas pela resolução do sistema de equações (k°), para a concentração de 0,3M	65
3.27	Representação gráfica das condutividades obtidas experimentalmente (k) e calculadas pela resolução do sistema de equações (k°), para a concentração de 0,4M	65

4.1	Instalação experimental da cristalização.	77
4.2	Diagrama de difracção de raios-X correspondente ao estágio 1.	78
4.3	Evolução do pH e da concentração de cálcio, ao longo do tempo, na formação do DCPD, para uma concentração inicial de cálcio de 0,025 M.	79
4.4	Imagem SEM dos cristais formados no estágio 1.	80
4.5	Condições necessárias para o crescimento da HAP.	81
4.6	Imagem SEM dos cristais formados no estágio 3	83
4.7	Variação do pH no tempo para diferentes concentrações de reagentes (antes da mistura)	84
4.8	Variação da sobressaturação no tempo para diferentes concentrações de reagentes (antes da mistura): a- HAP , b- brushite	85
4.9	Variação da sobressaturação no tempo para diferentes concentrações de reagentes (antes da mistura): a- HAP , b- brushite	86
4.10	Crescimento dos cristais de brushite segundo um processo de ‘Oswald ripening’ durante o estágio 4	87
4.11	Evolução da cristalinidade como função do tempo no último estágio: a-inicial, b-intermédio, c-final	88
4.12	Variação da temperatura no tempo para diferentes concentrações de reagentes (antes da mistura)	90
4.13	Variação da concentração de cálcio no tempo para diferentes concentrações de reagentes (antes da mistura)	91
5.1	Fluxograma relativo ao estudo global efectuado para a parte (I) do processo	107
5.2	Fluxograma relativo ao estudo global efectuado para a parte (II) do processo. Optimização de $nHAP_t$ e $B_{f,sol}$ usando o SOLVER, uma ferramenta do EXCEL . .	108

5.3	Representação gráfica do tamanho médio dos cristais ao longo do tempo, obtidos experimentalmente, para uma concentração de reagentes 0,05 M. Encontra-se também representada a curva que melhor descreve este tipo de comportamento . .	116
5.4	Representação gráfica do tamanho médio dos cristais ao longo do tempo, obtidos experimentalmente, para uma concentração de reagentes 0,1 M. Encontra-se também representada a curva que melhor descreve este tipo de comportamento . .	116
5.5	Representação gráfica do tamanho médio dos cristais ao longo do tempo, obtidos experimentalmente, para uma concentração de reagentes 0,2 M. Encontra-se também representada a curva que melhor descreve este tipo de comportamento . .	117
5.6	Representação gráfica do tamanho médio dos cristais ao longo do tempo, obtidos experimentalmente, para uma concentração de reagentes 0,3 M. Encontra-se também representada a curva que melhor descreve este tipo de comportamento . .	117
5.7	Representação gráfica do tamanho médio dos cristais ao longo do tempo, obtidos experimentalmente, para uma concentração de reagentes 0,4 M. Encontra-se também representada a curva que melhor descreve este tipo de comportamento . .	118
5.8	Representação gráfica das curvas teóricas obtidas para as diferentes concentrações de acordo com a Eq 6.62	118
5.9	Representação gráfica das curvas de crescimento para as diferentes concentrações, utilizando os valores de x_1 da tabela 6.2 e os encontrados pela Eq. 6.63 (NF) . . .	120
5.10	Coeficientes de variação das distribuições de tamanho das partículas para diferentes concentrações iniciais de reagentes	121
5.11	Variação da velocidade de crescimento da <i>brushite</i> , partindo de diferentes concentrações de reagentes, utilizando a Eq. 6.71	123
5.12	Variação da velocidade de crescimento da <i>brushite</i> , partindo de diferentes concentrações de reagentes, utilizando a Eq. 6.70	123
5.13	Variação da velocidade de crescimento da <i>brushite</i> , partindo de diferentes concentrações de reagentes, utilizando a Eq. 6.70. Esta variação da velocidade é em função da diferença entre a sobressaturação e a sobressaturação crítica para as diferentes concentrações	125
5.14	Representação do $\log(t_{ind})$ em função do $[\log(S)]^{-2}$ considerando o início da fase 3. O t_{ind} está expresso em segundos	126

5.15	Representação do $\log(t_{\text{ind}})$ em função do $[\log(S)]^{-1}$ considerando o início da fase 3. O tind está expresso em segundos	127
5.16	Representação do $\log(t_{\text{ind}})$ em função do $[\log(S)]^{-2}$ considerando o início da fase 2. O tind está expresso em segundos	128
5.17	Representação do $\log(t_{\text{ind}})$ em função do $[\log(S)]^{-2}$ considerando o início da fase 4. O tind está expresso em segundos	128
5.18	Representação do $\log(t_{\text{ind}})$ em função do $[\log(S)]^{-2}$ considerando o início da fase 5. O tind está expresso em segundos	129
5.19	Variação de R e de pH para concentrações iniciais de reagentes de 0,05 M	130
5.20	Variação de R e de pH para concentrações iniciais de reagentes de 0,1 M	131
5.21	Variação de R e de pH para concentrações iniciais de reagentes de 0,2 M	131
5.22	Variação de R e de pH para concentrações iniciais de reagentes de 0,3 M	133
5.23	Variação de R e de pH para concentrações iniciais de reagentes de 0,4 M	134
5.24	Variação do valor da razão TCA/TPO ao longo da parte II do processo de precipitação	135
5.25	Quantidade de hidroxiapatite no precipitado, em moles, para os diferentes ensaios	137
5.26	Quantidade de <i>brushite</i> no precipitado, em moles, para os diferentes ensaios	137
5.27	Variação de TPO para concentrações iniciais de reagentes de 0,3 M	139
5.28	Variação da $[H_3PO_4]$ para concentrações iniciais de reagentes de 0,3 M	139
5.29	Variação da $[H_2PO_4^-]$ para concentrações iniciais de reagentes de 0,3 M	140
5.30	Variação da $[HPO_4^{2-}]$ para concentrações iniciais de reagentes de 0,3 M	140
5.31	Variação da $[PO_4^{3-}]$ para concentrações iniciais de reagentes de 0,3 M	141
5.32	Velocidades de transformação e formação de precipitados para concentrações iniciais de 0,05 M	142

5.33	Velocidades de transformação e formação de precipitados para concentrações iniciais de 0,1 M	143
5.34	Velocidades de transformação e formação de precipitados para concentrações iniciais de 0,2 M	143
5.35	Velocidades de transformação e formação de precipitados para concentrações iniciais de 0,3 M	144
5.36	Velocidades de transformação e formação de precipitados para concentrações iniciais de 0,4 M	144
5.37	Velocidade de transformação da HAP e TPO para concentrações iniciais de 0,3 M	146
5.38	Número de cristais ao longo de ensaios com concentrações iniciais de reagentes de 0,3M	147
6.1	Dados (linha descontínua/estrelas) e curvas do modelo (linha sólida) ao longo do tempo para a) massa de cálcio em solução, b) tamanho médio AM [μm]; c) massa de HAP; d) massa de brushite. Concentração inicial de reagentes 0.2 M (dados para estimativa de parâmetros).	168
6.2	Dados (linha descontínua/estrelas) e curvas do modelo (linha sólida) ao longo do tempo para a) massa de cálcio em solução, b) tamanho médio AM [μm]; c) massa de HAP; d) massa de brushite. Concentração inicial de reagentes 0,3 M (dados para estimativa de parâmetros).	169
6.3	Dados (linha descontínua/estrelas) e curvas do modelo (linha sólida) ao longo do tempo para a) massa de cálcio em solução, b) tamanho médio AM [μm]; c) massa de HAP; d) massa de brushite. Concentração inicial de reagentes 0,05 M (dados de validação).	169
6.4	Dados (linha descontínua/estrelas) e curvas do modelo (linha sólida) ao longo do tempo para a) massa de cálcio em solução, b) tamanho médio AM [μm]; c) massa de HAP; d) massa de <i>brushite</i> . Concentração inicial de reagentes 0,1 M (dados de validação).	170
6.5	Dados (linha descontínua/estrelas) e curvas do modelo (linha sólida) ao longo do tempo para a) massa de cálcio em solução, b) tamanho médio AM [μm]; c) massa de HAP; d) massa de <i>brushite</i> . Concentração inicial de reagentes 0,5 M (dados de validação).	170
7.1	Tamanho médio (L) dos cristais de DCPD a diferentes valores de pH	177

7.2	Tamanho médio dos cristais de DCPD para diferentes concentrações de reagentes	178
7.3	Efeito do ião flúor no tamanho dos cristais	179
7.4	Cristais de DCPD formados a partir de reagentes puros, obtida por SEM	180
7.5	Cristais de DCPD formados com reagentes puros e 10 ppm de ião flúor, obtida por SEM	180
7.6	Cristais de DCPD formados a partir de reagentes puros, obtida por SEM	181
7.7	Cristais de DCPD formados com reagentes puros e 10 ppm de ião flúor, obtida por SEM	181

Lista de Tabelas

1.1	Diferentes ortofosfatos de cálcio (adaptada de Elliot, 1994)	4
1.2	Diferentes apatites (adaptada de Elliot, 1994)	4
2.1	Comparação entre processos de cristalização e precipitação	16
2.2	Exemplos de processos de cristalização por reacção.	18
2.3	Quantidades termodinamicas padrão e constantes de produto de solubilidade calculadas de fosfatos de cálcio a 298,15 K (25°C)	28
3.1	Valores das condutividades iónicas, para os diferentes iões, utilizadas na equação 3.51	62
5.1	Equações relativas à dependência do $\log(t_{ind}) = f(S)$ em função da sobressaturação segundo vários mecanismos de precipitação	102
5.2	Valores de L_f , x_1 e x_2 para os diferentes sistemas, ou seja, para as diferentes experiências de acordo com a concentração dos reagentes . .	119
5.3	Valores de n e k_G obtidos para as diferentes concentrações	124
5.4	Valores de $\sigma_{critica}$, n e k_G obtidos para as diferentes concentrações	124
5.5	Valores de R e de TCA/TPO no início e final da parte II	136
5.6	Valores obtidos do estudo global do processo para as diferentes concentrações iniciais de reagentes	138
6.1	Conjunto de dados de AM	158
6.2	Condições iniciais	167
6.3	Constantes físicas e parâmetros optimizados finais	167

Capítulo 1

Introdução

Resumo

Neste capítulo é efectuada uma breve introdução aos tópicos abordados na presente dissertação de doutoramento, nomeadamente sobre as operações unitárias de precipitação e cristalização na indústria química e o caso particular da precipitação do sistema fosfato dicálcico, o sistema de referência adoptado neste trabalho. Nesta primeira abordagem pretende-se evidenciar o interesse científico, tecnológico e económico dos tópicos estudados e que motivaram o desenvolvimento desta dissertação de doutoramento. São ainda enumerados os objectivos genéricos e detalhados, é discutida a organização da tese, e apresentada uma breve síntese do conteúdo de cada um dos capítulos.

1.1 Cristalização/precipitação na indústria química

A cristalização é uma operação unitária muito frequente na indústria química como passo de purificação, separação ou mesmo de produção. Muitos processos químicos para produção de produtos farmacêuticos, agroquímicos, pigmentos, corantes, catalisadores, zeólitos, proteínas, produtos alimentares, polímeros, plásticos, compreendem a cristalização ou a precipitação como uma parte crucial do seu fabrico (Mersmann, 1994, Tavares, 1995, Garside et al, 1991). A cristalização/precipitação desempenham um papel muito importante também na Metalurgia, Geologia, Fisiologia, e Biotecnologia com particular ênfase para a precipitação e cristalização de proteínas (Harrison et al., 2003). Esta operação apresenta uma larga gama de aplicações sendo particularmente competitiva na separação de compostos que não podem ser facilmente obtidos por destilação (baixa volatilidade relativa ou decomposição a temperaturas de ebulição). Do ponto de vista económico, é normalmente considerada uma operação com custos de investimento reduzidos e baixos custos de operação (Mersmann, 1994).

A cristalização consiste na conversão de uma substância ou de diversas substâncias do estado amorfo, líquido ou gasoso para o estado cristalino. É portanto uma operação que permite concentrar ou preparar substâncias no seu estado puro a partir duma solução, vapor ou 'melt' (Mullin, 1992). Uma solução é uma mistura unifásica homogénea de duas ou mais substâncias, e os seus constituintes são normalmente designados por solvente, o componente em excesso, e solutos. O 'melt' consiste numa fase líquida homogénea, resultante de uma ou mais substâncias sólidas, que solidifica quando se arrefece, sendo no entanto sólido à temperatura ambiente (Mullin, 1992). A cristalização, a partir de uma solução, diz respeito à cristalização apenas da substância dissolvida, a qual ocorre frequentemente a baixas concentrações. Ao contrário, na cristalização a partir de 'melts' ambos os componentes (ou todos os componentes, no caso de um sistema multicomponente) mudam da fase líquida para a fase sólida. Quando se quer obter os dois componentes (de um 'melt' binário) no estado puro, um dos melhores processos é a cristalização fraccionada. A cristalização a partir de soluções é uma operação tradicional e bastante antiga na indústria química. A cristalização a partir de 'melts' é uma operação mais recente que tem recebido um crescente reconhecimento como técnica de produção de produtos químicos orgânicos ultrapuros, sem grandes gastos energéticos.

Na indústria, as operações de precipitação e cristalização são executadas em vasos agitados em operação em contínuo, semi-contínuo ou descontínuo. Num processo de cristalização, a fase líquida (a solução ou o 'melt') tem de alcançar a sobressaturação para que os cristais se formem ou para que os cristais já existentes cresçam. Um sistema está sobressaturado quando a quantidade de soluto presente é superior à solubilidade. Do ponto de vista termodinâmico, a fase sólida precipita de uma solução, se o potencial químico da fase sólida é menor do que o do componente correspondente em solução. O estado actual da teoria das soluções não permite a

avaliação de potenciais químicos em soluções concentradas com exactidão, de modo que é normalmente necessária a determinação experimental das solubilidades (Mullin, 1992). A composição de uma solução pode ser expressa de diversas formas. O método preferido na literatura da cristalização é em partes de peso do sal anidro por uma parte (ou cem partes) de peso do solvente. Em certos casos, a composição pode ser expressa em termos de molalidade, molaridade ou fracção molar. No entanto, as composições baseadas em medições de volume são dependentes da temperatura e devem ser bem especificadas para evitar ambiguidades. Em termos de fenómenos de transporte, o processo de cristalização envolve em regra a transferência simultânea de calor e massa, e com uma forte dependência dos mecanismos de fase líquida e sólida. Além disso, ocorre em sistemas multifásicos e multicomponentes. Assim, a operação do processo tende a ser fortemente dependente da escala. As características do produto final, a distribuição de tamanhos, o tamanho médio, pureza e forma, dependem fortemente do tipo e geometria do cristalizador/precipitador, das condições operatórias e das propriedades das fases líquida e sólida (Mersmann, 1994). Os parâmetros operatórios mais importantes são o nível de sobressaturação, a temperatura, a agitação, as impurezas e os efeitos mecânicos que podem promover a quebra dos cristais.

Na modelação matemática destes processos, para além das leis de conservação de massa e energia, do transporte de massa e calor, da termodinâmica, torna-se ainda necessário caracterizar as cinéticas de cristalização (Kelkar et al., 1999, Aoun et al., 1999, Kusters et al., 1997, Clifford and Chen, 1995). Em sistemas multicomponentes podem estabelecer-se mecanismos complexos os quais são difíceis de caracterizar do ponto de vista cinético. As leis cinéticas são frequentemente formuladas por equações eminentemente empíricas.

1.2 O sistema fosfato dicálcico (brushite)

As apatites e outros fosfatos de cálcio (CaP) têm tido interesse considerável para os mineralogistas, biólogos e químicos inorgânicos e também para a indústria. As apatites formam o componente mineral dos ossos e dos dentes, e os fosfatos de cálcio mais ácidos estão também envolvidos nos processos de mineralização. Muitos dos CaPs ocorrem em calcificações patológicas. As apatites e outros CaPs de elevada pureza são materiais biocompatíveis nobres com aplicações importantes na medicina, nomeadamente na síntese de próteses para substituições ósseas. Outras aplicações importantes são a produção de fertilizantes para a agricultura e o fabrico de lâmpadas fluorescentes (Elliott, 1994).

Os CaPs ocorrem em diversas formas cristalinas e amorfas. Na Tabela 1.1 apresentam-se as diversas formas de ortofosfato de cálcio e respectivas abreviações e na Tabela 1.2 apresentam-se as diferentes apatites. A grande versatilidade das apatites em aceitar uma larga variedade de iões substitutos complica o seu estudo. Alguns

fosfatos de cálcio são hidratados, e os que pertencem à família dos fosfatos de cálcio apatíticos básicos possuem íons OH^- .

Tabela 1.1 – Diferentes ortofosfatos de cálcio (adaptada de Elliot, 1994)

Abreviação	Composto
CaP	Qualquer ortofosfato de cálcio
MCPM	Fosfato monocálcico monohidratado, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
MCPA	Fosfato monocálcico anidro, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
OCP	Fosfato octacálcico, $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
DCPD	Fosfato dicálcico dihidratado, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Não usada para abreviação do mineral brushite
DCPA	Fosfato dicálcico anidro, CaHPO_4 . Não usada para abreviação do mineral monenite
TetCP	Fosfato tetracálcico, $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2$
β -TCP	β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ sem íons estruturais HPO_4^{2-} e Mg^{2+}
β -TCA,MgP	β -(Ca,Mg) $_3(\text{PO}_4)_2$ sem íons estruturais HPO_4^{2-}
Mg <i>whitlockite</i>	Precipitados do tipo com íons estruturais HPO_4^{2-} e Mg^{2+}
ACP	Fosfato de cálcio amorfo
ACa, Mg, CO_3P	Fosfato de cálcio amorfo contendo íons Mg^{2+} , CO_3^{2-} e HCO_3^-

Tabela 1.2 – Diferentes apatites (adaptada de Elliot, 1994)

Abreviação	Composto
HAP	Hidroxiapatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
s-HAP	Hidroxiapatite estequiométrica, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
ns-HAP	Hidroxiapatite não-estequiométrica. Íons Ca^{2+} e/ou 2OH^- da rede podem estar substituídos por O^{2-}
Ca-def HAP	Precipitado de fosfato de cálcio apatítico com uma razão Ca/P 1,66 a 1,5 ou inferior.
CaCl_2 -def CIAP	Apatite resultante da CIAP, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$, com uma razão molar cálcio/cloro de 1:2
BcaP	Precipitado básico de fosfato de cálcio apatítico com composição incerta podendo incluir íons CO_3^{2-} e HCO_3^-
A- CO_3AP	Apatite carbonatada tipo A, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{CO}_3$
B- CO_3AP	Apatite carbonatada tipoB, apatite contendo carbonato em que íons PO_4^{3-} estão substituídos por íons CO_3^-
AB- CO_3AP	Apatite contendo carbonato em que ambas as substituições anteriores se verificam
CO_3AP	Qualquer apatite contendo carbonato

A presente dissertação de doutoramento foca a produção do fosfato dicálcico dihidratado (DCPD) cuja fórmula química é $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Este mineral é designado de diversas formas na literatura: DCPD, monohidrogenofosfato de cálcio dihidratado, fosfato de cálcio dibásico dihidratado, hidrogeno-ortofosfato de cálcio 2-hidratado e *brushite*. A designação mais comum é a *brushite*, pelo que esta será a designação adoptada neste trabalho. A *brushite* foi descoberta em 1865 na ilha Aves no mar das Caribas, pelo mineralogista americano George Jarvis Brush. A estrutura da *brushite* foi detalhadamente estudada por Jones e Smith (1962) mas tem sido aprofundada ao longo dos anos (Heijnen e Hartman, 1991, Schofield et al., 2004).

Existe um conjunto de aplicações emergentes que justifica o incremento na investigação da química da *brushite* e das suas aplicações. As aplicações mais importantes são as seguintes:

- A *brushite* tem aplicações já antigas na indústria alimentar para enriquecimento mineral de alimentos (Ullman, 1985);
- Na indústria farmacêutica a *brushite* é usada como adjuvante de peletização e como agente espessante (Ullman, 1985);
- O seu potencial na medicina como material biocompatível é ainda emergente. Cimentos de *brushite* foram desenvolvidos para tratamento de patologias ósseas (Landuyt et al., 1999, Charriere et al., 2001). Verificou-se que os cimentos à base de *brushite* têm propriedades excelentes: biocompatível, reabsorvível, osteocondutor e injectável. É um cimento que endurece rapidamente em condições fisiológicas;
- A *brushite* demonstrou potencial como condutor proteónico em materiais compósitos e tem potencial no fabrico de diversos materiais compósitos cerâmicos (Tortet et al., 1997, 1998);
- A *brushite* ocorre como sub-produto nos processos de tratamento de águas residuais. Segundo Schofield et al. (2004), a precipitação descontrolada de fosfatos de cálcio em processos de tratamentos de águas residuais representa um problema em aberto;
- Os fosfatos de cálcio em geral são largamente usados como suplementos de nutrientes na preparação de meios de cultura na biotecnologia;
- A *brushite* é utilizada como estabilizante de plásticos diversos (Schofield et al., 2004).
- A Figura 1.1 mostra o esforço de publicação científica desde 1955 sobre tópicos centrados na *brushite*. Tem-se verificado um aumento sustentado no número de publicações ao longo dos anos.

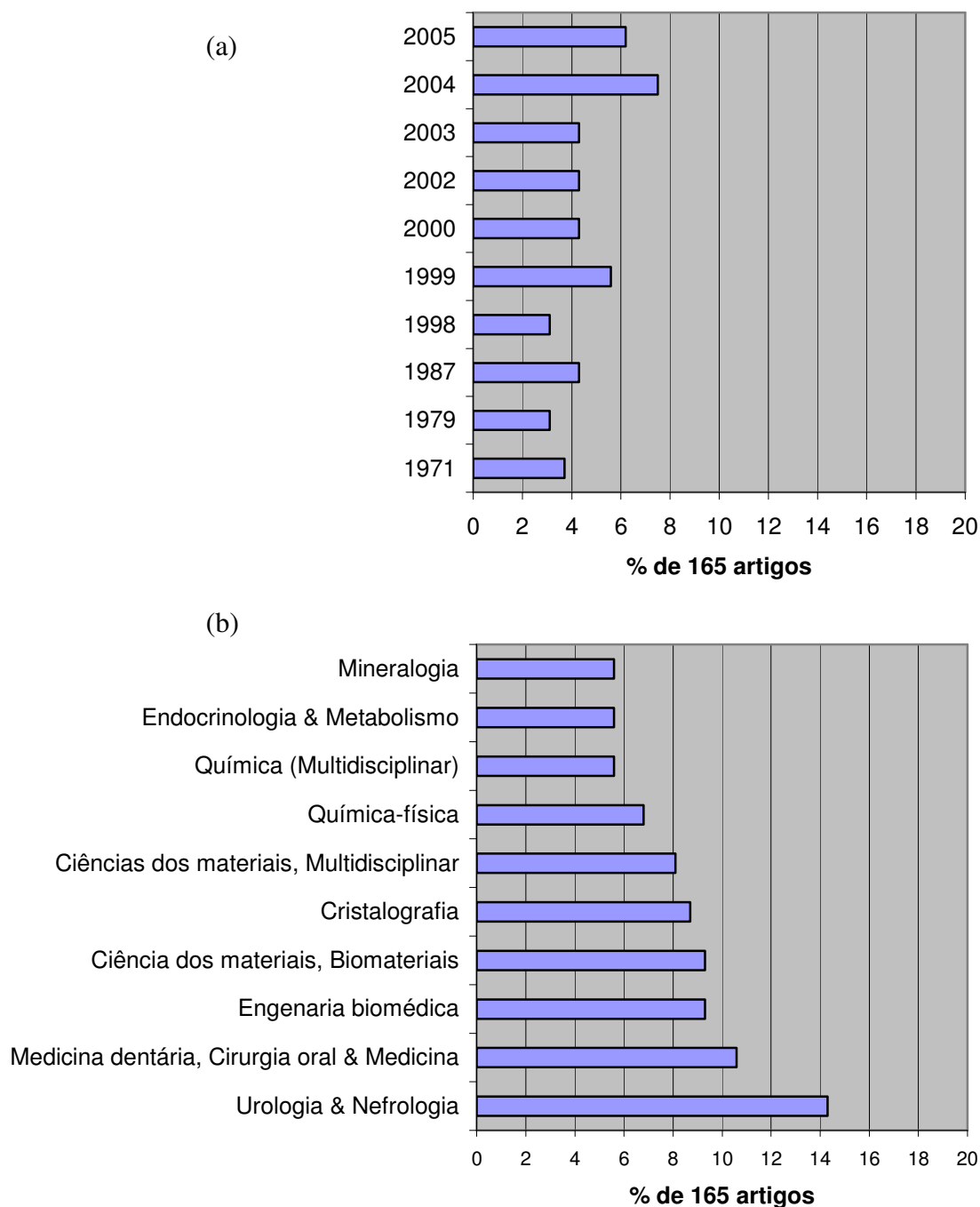


Figura 1.1 Análise bibliométrica com base na base de dados da *Web of Science* (artigos publicados em cujo título consta “brushite” ou “calcium diphosphate” ou DCPD). (a) Percentagem de 161 artigos publicados ordenados por ano de publicação. (b) Percentagem de 161 artigos publicados por área científica.

As áreas científicas que suportam esse esforço de investigação são as seguintes:

- As áreas de Química, Química-Física e Cristalografia objectivando, essencialmente, o desenvolvimento de métodos analíticos, o estudo da estrutura, termodinâmica e cinética químicas.

- As áreas de Ciência dos Materiais, Biomateriais e Engenharia Biomédica, onde se pretende, principalmente, desenvolver aplicações da brushite como material biocompatível na medicina.

É na Medicina e Medicina Dentária, os tópicos que apresentam o maior esforço de publicação, onde se estuda, essencialmente, o papel da *brushite* em algumas patologias como a formação da pedra urinária.

Desta análise bibliométrica, torna-se evidente que poucos são os estudos efectuados com base em aspectos fundamentais de Engenharia Química, sobre a precipitação da *brushite*. A *brushite* é produzida por cristalização reactiva utilizando como reagentes soluções e/ou suspensões de cálcio e fósforo. Muito pouco é conhecido sobre as cinéticas de nucleação, crescimento e aglomeração e do efeito de impurezas na precipitação da *brushite* (Tadayyon et al, 2003) e, em particular, sobre a operação de cristalizadores industriais no caso particular da *brushite*. Muitas das aplicações anteriormente referidas, requerem um controlo efectivo da distribuição de tamanho de cristais, factor que permanece um desafio importante ainda em aberto na literatura.

1.3 Motivação e objectivos

Este projecto decorre do desenvolvimento de trabalhos de investigação anteriores na área da precipitação do fosfato dicálcico (nome comercial de $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), a partir de um problema colocado por uma empresa. Os estudos anteriormente efectuados suscitaram questões que se pretenderam aprofundar e que constituem o tema referido. Trata-se, portanto, de um problema teórico com interesse industrial. Assim o objectivo genérico desta dissertação de doutoramento é o seguinte:

- Estudo detalhado da precipitação da *brushite* tendo em vista o desenvolvimento de estratégias para um controlo mais apertado da distribuição de tamanhos de cristais.

Por outro lado, o tema central de investigação, a precipitação, tem tido nos últimos tempos uma importância e interesse crescentes, tendo em conta as múltiplas aplicações industriais desta operação. Embora a precipitação seja uma operação muito comum em Engenharia Química, é ainda muito difícil prever o tamanho médio dos cristais, que depende das velocidades de nucleação e de crescimento, e de fenómenos de aglomeração, muito comuns neste tipo de operações. A determinação e modelização destes processos são pois de importância fundamental.

A precipitação tem todas as características de uma cristalização de sais solúveis. No entanto difere deste último processo por lidar com substâncias pouco solúveis, em que se atingem níveis de sobressaturação muito elevados. Isto provoca a formação de um número muito grande de pequenos cristais cujas cinéticas de formação e

crescimento são geralmente diferentes das encontradas nos casos de sobressaturação mais baixa. O fosfato dicálcico, *brushite*, é um composto muito pouco solúvel (menos de 0,2 g/L em água e em condições normais ambientais), além de se apresentar em solução sob a forma de diferentes espécies químicas (de acordo com as condições de pH), o que vem complicar o problema. Por outro lado existe na literatura relativamente pouca informação experimental sobre os processos que ocorrem durante a precipitação e que permitam caracterizá-la devidamente. Assim, para além do objectivo geral anteriormente referido, identificam-se os seguintes objectivos específicos:

- Compreensão dos mecanismos da precipitação da *brushite*.
- Caracterização físico-química da precipitação da *brushite*.
- Estudo das cinéticas de nucleação, crescimento e aglomeração.
- Estudo do efeito de impurezas.
- Identificação dos mecanismos de controlo da distribuição de tamanhos dos cristais.
- Modelização matemática do processo com vista à optimização do mesmo.

Estes tópicos foram tratados ao longo de oito capítulos conforme se descreve a seguir.

1.4 Organização da tese

Esta dissertação de doutoramento contém uma componente teórica e experimental bem definidas. O trabalho desenvolvido encontra-se documentado em oito capítulos, incluindo o presente capítulo. Em cada um deles procura-se seguir um formato uniforme: é apresentada primeiro uma introdução com uma revisão bibliográfica sobre os tópicos em causa, é descrito o procedimento experimental, apresentam-se os resultados respectivos (incluindo o tratamento matemático e respectiva interpretação), depois são apresentadas conclusões, e finalmente, os dados, resultados e cálculos auxiliares são apresentados em anexo no final de cada um dos capítulos. De seguida apresenta-se uma breve síntese de cada Capítulo:

- **Capítulo 2.** No capítulo 2 são apresentadas algumas considerações sobre a operação de cristalização, nomeadamente, as principais técnicas de obtenção de cristais (várias formas de geração de sobressaturação) e os vários tipos de cristalizadores. Pretende-se ainda dar a conhecer, sintetizadamente, o fosfato dicálcico dihidratado e outros fosfatos de cálcio, no que diz respeito a propriedades, aplicações e processos de produção.
- **Capítulo 3.** Tendo em conta a existência de apenas alguns dados de equilíbrio, exclusivamente à temperatura de 25°C, para o sistema em estudo, iniciou-se o trabalho experimental pela determinação da

solubilidade do $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em água e em meio ácido tendo em conta o processo químico de obtenção do fosfato dicálcico. Os resultados são apresentados no capítulo 3. Os dados recolhidos da literatura são apresentados e comparados com os valores obtidos experimentalmente. A reacção do ácido fosfórico com o hidróxido de cálcio (de que resulta o fosfato dicálcico) é bastante complexa, levando à formação de vários compostos, por vezes mal definidos, e cujo equilíbrio não é de fácil determinação, e que depende, como é óbvio, das condições experimentais em que se realiza a reacção (a presença de impurezas complicará naturalmente o problema). No capítulo 3 foi feito um estudo deste sistema, nomeadamente no que diz respeito à definição e previsão dos equilíbrios e das concentrações das várias espécies químicas existentes, de acordo com as condições experimentais (concentrações iniciais, pH, etc) em que se processa a reacção. Este estudo comporta uma componente de cálculo numérico muito importante: a resolução de um sistema de equações em número elevado e não linear. O modelo proposto foi validado com dados experimentais de condutividade.

- **Capítulo 4.** No capítulo 4 o processo de precipitação foi dividido em cinco estágios variando a extensão de cada um deles com as condições iniciais. O precipitado foi analisado por microscopia electrónica de varrimento e por difracção de raios X.
- **Capítulo 5.** No capítulo 5 estuda-se o crescimento da *brushite*. Numa primeira fase determinou-se o tamanho dos cristais ao longo do tempo. Com este estudo obteve-se uma equação que descreve o crescimento dos cristais ao longo de todo o processo e desprezou-se a aglomeração. Numa segunda fase foram calculados os valores de velocidade de crescimento (R_G). A dependência entre o período de indução e a sobressaturação exhibe diferentes formas consoante o mecanismo de precipitação, as quais são analisadas no capítulo 5 para uma melhor compreensão do processo de precipitação. Neste capítulo são também relacionadas algumas variáveis, tendo o conhecimento do valor da razão molar entre o cálcio e os fosfatos precipitados e entre o total de cálcio e fosfatos em solução fornecido indicações sobre a natureza do precipitado ao longo do processo. Posteriormente determinou-se a concentração de cristais de cada espécie ao longo do processo bem como as velocidades de formação e precipitação da *brushite* e de transformação da hidroxiapatite. Foram definidas as equações químicas que parecem representar as reacções que ocorrem: a precipitação da hidroxiapatite, a transformação da hidroxiapatite e a precipitação da *brushite*. Para uma melhor compreensão do processo deu-se particular ênfase à transformação da hidroxiapatite em *brushite*. Pretendeu-se também determinar as solubilidades numericamente.

- **Capítulo 6.** Um modelo matemático parcial da precipitação do fosfato dicálcico dihidratado é desenvolvido no capítulo 6 para modelizar os fenómenos que comandam o processo de formação da *brushite* nomeadamente a precipitação e crescimento da *brushite* e a transformação da hidroxiapatite em *brushite*, os quais representam os estágios finais do processo definido.
- **Capítulo 7.** O trabalho comportou também o estudo da influência das impurezas na morfologia e parâmetros cinéticos correspondentes à cristalização do $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. No capítulo 7 fez-se um estudo profundo sobre a influência do ião flúor. Para várias condições experimentais estudou-se o efeito sobre a morfologia dos cristais (com o recurso à microscopia electrónica), e também sobre o seu tamanho (utilizando-se para o efeito a granulometria laser).
- **Capítulo 8.** No capítulo 8 são apresentadas as conclusões deste trabalho, assim como sugestões para trabalho futuro e complemento do trabalho efectuado.

1.5 Referências

- Aoun, M., Plasari, R., David, J., Villermaux (1999), 'A Simultaneous Determination of Nucleation and Growth Rates from Batch Spontaneous Precipitation', *Chem Eng Sci*, **54**, pg 1161-1180
- Charriere, E., Terrazzoni, S., Pittet, C., Mordasini, P., Dutoit, M., Lemaitre, J., Zysset, P. (2001) 'Mechanical characterization of brushite and hydroxyapatite cements', *Biomaterials*, **22**, 2937-2945
- Clifford, T.Y., Chen P.-C. (1995), 'Nucleation, Agglomeration and Crystal Morphology of Calcium Carbonate', *AIChE Journal*, **41** (1), 68-77
- Elliott, J. C. (1994) *Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates*, Studies in Inorganic Chemistry, 18, Elsevier
- Garside, J., R. J. Davey, A.G. Jones (1991) *Advances in Industrial Crystallization*, Oxford, Butterworth-Heinemann
- Harrison, R.G., Todd, P., Rudge, S.R., Petrides, D. P. (2003), *Bioseparation science and engineering*, Oxford University Press, NY, USA
- Heijnen, W.M.M., Hartman, P. (1991), 'Structural morphology of gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Brushite ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and pharmacolite ($\text{CaHASO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)', *Journal of cristal growth*, **108** (1-2): 290-300

- Kelkar, V. V and Ka M. Ng (1999), 'Design of Reactive Crystallization Systems Incorporating Kinetics and Mass-Transfer Effects', *AIChE Journal*, **45** (1), pg. 69-81
- Kusters, K. A., Johan G. Wijers and Dirk Thoenes (1997), 'Aggregation Kinetics of Small Particles in Agitated Vessels', *Chemical Eng. Science*, **52** (1), pg. 107-121
- Landuyt, P.V., Peter, B., Beluze, L., Lemaitre, J. (1999) Reinforcement of osteosynthesis screws with brushite cement, *Bone*, **25**(2), 95S-98S
- Mersmann, A. (1994), *Crystallisation Tecnology Handbook*, Marcel Dekker, Inc
- Mullin, J. W. (1992) *Crystallisation*, 3rd ed.; Butterworth-Heinemann, Oxford
- Tavares, N. S. (1995) *Industrial Crystallization Process Simulation Analysis and design*, Plenum Press, New York, USA
- Jones, D.W., Smith, J.A.S. (1962) Structure of brushite, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$," *J Chem Soc*, 1414-1420
- Schofield, P.F., Knight, K.S., van der Houwen, J.A.M., Valsami-Jones, E. (2004) The role of hydrogen bonding in the thermal expansion and dehydration of brushite, di-calcium phosphate dehydrate, *Phys Chem Minerals*, **31** (9), 606-624
- Tadayyon, A., Arifuzzaman, S.M., Rohani, S. (2003) Reactive crystallization of brushite under steady state and transient conditions: Modeling and experiment, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42** (26): 6774-6785
- Tortet, L., Gavarri, J.R., Nihou, I G., Dianoux, A.J. (1997) Study of protonic mobility in $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (brushite) and CaHPO_4 (monetite) by infrared spectroscopy and neutron scattering, *Journal of solid state chemistry*, **132** (1), 6-16
- Tortet, L., Gavarri, J.R., Musso, J., Nihoul, G., Sarychev, A.K. (1998) Percolation and modeling of proton conduction in polymer/brushite composites, *Journal of solid state chemistry*, **141** (2), 392-403
- Ullmann, F. (1985) *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th ed., Weinheim, Federal republic of Germany, 1985, pp 498-500

Capítulo 2

Cristalização do sistema fosfato dicálcico: revisão bibliográfica

Resumo

Neste capítulo faz-se uma revisão dos conceitos considerados fundamentais para a prossecução desta dissertação de doutoramento. Numa primeira fase, são abordados aspectos mais fundamentais relacionados com os mecanismos de cristalização, equilíbrio e cinética, como ainda aspectos mais tecnológicos nas operações de cristalização e precipitação. Numa segunda fase é caracterizado o sistema alvo, o fosfato dicálcico, de acordo com a sua estrutura e propriedades químicas no que diz respeito à solubilidade e reacções em soluções aquosas, às suas propriedades ópticas, densidade e hábito. Numa terceira fase são revistas as formas possíveis e mais usadas na produção do fosfato dicálcico.

2.1 Introdução

Os fosfatos de cálcio (CaP) são os constituintes inorgânicos principais dos tecidos biológicos duros, facto que tem motivado uma extensa investigação sobre a precipitação destes compostos (Furedi-Milhofer *et al.*, 1976, Hohl *et al.*, 1982, Heughebaert e Nancollas, 1984, Abbona *et al.*, 1986, Heughebaert *et al.*, 1986). Dos vários tipos de fosfatos de cálcio, a precipitação da hidroxiapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)(\text{OH})_2$) é um processo de grande importância (Lazié, 1995) para vários fins industriais abrangendo quer a purificação da água e a produção de fertilizantes quer o fabrico de cerâmicas biocompatíveis. Em Biologia, a hidroxiapatite sintética tem sido investigada extensivamente como um análogo dos minerais dos ossos e dentes. Diferentes tipos de fosfatos de cálcio (Fulmer *et al.*, 2002), tais como as apatites, são usados ou têm sido desenvolvidos em implantes para aplicações ortopédicas ou dentais. Também o fosfato dicálcico dihidratado é reconhecido como um produto importante para a produção de fertilizantes e tem sido estudado principalmente no papel que desempenha na formação fisiológica de fosfatos de cálcio ou seja, na mineralização e desmineralização biológica, tendo também demonstrado potencial como material biocompatível.

Os fosfatos de cálcio são normalmente produzidos por cristalização reactiva. As cinéticas de cristalização convencionais são caracterizadas em termos de dois fenómenos dominantes: nucleação e crescimento cristalino. A nucleação e o crescimento dos cristais são fenómenos competitivos porque ambos consomem, durante o processo de cristalização, massa do material desejado (Lang *et al.*, 1999). Têm sido desenvolvidos numerosos métodos para determinação de velocidades de nucleação e crescimento de cristais (Aoun *et al.*, 1999). As revisões feitas por Garside *et al.* (1991) e Tavaré (1991) dizem inteiramente respeito ao estudo da cinética de cristalização. A compreensão das cinéticas de precipitação é, no entanto, fundamental para o controlo do desempenho dos precipitadores industriais.

A nucleação em suspensões – a forma mais comum em cristalizadores industriais – é um processo muito complexo (Mullin, 1992). As taxas de nucleação e de crescimento dos cristais dependem da sobressaturação, das condições hidrodinâmicas, da temperatura, do tamanho dos cristais, da concentração de impurezas, etc (Aoun *et al.*, 1999). A não homogeneidade na sobressaturação, temperatura, densidade da suspensão verifica-se sempre em grandes cristalizadores. Como resultado, em diferentes regiões do cristizador podem, verificar-se diferentes mecanismos de nucleação (Qian and Botsaris, 1997). A presença de impurezas tem uma influência decisiva na morfologia dos cristais, nas cinéticas de nucleação e de crescimento (Budzyński *et al.*, 1986). Em regra, o sistema é complicado pela ocorrência de aglomeração de cristais, a qual é inevitável na cristalização ou precipitação de sais muito pouco solúveis. A determinação da taxa de nucleação, na presença de aglomeração, é difícil, pois o número de partículas é em

grande parte reduzido. A omissão da aglomeração pode resultar na subestimação da taxa de nucleação (Tai and Chen, 1995).

Neste capítulo faz-se uma revisão sobre os aspectos fundamentais das operações de cristalização e precipitação na indústria química. Numa segunda fase, revêm-se os principais trabalhos sobre a precipitação da *brushite*.

2.2 Processos de cristalização/precipitação

2.2.1 Definição e comparação

Como já referido no capítulo anterior, a cristalização consiste na conversão de uma substância ou de diversas substâncias do estado amorfo, líquido ou gasoso para o estado cristalino, sendo a força motriz do processo a diferença de potencial químico. Não existe uma distinção clara entre os processos de cristalização e os de precipitação, e os termos podem ser usados alternadamente. O termo cristalização corresponde a uma descrição mais geral e pode ser tomado como adjacente ao termo precipitação. Este último é genericamente usado para descrever a cristalização rápida de materiais pouco solúveis, geralmente como resultado de uma reacção química irreversível ou de mudanças físicas na solução. Além disso, um precipitado tem frequentemente uma morfologia pobremente definida. Sob tais condições a sobressaturação relativa é comparativamente alta, resultando em processos nos quais prevalecem as altas taxas de nucleação e nos quais o tamanho do produto final é pequeno. As possibilidades de controlar tais processos, a fim de alcançar as especificações desejadas do produto, são muitas vezes limitadas por causa da interacção entre acontecimentos cinéticos rápidos e condições de processo externas (Tavare, 1995). Alguns destes pontos são destacados na Tabela 2.1.

Assim, a precipitação envolve regra geral a ocorrência rápida e simultânea dos fenómenos de nucleação e crescimento (originando partículas de dimensões reduzidas) acompanhados, frequentemente, de processos secundários de aglomeração e envelhecimento. Todos estes fenómenos são difíceis de isolar e, como consequência, de serem sujeitos a estudos independentes.

2.2.2 Técnicas de cristalização/precipitação

O atingir-se o estado de sobressaturação é um pré-requisito para qualquer processo de cristalização/precipitação, e é, de facto, a sua principal força motriz (Lang *et al.*, 1999). As principais técnicas utilizadas para alcançar a sobressaturação são a evaporação, o arrefecimento, o vácuo, o 'salting-out', a sublimação inversa e a reacção (Mullin, 1992, Pedrosa, 1995). Outras técnicas menos convencionais, tais como a osmose reversa e alterações de pressão, também podem ser utilizadas para promover a cristalização/precipitação. A selecção da técnica utilizada para gerar a sobressaturação deverá ter em conta as características do sistema, os rendimento obtidos e aspectos

económicas específicos de cada modo de operação. De seguida revêm-se as principais técnicas utilizadas na indústria. Estes métodos vêm bem descritos em Pedrosa (1995).

Tabela 2.1 – Comparação entre processos de cristalização e precipitação.

	Cristalização	Precipitação
Definição	Formação de fase sólida	Rápida cristalização
Solubilidade	Grande extensão, usualmente média a alta	Baixa
Geração da sobressaturação	Todas as formas possíveis	Diluição e reacção
Sobressaturação relativa	Baixa	Alta
Morfologia do produto	Bem definida	Mal definida
Tamanho do produto cristalino	Grande	Pequeno
Mecanismo de nucleação	Secundário	Primário
Taxa de nucleação	Baixa	Alta
Ordem de nucleação	Baixa	Alta
Taxa de crescimento	Grande extensão (0,005 - 0,5 $\mu\text{m/s}$)	Baixa (0,005 - 0,05 $\mu\text{m/s}$)
Controlabilidade	Controlável	Difícil de controlar

- *Evaporação.* Evaporação é usada em sistemas cujos valores de solubilidade não são influenciados pela temperatura, ou cuja solubilidade diminui com o aumento daquela. Nesta técnica a sobressaturação é conseguida por evaporação do solvente, ao expor a solução a uma dada temperatura. Esta técnica é lenta e terá sido a primeira a ser aplicada. Como exemplo, tem-se a obtenção de cloreto de sódio a partir da água do mar. Outros sistemas típicos, que usam esta técnica, são soluções aquosas de sulfato de amónio e de sulfato de potássio, como também soluções de metanol e ácido tereftálico (Mersmann, 1994).
- *Arrefecimento.* O arrefecimento é a técnica mais vulgarmente utilizada em sistemas cuja solubilidade aumenta com a subida da temperatura. A formação da fase sólida processa-se devido ao arrefecimento da solução ou 'melt'. Os produtos resultantes apresentam normalmente elevado grau de pureza. O consumo de energia é reduzido, excepto quando se aplicam sistemas de

refrigeração. Exemplos típicos de soluções que utilizam este tipo de técnica são soluções aquosas de nitrato de potássio, de sódio e de amónio, como também de sulfato de cobre (Mersmann, 1994). O arrefecimento também é usado na purificação de substâncias através da recristalização. Neste processo, dissolve-se inicialmente a massa cristalina impura, utilizando para tal solvente quente. Segue-se depois uma fase de arrefecimento e simultaneamente uma nova cristalização. Para que esta técnica tenha bons resultados, o solvente deve dissolver melhor as impurezas do que o produto que se pretende purificar. O baixo rendimento é geralmente o seu inconveniente.

- *Vácuo.* Na cristalização por vácuo a vaporização ‘flash’ é usada para obter a sobressaturação. Neste processo, a cristalização envolve simultaneamente a cristalização por arrefecimento e por evaporação (Tavare, 1995).
- *Sublimação inversa.* Na sublimação inversa a matéria sólida é induzida a partir do seu vapor sobressaturado. Em certos casos, faz-se passar matéria do estado líquido para o de vapor e depois realiza-se a sublimação inversa. Esta técnica é muito aplicada na produção de compostos orgânicos e inorgânicos, nomeadamente o ácido benzóico, o cloreto de alumínio e o trióxido de molibdénio.
- *Reacção.* Na cristalização/precipitação por reacção obtém-se matéria sólida após reacção química entre reagentes gasosos e/ou líquidos misturados. O produto resultante depende do modo como se misturam os reagentes. Na cristalização por reacção homogénea os reagentes reagem entre si na fase líquida. A Tabela 2.2 fornece alguns exemplos. No caso de reacção heterogénea, um reagente é adicionado frequentemente na forma de gás ou vapor. Nas indústrias químicas, muitos produtos sólidos são produzidos por precipitação reactiva a partir de soluções de reagentes. Exemplos típicos desses produtos são os produtos cerâmicos, os catalizadores, os químicos finos, os produtos farmacêuticos, os óxidos não-ferrosos, os halogenetos, etc. A precipitação reactiva envolve uma sequência de passos, variando a nível de dimensões, desde o molecular até ao macroscópico, compreendendo reacção química, nucleação, crescimento dos cristais e processos de agregação (Kusters *et al.*, 1997).
- *‘Salting-out’* Em muitas situações, como por exemplo, quando as substâncias são termicamente degradáveis, a cristalização pode processar-se por ‘salting-out’, ou seja, por adição de um agente precipitante que diminui a solubilidade. A principal vantagem deste método consiste no facto de se poder trabalhar à temperatura ambiente. A pureza e o rendimento conseguidos com esta técnica são consideráveis. As características do solvente (tipo e concentração), a quantidade de solvente a adicionar (que determina o valor da sobressaturação), a sua velocidade de adição e a velocidade de agitação são variáveis que

condicionam a qualidade do produto final. Os solventes a usar devem ter as seguintes características:

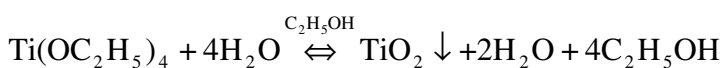
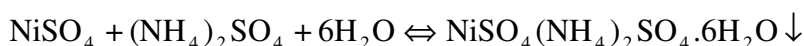
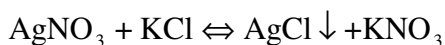
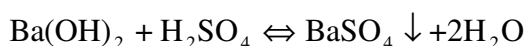
1. O segundo solvente deve ser solúvel no solvente inicial,
2. A solubilidade do soluto no segundo solvente deve ser muito pequena e
3. A separação dos dois solventes deve ser fácil e economicamente viável.

Alguns exemplos desta técnica são a cristalização de soluções aquosas de sulfato de sódio e de alúmen de potássio, com adição de metanol, e de soluções aquosas de alúmen de amónio e de cloreto de potássio, com adição de etanol.

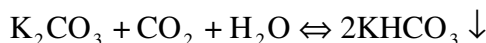
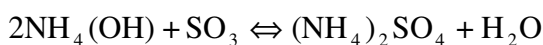
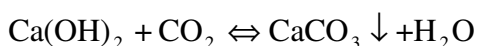
- *Osmose inversa*. Nos processos de osmose reversa uma das espécies iónicas é selectivamente transportada através da membrana gerando a sobressaturação conducente à precipitação/cristalização.
- *Alterações de pressão*. Em sistemas de altas pressões as alterações de solubilidade, devidas a variações extremas de pressão, criam uma substancial força motriz para a deposição de sólido.

Tabela 2.2 - Exemplos de processos de cristalização por reacção.

Reacções homogéneas:



Reacções heterogéneas:



2.2.3 Mecanismos de cristalização e precipitação

A obtenção de um estado sobressaturado é essencial em qualquer processo de cristalização, e o grau de sobressaturação, ou desvio relativo à condição de saturação (equilíbrio), é o factor fundamental no controlo do processo de deposição. Qualquer operação de cristalização compreende três passos básicos:

- 1) Obtenção da sobressaturação ou subarrefecimento,

- 2) Formação de núcleos de cristal (nucleação),
- 3) Crescimento dos cristais.

Todos estes processos podem verificar-se simultaneamente, em diferentes regiões da unidade de cristalização. A condição de sobressaturação não é por si suficiente para iniciar a cristalização em determinado sistema. Para que os cristais possam crescer, é preciso existir na solução um certo número de minúsculos corpos sólidos, conhecidos como centros de cristalização, sementes, embriões ou núcleos (Mullin, 1992). A nucleação pode ser classificada como homogénea, heterogénea e secundária (Figura 2.1). As nucleações homogénea e heterogénea são espontâneas enquanto que a nucleação secundária é induzida artificialmente (Qian and Botsaris, 1997). A nucleação secundária é aquela que ocorre somente devido à presença de sementes do cristal. Esta classificação é fenomenológica, não implicando que ocorram diferenças nos mecanismos moleculares entre os três tipos de nucleação (Qian and Botsaris, 1997).

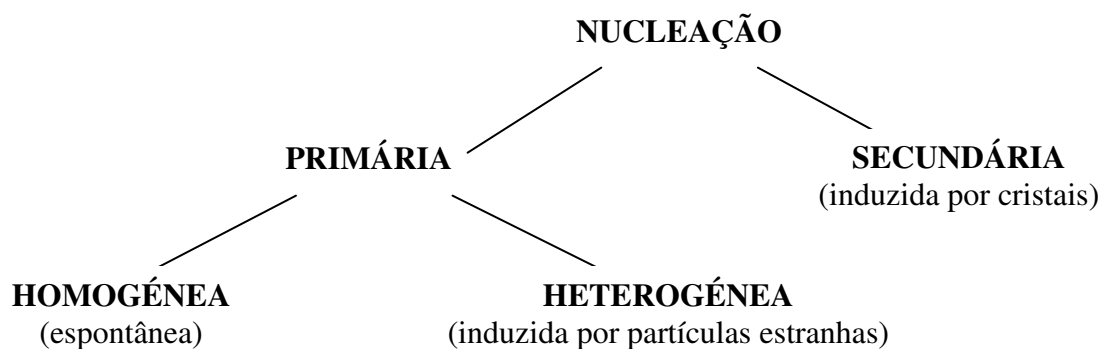


Figura 2.1 – Diferentes tipos de nucleação segundo Mullin (1992).

A cristalização reactiva, ou precipitação, compreende uma reacção química entre reagentes para formar um soluto que cristaliza num produto sólido. A formação de uma fase sólida, segundo uma reacção química em meio líquido, é o resultado da combinação dos processos de nucleação e de crescimento, que poderão ocorrer simultaneamente ou sequencialmente (Kelkar e Ng, 1999; Wibowo e Ng, 2000). Em princípio, estes dois processos primários devem determinar as propriedades químicas e físicas do precipitado. Estas propriedades podem ser modificadas substancialmente, devido à ocorrência de processos secundários (fundamentalmente envelhecimento/maturação e aglomeração), apesar de este fenómeno requerer muito mais tempo comparativamente ao estágio de formação da fase sólida inicial (Mullin *et al.*, 1989).

Os processos de agregação, nos quais as partículas aderem formando flocos, são considerados fundamentais na distribuição final de tamanhos e na morfologia dos sólidos, os quais determinam as propriedades da suspensão e do produto seco. Portanto, a compreensão do mecanismo de agregação é de primordial importância relativamente

ao comportamento, manuseamento e tratamento da suspensão e do produto (Kusters *et al.*, 1997). A aglomeração de cristais ocorre com frequência (Mullin, 1992), podendo mesmo predominar dificultando nestas condições a caracterização da distribuição dos tamanhos das partículas. A aglomeração das partículas pode verificar-se em qualquer fase do processo aumentando a sua complexidade. A adesão de partículas cristalinas e o seu crescimento conjunto pode processar-se de várias e diferentes formas e por diversas razões (Mullin, 1992). Nos processos de precipitação para produção de substâncias muito pouco solúveis, segundo reacções químicas rápidas, a aglomeração de cristais compete, como mecanismo dominante do crescimento das partículas, com o crescimento molecular dos cristais (Wachi e Jones, 1992). O tamanho primário dos cristais e o grau de aglomeração determinam, frequentemente, propriedades importantes das partículas de produto, tais como a área superficial específica e a velocidade de sedimentação, respectivamente.

A recristalização é um processo bastante rápido que envolve a alteração do tamanho, e, por vezes, da forma dos cristais segundo o mecanismo de difusão superficial ou de transferência de massa através da fase líquida. A recristalização pode processar-se tanto isotermicamente (também designada por maturação *Ostwald*), como não-isotermicamente (ou maturação não-*Ostwald*). A primeira é efectiva apenas em suspensões contendo cristais pequenos ($<1\ \mu\text{m}$), enquanto a última pode ter lugar mesmo em sistemas contendo cristais grandes, até tamanhos da ordem de vários milímetros (Garside *et al.*, 1991). A maturação *Ostwald* refere-se à tendência das partículas mais pequenas, quando dispersas na sua própria solução saturada ou sobressaturada, se dissolverem, sendo o soluto depositado posteriormente nas partículas maiores (Mullin 1992). Assim, as partículas pequenas desaparecem, as maiores ficam maiores e a distribuição de tamanhos de partículas transforma-se, gradualmente, numa dispersão com tamanho característico bem definido. A razão para este comportamento reside na tendência do material sólido do sistema se ajustar para um mínimo da energia total superficial livre (Mullin, 1992).

A força motriz, para a recristalização isotérmica, resulta do efeito de Gibbs-Thomson, i.e. verifica-se um aumento da solubilidade com o decréscimo do tamanho das partículas, ou seja, da diferença das solubilidades entre partículas pequenas e grandes (Garside *et al.*, 1991). Este efeito é desprezável para partículas maiores que $1\ \mu\text{m}$. As variações na temperatura e/ou concentração do sistema constituem a força motriz da recristalização não-isotérmica. Na maturação não-*Ostwald*, a velocidade de crescimento dos cristais, tanto de compostos solúveis como pouco solúveis, é favorecida para temperaturas e concentrações de suspensão elevadas.

Nos processos de envelhecimento, ocorre uma evolução dos sólidos precipitados amorfos para estruturas mais cristalinas. Ocorrem transformações de cristais metaestáveis para cristais estáveis, verificando-se um aperfeiçoamento da estrutura cristalina e alterações na estrutura química do precipitado. Durante o envelhecimento, as propriedades físicas do sólido também se alteram, especificamente a área superficial

específica do precipitado diminui, o tamanho médio das partículas aumenta, o número de cristais baixa e o volume do precipitado diminui. Este processo origina alterações microscópicas na fase sólida e, por vezes, alterações macroscópicas, particularmente, alterações do hábito, superfície específica ou composição química da fase sólida. Este processo é usualmente bastante lento.

A precipitação é uma operação importante em vários processos industriais. Em muitas operações é especificada a distribuição de tamanhos dos cristais do produto (Ilievski e White, 1995). A distribuição de tamanhos dos cristais produzidos depende dos processos de precipitação (isto é, crescimento cristalino, aglomeração, nucleação, quebra e dispersão de crescimento) e dos parâmetros operacionais (tais como a distribuição dos tempos de residência). A optimização da instalação de precipitação é frequentemente difícil, em virtude da insuficiente compreensão dos mecanismos de precipitação, particularmente da aglomeração de cristais. A aglomeração é o mecanismo de aumento de tamanho predominante e também o menos compreendido.

A presença de impurezas tem um impacto importante nos mecanismos de cristalização. A cristalização/precipitação por si só já é uma operação complexa, pelo que ainda o é mais por ocorrer em soluções multicomponentes, atendendo que é muito difícil, senão impossível, obter soluções isentas de impurezas, sobretudo à escala industrial. Desta forma, raramente se dispõe de informação para a operação e projecto de cristalizadores industriais (Avelino, 1996). É, portanto, importante proceder, também, à realização de estudos em soluções impuras, de modo a representarem, tanto quanto possível, a realidade no que diz respeito à produção industrial de sais inorgânicos (Avelino, 1996). A definição correcta da força motriz do processo tendo em consideração o efeito das impurezas presentes, é fundamental. No passado, a não utilização da diferença de potencial químico do soluto, nas fases existentes, podia justificar-se pela dificuldade inerente à descrição de coeficientes de actividade em soluções multicomponentes, cuja força iónica fosse elevada. Como a cristalização tem lugar apenas em soluções sobressaturadas, implica que, para a maioria dos electrólitos fortes, as concentrações são bastante superiores às permitidas pela equação de Debye-Hückel, ou por qualquer das suas extensões. Actualmente, os modelos termodinâmicos permitiram ultrapassar essa dificuldade, permitindo a correcção do valor da força motriz do processo face ao teor de impurezas (Avelino, 1996).

2.2.4 Cristalizadores

Os processos de cristalização/precipitação industriais são usualmente levados a cabo em tanques agitados, onde os reagentes entram em contacto, normalmente, em condições de fluxo turbulento (Kusters *et al.*, 1997). O grande número de diferentes cristalizadores industriais pode ser classificado num certo número de categorias gerais tais como agitado ou não agitado, controlado ou não controlado, classificado ou não classificado, líquido circulante ou magma circulante, etc... O termo controlado refere-se

ao controlo da sobressaturação. O termo classificado refere-se à produção de um produto de tamanho seleccionado pela classificação num leito fluidizado de cristais. Num cristalizador de líquido circulante, os cristais permanecem na zona de cristalização; apenas o líquido mãe límpido é circulado, por exemplo, através de um permutador de calor. No cristalizador de magma circulante, os cristais e o líquido mãe são juntamente circulados (Mullin 1992). Quanto ao modo de operação, os cristalizadores podem ser classificados como descontínuos, semi-contínuos ou contínuos.

Os cristalizadores descontínuos são usados extensivamente na indústria química, para a manufatura de uma ampla gama de produtos químicos finos de alto valor. Eles são, geralmente, vantajosos em operações de pequena escala, especialmente quando se trabalha com sistemas químicos que são de difícil manuseamento, devido, provavelmente, à sua alta viscosidade ou às suas propriedades tóxicas. Eles são de operação simples e são flexíveis, requerendo um menor investimento de capital (Tavare, 1995). A operação e controlo de processos de cristalização descontínuos são normalmente efectuados manipulando a temperatura da solução (método do arrefecimento) (Lang *et al.*, 1999). Os cristalizadores descontínuos são amplamente utilizados para estudos cinéticos em laboratório em virtude da relativa facilidade com que um grande número de variáveis operacionais podem ser estudadas num curto espaço de tempo. A principal desvantagem resulta do facto da operação descontínua ser dinâmica, com as variáveis de estado a variarem no tempo (população de cristais, sobressaturação, etc...) resultando numa maior complexidade computacional na análise da informação experimental. No entanto é possível, a partir de experiências em descontínuo e usando modelos matemáticos apropriados, determinar-se em simultâneo as cinéticas de crescimento e nucleação (Sohnel *et al.*, 1988).

Os cristalizadores contínuos são geralmente adequados ao fabrico de produtos cristalinos de grande tonelagem e volume, dado que podem ser operados nas condições desejadas, sob um estado estático, produzindo, assim, um produto de qualidade constante. Desde o início dos anos sessenta, tem sido estudado, em laboratório, o cristalizador contínuo de estado estático para pesquisa na cristalização industrial (Tavare, 1995).

Os cristalizadores semi-contínuos são largamente usados em operações de pequena escala, uma vez que são simples, flexíveis, requerem pequeno investimento e, geralmente, envolvem um menor desenvolvimento do processo. Para além da sua flexibilidade e facilidade de operação, as operações semi-contínuas permitem um maior controlo sobre o processo, prevenindo a formação de produtos secundários indesejados e melhorando a qualidade e rendimento do produto final.

2.3 O sistema fosfato dicálcico dihidratado (DCPD)

2.3.1 Fosfatos de cálcio

Os fosfatos de cálcio são sólidos brancos (excepto quando revestidos por iões com cor), a maioria são pouco solúveis em água, e alguns são bastante insolúveis, mas dissolvem-se todos em ácidos. Os fosfatos de cálcio têm uma importância vital nos sistemas biológicos, nomeadamente na formação dos chamados tecidos duros. Dos fosfatos de cálcio, os ortofosfatos são sais do ácido fosfórico tribásico, H_3PO_4 , podendo, por isso, conter iões H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} ou PO_4^{3-} (Elliott, 1994). Aqueles que possuem iões H_2PO_4^- só se formam em condições bastante ácidas, não se encontrando normalmente nos sistemas biológicos.

Os pirofosfatos ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, dipolifosfatos) e polifosfatos possuem ligações P-O-P, e têm uma importância biológica inferior à dos ortofosfatos, embora se verifiquem pirofosfatos de cálcio em algumas calcificações patológicas. Os pirofosfatos são potentes inibidores da nucleação e do crescimento de cristais de ortofosfatos de cálcio em sistemas aquosos.

Muitos ortofosfatos existem sob a forma de minérios, sendo os mais importantes as apatites. As apatites têm a fórmula $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$, onde X pode ser o ião F^- (fluorapatite, FAp), o ião OH^- (hidroxiapatite, HAP) ou o ião Cl^- (clorapatite, ClAp) entre outros. A estrutura das apatites é muito tolerante a substituições iónicas e, por exemplo, os iões Ca^{2+} podem ser parcialmente ou totalmente substituídos por iões Ba^{2+} , Sr^{2+} ou Pb^{2+} , e os PO_4^{3-} por iões AsO_4^{3-} . O mineral dos dentes e dos ossos consiste na hidroxiapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HAP, com alguma substituição de iões (Christoffersen *et al.*, 1998).

A hidroxiapatite é usualmente caracterizada pela razão cálcio/fosfato (Ca/P) (Fulmer *et al.*, 2002) podendo existir numa gama de composições com fórmula química geral $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$ podendo x tomar valores entre 0 e 1. Para a HAP estequiométrica, $x=0$, a razão Ca/P é 1,67 e a fórmula unitária é $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, desprezando possíveis substituições. No outro extremo da série composicional, $x=1$ para a HAP totalmente deficiente em cálcio, sendo a fórmula $\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5(\text{OH})_2$.

O fosfato dicálcico dihidratado (DCPD), ou *brushite*, é um ortofosfato de cálcio com a fórmula química $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. O DCPD ocorre em pequenas quantidades em depósitos de minério de fostafo e em algumas calcificações patológicas. O DCPD ocorre como intermediário na precipitação da HAP. Foi proposta como intermediário em diversos processos (Elliot, 1994):

- Na mineralização de apatites,
- Em processos de mineralização de ossos,
- Na dissolução de esmalte em ácidos (Borggreven *et al.*, 1986) e
- Durante o tratamento tópico dos dentes com flúor (Chow and Brown, 1973).

2.3.2 Estrutura do DCPD

A estrutura do cristal *brushite* foi estudada por Jones e Smith (1962) e Curry e Jones (1971). Recentemente, a estrutura tridimensional da *brushite* foi simulada por Sainz-Díaz et al. (2004) a qual vem esquematizada na Figura 2.2. Tem uma estrutura que não possui um centro de simetria e contém colunas paralelas à diagonal curta da face (010) da célula unitária, de íões Ca^{2+} e HPO_4^{2-} alternados. Estas colunas juntam-se para formar folhas onduladas as quais lhe conferem uma estrutura muito típica. As folhas são compostas por CaHPO_4 , são normais ao eixo 'b', e são ligadas por moléculas de água. Folhas semelhantes são encontradas em fosfato monocálcico monohidratado, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (MacLennan and Beevers, 1956). A estrutura é próxima da do gesso, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sakae et al. 1978). As suas características mais importantes podem ser resumidas da seguinte forma:

- É um cristal monoclinico.
- Pertence ao grupo de espaço Ia.
- Possui os parâmetros de arranjo de malha: $a=5,812 \pm 0,002$, $b=15,180 \pm 0,003$, $c=6,239 \pm 0,002$, e $\beta = 116^\circ 25 \pm 2'$.
- Existem quatro fórmulas unitárias por unidade de célula com a unidade assimétrica $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, pelo que nenhum dos 5 átomos de hidrogénio está relacionado por simetria.
- O hidrogénio ácido tem uma ligação P-O longa (1,608(6) Angstroms) superior à de outras ligações (1,506(5) a 1,532(5) Angstroms).

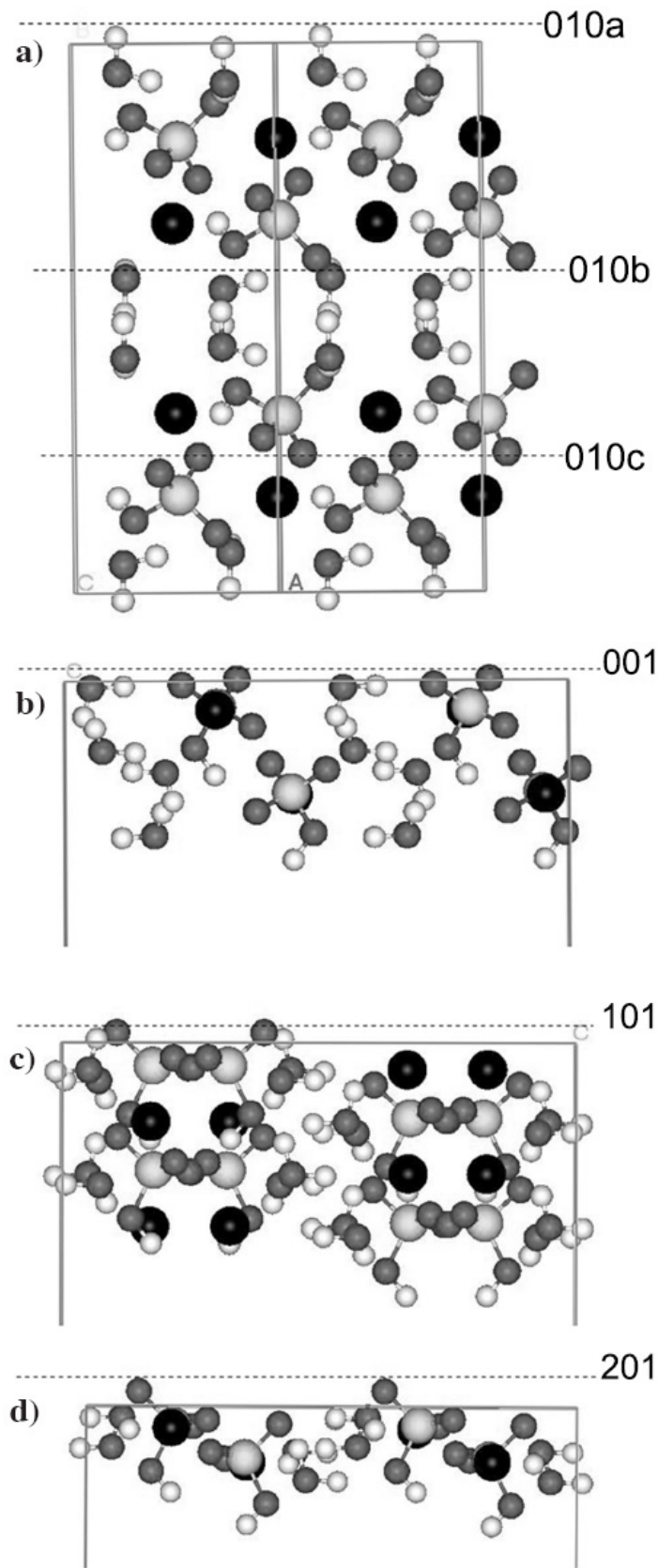


Figura 2.2: Estrutura do cristal de *brushite* ($\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) calculada por Sainz-Díaz et al. (2004). Os átomos de Ca, P, O e H são representados pelas cores preta, cinzento claro, cinzento escuro e branco respectivamente. As linhas tracejadas representam as possíveis terminações das superfícies a) (010), b) (001), c) (101) e d) (201)

2.3.3 Solubilidade

O fosfato de cálcio estável a determinado pH é aquele que possui a menor solubilidade. Assim, o fosfato de cálcio estável terá também a menor concentração de cálcio. De acordo com a figura 2.3, onde estão representadas as isotérmicas de solubilidade a 25°C, a hidroxiapatite é o fosfato de cálcio estável na gama de pH superior a 4,2. A hidroxiapatite e o hidrogenofosfato de cálcio anidro têm estabilidades equivalentes a pH 4,2, indicando que estes possam ser os compostos do equilíbrio de fases a este pH.

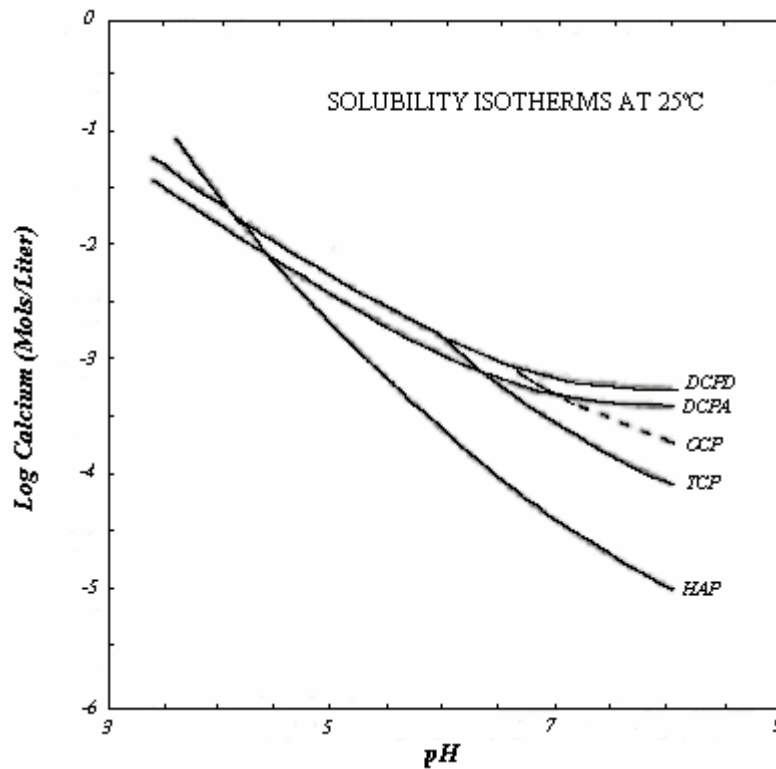


Figura 2.3 - Variação da solubilidade de diferentes fosfatos de cálcio com o pH a 25°C. DCPD, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; DCPA, CaHPO_4 ; OCP, $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_3\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; TCP, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; HAP, $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$.

Gregory *et al.* (1970) propuseram uma dependência do produto de solubilidade do DCPD, K_{ps} , com a temperatura T (K), (baseada na actividade do produto $(\text{Ca}^{2+})(\text{HPO}_4^{2-})$ e com dimensões $\text{mol}^2 \text{L}^{-2}$), e das constantes de estabilidade para $[\text{CaHPO}_4]^0$ ($K_x \text{L mol}^{-1}$) e $[\text{CaH}_2\text{PO}_4]^+$ ($K_y \text{L mol}^{-1}$):

$$\ln(K_s) = -8403,5/T + 41,863 - 0,09678T \quad (2.1)$$

$$\ln(K_x) = 51090/T - 341,14 + 0,5880T \quad (2.2)$$

$$\ln(K_y) = 19373/T - 122,81 + 0,1994T \quad (2.3)$$

com $K_{ps}=2,386 \times 10^{-7}$, $K_x=385,65$ e $K_y = 4,469$ (a 37°C). A equação (2.1) mostra que a solubilidade decresce com o aumento da temperatura. O valor de K_{ps} obtido pela equação 2.1 está de acordo com o valor experimental obtido no sistema $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ a 25°C. O ponto singular DCPD/HAP é a pH 4,3 a 25°C, e a pH entre 5,132 e 5,281 a 37,5°C. O ponto singular DCPD/OCP é a pH 6,4 a 25°C, e a pH 5,0 a 37°C [168]. O ponto quártuplo entre DCPD, DCPA e uma fase de fórmula $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ocorre a 36°C, ou ligeiramente superior, pelo que DCPD não deverá ocorrer no diagrama de fases acima desta temperatura.

Os diagramas de fases mostram as fases termodinamicamente estáveis e dão indicação para as melhores condições para a sua síntese. Todavia, a fase que se forma sob determinadas condições é normalmente ditada por considerações cinéticas em detrimento das termodinâmicas (Elliot, 1994). Assim, apesar da hidroxiapatite ser o fosfato de cálcio mais estável termodinamicamente em condições fisiológicas, é agora geralmente aceite que, durante o processo de precipitação, outras fases tais como o DCPD e o OCP podem estar envolvidas como precursores de acordo com a lei dos estágios de Ostwald's. Esta lei prediz que as fases menos estáveis de maiores solubilidades são formadas preferencialmente durante uma precipitação sequencial. Uma vez que as fases mais ácidas e menos estáveis de DCPD e OCP cristalizam a velocidades consideravelmente mais elevadas que a HAP, elas podem ser estabilizadas cineticamente durante longos períodos no decorrer do processo de precipitação. Assim, tanto o DCPD como o OCP ocorrem em calcificações fisiológicas (Perez *et al.*, 1989).

Antecipando o trabalho experimental desenvolvido nesta dissertação de doutoramento, na gama de concentrações de reagentes estudada, o pH inicial variou entre 6.1 e 4.9 aproximadamente, e o pH no final do segundo estágio entre 5.7 e 4.6 respectivamente (ver figura 4.8 do Capítulo 4). Uma conclusão importante deste trabalho, e que de alguma forma contradiz o exposto no parágrafo anterior, numa fase inicial o factor cinético foi preterido em relação ao factor termodinâmico.

As entalpias padrão ($\Delta_f H^0$), energias livre de formação ($\Delta_f G^0$), entropias (S^0), calores específicos (C_p) e constantes de produto de solubilidade calculadas (K_{ps}) para alguns fosfatos de cálcio são apresentados para 25°C na Tabela 2.3. Referem-se à formação a partir dos elementos e assumindo o valor zero para o caso do H^+ .

Tabela 2.3 – Quantidades termodinâmicas padrão e constantes de produto de solubilidade calculadas de fosfatos de cálcio a 298,15 K (25°C).

Composto	$\Delta_f H^0$ KJ mol ⁻¹	$\Delta_f G^0$ KJ mol ⁻¹	S^0 KJ mol ⁻¹ K ⁻¹	C_p KJ mol ⁻¹ K ⁻¹	K_{ps}
CaHPO ₄	-1814,39	-1681,18	111,38	110,04	$1,83 \times 10^{-7}$
CaHPO ₄ .2H ₂ O	-2403,58	-2154,58	189,45	197,07	$2,59 \times 10^{-7}$
Ca ₈ H ₂ (PO ₄) ₆ .5H ₂ O	-	-12263	-	-	$1,01 \times 10^{-94}$
β-Ca ₃ (PO ₄) ₂	-4120,8	-3884,7	236,0	227,82	$2,07 \times 10^{-33}$
α-Ca ₃ (PO ₄) ₂	-4109,9	-3875,5	240,91	231,58	$8,46 \times 10^{-32}$
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	-13477	-12677	780,7	769,9	$6,62 \times 10^{-126}$
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂	-13744	-12983	775,7	751,9	$6,30 \times 10^{-137}$
H ₂ O	-285,830	-237,129	69,91	-	-
Ca ²⁺ (aq)	-542,83	-553,58	-53,1	-	-
OH ⁻ (aq)	-229,994	-157,244	-10,75	-148,5	-
H ₂ PO ₄ ⁻ (aq)	-1296,29	-1130,28	90,4	-	-
HPO ₄ ²⁻ (aq)	-1292,14	-1089,15	-33,5	-	-
PO ₄ ³⁻ (aq)	-1277,4	-1018,7	-222	-	-
F ⁻ (aq)	-332,63	-278,79	-13,8	-106,7	-

2.3.4 Propriedades ópticas, densidade e hábito do DCPD

As propriedades ópticas do DCPD foram determinadas para a luz de sódio (Elliot, 1994, Dana and Dana, 1944, Lehr et al., 1967). É bi-axial (positiva) com $2V=86^\circ$ (calculada $85,5^\circ$) e $\alpha = 1,540$, $\beta = 1,545$, e $\gamma = 1,551$. O plano óptico axial é perpendicular a (010), **Z** é paralelo a **b**, e o ângulo entre **X** e **c** é 30° em obtuso a β . A densidade calculada foi de $2,318 \text{ g cm}^{-3}$ (Beever, 1958).

O hábito é usualmente lamelar ou prismático, tabular em (010), i.e. paralelo às folhas onduladas referidas anteriormente. Os planos (010) e (001) são planos de corte perfeitos (Elliot, 1994, Lehr et al., 1967).

2.4 Processos de produção do DCPD

O DCPD é obtido por cristalização reactiva a partir de soluções e/ou suspensões de cálcio e fosfato. O produto iónico na precipitação de fosfatos de cálcio é aproximadamente constante na gama de pH 5-6 para concentrações de cálcio e iões fosfato equivalentes, e nestas condições ocorre a nucleação de fosfato dicálcio dihidratado (Walton et al., 1967). Para que esta precipitação ocorra é necessário um alto grau de sobressaturação (Madsen, 1970). Parece existir uma relação entre a dureza de um composto e o seu comportamento na precipitação. Apenas os sais com uma dureza

Mohr inferior a ≈ 3 formam prontamente, à temperatura ambiente, precipitados cristalinos bem definidos (Madsen, 1970). De seguida mencionam-se alguns métodos para a precipitação da *brushite* e também da hidroxiapatite uma vez que a precipitação destes compostos ocorre muitas vezes em associação:

- No trabalho de Tovborg e Rathlev (1953) o DCPD foi precipitado directamente pela adição simultânea, durante 2,5 a 3 horas, com agitação mecânica, de duas soluções (1 L contendo 90 g de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 5 g de KH_2PO_4 , e 1 L contendo 110 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a uma terceira solução (0,5 L contendo 10 g de KH_2PO_4) a 25°C e pH 4 a 5 (mantendo a adição de KH_2PO_4). O rendimento foi de aproximadamente 83 g e a perda de peso em ignição a 900°C foi de aproximadamente 1/2 wt % do valor teórico para a condensação a $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$;
- No trabalho de St. Pierre (1955) a precipitação de DCPD foi obtida pela neutralização de soluções diluídas de H_3PO_4 pela adição de sacarato de cálcio (preparado a partir de CaCO_3 e sucrose) abaixo de 10°C, resultando numa perda de peso por ignição a 900°C dentro de 0,2 wt% do teórico;
- No trabalho de Huffman *et al.* (1957) foram obtidos cristais grandes de DCPD ($1 \times 2 \times 0,5 \text{ cm}^3$) após longos períodos de crescimento (meses) a 25°C pela interdifusão através duma ponte de ácido cítrico (pH 3) de soluções de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (100 gL⁻¹) e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ também a pH 3;
- No trabalho de LeGeros e LeGeros (1972) o DCPD foi obtido pela difusão de iões Ca^{2+} em gel de sílica contendo iões de HPO_4^{2-} a pH 4-8;
- A HAP é geralmente precipitada segundo o método de síntese em equilíbrio em solução (Elliot, 1994). Este método assume que a s-HAP é a fase de equilíbrio sob as condições do sistema e que este está em equilíbrio. Duas aproximações podem ser usadas. Na primeira, a composição tem de ser controlada para que a solução só esteja sobressaturada relativamente à HAP e a nenhum outro CaP. Esta condição requer a aplicação de métodos de composição constante os quais geralmente só podem ser usados para pequenas quantidades. A segunda aproximação consiste em assumir que a s-HAP é a fase mais estável em solução a um pH acima do ponto singular HAP/DCPD (pH 4,3 a 25°C, figura 2.3). Se esta hipótese for correcta, qualquer CaP em solução após um período de tempo suficientemente longo transformar-se-á em s-HAP, tendo o cuidado de não permitir que o pH desça abaixo do ponto singular. Nas preparações da HAP por reacção entre o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e o H_3PO_4 , o ácido tem sido adicionado à base para evitar a formação de fases metaestáveis, e é usada uma suspensão em vez de uma solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para aumentar o rendimento;

- A HAP também pode ser formada adicionando iguais volumes de Ca(OH)_2 (sem CO_2) e soluções de MCPA a água destilada e desionizada a 100 °C com forte agitação a velocidade constante. Usa-se borbulhento com N_2 para desarejar o sistema (Elliot, 1994);
- A HAP também pode ser preparada por métodos que utilizam soluções com íons adicionais ao sistema $\text{Ca(OH)}_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ como é o caso do $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ e do $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;

2.4.1 Cinética de crescimento

Os processos de nucleação e crescimento de fosfatos de cálcio e respectivas cinéticas foram estudados por diversos autores (Marshall and Nancollas, 1969, Hohl *et al.*, 1982, Heughebaert and Nancollas, 1984, Christoffersen and Christoffersen, 1988a, Christoffersen and Christoffersen, 1988b, Frèche and Heughebaert, 1989, Barone *et al.*, 1976, Barone and Nancollas, 1978, Heughebaert *et al.*, 1986, Garcia-Ramos e Carmona, 1982, Shyu, 1984, Kemenade and Bruyn, 1989) e revistos por Nancollas (1984), Zawacki *et al.* (1986), Nancollas (1989) e Johnsson e Nancollas (1992). Uma análise detalhada é apresentada em Elliot (2004). De seguida destacam-se algumas conclusões importantes:

- A velocidade de crescimento de DCPD, R_G , é proporcional ao produto das concentrações de íons de cálcio e de hidrogenofosfato numa larga gama de razões Ca/P,

$$R_G \propto [\text{Ca}^{2+}][\text{HPO}_4^{2-}] \quad (2.4)$$

o que parece indicar que o crescimento é predominantemente controlado por um processo de reacção à superfície;

- A cinética de crescimento de DCPD é proporcional ao quadrado da quantidade a precipitar antes de ser atingido o equilíbrio;
- Estudos a composição constante, mostraram que o crescimento de cristais depende do pH e varia predominantemente ao longo de duas dimensões;
- A velocidade de cristalização de DCPD a 37°C e pH 6 (sem sementes) é muito superior do que a do OCP e da HAP em condições semelhantes de composição e temperatura. De notar que estas condições semelhantes não implicam que as forças motrizes termodinâmicas para o crescimento de cristais sejam semelhantes porque a solubilidade destes produtos é diferente;
- Na precipitação com sementes de DCPD, pH baixos e temperaturas elevadas (na gama 60-80°C) tendem a favorecer o crescimento do DCPD

em detrimento do OCP. A ordem de reacção a 70°C foi 2, no entanto, a 80°C, onde a velocidade de crescimento do DCPD foi muito superior, foi de ordem 4 (Frèche and Heughebaert, 1989);

- A DCPD cresce em sementes de HAP após um período de indução com a mesma cinética de crescimento da DCPD pura. Verificou-se também que a presença de iões F^- aumenta a quantidade da fase de hidroxiapatite, enquanto que o ácido etilidinedifosfónico promove a formação de DCPD. Esta observação indicia a ocorrência de uma provável competição entre a nucleação de DCPD e o crescimento de cristais em sítios já presentes em sementes de HAP.

2.5 Conclusões

A precipitação de fosfatos de cálcio é um tópico largamente estudado na literatura. São conhecidas as estruturas e propriedades físico-químicas de muitos CaPs. Foram também estudadas as cinéticas de cristalização em diversas condições de concentrações de reagentes, pH e temperatura. No entanto, trata-se de um sistema reaccional altamente complexo. Da reacção de $Ca(OH)_2$ com H_3PO_4 em reactor descontínuo podem formar-se vários ortofosfatos de cálcio ao longo do tempo, cuja dinâmica é o resultado da conjugação de factores cinéticos e termodinâmicos, podendo mesmo, por vezes os factores cinéticos prevalecer sobre o factor estabilidade da espécie química em causa. No caso concreto da precipitação do DCPD, verifica-se que é um ponto importante clarificar quais as fases da precipitação, quais as espécies químicas envolvidas e qual a sua dinâmica. Nos Capítulos 4, 5 e 6 apresentar-se-á um estudo detalhado da precipitação do DCPD, com a proposta de um esquema reaccional para a precipitação do DCPD nos Capítulos 5 e 6.

Os processos de cristalização e precipitação são muito comuns em Engenharia Química e estão largamente estudados na literatura. No entanto, é ainda muito difícil desenvolver modelos matemáticos com capacidade de predição do tamanho médio dos cristais, que depende das velocidades de nucleação e de crescimento, e de fenómenos de aglomeração, muito comuns neste tipo de operações. Existe pouca informação na literatura sobre a produção de DCPD em particular. A modelização matemática da produção do DCPD, incluindo uma proposta para leis cinéticas de crescimento, será tratada no Capítulo 6.

É largamente reconhecido na literatura o efeito das impurezas na precipitação de CaPs. Destas o F^- é a mais importante a nível industrial e também a mais estudada, uma vez que o F^- está associado ao ácido ortofosfórico (através da fosforite), um dos reagentes na produção de DCPD. Torna-se portanto necessário validar os resultados anteriores na presença de F^- . Esta análise é efectuada no Capítulo 7.

2.6 Referências

- Abbona, F., Lundager Madsen H. E., Boistelle R., (1986) The initial phases of calcium and magnesium phosphates precipitated from solutions of high to medium concentrations, *J. Crystal Growth*, 1986, **74** (3), 581-590
- Aoun, M., Plasari, R. David, J. Villiermaux, (1999) 'A Simultaneous Determination of Nucleation and Growth Rates from Batch Spontaneous Precipitation', *Chemical Engineering Science*, **54**, pg 1161-1180
- Avelino, A. M. R., Cristalização de NaCl e do NH₄Cl a partir de sistemas ternários destes sais, tese de Doutorado, I. S.T., Lisboa, 1996
- Barone, J.P., Nancollas G.H., Tomson M., (1976) 'The seeded growth of calcium phosphates. The kinetics of growth of dicalcium phosphate dihydrate on hydroxyapatite', *Calcif. Tissue Res.*, **21**, pg. 171-182
- Barone, J.P., Nancollas G.H., (1978) 'The growth of calcium phosphates on hydroxyapatites crystals. The effect of fluoride and phosphonate', *J. Dent. Res.*, **57**, 735-742
- Beevers, C.A., 'The crystal structure of dicalcium phosphate dihydrate, CaHPO₄.2H₂O, (1958) *Acta Cryst.*, **11**, 273-277
- Borggreven, J.M.P.M., Driessens F.C.M., Dijk J.W.E. van, (1986) 'Dissolution and precipitation reactions in human tooth enamel under weak acid conditions, *Arch. Oral Biol.*, **31**, pg 139-144
- Budz Jerzy, Alan G. Jones and John W. Mullin, (1986) 'Effect of Selected Impurities on the Continuous Precipitation of Calcium Sulphate (Gypsum)', *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **36**, pg 153-161
- Chow, L. C., Brown W.E., (1973) 'Reaction of dicalcium phosphate dihydrate with fluoride', *J. Dent. Res.*, **52**, 1220-1227
- Christoffersen, M.R., Dohrup, J., Christoffersen, J. (1998) Kinetics of growth and dissolution of calcium hydroxyapatite in suspensions with variable calcium to phosphate ratio, *J. Crys. Growth*, **186** (1-2): 283-290
- Christoffersen, M.R., Christoffersen J. (1988a) Spiral growth and dissolution models with constants related to the frequency of partial dehydration of cations and to the surface tension, *J. Crys. Growth*, **87**, 41-50
- Christoffersen, M.R., Christoffersen J., (1988b) The kinetics of crystal growth and dissolution of calcium monohydrogen phosphate dihydrate, *J. Cryst. Growth*, **87**, 51-61
- Dana, J. D., Dana E. S., System of Mineralogy, 7th Ed Vol II, Rewritten by C. Palache, H. Berman, C. Frondel. New York, John Wiley and Sons, 1944

- Heughebaert, J. C, Nancollas, G.H. (1984) Mineralization kinetics – the role of octacalcium phosphate in the precipitation of calcium phosphates, *Colloids and Surfaces*, **9** (1), 89-93
- Elliott, J. C. (1994) Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates, Studies in Inorganic Chemistry, 18, Elsevier
- Frèche, M., Heughebaert J. C. (1989), 'Calcium phosphate precipitation in the 60-80°C range', *J. Cryst. Growth*, **94**, pg 947-954
- Fulmer, M. T., Ison, I., Hankermayer C. R., Constantz B. R., Ross J., (2002) 'Measurements of the solubilities and dissolution rates of several hydroxyapatites, *Biomaterials* 23, 751-755
- Furedi-Milhofer, H., L. Brecevic and B. Purgaric, (1976) 'Crystal Growth and Phase Transformation in the Precipitation of Calcium Phosphates', *Faraday Discussion of the chemical Society*, **61**, pg 184-193
- Garcia-Ramos, J. V., Carmona P., (1982) 'The effect of some homopolymers on the crystallization of calcium phosphates', *J. Cryst. Growth*, **57**, pg 336-342
- Garside, J., R. J. Davey, A.G. Jones (1991) *Advances in Industrial Crystallization*, Oxford, Butterworth-Heinemann
- Gregory, T. M., Moreno E.C., Brown W.E., (1970) 'Solubility of $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in the system $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ at 5, 15, 25, and 37,5°C, *J. Res. Natn. Bur. Stand.*, **74A**, pg 461-475
- Heughebaert, J.C., de Rooij J.F., Nancollas G.H., (1986) 'The growth of dicalcium phosphate dihydrate on octacalcium phosphate at 25°C', *J. Cryst. Growth*, **77**, pg 192-198
- Heughebaert, J.C., Nancollas G.H., (1984) 'Kinetics of crystallization of octacalcium phosphate', *J. Phys. Chem.*, **88**, pg 2478-2481
- Hohl, H., Koutsoukos P.G., Nancollas G.H., (1982) 'The crystallization of hydroxyapatite and dicalcium phosphate dihydrate; representation of growth curves', *J. Cryst. Growth*, **57**, pg 325-335
- Huffman, E.O., Cate W.E., Deming M. E., Elmore K.L., (1975) 'Rates of solution of calcium phosphates in phosphoric acid solutions', *J. Agr. Food Chem.*, **5**, pg 266-275
- Ilievski, D, White, ET (1995) "Agglomeration during Precipitation: I. Tracer Crystals for $\text{Al}(\text{OH})_3$ Precipitation", *AIChE journal*, **41** (3): 518-524
- Johnsson, MS-A, Nancollas G.H., (1992) 'The role of brushite and octacalcium phosphate in apatite formation' *Crit. Rev. Oral Biol. Med.*, **3**, pg 61-82
- Jones, D.W., Smith, J.A.S. (1962) Structure of brushite, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *J Chem Soc*, 1414-1420

- Kelkar, V. V and Ka M. Ng, (1999) 'Design of Reactive Crystallization Systems Incorporating Kinetics and Mass-Transfer Effects', *AIChE Journal*, **45**, (1), pg. 69-81
- Kemenade, van M.J.J.M., Bruyn de PL, (1989) 'The influence of casein on the precipitation of brushite and octacalcium phosphate', *Colloids and Surfaces*, **36**, pg 359-368
- Kubota, N., M. Yokota and J. W. Mullin, 'Some Combinational Effects of Supersaturation and Impurity on Crystal Growth in Aqueous Solution', *Industrial Crystallization 1999*
- Kusters, K. A., Johan G. Wijers and Dirk Thoenes, (1997) 'Aggregation Kinetics of Small Particles in Agitated Vessels', *Chemical Eng. Science*, **52**, (1), pg. 107-121
- Lancia Amadeo, Dino Musmarra, Maria Prisciandaro, (1999) 'Measuring Induction Period for Calcium Sulphate Dihydrate Precipitation', *AIChE Journal*, **45**, (2), pg 390-397
- Lang, Y-D, Cervantes, A.M., Biegler, L.T. (1999) Dynamic optimization of a batch cooling crystallization process', *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38** (4), pg 1469-1477
- LeGeros, R. Z., LeGeros J.P., (1972) 'Brushite crystal growth by diffusion in silica gel and in solution', *J. Cryst. Growth*, 1972, **13/14**, 476-480
- Lehr, J. R., Brown E.H., Frazier A.W., Smith J.P., Thrasher R.D., (1967) 'Crystallographic properties of fertilizer compounds', *Chemical Engineering Bulletin* n°6. Muscle Shoals, Tennessee Valley Authority
- MacLennan, G., Beevers C.A., (1956) 'The crystal structure of monocalcium phosphate monohydrate, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ', *Acta Cryst*, 1956, **9**, pg 187-190
- Madsen, H.E.L. (1970) 'Ionic concentrations in calcium phosphate solutions. 1. Solutions saturated with respect to brushite or tetracalcium monohydrate phosphate at 37 degrees C', *Acta Chemica Scandinavica*, **24**(5), 1671
- Marshall, R. W., Nancollas G.H., (1969) 'The kinetics of crystal growth of dicalcium phosphate dihydrate', *J. Phys. Chem.*, **73**, pg 3838-3844
- Mersmann, A. (1994) *Crystallisation Technology Handbook*, Marcel Dekker, Inc
- Mullin, J. W., John D. Murphy, Otakar Sohnel, and Gerald Spoor, (1989) 'Aging of Precipitated Magnesium Hydroxide', *Ind. Eng. Chem. Research*, Vol. 28, No 11, pg 1725-1730
- Mullin, J. W., *Crystallisation*, 3rd ed.; Butterworth-Heinemann: Oxford, 1992
- Nancollas, G.H., (1984) 'The nucleation and growth of phosphate minerals; in Nriagu J.O., Moore P.B. (eds): *Phosphate Minerals*. Berlin, Springer-Verlag, Ch2, pg 137-154

- Nancollas, G.H.: 'In vitro studies of calcium phosphate crystallization', in Mann S, webb J., Williams R.J.P. (eds): *Biom mineralization, Chemical and Biochemical Perspectives*. Weinheim, VCH Verlagsgesellschaft, 1989, Ch 6, pg 157-187
- Pedrosa, A. M. C., (1995) *Precipitação do Gluconato de Sódio com Solventes Orgânicos*, tese de Mestrado, I.S.T., Lisboa
- Perez, L., Shyn L. J., Nancollas G. H., (1989) 'The phase transformation of calcium phosphate dihydrate into octacalcium phosphate in aqueous suspensions', *Colloids and Surfaces*, 38, 295-304
- Qian, Ru-ying and Gregory D. Botsaris, (1997) 'A New Mechanism for Nuclei Formation in Suspension Crystallizers: the Role of Interparticle Forces', *Chemical Eng. Science*, Vol 52, No 20, pg. 3429-3440
- Sainz-Díaz, C.I., Villacampa, A., Otálora, F. (2004), Crystallographic properties of the calcium phosphate mineral, brushite, by means of first principles calculations, *American Mineralogist*, 89, 307-313
- Sakae, T., Nagata, H., Sudo. T. (1978) The crystal structure of synthetic calcium phosphate-sulfate hydrate, $\text{CaHPO}_4\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, and its relation to brushite and gypsum, *American Mineralogist*, 63, 520-527
- Shyu, L.J. (1984) The solid/solution interface – a kinetic study of the crystallization of calcium fluoride and phosphate salts, PhD Thesis, SUNY, Buffalo, 1984
- Sohnel, O., Mullin J.W., Jones A.G. (1988), 'Crystallization and agglomeration kinetics in the batch precipitation of strontium molybdate', *Ind & Engn Chem Res*, **27** (9), pg 1721-1728
- St. Pierre, P.D.S. (1955) The preparation of dicalcium phosphate dihydrate and calcium pyrophosphate', *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2197-2198
- Tai Clifford, Y. and pao-Chi Chen, (1995) 'Nucleation, Agglomeration and Crystal Morphology of Calcium Carbonate', *AIChE Journal*, Vol. 41, No 1, pg 68-77
- Tavare, N. (1991) Batch crystallizers, *Reviews in chemical engineering* 7 (3-4), 211-355
- Tavare, N. S., *Industrial Crystallization Process Simulation Analysis and design*, Plenum Press, New York, 1995
- Tovborg Jensen, A., Rathlev J., (1953) 'Calcium hydrogen orthophosphate 2-hydrate and calcium hydrogen orthophosphate', *Inorganic Syntheses*, **4**, pg 19-22
- Wachi, S., Jones, A.G. (1992) "Dynamic modelling of particle size distribution and degree of agglomeration during precipitation" *Chemical Engineering Science*, **47**, (12), pg. 3145-3148
- Walton, A.G., Bodin, W.J., Furedi, H., Schwartz, A. (1967) Nucleation of calcium phosphate from solution, *Canadian J. Chem.*, **45**, 2695-2701

- Wibowo, C. and Ka M. Ng (2000) 'Unified Approach for Synthesizing Crystallization-Based Separation Processes', *AIChE Journal*, **46** (7), 1400 - 1421
- Zawacki, S. J., Koutsoukos P.B., Dalimi M.H., Nancollas G.H., (1986) 'The growth of calcium phosphates' in Davis J. A., Hayes K.F. (eds): *Geochemical Processes at Mineral Surfaces*, Am. Chem. Soc. Symp Series, **323**, pg 650-662

Capítulo 3

Monitorização do sistema de precipitação: medição e estimativa do estado do processo

Resumo

A precipitação do fosfato dicálcico dihidratado, *brushite*, foi estudada num sistema descontínuo a 25°C, misturando uma suspensão de hidróxido de cálcio e uma solução de ácido ortofosfórico, em quantidades equimolares. A concentração de hidróxido de cálcio e ácido ortofosfórico, antes da mistura, variaram de 50 a 400 mmol dm⁻³. A concentração de cálcio, pH, temperatura e condutividade foram medidas em linha e registadas em computador durante cerca de 3 horas. Verificou-se que o processo é exotérmico, e que as curvas características de cálcio são similares, tal como as curvas características de pH e de condutividade. A solubilidade da *brushite* foi determinada experimentalmente a 25°C, 30°C e 35°C, e na gama de pH 4,5–8. A solubilidade da *brushite* decresce com o aumento da temperatura. Determinou-se, também, uma equação que relaciona a solubilidade da *brushite* com o pH e temperatura. Foi definido o sistema reaccional, do qual resultou um sistema de equações cuja resolução permitiu obter a composição e propriedades do sistema ao longo do processo, a partir do conhecimento dos valores de temperatura, pH e concentração de cálcio. O modelo proposto foi ainda validado com dados experimentais de condutividade.

3.1 Introdução

A precipitação do fosfato de cálcio tem sido estudada por vários autores sob diferentes condições. Dependendo das condições de precipitação, como temperatura, grau de sobressaturação, pH e concentração inicial de reagentes, pode-se obter diferentes fases de fosfatos de cálcio (Hohl *et al.*, 1982, Heughebaert and Nancollas, 1984, DE Rooij *et al.*, 1984, Abbona *et al.*, 1986, Heughebaert *et al.*, 1986). Uma delas é o fosfato dicálcico dihidratado ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Estudos anteriores investigaram, sob diferentes condições e métodos de precipitação, qual a fase de fosfato de cálcio mais estável, quais as espécies químicas que precedem a final, o efeito das impurezas, e as leis cinéticas que governam a sua formação (Hohl *et al.*, 1982, DE Rooij *et al.*, 1984, Abbona *et al.*, 1986, Heughebaert *et al.*, 1986, Marshall and Nancollas, 1969, Tsuge *et al.*, 1996; Madsen and Thorvardarson, 1984, Perez *et al.*, 1989, Ngankam *et al.*, 1999, Sorensen and Madsen, 2000, Suge *et al.*, 1995). Devido às diversas condições em que estes trabalhos foram desenvolvidos e tendo em conta a grande complexidade deste sistema, não é simples estimar o que acontecerá numa situação muito específica.

Neste capítulo, estudou-se a precipitação resultante da mistura de quantidades equimolares de hidróxido de cálcio e de ácido ortofosfórico num reactor descontínuo.

No estudo do equilíbrio e cinéticas de precipitação em soluções, a determinação de solubilidades, das concentrações iónicas, da razão de sobressaturação, e da quantidade de sólido que pode precipitar numa dada solução sobressaturada, ou que se pode dissolver numa solução insaturada, têm uma importância vital (Madsen, 1970). Estas determinações são baseadas, normalmente, a partir de dados de medições electroquímicas ou de análises quantitativas, sendo um requisito natural que a composição e as propriedades do sistema sejam determinadas através do menor número possível de medições.

As concentrações (Rodrigues, 1998) das soluções podem ser determinadas directamente por análise ou indirectamente através da medição de algumas propriedades da solução que são funções sensíveis da concentração. As propriedades frequentemente escolhidas com este propósito incluem a densidade, a viscosidade, o índice de refração e a condutividade eléctrica. Elas podem ser medidas com alta precisão, especialmente quando as medições são feitas sob condições cuidadosamente controladas em laboratório.

É essencial determinar outras variáveis tais como a temperatura e a quantidade de impurezas já que estas variáveis podem alterar substancialmente o equilíbrio do sistema.

Neste estudo foram realizadas experiências a diferentes concentrações iniciais de reagentes e sempre a 25°C. A concentração de cálcio, pH, temperatura e condutividade foram medidas em linha (inoLab pH/Cond Level 3, WTW) e registadas em computador durante cerca de 3 horas. As amostras de suspensão foram retiradas a

diferentes intervalos de tempo, filtradas, secas e analisadas por microscopia electrónica de varrimento e caracterizadas por difracção de raios-X.

A solubilidade da *brushite* foi determinada a 25°C, 30°C e 35°C, e na gama de pH 4,5–8, pelo método de equilíbrio. A obtenção de uma equação relacionando a solubilidade da *brushite* em função do pH e da temperatura foi fundamental para o cálculo da sobressaturação, cujo conhecimento é indispensável no estudo de qualquer processo de precipitação.

A definição do sistema reaccional e a resolução do sistema de equações resultante das correspondentes equações de balanço material, leis de equilíbrio de protonação de fosfatos e de pares iónicos de cálcio e fosfato, e equações de sobressaturação de cálcio, permitiu conhecer a composição quantitativa de todas as espécies químicas presentes no sistema ao longo do processo.

3.1.1 Dados de equilíbrio (solubilidades)

A solubilidade de um soluto num dado solvente, é definida como a concentração daquele soluto na sua solução saturada, ou seja, como a concentração de equilíbrio (Pedrosa, 1995).

Uma solução diz-se saturada a uma dada temperatura quando, após um período prolongado de tempo, a concentração da solução em contacto com a substância sólida se mantém constante, por mais soluto que se adicione. Isto é, atingiu-se o equilíbrio dinâmico, estado em que se conjugam as situações de mínima energia e de máxima "desordem".

O conhecimento da solubilidade é imprescindível para a determinação da força motriz da cristalização, $\Delta c = c - c^*$, onde c representa a concentração da solução e c^* a concentração de equilíbrio. Além disso, possibilita a quantificação do rendimento do processo de cristalização.

Os diagramas de solubilidade representam as variações das solubilidades molares dos compostos relevantes em função do pH. A variação da solubilidade é tipicamente expressa em termos da concentração de um dos iões comum a todos os compostos relevantes. Para os fosfatos de cálcio é comum usar a concentração (ou actividade) de cálcio (Paul Brown, 1999).

Quando o soluto sólido é adicionado ao solvente, começa o processo de destruição (Russel, 1982) da estrutura do estado sólido do soluto. Pouco a pouco, partículas do solvente atacam a superfície do retículo cristalino, removendo partículas do soluto, rodeando-as e, finalmente, dispersando-as. O resultado é a destruição da estrutura do soluto e a alteração da estrutura do solvente (agora existem algumas partículas do soluto onde antes havia apenas solvente). A facilidade com que tudo isto ocorre depende das intensidades relativas das forças entre as partículas adjacentes do

soluto (interacções soluto-soluto) e entre as partículas de solvente (interacções solvente-solvente) antes do processo de dissolução, e das forças entre partículas de soluto e as do solvente (interacções soluto-solvente) após dissolução. À medida que se processa a dissolução, as forças soluto-soluto e solvente-solvente são substituídas pelas forças soluto-solvente.

A dissolução é um fenómeno complexo, que depende da natureza química das substâncias e das condições em que a solução é formada, tais como, a temperatura, pressão, pH, presença de impurezas e tamanho das partículas do sólido. A solubilidade aumenta geralmente com a temperatura. Todavia, em certos casos diminui, e noutros não apresenta qualquer variação (Bueno *et al.*, 1978).

Uma solução saturada (Tavare, 1995) com um dado soluto sólido está, como foi mencionado antes, em equilíbrio com a fase sólida. É o atingir do verdadeiro equilíbrio que representa uma das maiores dificuldades experimentais. Um prolongado e íntimo contacto é necessário entre o sólido e a solução.

A duração do período requerido para um dado sistema é decidido por observações empíricas.

A seguir, estão expostos os três métodos normalmente empregues na determinação de solubilidades.

- Método politérmico - este método baseia-se na determinação da temperatura de dissolução do "último cristal" presente na célula de equilíbrio, tal como descrito por Potter e Clynne em 1978 (Avelino, 1996) e Clynne e Potter em 1981 (Clynne and Potter, 1981). Embora seja muito moroso, conduz a resultados bastantes reprodutíveis. Soluções viscosas e determinações a baixas temperaturas exigem, normalmente, tempos de contacto superiores, o mesmo acontecendo com sistemas de baixas solubilidades. Na determinação da solubilidade em sistemas binários, o método consiste em adicionar à célula de equilíbrio uma determinada quantidade, rigorosamente pesada, de sal e de água. A quantidade de sal deve estar em excesso relativamente à concentração de equilíbrio para essa temperatura inicial. A suspensão é deixada a termostatar durante o tempo necessário para atingir a estabilidade. Posteriormente, aumenta-se gradualmente a temperatura até ao desaparecimento de todos os cristais. A temperatura do banho ou da suspensão na célula é medida continuamente durante o ensaio e com a maior precisão possível. Inicialmente, a temperatura é elevada de 1°C por cada hora, mas, à medida que os cristais vão desaparecendo, aqueles intervalos vão diminuindo, até à fase final em que se aumenta apenas 0,2°C e mesmo 0,1°C por hora. A agitação deve ser suave, de forma a promover o contacto entre o solvente e o sólido, mas de modo, a não fomentar situações de sobressaturação. A temperatura à qual o último cristal se dissolve é considerada a temperatura de solubilidade da respectiva solução. É conveniente proceder à realização de uma determinação prévia do valor da temperatura de

equilíbrio, ainda que pouco rigorosa. Os erros experimentais dependem fundamentalmente do tipo de sais em estudo e do controlo da temperatura. O método pode ser utilizado com uma boa reprodutibilidade, desde a temperatura ambiente ou mesmo inferior até cerca de 85-90°C.

- Método isotérmico - neste método, tal como no método anterior, a determinação da solubilidade é iniciada com a pesagem rigorosa de uma dada quantidade de solvente e de soluto, estando este em excesso. Utiliza-se uma célula munida de tubuladuras para a entrada da haste do agitador e para a adição de solvente, a qual é realizada por meio de uma bureta. Os volumes adicionados, em períodos intercalares, vão sendo progressivamente menores até ocorrer a dissolução total do sal. A evaporação do solvente, principalmente, a temperaturas elevadas é a maior fonte de erro deste método. A precisão deste é nas situações mais favoráveis de $\pm 0,5\%$.
- Método de equilíbrio - neste método promove-se o contacto entre o solvente e o sólido através de agitação suave a uma temperatura especificada. A solução vai assim permanecer durante o tempo necessário para atingir o equilíbrio. Quando este é atingido, cessa-se a agitação, obtendo-se no final uma solução saturada em equilíbrio com sólido ainda em excesso. Determina-se a concentração de equilíbrio por análise da solução sobrenadante, ou por determinação do peso de sólido em excesso. Para a análise da solução sobrenadante retira-se com uma pipeta, à temperatura da solução, amostras da solução sobrenadante. Esta operação deve ser executada rapidamente, dado que pode ocorrer deposição do sal ou solubilização de microcristais na pipeta. De seguida, as amostras são analisadas ou gravimetricamente ou por outra análise quantitativa adequada à determinação do soluto. Em certos casos (Tavare, 1995), métodos colorimétricos ou medições de propriedades físicas, tais como a densidade, a viscosidade, o índice de refração e a condutividade eléctrica, podem fornecer resultados rápidos e de confiança, especialmente quando as medições são efectuadas no laboratório sob cuidadosas e controladas condições. Procedendo à quantificação do sólido em excesso, a solubilidade será obtida por diferença entre a massa inicialmente pesada e a massa de sólido residual. As principais fontes de erro deste método são consequência de possíveis afastamentos do equilíbrio, quando se processa a recolha (solução não saturada ou sobressaturada); de dificuldades desta operação sobretudo a altas temperaturas; e ainda, segundo Avelino em 1996 (Avelino, 1996), das imprecisões decorrentes da determinação do soluto.

3.1.2 Sobressaturação

Uma solução (Rodrigues, 1998) que está em equilíbrio com a fase sólida é designada de saturada com respeito a esse sólido. Todavia, é fácil preparar uma

solução contendo mais sólido dissolvido do que aquele representado pela condição de saturação. Tal solução é denominada sobressaturada relativamente ao sólido dissolvido. O estado de sobressaturação é um pré-requisito para todos os processos de cristalização. É necessário atingir um grau apreciável de sobressaturação, através de uma apropriada manipulação das condições operatórias.

A força motriz fundamental para um processo de cristalização é a diferença de potenciais químicos entre a substância no cristal e na fase de solução. Assim, denominando o estado 1 como a espécie em solução e o estado 2 como a espécie cristalina, pode-se representar a força motriz como:

$$\Delta\mu = \mu_1 - \mu_2 \quad (3.1)$$

Escrevendo o potencial químico em termos de actividade:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln(a) \quad (3.2)$$

onde μ_0 é o potencial padrão.

A equação (3.1) pode ser escrita na forma:

$$\frac{\Delta\mu}{RT} = \ln\left(\frac{a}{a^*}\right) \quad (3.3)$$

sendo a^* o valor da actividade para uma solução saturada e a/a^* a sobressaturação fundamental, S .

Para electrólitos é mais adequado utilizar a actividade iónica média, $a_{\pm}$, em vez das actividades, pelo que a equação anterior toma a forma

$$\frac{\Delta\mu}{RT} = \nu \ln S_a \quad (3.4)$$

onde $\nu = \nu_+ + \nu_-$ e $S_a = \frac{a_{\pm}}{a_{\pm}^*}$

Apesar disso, é prática comum usar a sobressaturação como força motriz de concentração para o processo, dado que frequentemente os valores de actividade não são conhecidos.

Assim, e com base nas concentrações, a sobressaturação pode ser expressa num certo número de formas diferentes. De entre estas, as expressões de sobressaturação, σ , mais comuns são a diferença de concentrações, Δc , a razão de sobressaturação ou grandeza fundamental, S , e uma quantidade referida às vezes como a sobressaturação relativa, $\Delta c/c^*$. Se c é a concentração do soluto na solução e c^* a solubilidade desse soluto à mesma temperatura, então, aquelas quantidades podem ser definidas das seguintes maneiras:

$$\sigma = \Delta c = c - c^* \quad (3.5)$$

$$\sigma = S = c / c^* \quad (3.6)$$

$$\sigma = \Delta c / c^* = S - 1 \quad (3.7)$$

Adicionalmente, o termo "subarrefecimento" é usado para sistemas de um componente, já que é uma quantidade medida facilmente. Os termos correspondentes são:

$$\Delta\theta = \theta^* - \theta \text{ ou } \Delta T = T^* - T \quad (3.8)$$

onde θ e T são as temperaturas de operação, e θ^* e T^* as correspondentes temperaturas de saturação em graus Celsius ou Kelvin, respectivamente.

É de salientar que $\Delta\theta = \Delta T$ mas $\sigma' \neq \sigma''$:

$$\sigma' = \Delta\theta / \theta^* \text{ e } \sigma'' = \Delta T / T^* \quad (3.9)$$

As grandezas da sobressaturação nas expressões dadas dependem das unidades usadas para as concentrações. Em geral, e na ausência de informação sobre as actividades, deve ser dada preferência à sobressaturação definida em concentração molal, já que esta grandeza ao contrário da molaridade, não depende da temperatura.

O valor das sobressaturações relacionam-se com a grandeza fundamental através da razão dos coeficientes de actividade, $\gamma/\gamma^* = A$, pelo que no caso da molalidade vem:

$$S_a = S_m \gamma_m / \gamma_m^* = S_m A_m \quad (3.10)$$

Dispondo-se dos coeficientes de actividade para o electrólito em questão, pode-se determinar o erro introduzido na definição da sobressaturação pela utilização das simplificações anteriores, e, em simultâneo, avaliar a forma como as grandezas que dependem da sobressaturação virão afectadas.

Uma solução sobressaturada pode voltar ao seu estado de equilíbrio, pela deposição do soluto em excesso sobre cristais já existentes, ou por formação de novos cristais.

3.2 Procedimento experimental

3.2.1 Cristalização

As experiências foram realizadas na instalação experimental apresentada na Fig. 3.1 (a). A célula de precipitação consiste num reactor descontínuo cilíndrico de vidro, com 100 mm de diâmetro e 250 mm de altura, com um agitador de vidro a operar a 270 rpm. A temperatura foi regulada por uma camisa de água e um banho termostático mantido a 25°C.

A cristalização reactiva da *brushite* foi levada a cabo misturando iguais volumes, 0,5 dm³, de suspensão aquosa de hidróxido de cálcio (Riedel-de Haën, 96%)

e de solução aquosa de ácido ortofosfórico (Pronalab, 85%), com a mesma concentração molar. Foi usada água ultra-pura.

Os ensaios iniciavam-se com a rápida adição da suspensão de hidróxido de cálcio à solução de ácido ortofosfórico. A concentração de reagentes, antes da mistura, variaram de 50 a 400 mmol dm⁻³. A concentração de cálcio, pH, temperatura e condutividade foram medidas em linha (inoLab pH/Cond Level 3, WTW) e registadas num computador durante cerca de 3 horas. As amostras de suspensão foram retiradas a diferentes intervalos de tempo, filtradas, secas e analisadas por microscopia electrónica de varrimento e caracterizadas por difracção de raios-X. O cálcio foi analisado usando um eléctrodo selectivo (WTW-D82362 Weithem), e o pH foi medido por um eléctrodo WTW Sentix 6.

A difracção de raios-X foi efectuada com um difractómetro Philips PW1830 usando radiação CoK α ($\lambda_{CoK\alpha} = 0,1789\text{nm}$).

3.2.2 Dissolução

Os ensaios de dissolução foram executados na instalação ilustrada na Fig. 3.1 (b). Este compreende uma célula encamisada de vidro, com 60 mm de diâmetro e 170 mm de altura, com um agitador magnético, termostatizado para a temperatura requerida (25, 30 ou 35°C).

Adicionava-se uma quantidade de brushite em excesso à água, e a concentração de cálcio, pH, e temperatura eram medidas continuamente durante todo o processo. A solubilidade da brushite foi medida na gama de pH entre 4.5 e 8.

O pretendido valor de pH da solução obtinha-se adicionando solução de ácido hidrolórico (somente quando a concentração de cálcio se mantivesse estável).

3.2.3 Calibração de eléctrodos

Os diferentes eléctrodos foram calibrados com soluções tampão a 25°C.

A calibração de pH foi efectuada com os tampões WTW Model TPL 4 e WTW Model TPL 7, e a calibração da concentração de cálcio com tampões de CaCl₂ (Merk proanalysis 98%). Para esta última calibração, foram preparados três diferentes tampões com concentrações de cálcio de 200, 500 e 1000 ppm, e a força iónica foi ajustada pela adição de 6 mL de solução de KCl 4M a 500ml de solução tampão.

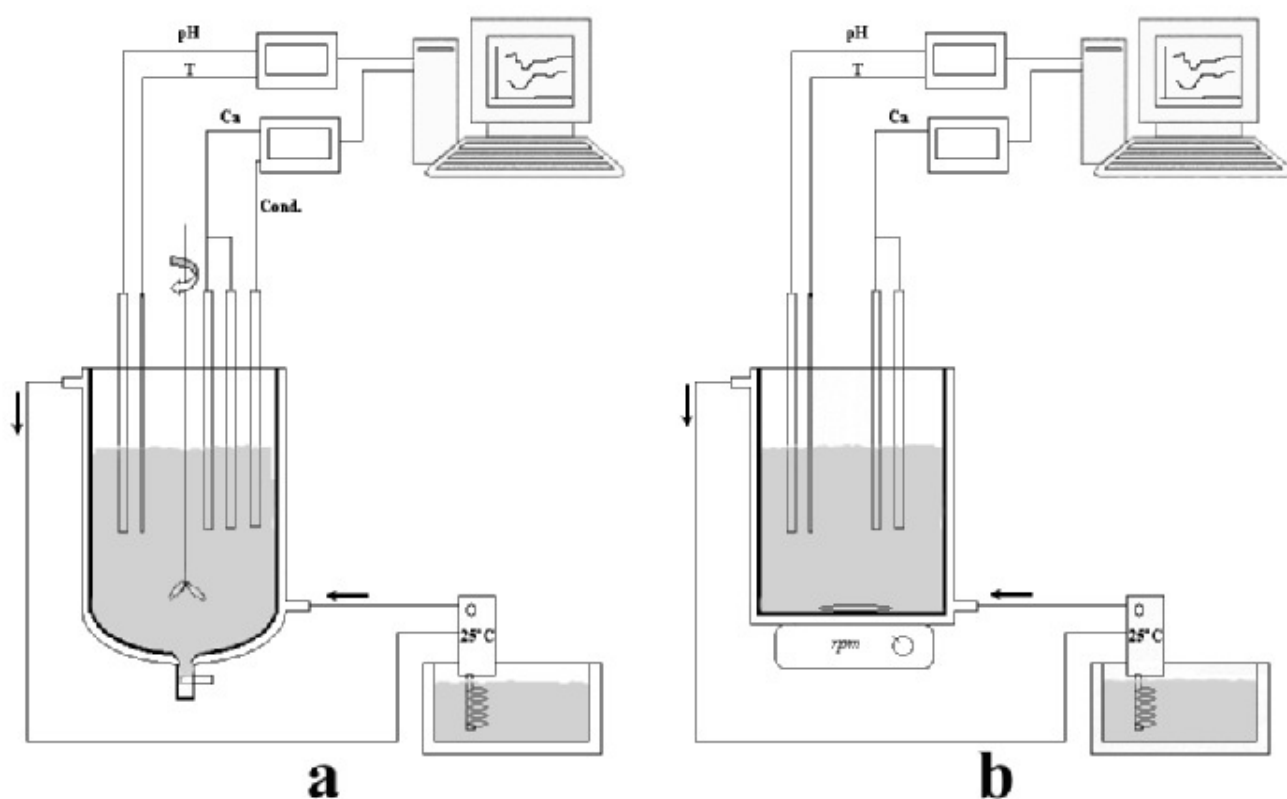


Fig. 3.1 - Instalação experimental da cristalização (a) e da dissolução (b).

3.3 Resultados e discussão dos resultados

3.3.1 Cristalização

Os seguintes gráficos apresentam as diferentes medições efectuadas durante os ensaios, sendo cada curva característica do processo com concentrações iniciais de reagentes específicas.

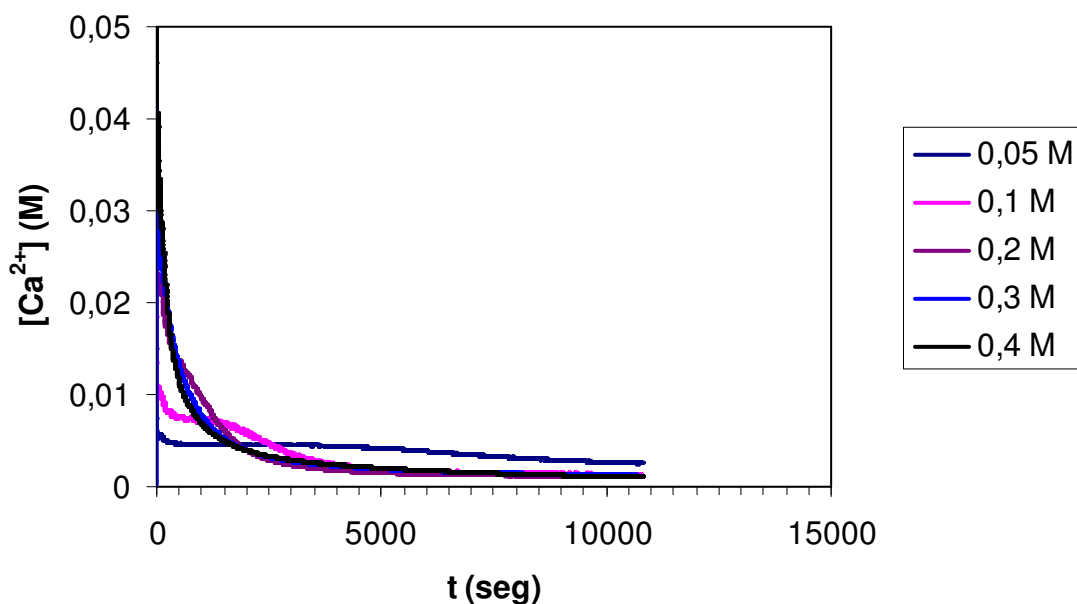


Fig. 3.2 Variação da concentração de cálcio no tempo, para diferentes concentrações de reagentes (antes da mistura).

Como se deduz da Fig. 3.1, as curvas características de cálcio, para as várias concentrações iniciais de reagentes, são similares.

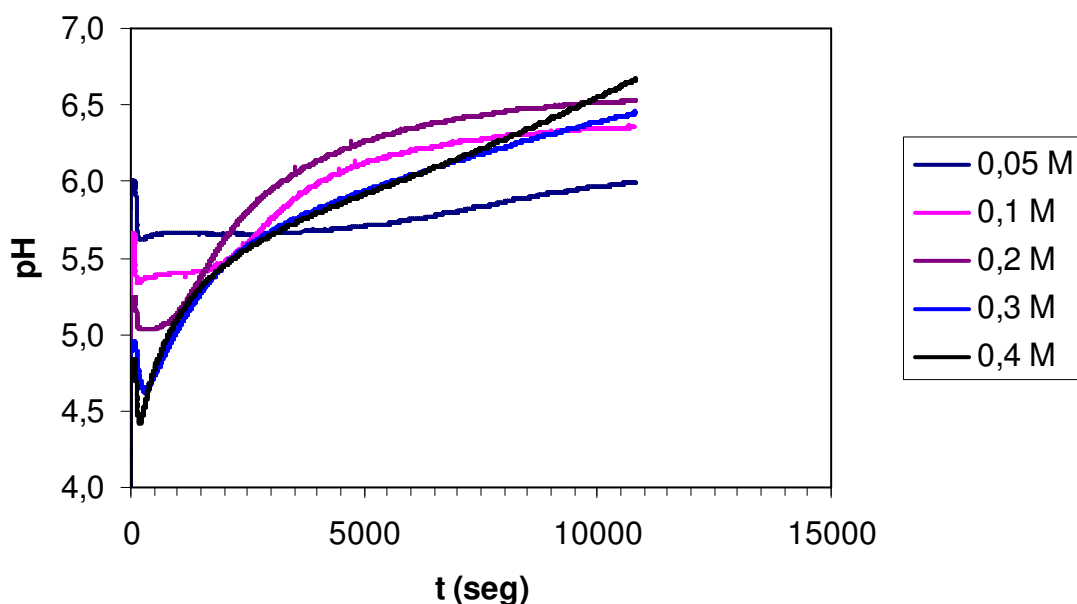


Fig. 3.3 Variação do pH no tempo, para diferentes concentrações de reagentes (antes da mistura).

Como se depreende da Fig. 3.3, as curvas de pH, para as diferentes concentrações iniciais de reagentes, são similares. O valor mínimo de pH atingido é tanto mais baixo quanto maior a concentração inicial dos reagentes.

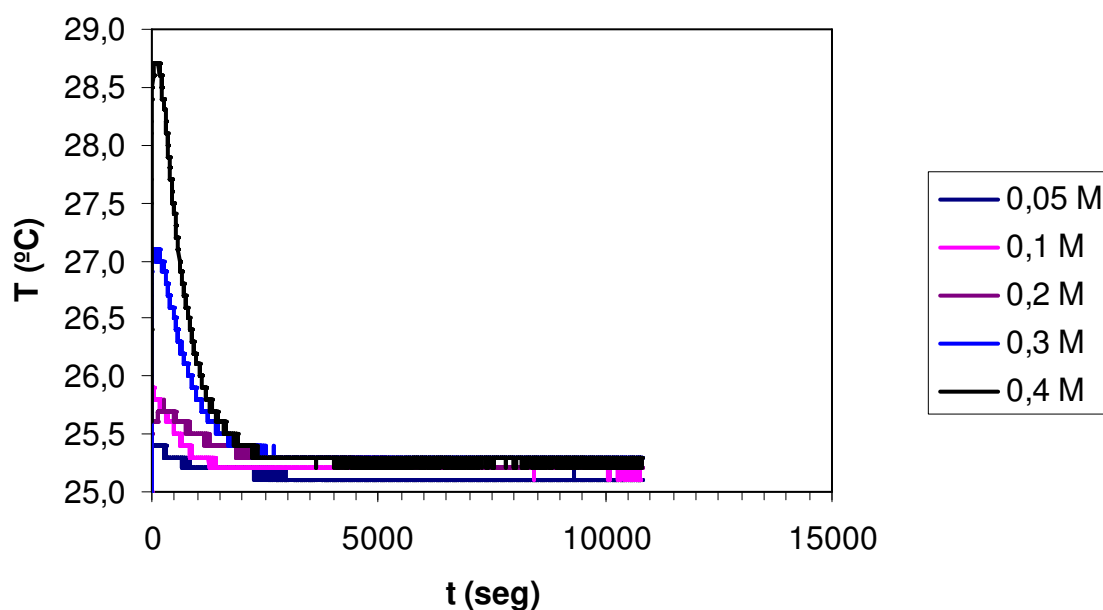


Fig. 3.4 Variação da temperatura no tempo, para diferentes concentrações de reagentes (antes da mistura).

O processo em estudo é exotérmico, como se infere desta última figura. A subida de temperatura verificada torna-se mais pronunciada para concentrações iniciais de reagentes mais elevadas, sendo de 3°C a maior variação observada.

A condutividade da solução, figura 3.5, diminui ao longo do tempo, tendo um comportamento idêntico para todas as concentrações iniciais de reagentes.

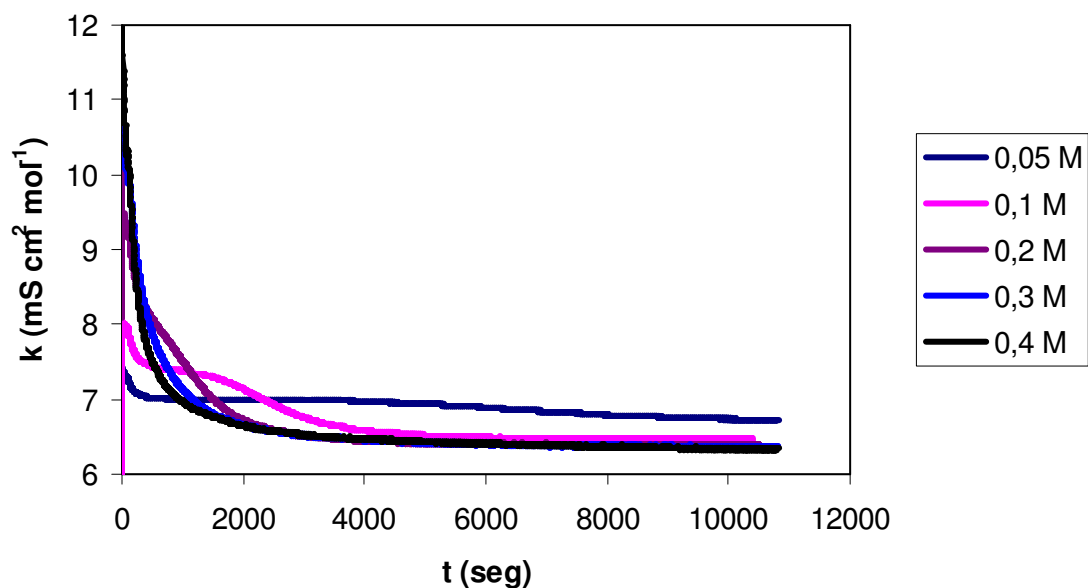


Fig. 3.5 Variação da condutividade no tempo, para diferentes concentrações de reagentes (antes da mistura)

3.3.2 Dados de equilíbrio (solubilidades)

A seguinte figura ilustra os valores de solubilidade da *brushite*, dos nossos ensaios e da literatura, para diferentes temperaturas e pHs.

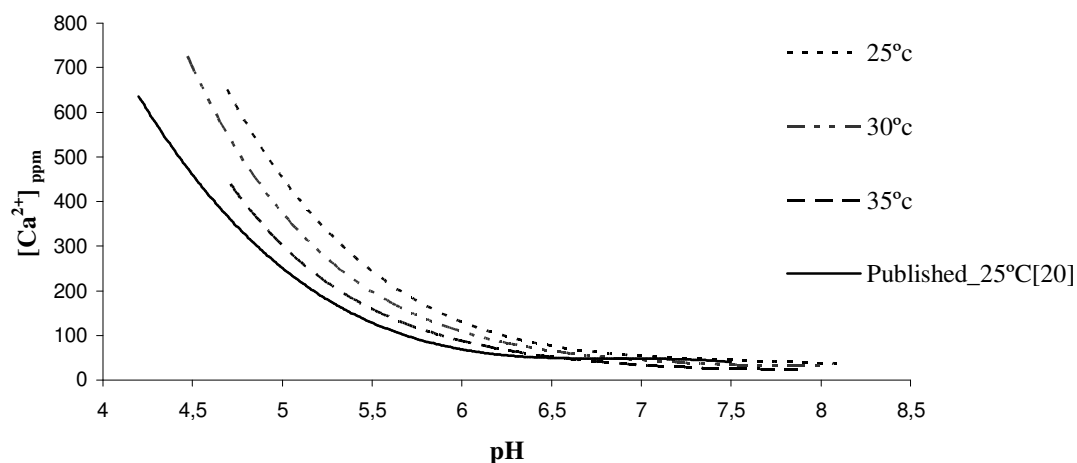


Fig. 3.6 Solubilidades da *brushite*, deste trabalho e publicadas, a diferentes temperaturas e pHs.

Na gama de temperaturas observada nos ensaios, a solubilidade da *brushite* decresce com o aumento da temperatura, como se ilustra na Fig. 3.6.

Os dados da literatura expressos na Fig. 3.6 foram obtidos no sistema ternário $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, não sendo directamente comparáveis com os dados experimentais deste estudo.

Os dados de solubilidade usados na determinação da sobressaturação foram os retirados da literatura.

Os dados deste trabalho foram obtidos somente para quantificar o efeito da temperatura na solubilidade da *brushite*, uma vez que não foi possível encontrar na literatura tal estudo.

Do ajuste aos valores de solubilidade da *brushite*, da literatura ($T = 25^\circ\text{C}$), em função do pH, na gama de valores de pH entre 4 e 7, obteve-se a seguinte relação ($r^2=0,9988$) :

$$s_{\text{brushite},25^\circ\text{C}} ([\text{Ca}^{2+}]_{\text{ppm}}) = 9,1083 \cdot \text{pH}^4 - 246,58 \cdot \text{pH}^3 + 2521,1 \cdot \text{pH}^2 - 11562 \cdot \text{pH} + 20138 = f_1 \quad (3.11)$$

Experimentalmente, retiramos a dependência da solubilidade da *brushite* relativamente à temperatura:

$$f_2 = \frac{s_{\text{exp}}(25^\circ\text{C}) - s_{\text{exp}}(30^\circ\text{C})}{5} (T(^\circ\text{C}) - 25) \quad (3.12)$$

Assim, a solubilidade da *brushite* em função do pH e da temperatura é dada pela seguinte expressão:

$$s_{\text{brushite}} ([\text{Ca}^{2+}]_{\text{ppm}}) = f_1 - f_2 \quad (3.13)$$

ou seja,

$$s_{\text{brushite}} ([\text{Ca}^{2+}]_{\text{ppm}}) = 9,1083 \cdot \text{pH}^4 - 246,58 \cdot \text{pH}^3 + 252,11 \cdot \text{pH}^2 - 11562 \cdot \text{pH} + 20138 - (-4,1187 \cdot \text{pH}^4 + 100,4689 \cdot \text{pH}^3 - 891,8019 \cdot \text{pH}^2 + 3373,7539 \cdot \text{pH} - 4479,3947) \cdot (T(^\circ\text{C}) - 25)/5 \quad (3.14)$$

Do ajuste aos valores de solubilidade da hidroxiapatite, da literatura ($T = 25^\circ\text{C}$), em função do pH, na gama de valores de pH entre 4 e 7, obteve-se a seguinte relação:

$$s_{\text{HAP}} ([\text{Ca}^{2+}]_{\text{ppm}}) = 3332142649,04 \cdot \text{pH}^{-10,93} \quad (3.15)$$

3.3.3 Sobressaturação

A sobressaturação foi definida em relação ao ião cálcio, atendendo a que a monitorização em linha deste ião foi possível, com um eléctrodo específico, e dispõe-se de dados de solubilidade, quer para a *brushite* quer para a hidroxiapatite, expressos em concentrações de ião cálcio.

Então a sobressaturação da *brushite* ou da hidroxiapatite, relativamente ao cálcio, pode exprimir-se das seguintes formas:

$$\sigma = \Delta C = [Ca^{2+}] - [Ca^{2+}]_{eq^\circ} \quad (3.16)$$

ou

$$\sigma = S = \frac{[Ca^{2+}]}{[Ca^{2+}]_{eq^\circ}} \quad (3.17)$$

ou

$$\sigma = \frac{([Ca^{2+}] - [Ca^{2+}]_{eq^\circ})}{[Ca^{2+}]_{eq^\circ}} \quad (3.18)$$

No caso da sobressaturação da *brushite* $[Ca^{2+}]_{eq^\circ} = s_{brushite}$. Se $[Ca^{2+}]$ for expressa em mol/L (molaridade) então a sobressaturação da *brushite*, derivada da segunda fórmula (sobressaturação fundamental), é a seguinte:

$$\sigma_{brushite} = \frac{[Ca^{2+}] \cdot 1000 \cdot 40,082}{f_1 - f_2} \quad (3.19)$$

que por definição é equivalente a

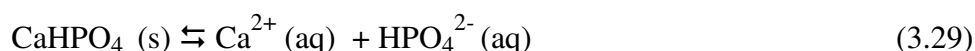
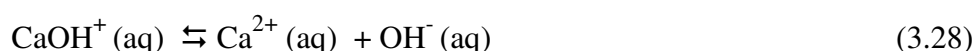
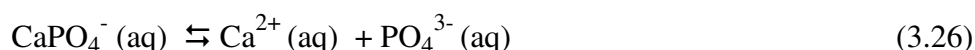
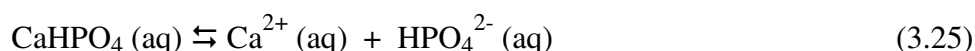
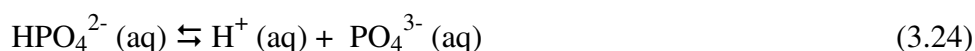
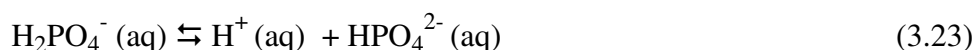
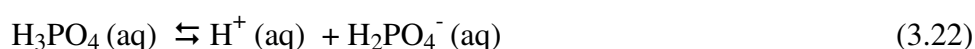
$$\sigma_{brushite} = \sqrt{\frac{y_2^2 [Ca^{2+}] [HPO_4^{2-}]}{K_{ps}}} \quad (3.20)$$

Na resolução do sistema, para o cálculo das concentrações de todas as espécies químicas, usou-se estas duas últimas equações, mas, no estudo do crescimento dos cristais usou-se a terceira expressão da sobressaturação (eq. 3.18).

3.3.4 Cálculo das concentrações das diferentes espécies em solução

A precipitação e o crescimento do hidrogenofosfato de cálcio dihidratado (*brushite*), obtido pela junção de uma suspensão de hidróxido de cálcio e uma solução

de ácido ortofosfórico, em quantidades equimolares, foram objecto de estudo neste trabalho. Aquando da junção das soluções, a primeira espécie a formar-se é a hidroxiapatite, $\text{Ca}_{10}\text{OH}_2(\text{PO}_4)_6$, embora em estado amorfo. Posteriormente, as condições operatórias favorecem a formação da *brushite*, a qual ocorre quer por precipitação a partir da solução quer por transformação da hidroxiapatite. A formação da *brushite* segue mecanismos complexos de formação e crescimento envolvendo inúmeras espécies químicas, tais como iões fosfato e diversos complexos de cálcio e fosfatos. O sistema reaccional, de acordo com vários trabalhos na literatura (Tsuge *et al.*, 1996, Madsen and Thorvardarson, 1984, Lazié, 1995), é definido pelas seguintes reacções:



As concentrações de cada uma das espécies químicas intervenientes no esquema reaccional (1)-(9) foram calculadas a partir de um sistema de equações, englobando:

- equações de balanço material,
- leis de equilíbrio de protonação de fosfatos,
- leis de equilíbrio de pares iónicos de cálcio e fosfato,
- sobressaturação de cálcio,

resultando num sistema de equações não lineares (Eqs. (3.30)-(3.48)), que pode ser resolvido iterativamente fazendo sucessivas aproximações da força iónica:

$$K_1 = y_1^2 [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (3.30)$$

$$K_2 = \frac{y_1^2 [\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} \quad (3.31)$$

$$K_3 = \frac{y_2 [H^+] [HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} \quad (3.32)$$

$$k_4 = \frac{y_1 y_3 [H^+] [PO_4^{3-}]}{y_2 [HPO_4^{2-}]} \quad (3.33)$$

$$K_5 = \frac{y_2^2 [Ca^{2+}] [HPO_4^{2-}]}{[CaHPO_4]} \quad (3.34)$$

$$K_6 = \frac{y_2 y_3 [Ca^{2+}] [HPO_4^{2-}]}{y_1 [CaPO_4^-]} \quad (3.35)$$

$$K_7 = \frac{y_2 [Ca^{2+}] [H_2PO_4^-]}{[CaH_2PO_4^+]} \quad (3.36)$$

$$K_8 = \frac{y_2 [Ca^{2+}] [OH^-]}{[CaOH^+]} \quad (3.37)$$

$$\sigma_{brushite} = \sqrt{\frac{y_2^2 [Ca^{2+}] [HPO_4^{2-}]}{K_{ps}}} \quad (3.38)$$

$$\sigma_{brushite} = \frac{[Ca^{2+}] \cdot 1000 \cdot 40,082}{f_1 - f_2} \quad (3.39)$$

$$f_1 = 9.1083 \cdot pH^4 - 246.58 \cdot pH^3 + 2521.1 \cdot pH^2 - 11562 \cdot pH + 20138 \quad (3.40)$$

$$f_2 = \frac{-4.1187 \cdot pH^4 + 100.4689 \cdot pH^3 - 891.8019 \cdot pH^2 + 3373.7539 \cdot pH - 4479.3947}{5/(t(^{\circ}C) - 25)} \quad (3.41)$$

$$TCA = [Ca^{2+}] + [CaHPO_4] + [CaPO_4^-] + [CaH_2PO_4^+] + [CaOH^+] \quad (3.42)$$

$$TPO = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] + [CaHPO_4] + [CaPO_4^-] + [CaH_2PO_4^+] \quad (3.43)$$

$$I = \frac{1}{2} \left([\text{OH}^-] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 4[\text{HPO}_4^{2-}] + 9[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{H}^+] + 4[\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaPO}_4^-] + [\text{CaOH}^+] + [\text{CaH}_2\text{PO}_4^+] \right) \quad (3.44)$$

$$y_1 = 10^{\left(\frac{0,51\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0,3I \right)} \quad (3.45)$$

$$y_2 = 10^{\left(\frac{4 \cdot 0,51\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0,3I \right)} \quad (3.46)$$

$$y_3 = 10^{\left(\frac{9 \cdot 0,51\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0,3I \right)} \quad (3.47)$$

$$\text{pH} = -\log(y_1 [\text{H}^+]) \quad (3.48)$$

Note-se que os coeficientes de actividade nas Eqs. (3.45)-(3.47) foram determinados a partir da equação de Debye-Huckel proposta por Davies (1962):

$$\log y = -Az_i^2 \log \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0,3I \quad (3.49)$$

onde A é uma constante (A = 0,51 para T = 298K) e I é a força iónica

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N z_i^2 C_i \quad (3.50)$$

sendo z_i a carga iónica da espécie i

Os valores das constantes foram obtidos da literatura (Tsuge *et al.*, 1996):

$$K_1 = 1 \times 10^{-14}$$

$$K_2 = 7,11 \times 10^{-3}$$

$$K_3 = 6,31 \times 10^{-8}$$

$$K_4 = 4,52 \times 10^{-13}$$

$$K_5 = 1/264$$

$$K_6 = 1/(2,9 \times 10^6)$$

$$K_7 = 1/8,48$$

$$K_8 = 1/20$$

$$K_{ps} = e^{\left(-\frac{8403,5}{T} + 41,863 - 0,09678T\right)}, \text{ com } T = 273,15 + t (^{\circ}\text{C})$$

Analisando as Eqs. (3.30)-(3.48) conclui-se que este sistema é definido por 19 equações e 22 incógnitas, contendo, portanto, 3 graus de liberdade. Como se procede à medição de 3 variáveis do processo em contínuo (temperatura, pH e concentração de cálcio), consegue-se, assim, obter um sistema determinado com 19 equações e 19 incógnitas. É possível manipular as Eqs. (3.30)-(3.48) for forma a obter-se uma resolução sequencial do sistema de equações. Os detalhes para a solução deste sistema vem indicado em Apêndice.

Como se mede em linha as 3 variáveis, temperatura, pH e concentração de cálcio, é possível, por resolução do sistema de equações, descrever a dinâmica de todas as espécies químicas em solução, no reactor descontínuo. Foi desenvolvida uma aplicação em Mirosoft ExcelTM para a solução do sistema e monitorização do processo. Os resultados são apresentados nas seguintes figuras:

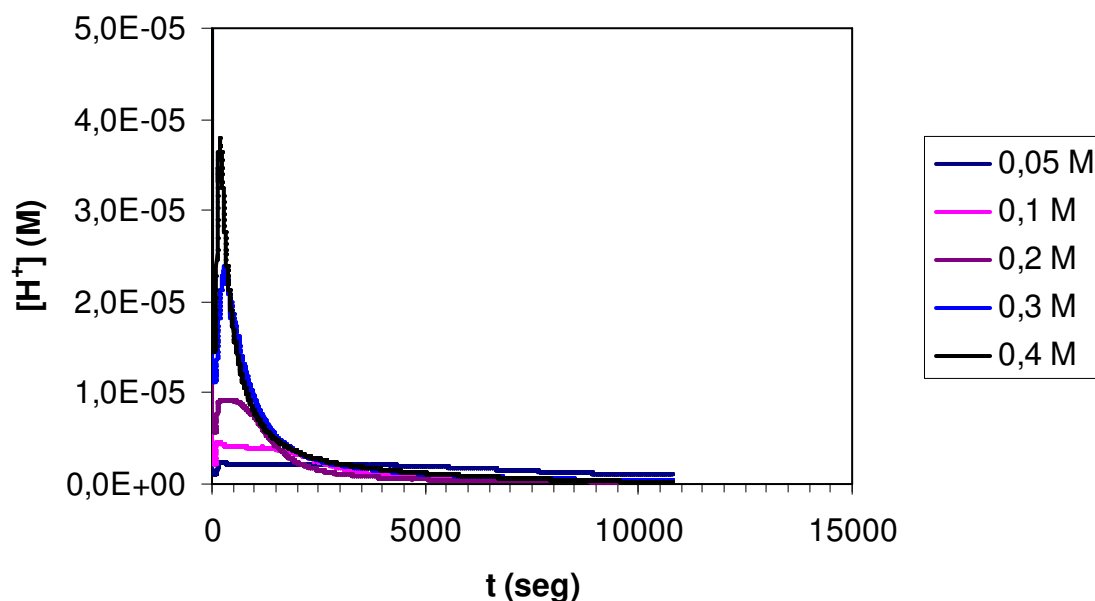


Fig. 3.7 Variação da $[H^+]$ no tempo, para cada uma das concentrações estudadas.

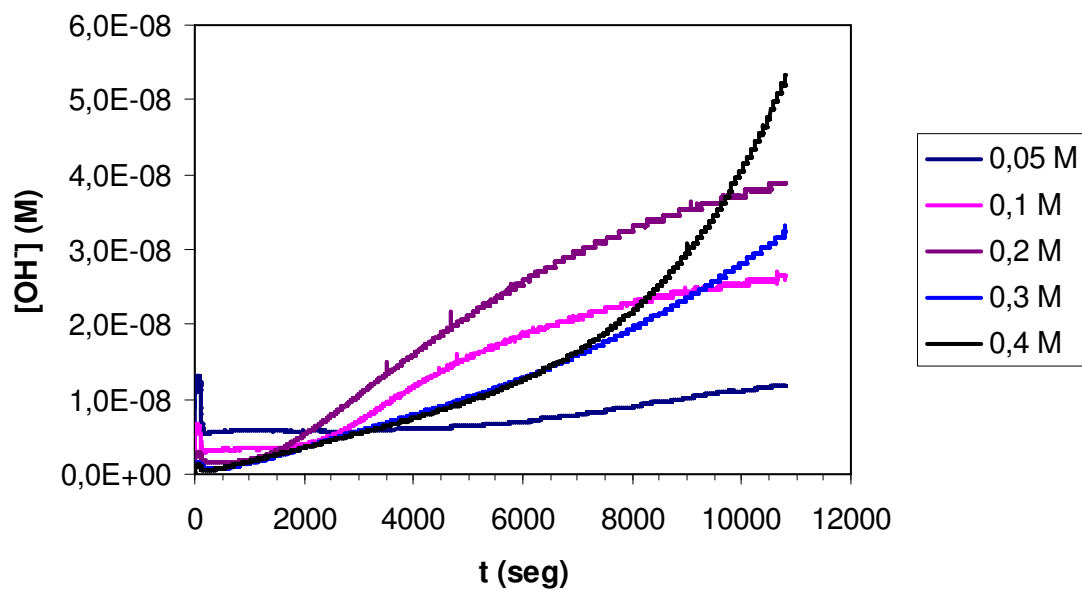


Fig. 3.8 Variação da $[\text{OH}^-]$ no tempo, para cada uma das concentrações estudadas.

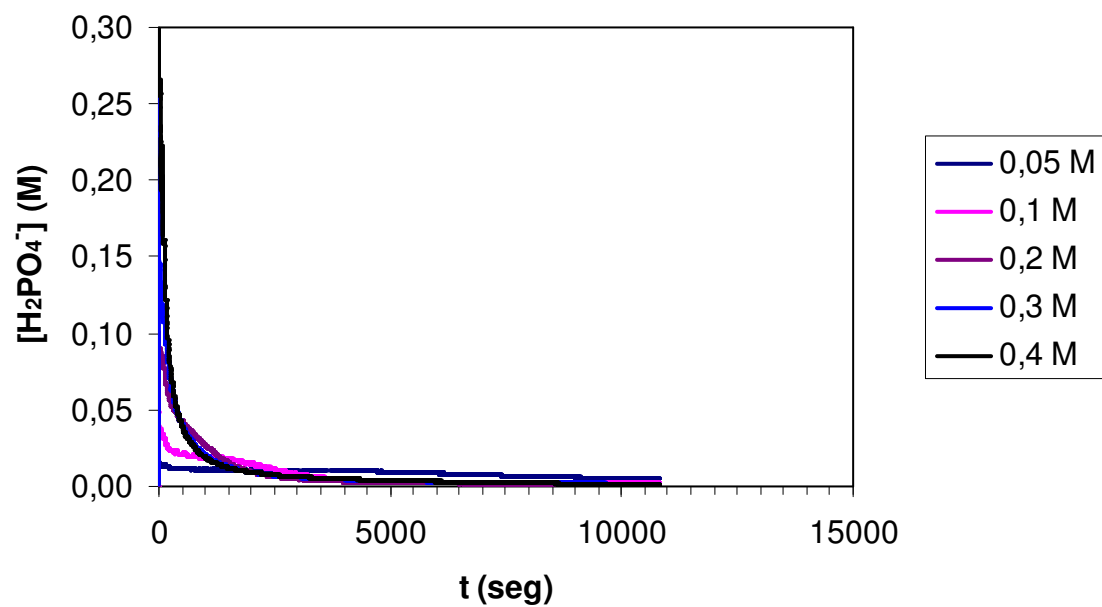


Fig. 3.9 Variação da $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ no tempo, para cada uma das concentrações estudadas.

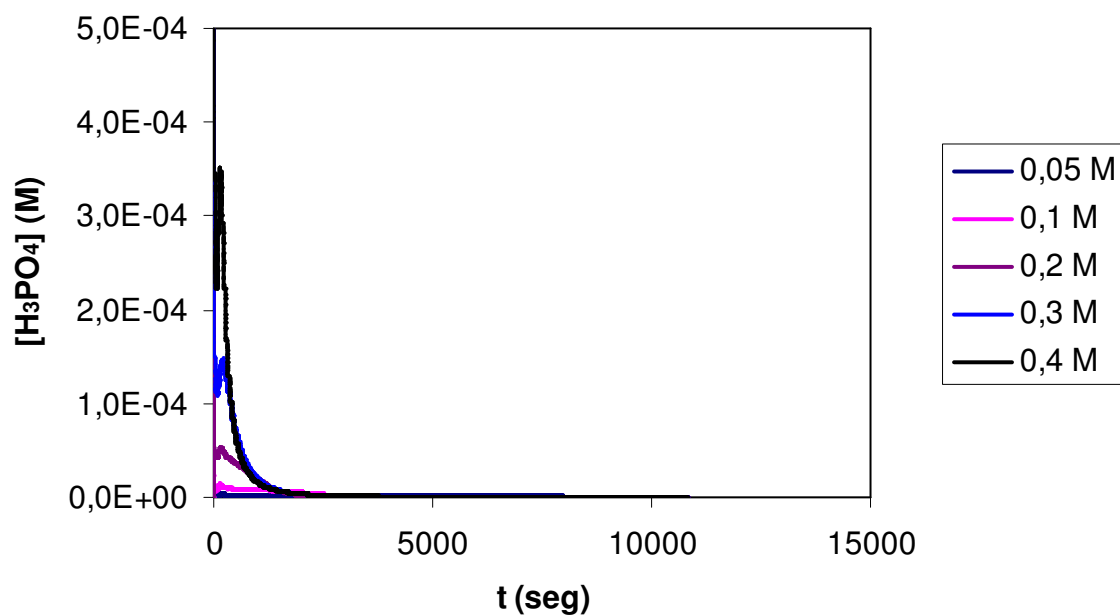


Fig. 3.10 Variação da $[H_3PO_4]$ no tempo, para cada uma das concentrações estudadas.

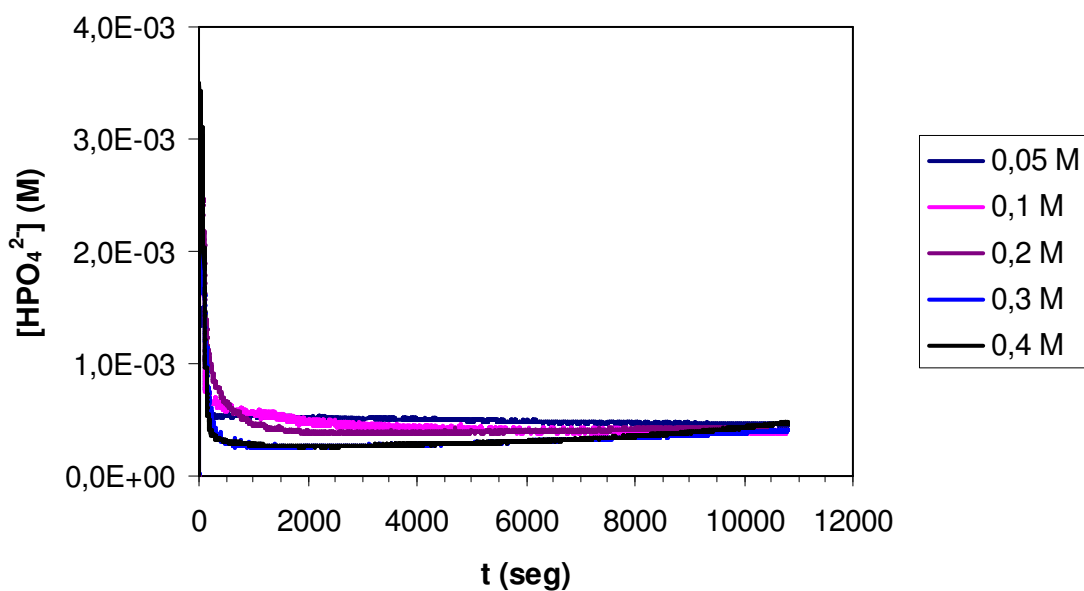


Fig. 3.11 Variação da $[HPO_4^{2-}]$ no tempo, para cada uma das concentrações estudadas.

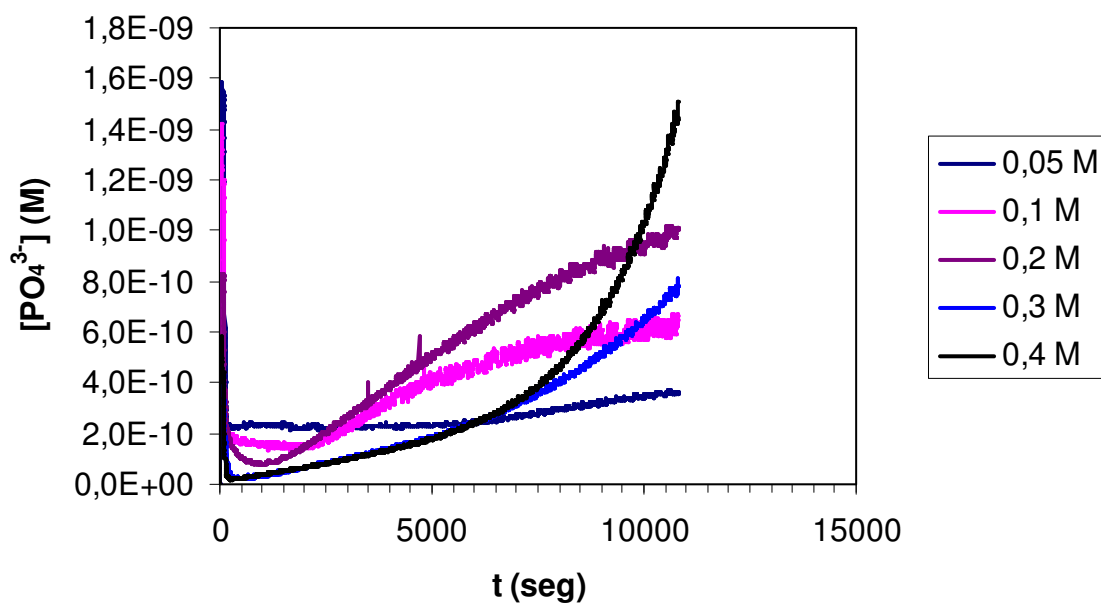


Fig. 3.12 Variação da $[\text{PO}_4^{3-}]$ no tempo, para cada uma das concentrações estudadas.

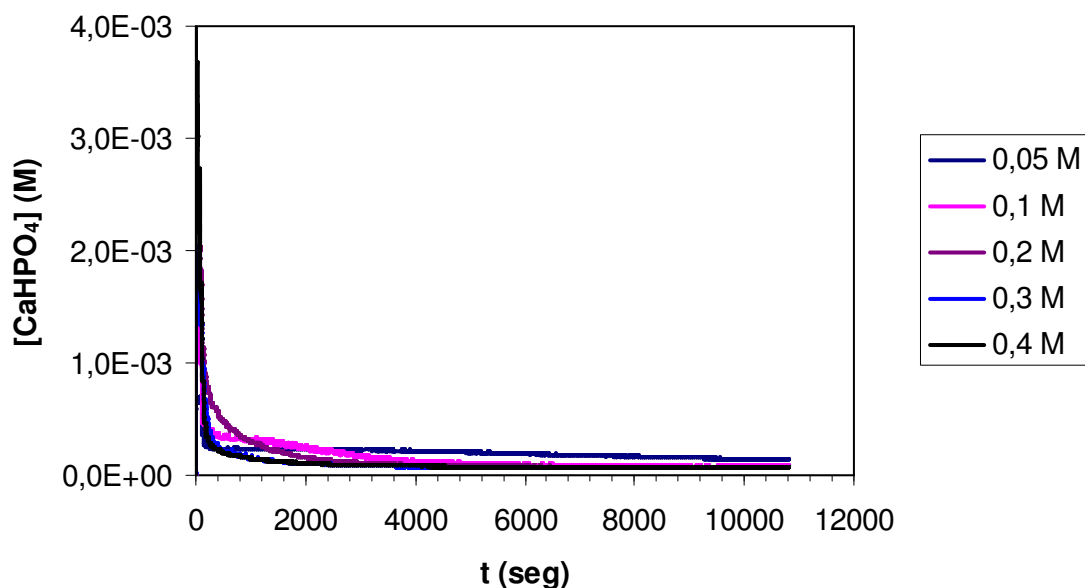


Fig. 3.13 Variação da $[\text{CaHPO}_4]$ no tempo, para cada uma das concentrações estudadas.

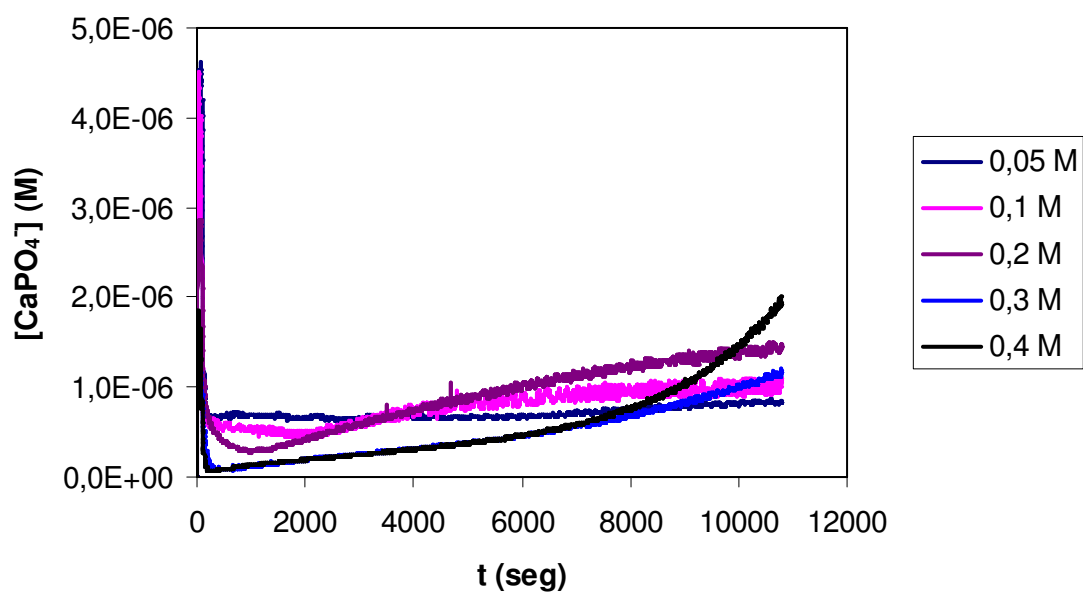


Fig. 3.14 Variação da $[\text{CaPO}_4^-]$ no tempo, para cada uma das concentrações estudadas.

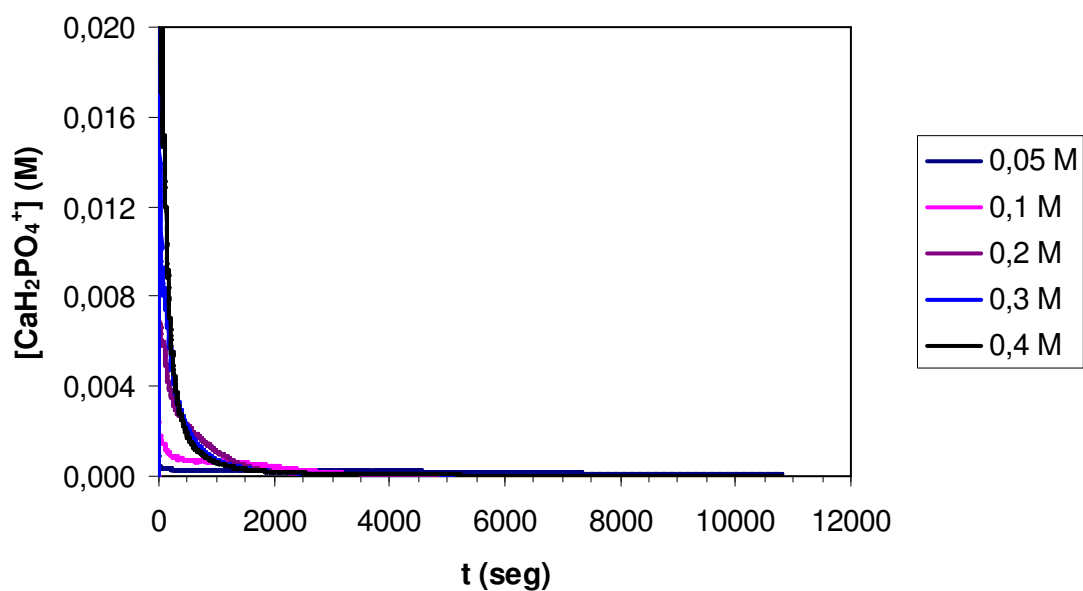


Fig. 3.15 Variação da $[\text{CaH}_2\text{PO}_4^+]$ no tempo, para cada uma das concentrações estudadas.

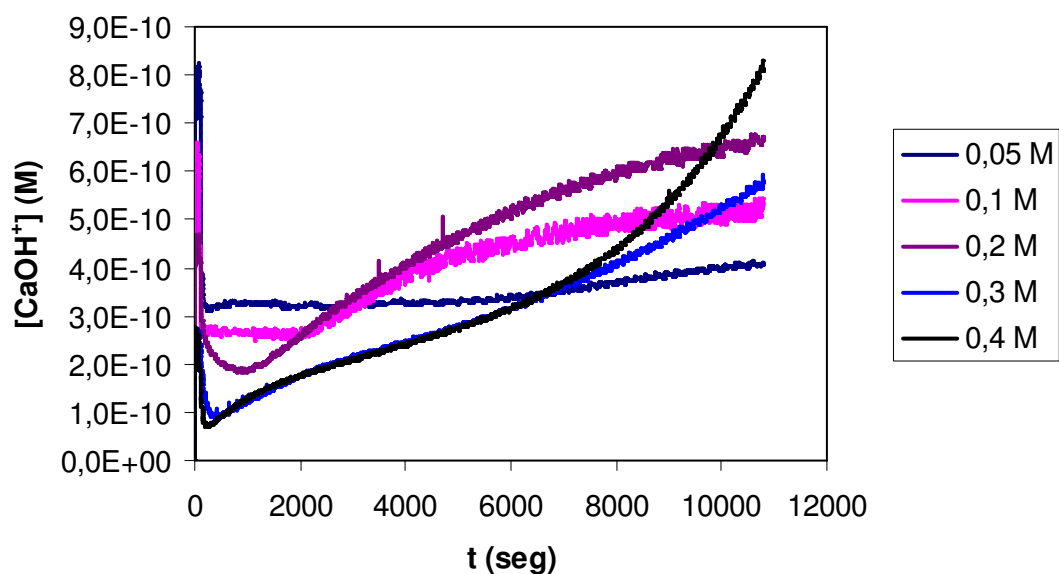


Fig. 3.16 Variação da $[CaOH^+]$ no tempo, para cada uma das concentrações estudadas.

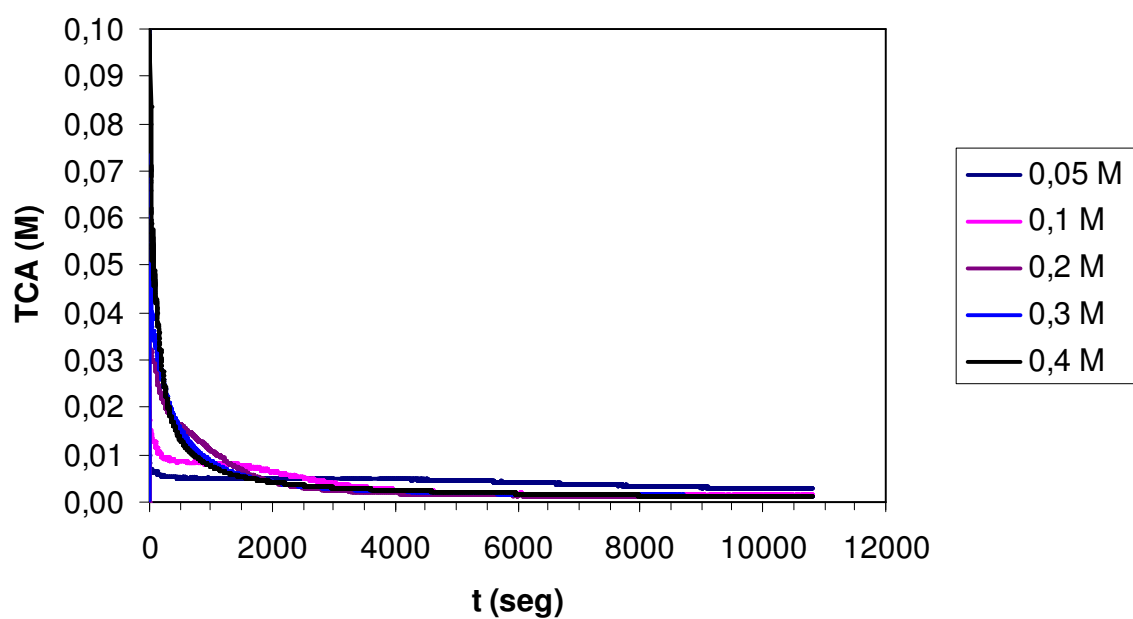


Fig. 3.17 Variação do TCA no tempo, para cada uma das concentrações estudadas.

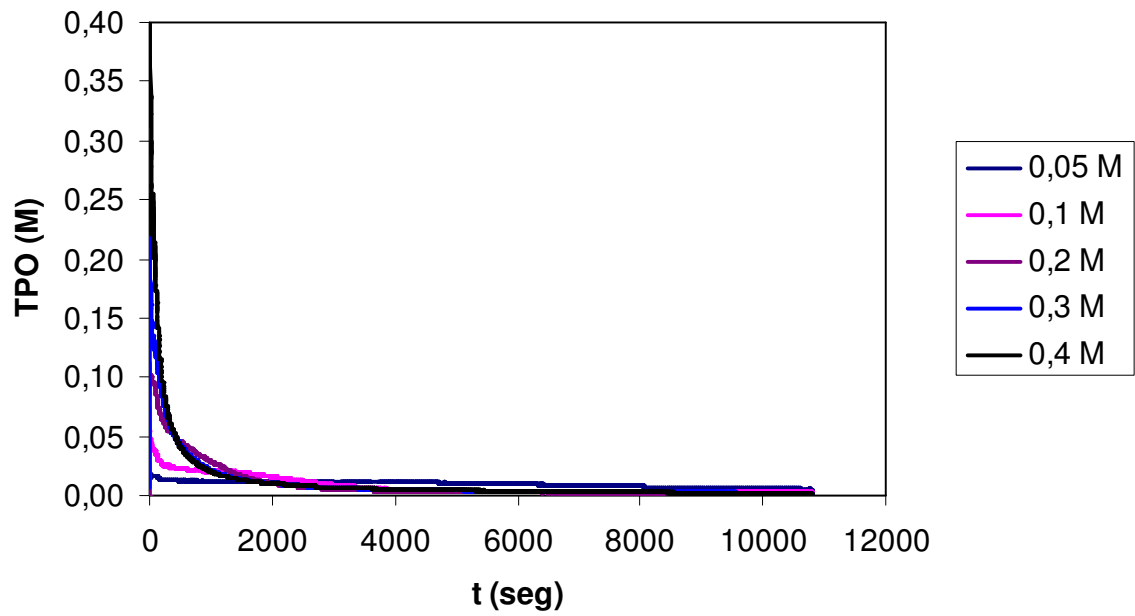


Fig. 3.18 Variação do TPO no tempo, para cada uma das concentrações estudadas.

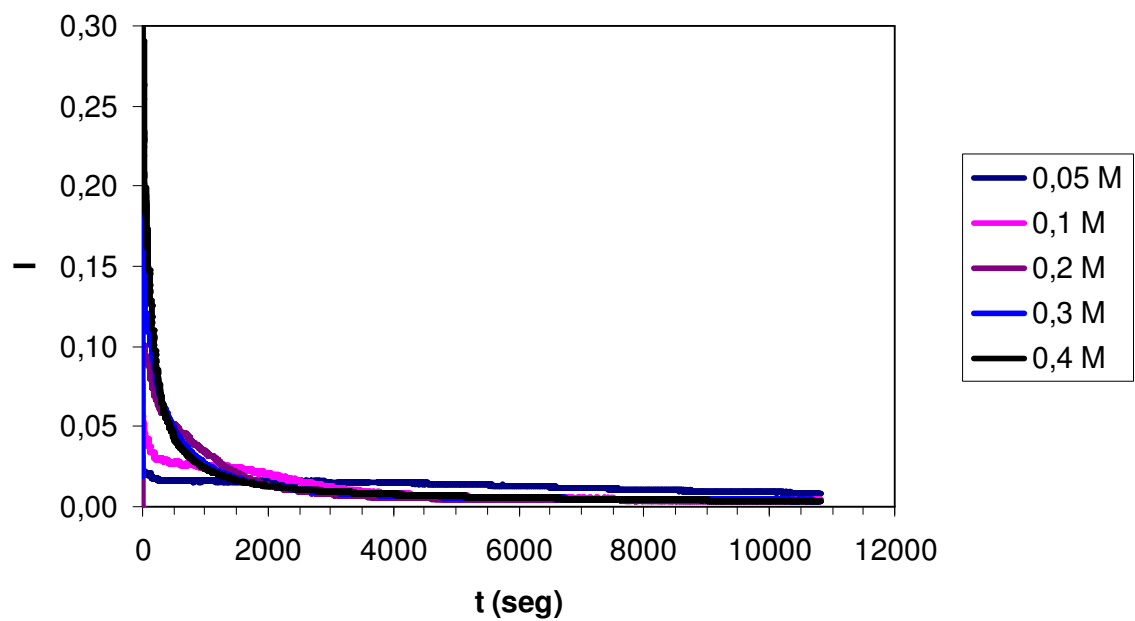


Fig. 3.19 Variação da I no tempo, para cada uma das concentrações estudadas.

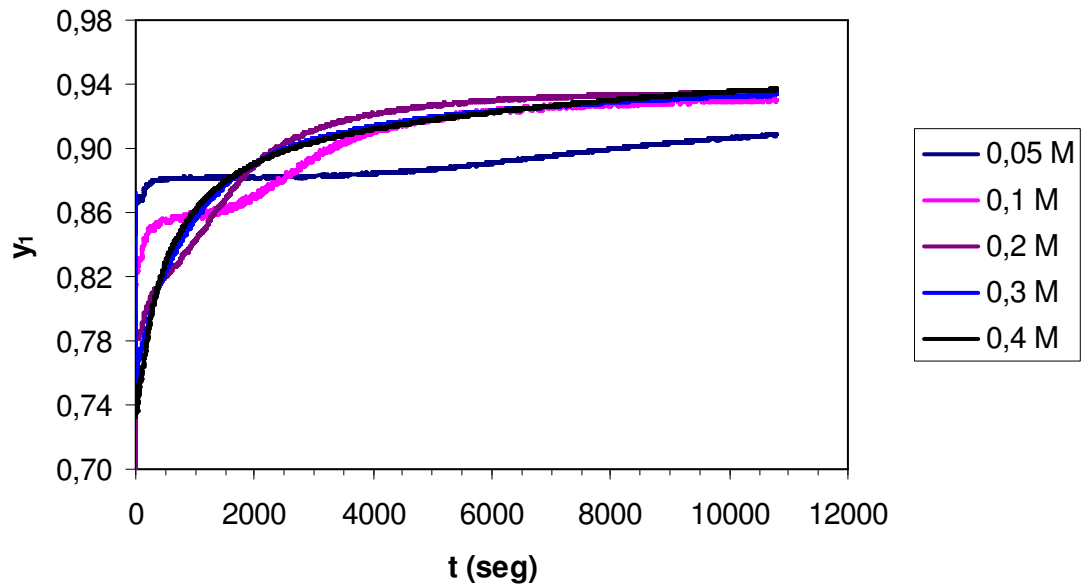


Fig. 3.20 Variação do y_1 no tempo, para cada uma das concentrações estudadas.

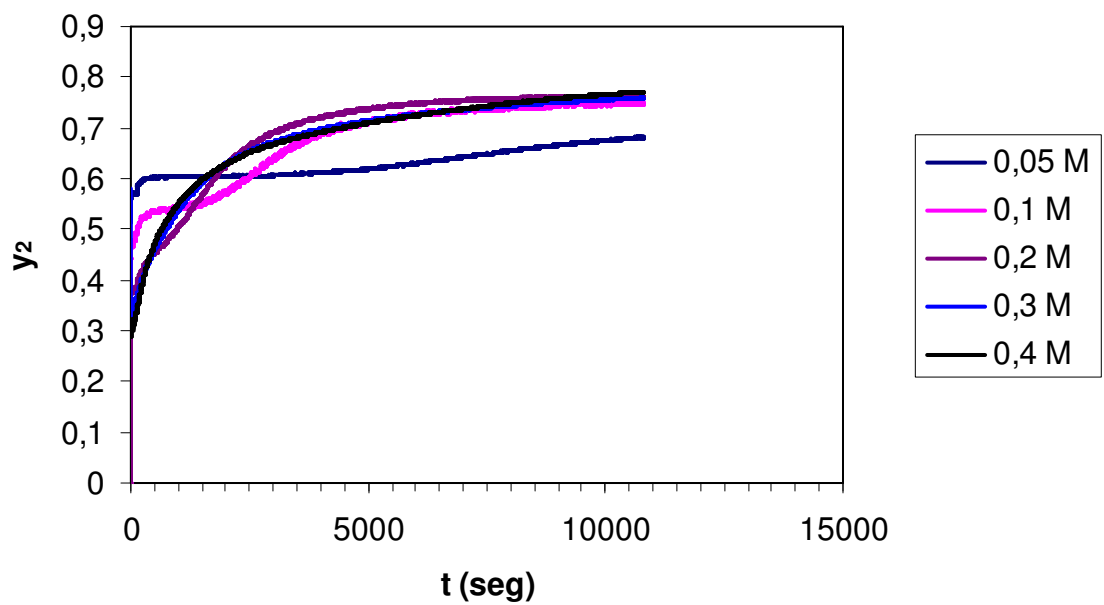


Fig. 3.21 Variação do y_2 no tempo, para cada uma das concentrações estudadas.

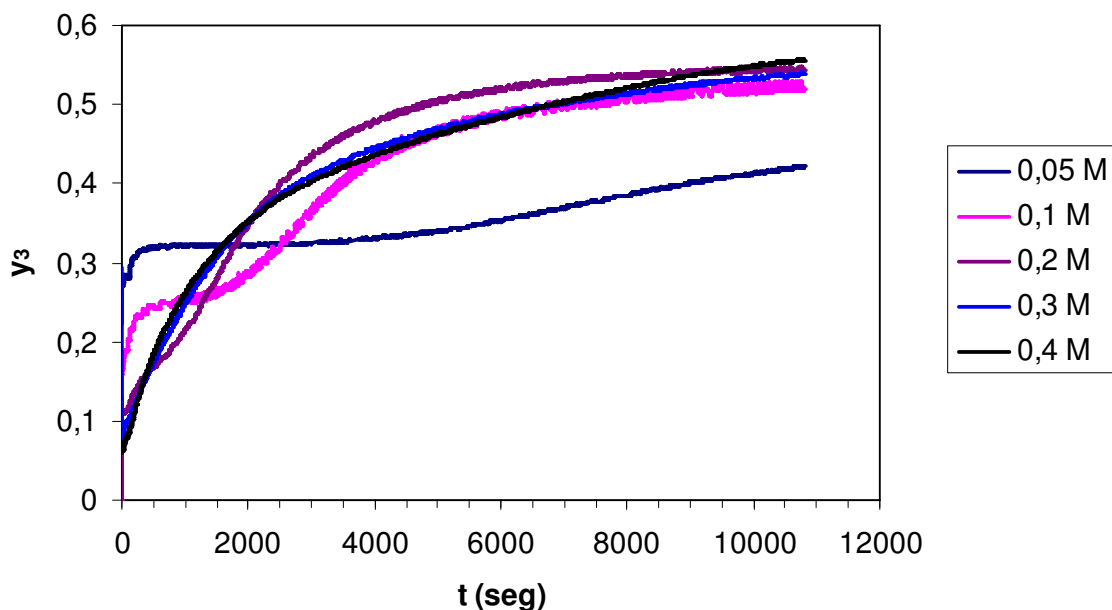


Fig. 3.22 Variação do y_3 no tempo, para cada uma das concentrações estudadas.

Tabela 3.1 Valores das condutividades iónicas, para os diferentes iões, utilizadas na equação 3.51.

Ião	λ° (S cm ² mol ⁻¹)
H ⁺	349,65
OH ⁻	198
H ₂ PO ₄ ⁻	36
HPO ₄ ²⁻	2×57
PO ₄ ³⁻	3×92,8
CaPO ₄ ⁻	-
CaH ₂ PO ₄ ⁺	-
CaOH ⁺	-
Ca ²⁺	2×59,47
K ⁺	73,48
Cl ⁻	76,31

O modelo proposto foi ainda validado com dados experimentais de condutividade. Comparam-se os resultados da condutividade lidos experimentalmente e os calculados pelo sistema de equações acrescido da seguinte fórmula:

$$k = \sum \frac{C_i}{1000} \lambda_i \quad (3.51)$$

sendo C_i a concentração em mol/dm³ e λ_i a condutividade iónica molar (S cm² mol⁻¹).

As condutividades iónicas utilizadas neste cálculo estão apresentadas na tabela 3.1. Não foi possível encontrar as condutividades iónicas para algumas

espécies ($\text{CaH}_2\text{PO}_4^+$, CaPO_4^- e CaOH^+). A concentração destes iões é muito baixa, por isso o erro no cálculo da condutividade não será muito relevante. Deve, no entanto, ter-se em atenção que estas condutividades são condutividades a diluição infinita. Normalmente, as condutividades para soluções de altas concentrações têm valores inferiores. Não foi possível obter na literatura valores de λ_i para CaPO_4^- , $\text{CaH}_2\text{PO}_4^+$ e CaOH^+ . As concentrações destes iões é, no entanto, muito baixa pelo que o erro resultante é pouco significativo.

Um factor a ter em consideração na resolução do sistema de equações é a utilização do KCl para acerto da força iónica. A quantidade que é adicionada, 6 mL 3,5M por cada 500 mL de solução, interfere significativamente no cálculo das condutividades.

A concentração real da solução de KCl (3,5M) foi obtida pela medição da sua condutividade. Utilizando valores tabelados da condutividade do KCl para diferentes concentrações, obteve-se, através de uma curva de calibração, a concentração real da solução utilizada.

Assim, após a resolução do sistema de equações e do cálculo das respectivas condutividades ao longo do tempo, obteve-se as seguintes representações gráficas (Figs. 3.23, 3.24, 3.25, 3.26 e 3.27):

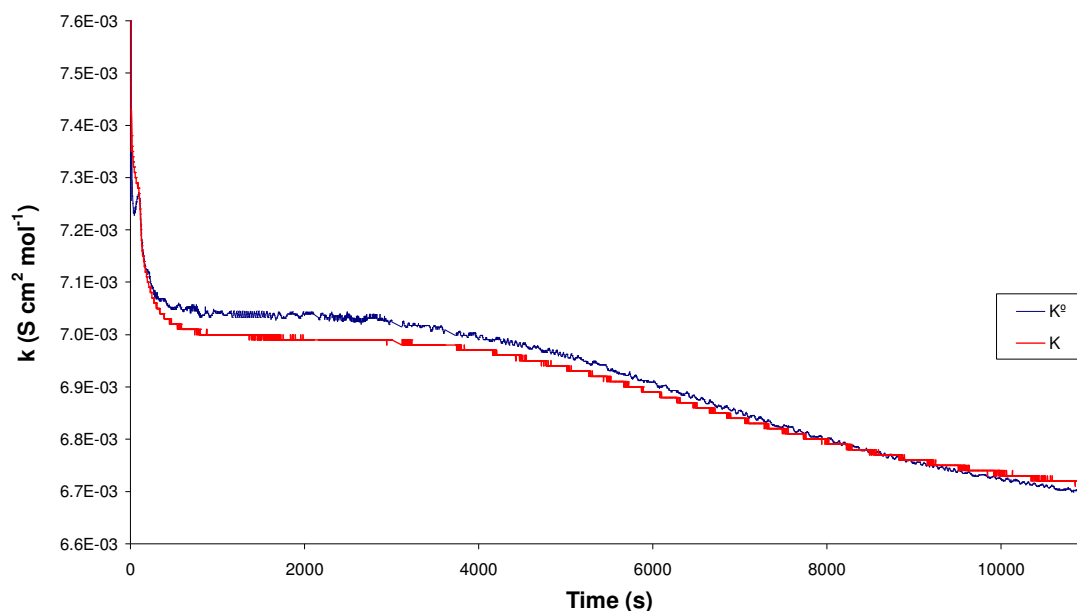


Fig. 3.23 Representação gráfica das condutividades obtidas experimentalmente (k) e calculadas pela resolução do sistema de equações (k°), para a concentração de 0,05M.

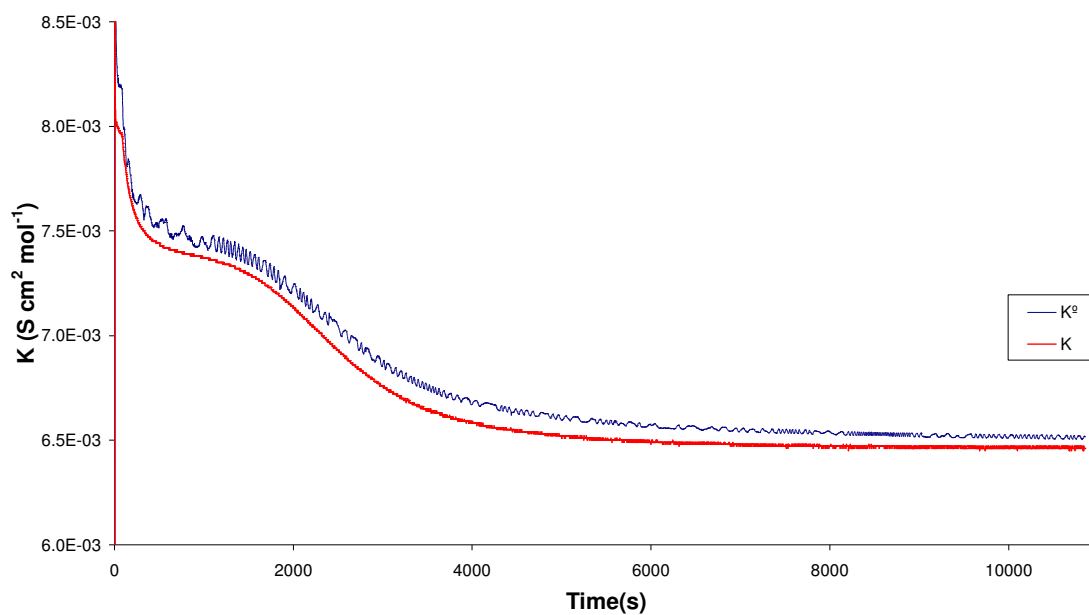


Fig. 3.24 Representação gráfica das condutividades obtidas experimentalmente (k) e calculadas pela resolução do sistema de equações (k°), para a concentração de 0,1M.

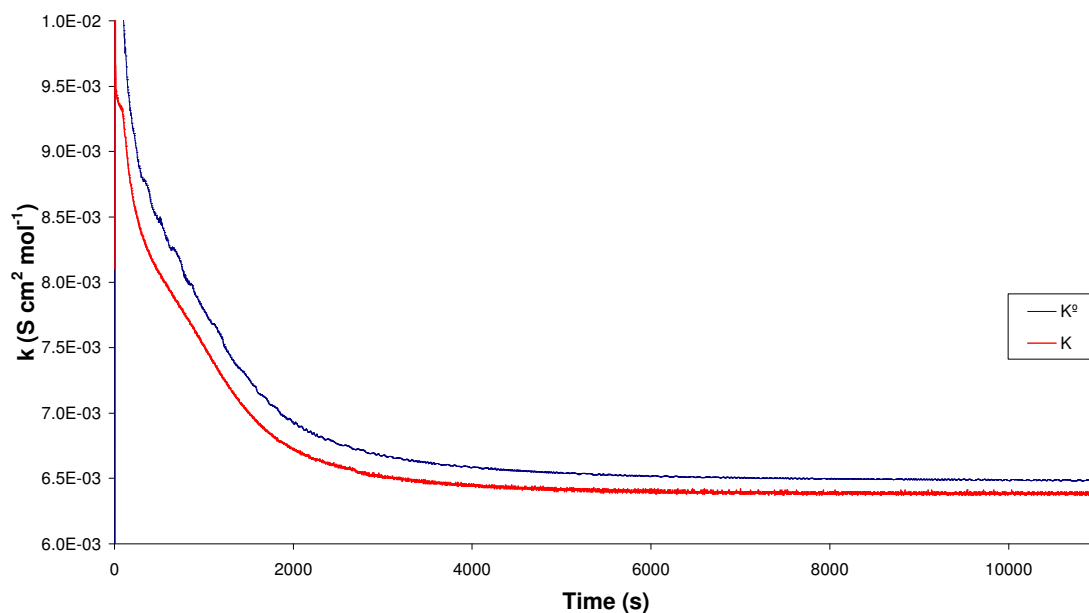


Fig. 3.25 Representação gráfica das condutividades obtidas experimentalmente (k) e calculadas pela resolução do sistema de equações (k°), para a concentração de 0,2M.

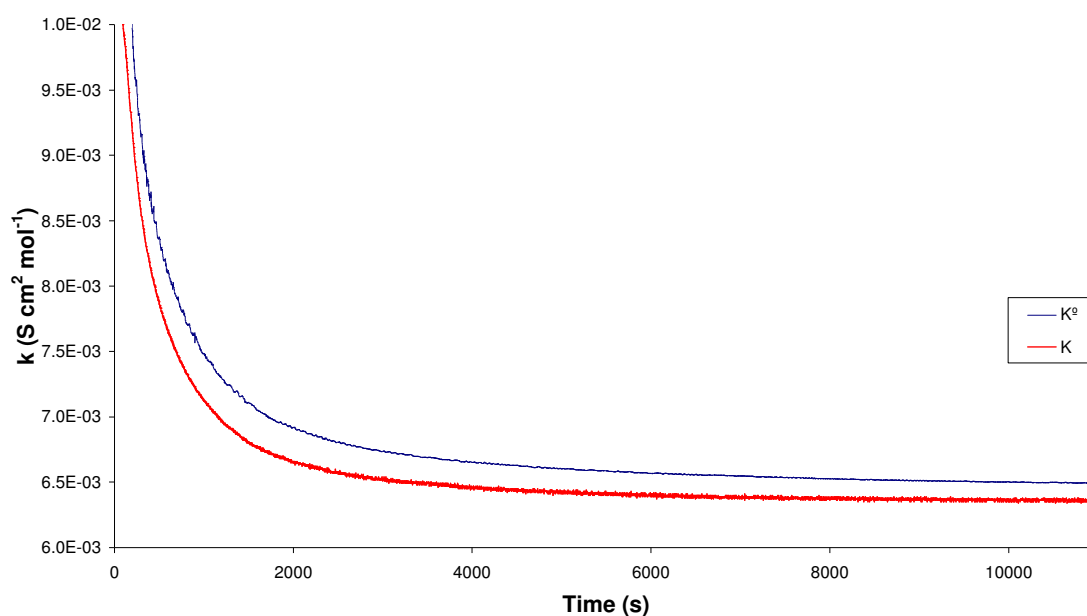


Fig. 3.26 Representação gráfica das condutividades obtidas experimentalmente (k) e calculadas pela resolução do sistema de equações (k°), para a concentração de 0,3M.

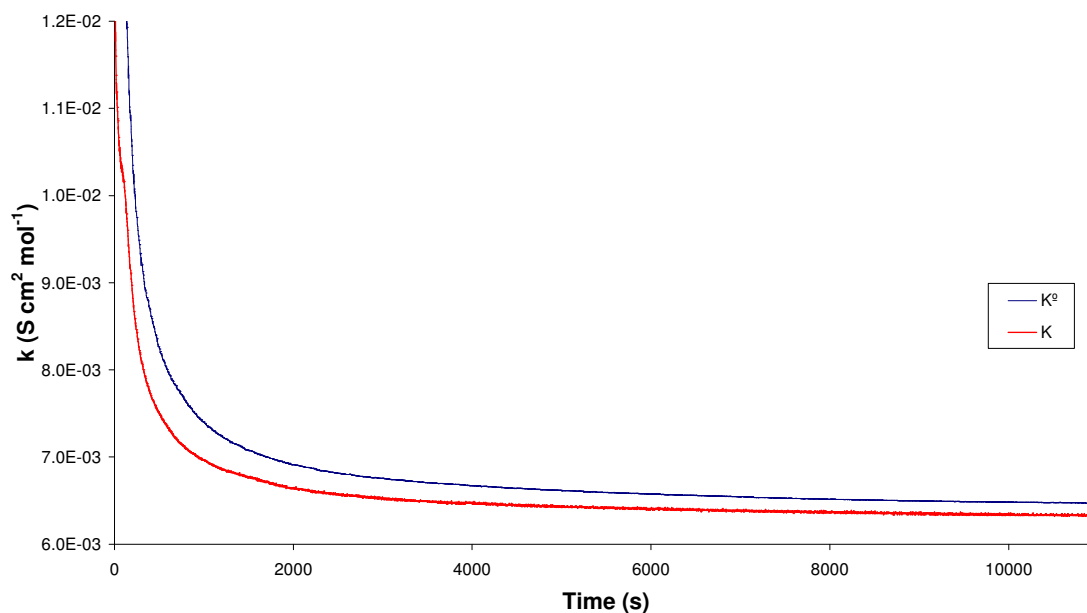


Fig. 3.27 Representação gráfica das condutividades obtidas experimentalmente (k) e calculadas pela resolução do sistema de equações (k°), para a concentração de 0,4M.

A análise dos gráficos permite concluir que as condutividades obtidas pela resolução do sistema de equações aproximam-se das experimentais. Para todas as concentrações iniciais de reagentes, os resultados obtidos apresentam o mesmo comportamento, provando que o sistema de equações representa bem o sistema real, principalmente no último estágio. A concordância nos primeiros estágios, quando a hidroxiapatite se forma e cresce, não é tão boa, sugerindo que o sistema proposto não se aplica correctamente nesta situação. A diferença verificada entre as duas curvas deve-se, essencialmente, aos valores das condutividades iónicas, isto porque estes valores em solução são, provavelmente, inferiores aos tabelados (recorde-se que os valores λ_i tabelados são a diluição infinita). Assim, os valores reais de λ_i conduziriam a um abaixamento do k° . Portanto, a resolução do sistema de equações, tendo em atenção as constantes de equilíbrio, bem como a sobressaturação, dá uma indicação bastante aproximada da realidade química do processo ao longo do tempo. Por isso, este tipo de abordagem pode ser de especial interesse, para um estudo mais profundo do processo, ou seja, o estudo de todo o mecanismo de precipitação e crescimento, como se elucidará em capítulos seguintes.

3.4 Conclusões

Foi estudada a precipitação do fosfato dicálcico dihidratado, *brushite*. Registou-se em computador as medições efectuadas em linha, durante cerca de 3 horas, da concentração de cálcio, pH, temperatura e condutividade. Verificou-se que o processo é exotérmico; e que as curvas de cálcio características de cada processo, com concentrações iniciais de reagentes específicas, são similares, tal como as curvas características de pH e de condutividade.

A solubilidade da *brushite* foi determinada a 25°C, 30°C e 35°C, e na gama de pH 4,5–8, pelo método de equilíbrio. Esta determinação experimental permitiu relacionar a solubilidade *versus* temperatura. Foi ainda determinada uma equação de solubilidade da *brushite*, função do pH e da temperatura (válida nas gamas 4,5-8 e 25°C-35°C, respectivamente) - conjugando os valores de solubilidade (a 25°C), retirados da literatura, e a dependência da solubilidade face à temperatura resultante dos dados obtidos neste trabalho – fundamental para o cálculo da sobressaturação. A solubilidade da *brushite* varia, como se esperava, com o pH e a temperatura, e o erro associado neste método é cerca de 0.3%.

Foi definido o sistema reaccional, do qual resultou um sistema de 19 equações – equações de balanço material, leis de equilíbrio de protonação de fosfatos e de pares iónicos de cálcio e fosfato, e equações de sobressaturação de cálcio – e 22

incógnitas, cuja resolução, possível com o conhecimento dos valores de temperatura, pH e concentração de cálcio, permitiu descrever a dinâmica de todas as espécies químicas em solução, no reactor descontínuo.

O modelo proposto foi validado com dados experimentais de condutividade acrescentando ao sistema de equações anterior uma outra equação, para o cálculo da condutividade, tendo-se obtido uma excelente concordância entre os valores previstos pelo modelo e os dados experimentais.

Este estudo foi essencial para os desenvolvimentos apresentados em capítulos posteriores, contribuindo decisivamente para uma compreensão mais vasta e pormenorizada deste processo.

3.5 Nomenclatura

a	actividade
a^*	actividade da solução saturada
$a_{\pm}$	actividade iónica média
A	razão dos coeficientes de actividade
c^*	solubilidade, M
$c^*_{\text{brushite}, 25^\circ\text{C}}([\text{Ca}^{2+}]_{\text{ppm}})$	solubilidade da brushite a 25°C, ppm de cálcio
C_i	concentração molar da espécie i, M
f_1	dependência da solubilidade da brushite relativamente ao pH, ppm de cálcio
f_2	dependência da solubilidade da brushite relativamente à temperatura, ppm de cálcio
I	força iónica
k	condutividade obtida experimentalmente, $\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ou $\text{mS cm}^2 \text{mol}^{-1}$
k^0	condutividade calculada pela resolução do sistema de equações, $\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$
K	constante de equilíbrio
K_{ps}	constante de produto de solubilidade
R	constante dos gases perfeitos, $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
s	solubilidade, ppm
s	$= c^*$
$S_{\text{brushite}, 25^\circ\text{C}}([\text{Ca}^{2+}]_{\text{ppm}})$	solubilidade da brushite a 25°C, ppm de cálcio
S	sobressaturação fundamental com as concentrações em molaridade
S_m	sobressaturação fundamental com as concentrações em molalidade
t	tempo, segundos (seg)

T	temperatura, graus Celsius ($^{\circ}\text{C}$) ou Kelvin (K)
y	coeficiente de actividade
z	carga iónica
ΔC	diferença de concentrações, M
ΔT	subarrefecimento em Kelvin, K
$\Delta\mu$	força motriz fundamental
$\lambda_{\text{CoK}\alpha}$	comprimento de onda da radiação $\text{CoK}\alpha$, nm
λ_i	condutividade iónica da espécie i, $\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$
σ	sobressaturação
σ'	sobressaturação relativamente à temperatura em graus Celsius
σ''	sobressaturação relativamente à temperatura em Kelvin
θ	temperatura em graus Celsius, $^{\circ}\text{C}$
$\Delta\theta$	subarrefecimento em graus Celsius, $^{\circ}\text{C}$
μ	potencial químico
μ_0	potencial químico padrão

3.6 Referências

- Abbona, F., Lundager Madsen H. E., Boistelle R., (1986), 'The initial phases of calcium and magnesium phosphates precipitated from solutions of high to medium concentrations', *J. Crystal Growth*, **74**, 581
- Avelino, A. M. R., (1996) *Cristalização do NaCl e do NH₄Cl a partir de sistemas ternários destes sais*, Tese de Doutoramento, I.S.T., Lisboa
- Bernard, L., M. Freche, J. L. Lacout, B. Biscans, 'Model of the formation mechanisms of hydroxyapatite agglomerates', *Industrial Crystallization* 1999
- Brown, Paul W., (1999) 'Hydration behaviour of calcium phosphates is analogous to hydration behaviour of calcium silicates', *Cement and Concrete Research* **29** 1167-1171
- Bueno, W., Boodts J. F. C., Degreve, L., Leone F. A., *Química Geral*, McGraw-Hill, São Paulo, 1978
- Christoffersen, Margaret R., Jesper Dhrup, Jørgen Christoffersen, (1998) 'Kinetics of growth and dissolution of calcium hydroxyapatite in suspensions with variable calcium to phosphate ratio', *Journal of Crystal Growth* **186**, 283-290
- Clynnne, M. A., Potter R. W., (1981) 'Solubility of NaCl on Aqueous Electrolyte Solutions from 10 to 100°C', II, **26**, 396
- Davies, C. W., *Ion Association*, London Butterworths, 1962
- De Rooij, J. F., Heughebaert, J.C., Nancollas, (1984), 'A pH study of calcium phosphate seeded precipitation', *J. Colloid Interface Sci.*, **100**, 350
- Elliott, J. C., *Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates*, *Studies in Inorganic Chemistry*, **18**, 1994, Elsevier
- Fulmer, Mark T., Ira c. Ison, Christine R. Hankermayer, Brent R. Constantz, John Ross, (2002) 'Measurements of the solubilities and dissolution rates of several hydroxyapatites', *Biomaterials* **23**, 751-755
- Furedi-Milhofer, H., L. Brecevic and B. Purgaric, (1976) 'Crystal Growth and Phase Transformation in the Precipitation of Calcium Phosphates', *Faraday Discussion of the chemical Society*, **61**, 184-193
- Heughebaert, J.C., Nancollas G.H., (1984) 'Kinetics of crystallization of octacalcium phosphate', *J. Phys. Chem.*, **88**, 2478-2481
- Heughebaert, J.C., de Rooij J.F., Nancollas G.H., (1986) 'The growth of dicalcium phosphate dihydrate on octacalcium phosphate at 25°C', *J. Cryst. Growth*, **77**, 192-198

- Hohl, H., Koutsoukos P.G., Nancollas G.H., (1982) 'The crystallization of hydroxyapatite and dicalcium phosphate dihydrate; representation of growth curves', *J. Cryst. Growth*, **57**, 325-335
- Lazié Slavica, (1995) 'Microcrystalline hydroxyapatite formation from alkaline solutions, *J. of Crystal Growth* **147**, 147-154
- Madsen, H. E. Lundager, (1970) 'Ionic Concentrations in Calcium Phosphate Solutions', *Acta Chemica Scandinavica* **24**, 1671-1676
- Madsen, H. E. Lundager, (1970) 'Heterogeneous Nucleation of Calcium Phosphates', *Acta Chemica Scandinavica* **24**, 1677-1686
- Madsen, H. E., Thorvardarson G., (1984), 'Precipitation of calcium phosphate from moderately acid solution', *J. Crystal Growth*, **66**, 369-376
- Marshall, R. W., Nancollas G.H., (1969) 'The kinetics of crystal growth of dicalcium phosphate dihydrate', *J. Phys. Chem.*, **73**, 3838-3844
- Ngankam, P.A., Schaaf P., Voegel J. C., Cuisinier F.J.G, (1999) 'Heterogeneous nucleation of calcium phosphate salts at a solid/liquid interface examined by scanning angle reflectometry' *J. Crystal Growth*, **197** (4), 927-938
- Pedrosa, A. M. C., *Precipitação do Gluconato de Sódio com Solventes Orgânicos*, Tese de Mestrado, I.S.T., Lisboa, 1995
- Perez, L., Shyu L.J., Nancollas G.H., (1989) 'The phase transformation of calcium-phosphate dihydrate into octacalcium phosphate in aqueous suspensions', *Colloids Surf.*, **38** (4), 295-304
- Rodrigues, C., *Recuperação de sulfato de alumínio de lamas de tratamento de águas*, Tese de Mestrado, FEUP, Porto, 1998
- Russel, J. B., *Química Geral*, McGraw-Hill, São Paulo, 1982
- Sørensen, J. S., Madsen, H. E. L, (2000), 'The influence of magnetism on precipitation of calcium phosphate', *J. Crystal Growth*, **216**, 399
- Suge, T., K. Ishikawa, A. Kawasaki, M. Yoshiyama, K. Asaoka, S. Ebisu, (1995) 'Effects of Fluoride on the Calcium Phosphate Precipitation Method for Dentinal Tubule Occlusion', *J. Dent. Res.* **74** (4), 1079-1085
- Tavare, N. S., *Industrial Crystallisation Process Simulation Analysis and Design*, Plenum Press, New York, 1995
- Tsuge, H., Yoshizawa S., Tsuzuki M., (1996), 'Reactive crystallization of calcium phosphate', *Trans. Ind. Chem. Eng.*, **74** (A), 797
- Walton, A. G., W. J. Bodin, H. Furedi, and A. Schwartzn, (1967) 'Nucleation of Calcium Phosphate from Solution', *Canadian Journal of Chemistry*, **45**, 2695-2701

Apêndice

A resolução do sistema é sequencial pois conhecendo, em cada instante, o valor de T, pH e $[Ca^{2+}]$ calcula-se:

- f_1 pela equação (3.40),

$$f_1 = 9.1083 \cdot pH^4 - 246.58 \cdot pH^3 + 2521.1 \cdot pH^2 - 11562 \cdot pH + 20138$$

- f_2 pela equação (3.41),

$$f_2 = \frac{-4.1187 \cdot pH^4 + 100.4689 \cdot pH^3 - 891.8019 \cdot pH^2 + 3373.7539 \cdot pH - 4479.3947}{5/(t(^{\circ}C) - 25)}$$

- σ pela equação (3.39),

$$\sigma = \frac{[Ca^{2+}] \cdot 1000 \cdot 40,082}{f_1 - f_2}$$

e por um processo iterativo, considerando inicialmente $y_1=y_2=y_3=1$, determina-se:

- $[H^+]$ pela equação (3.48), $[H^+] = \frac{10^{-pH}}{y_1}$

- $[OH^-]$ pela equação (3.30), $[OH^-] = \frac{K_1}{y_1^2 [H^+]}$

- $[CaOH^+]$ pela equação (3.37), $[CaOH^+] = \frac{y_2 [Ca^{2+}][OH^-]}{K_8}$

- $[HPO_4^{2-}]$ pela equação (3.38), $HPO_4^{2-} = \frac{\sigma^2 K_{PS}}{y_2^2 [Ca^{2+}]}$

- $[H_2PO_4^-]$ pela equação (3.32), $[H_2PO_4^-] = \frac{y_2 [H^+][HPO_4^{2-}]}{K_3}$

- $[H_3PO_4]$ pela equação (3.31), $[H_3PO_4] = \frac{y_1^2 [H^+][H_2PO_4^-]}{K_2}$

- $[PO_4^{3-}]$ pela equação (3.33), $[PO_4^{3-}] = \frac{k_4 y_2 [HPO_4^{2-}]}{y_1 y_3 [H^+]}$

- $[\text{CaHPO}_4]$ pela equação (3.34), $[\text{CaHPO}_4] = \frac{y_2^2 [\text{Ca}^{2+}][\text{HPO}_4^{2-}]}{K_5}$

- $[\text{CaPO}_4^-]$ pela equação (3.35), $[\text{CaPO}_4^-] = \frac{y_2 y_3 [\text{Ca}^{2+}][\text{HPO}_4^{2-}]}{y_1 K_6}$

- $[\text{CaH}_2\text{PO}_4^+]$ pela equação (3.36), $[\text{CaH}_2\text{PO}_4^+] = \frac{y_2 [\text{Ca}^{2+}][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{CaH}_2\text{PO}_4^+]}$

- **TCA** pela equação (3.42),

$$\text{TCA} = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaHPO}_4] + [\text{CaPO}_4^-] + [\text{CaH}_2\text{PO}_4^+] + [\text{CaOH}^+]$$

- **TPO** pela equação (3.43),

$$\text{TPO} = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{CaHPO}_4] + [\text{CaPO}_4^-] + [\text{CaH}_2\text{PO}_4^+]$$

- **I** pela equação (3.44),

$$I = \frac{1}{2} ([\text{OH}^-] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 4[\text{HPO}_4^{2-}] + 9[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{H}^+] + 4[\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaPO}_4^-] + [\text{CaOH}^+] + [\text{CaH}_2\text{PO}_4^+])$$

- y_1 pela equação (3.45), $y_1 = 10^{\left(\frac{-0.51\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}\right)}$

- y_2 pela equação (3.46), $y_2 = 10^{\left(\frac{-4 \cdot 0.51\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}\right)}$

- y_3 pela equação (3.47), $y_3 = 10^{\left(\frac{-9 \cdot 0.51\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}\right)}$

se $y_{1,i} = y_{1,i-1}$ e $y_{2,i} = y_{2,i-1}$ e $y_{3,i} = y_{3,i-1}$ termina a resolução, caso contrário calculam-se os novos valores das incógnitas com $y_1 = y_{1,i}$, $y_2 = y_{2,i}$ e $y_3 = y_{3,i}$ até verificação daquela condição.

Capítulo 4

As diferentes fases na precipitação do fosfato dicálcico dihidratado

Resumo

A precipitação do fosfato dicálcico dihidratado, brushite, foi estudada num sistema descontínuo a 25°C, misturando uma suspensão de hidróxido de cálcio e uma solução de ácido ortofosfórico, em quantidades equimolares. A concentração de hidróxido de cálcio e ácido ortofosfórico, antes da mistura, variaram de 50 a 300 mmol dm⁻³. A primeira fase que precipitou foi a hidroxiapatite, Ca₁₀(OH)₂(PO₄)₆. O processo de precipitação da brushite divide-se em cinco estágios e é similar para todas as condições experimentais iniciais. A extensão de cada estágio varia com as concentrações iniciais dos reagentes. Estes estágios serão agora discutidos individualmente como função do pH e das concentrações dos reagentes. O precipitado foi analisado por microscopia electrónica de varrimento (MEV) e difracção de raios X.

4.1 Introdução

A precipitação do fosfato de cálcio tem sido estudada por vários autores sob diferentes condições (Hohl *et al.*, 1982, Heughebaert and Nancollas, 1984, DE Rooij *et al.*, 1984, Abbona *et al.*, 1986, Heughebaert *et al.*, 1986 Marshall and Nancollas, 1969, Madsen and Thorvardarson, 1984, Ngankam *et al.*, 1999, Perez *et al.*, 1989, Sorensen and Madsen, 2000, Suge *et al.*, 1995 Tsuge *et al.*, 1996).

Este estudo resulta de dúvidas existentes e relativas aos mecanismos de precipitação do DCPD - tais como os precursores da brushite e como as fases intermédias evoluem para a fase final – no sistema de precipitação descrito no capítulo precedente e resultante da mistura, a 25°C, de quantidades equimolares de hidróxido de cálcio e de ácido ortofosfórico. Em resumo, este trabalho estuda os mecanismos que governam a formação de brushite, em condições experimentais específicas.

Propôs-se um modelo dividido em cinco estágios. Este modelo explica todo o processo de precipitação, identificando as fases existentes em cada momento e respectivas evoluções ao longo do tempo, até completa transformação em brushite.

Este tipo de investigação tem particular interesse para a compreensão dos mecanismos de formação dos fosfatos de cálcio e para a modelação e optimização da precipitação dos fosfatos de cálcio na indústria química.

4.2 Procedimento experimental

4.2.1 Cristalização

As experiências foram realizadas, na instalação experimental apresentada na Fig. 4.1, exactamente como descrito nas experiências de cristalização do capítulo 3.

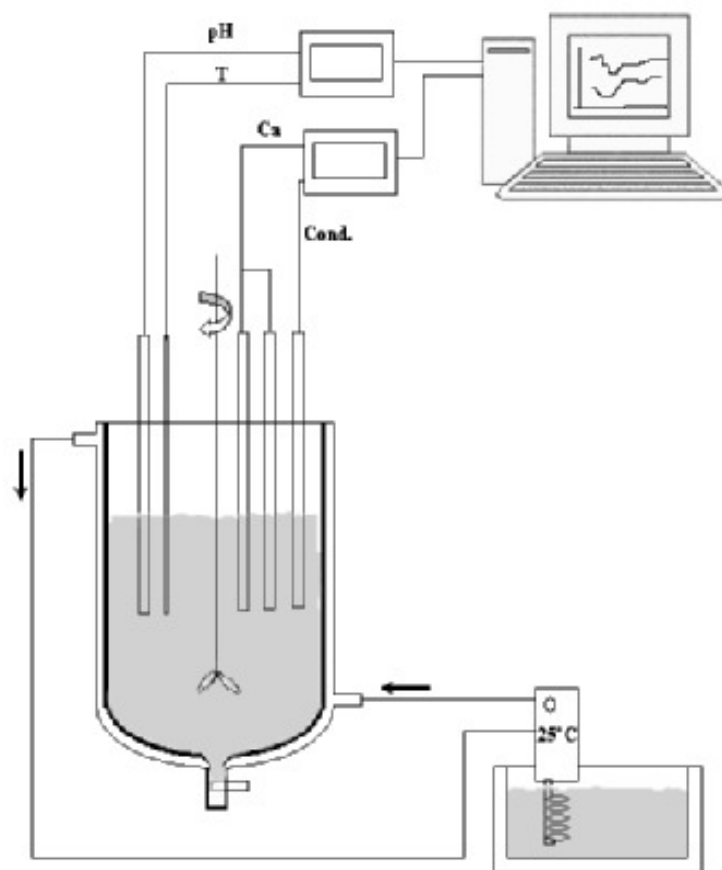


Figura 4.1 - Instalação experimental da cristalização.

4.3 Resultados experimentais e discussão

4.3.1 Fases da precipitação

A precipitação e o crescimento da brushite não ocorre no início da reação, sendo a hidroxiapatite o primeiro precipitado (HAP) como se pode concluir analisando os gráficos de difração raios-X (Hirasawa *et al.*, 1999, Suge *et al.*, 1999; Rodrigues and Lebugles, 1998, Bernard *et al.*, 1999). Imediatamente após a mistura das soluções reagentes, observa-se uma suspensão formada pelos precipitados de HAP. As análises raios-X mostram que a hidroxiapatite formada tem um reduzido estado cristalino, tal como se observa na Fig. 4.2. O processo evolui para a formação da brushite, a qual é a única fase presente no final dos ensaios.

Os diferentes estágios são os seguintes:

1. Precipitação da HAP, $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$. O seu crescimento e a estabilização do pH são devidos essencialmente ao consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ainda não dissolvido;
2. O $\text{Ca}(\text{OH})_2$ está totalmente dissolvido e, consequentemente, o crescimento da HAP é responsável pelo decréscimo de pH;

3. Formação dos primeiros núcleos de brushite.
4. Duas espécies, brushite e HAP, coexistem em solução;
5. A brushite torna-se a espécie mais estável e, por isso, ocorre a transformação da HAP em brushite. Este fenómeno induz a subida do pH.

A seguir, estes estágios serão descritos com maior detalhe.

Inicialmente, até à estabilização do pH, ocorre a precipitação espontânea da HAP, como é descrito pela equação 4.1. Também se forma alguma brushite, aparecendo aqui como uma impureza em quantidades reduzidas (Fig. 4.4). A existência de brushite foi também confirmada por análise de difracção de raios-X, Fig. 4.2, na qual se identificam alguns picos correspondentes à brushite.

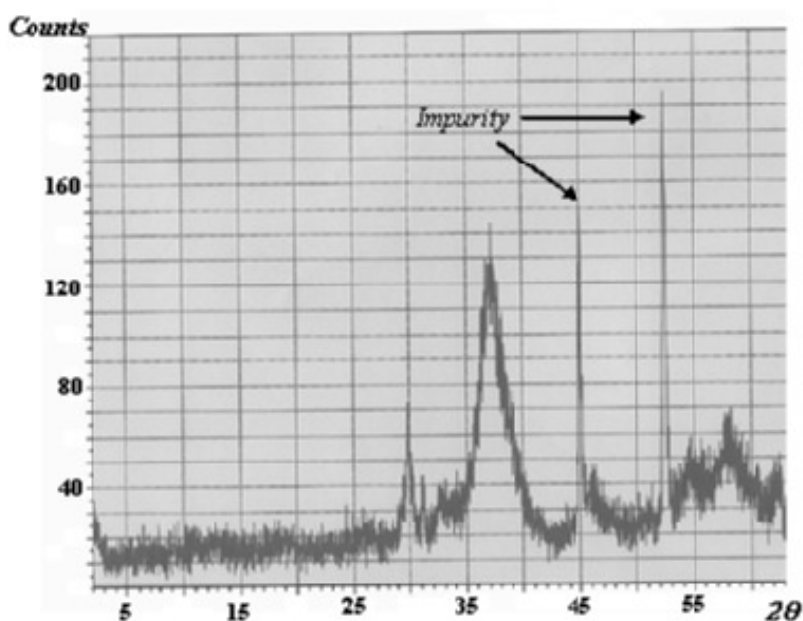
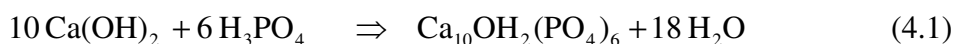


Figura 4.2 Diagrama de difracção de raios-X correspondente ao estágio 1.

Os cinco diferentes estágios propostos para descrever o processo global de precipitação podem ser vistos no exemplo apresentado na Fig. 4.3.

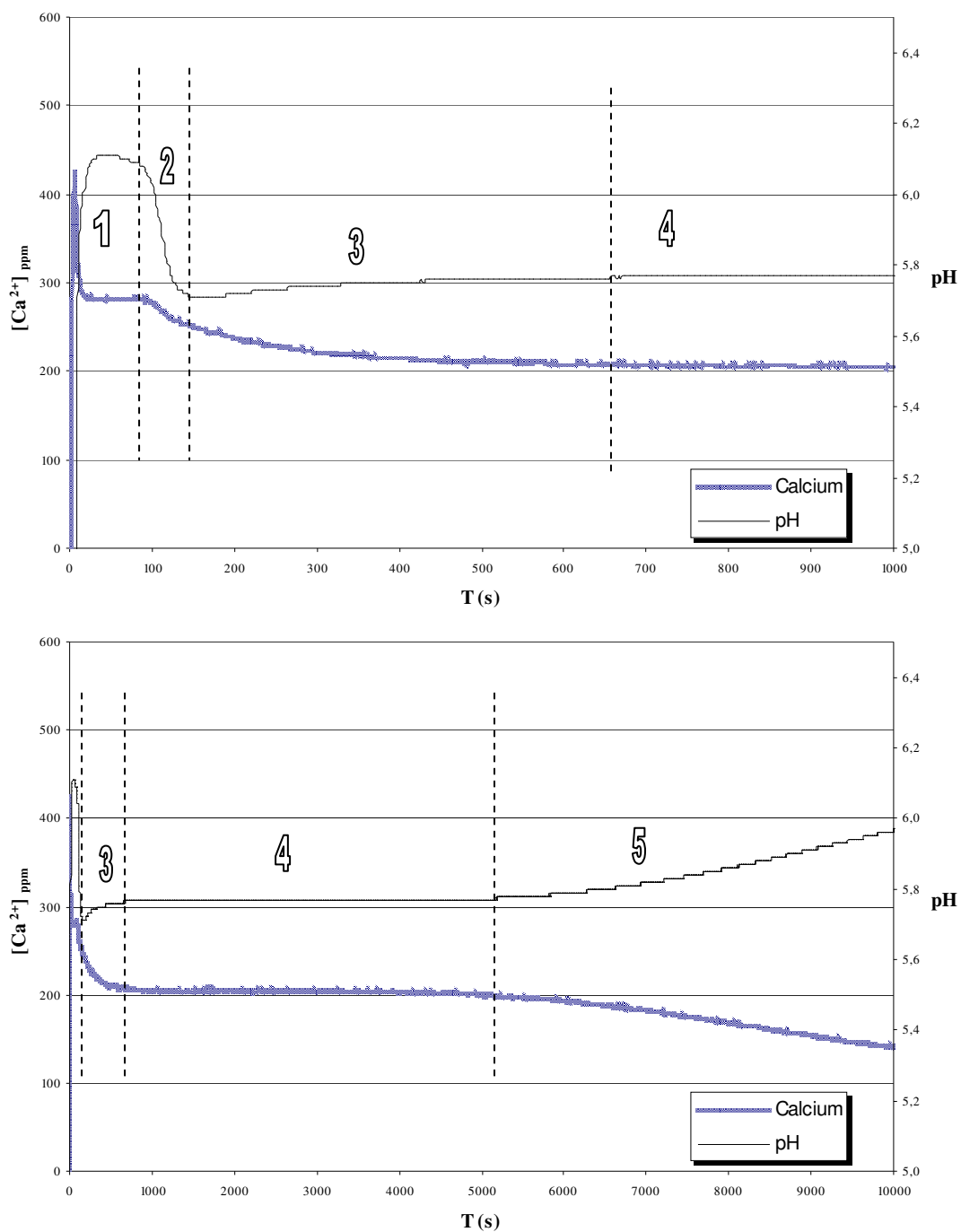


Figura 4.3 - Evolução do pH e da concentração de cálcio, ao longo do tempo, na formação do DCPD, para uma concentração inicial de cálcio de 0,025 M.

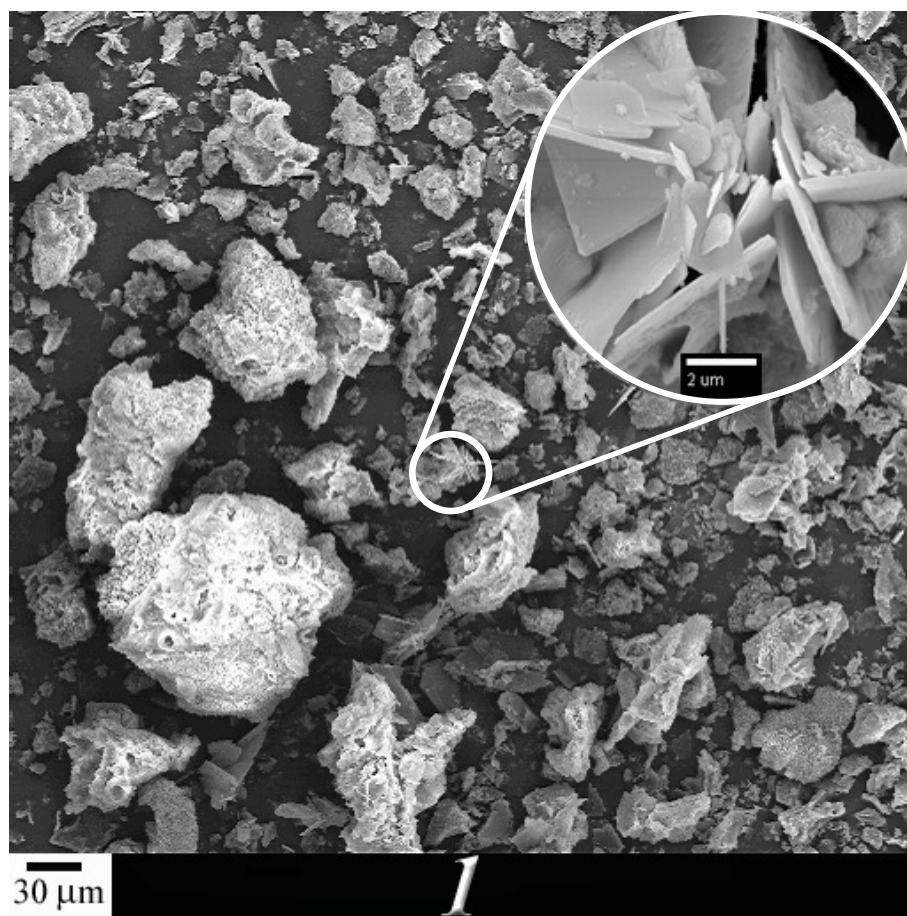


Figura 4.4 – Imagem MEV dos cristais formados no estágio 1.

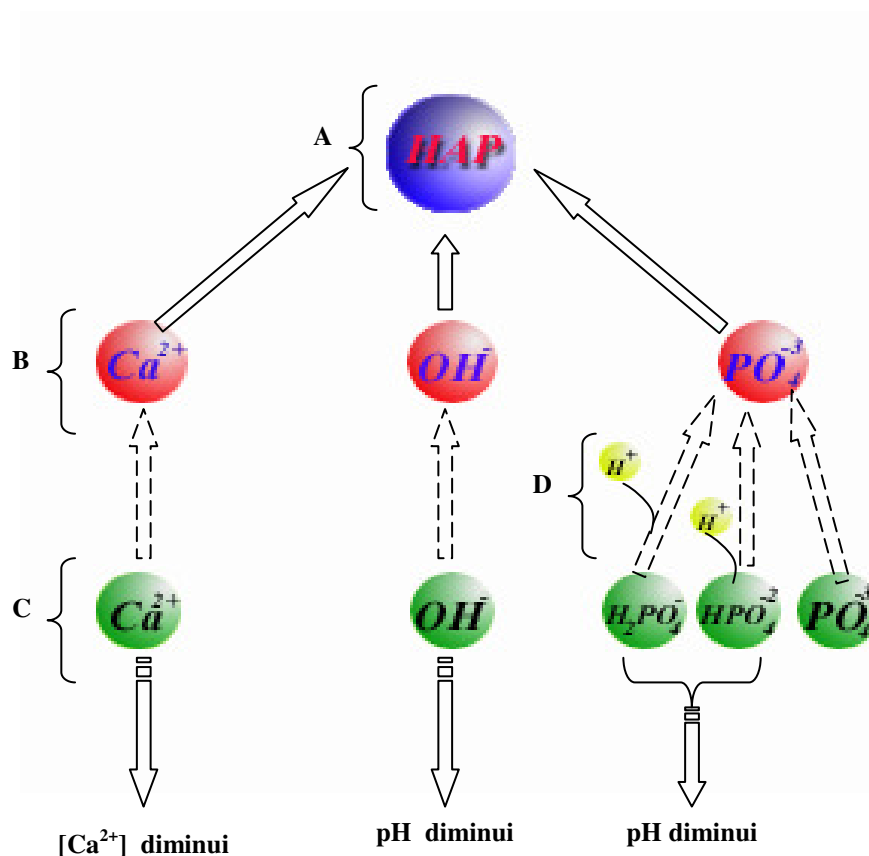
Após a precipitação, os cristais de HAP vão crescer. Para compreender este fenómeno é importante analisar o que acontece aos iões Ca^{2+} , OH^- e PO_4^{3-} da solução (ilustrado na Fig. 4.5).

- **Ca^{2+}**

Os iões cálcio estão presentes na solução. O seu consumo leva à redução da sua concentração, mas analisando a Fig. 4.3, isto não se verifica. A concentração total de cálcio permanece constante como resultado da contínua dissolução do hidróxido de cálcio ainda não dissolvido e da dissolução de alguma brushite formada a pH baixo (quando o ácido e a base foram misturados), a qual não é estável. Assim, qualquer consumo de cálcio para o crescimento da HAP é reposto pela dissolução de hidróxido de cálcio e de brushite. Em conclusão, neste estágio as dissoluções de hidróxido de cálcio e de brushite estão em equilíbrio com o crescimento da HAP.

- OH^-

O consumo de iões hidróxido implica a redução de pH mas, devido à dissolução de hidróxido de cálcio já referida, o pH mantém-se.



- A Cristal de hidroxiapatite
- B Iões necessários para o crescimento de HAP
- C Iões presentes em solução
- D Iões de Hidrogénio

Figura 4.5 - Iões necessários para o crescimento da HAP.

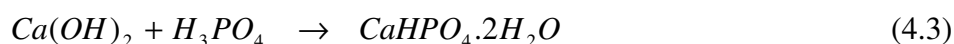
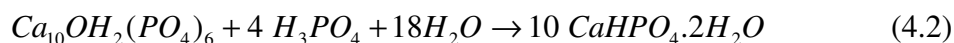
- PO_4^{3-}

Este ião não existe em quantidades significativas devido ao baixo pH. O mais estável será o ião dihidrogenofosfato (H_2PO_4^-). Assim, o consumo de ião fosfato na formação e crescimento da HAP iria diminuir o pH da solução por causa da libertação de hidrogeniões provenientes da dissociação do H_2PO_4^- (esta desprotonação surge como factor retardante da cristalização da HAP na formação microcristalina da hidroxiapatite a partir de soluções alcalinas (Lazié, 1995). Todavia, o decréscimo de pH não se verifica no primeiro estágio pelas mesmas razões expostas anteriormente.

No segundo estágio do processo observa-se um esperado decréscimo no valor de pH e na concentração de cálcio devido ao crescimento da HAP. Pode-se concluir que o hidróxido de cálcio já está completamente dissolvido. Por análises MEV e de difracção de raios-X não foi detectada nenhuma brushite, ou seja, este composto formado inicialmente dissolveu-se totalmente.

Estes dois primeiros estágios ocorrem num curto período de tempo, aproximadamente 150 segundos, e a HAP cristaliza muito lentamente. Assim, tanto os cristais de HAP como a sua cristalinidade aumentarão apenas ligeiramente no decorrer destes dois estágios. Isto foi confirmado por análise de MEV e de difracção raios-X. Por isso, no final do segundo estágio a cristalinidade da HAP permanece em estado reduzido.

No início do terceiro estágio, surgem os primeiros núcleos de brushite na superfície da hidroxiapatite, Fig. 4.6. Durante este estágio, verifica-se um suave aumento de pH causado pelo consumo de ácido na transformação da HAP em brushite, Eq. 4.2 Também se observa um decréscimo na concentração de cálcio, devido à formação da brushite, Eq. 4.3.



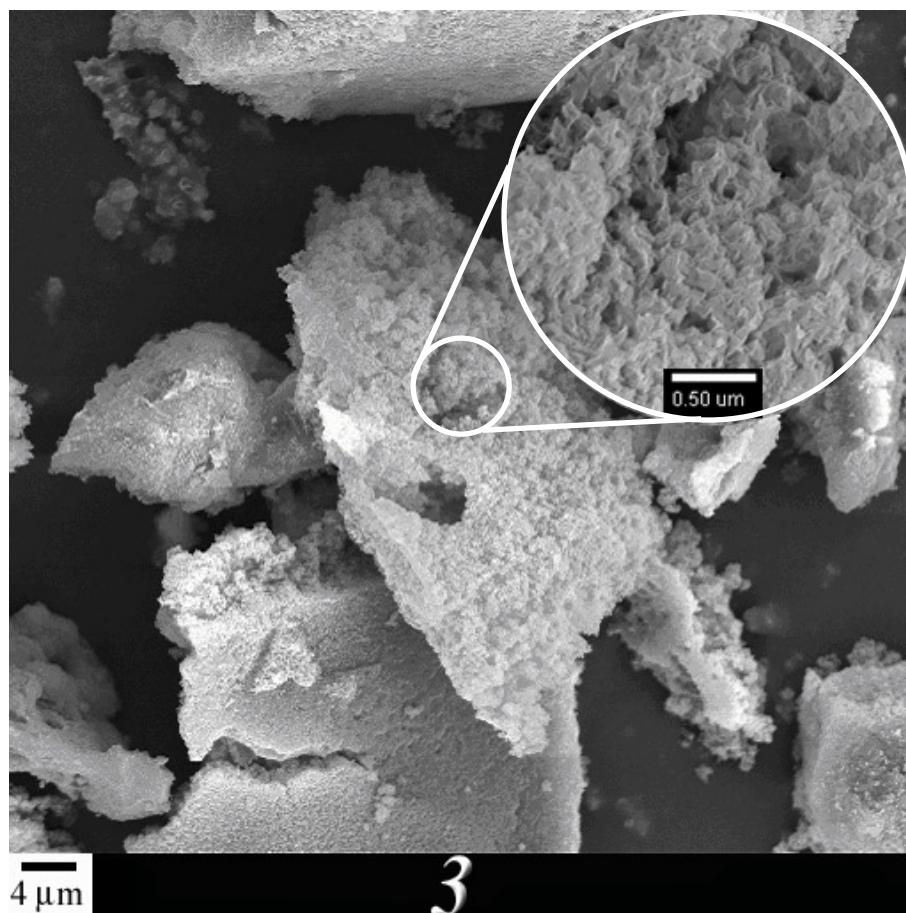


Figura 4.6: Imagem MEV dos cristais formados no estágio 3.

No quarto estágio, observa-se que o pH e a concentração de cálcio permanecem constantes. As análises MEV mostram a coexistência das duas espécies, HAP e brushite, e, também, o crescimento de cristais de brushite. Estes dois últimos estágios referidos podem ser compreendidos com a seguinte explicação.

De acordo com a Fig. 2.3, a HAP é o fosfato de cálcio estável na gama de pHs acima de 4,2, aproximadamente. Na gama estudada de concentrações de reagentes, o pH inicial varia entre 6.1 e 4.9 aproximadamente, e o pH no final do segundo estágio entre 5.7 e 4.6 respectivamente (ver Fig. 4.7).

Por outro lado, é importante ter em conta o grau de sobressaturação (calculado como a razão entre a concentração de cálcio medida e a solubilidade para o mesmo pH) das espécies presentes na solução. Na Fig. 4.8 e Fig. 4.9, estão indicadas as curvas representativas da sobressaturação da HAP e da brushite no decorrer dos ensaios.

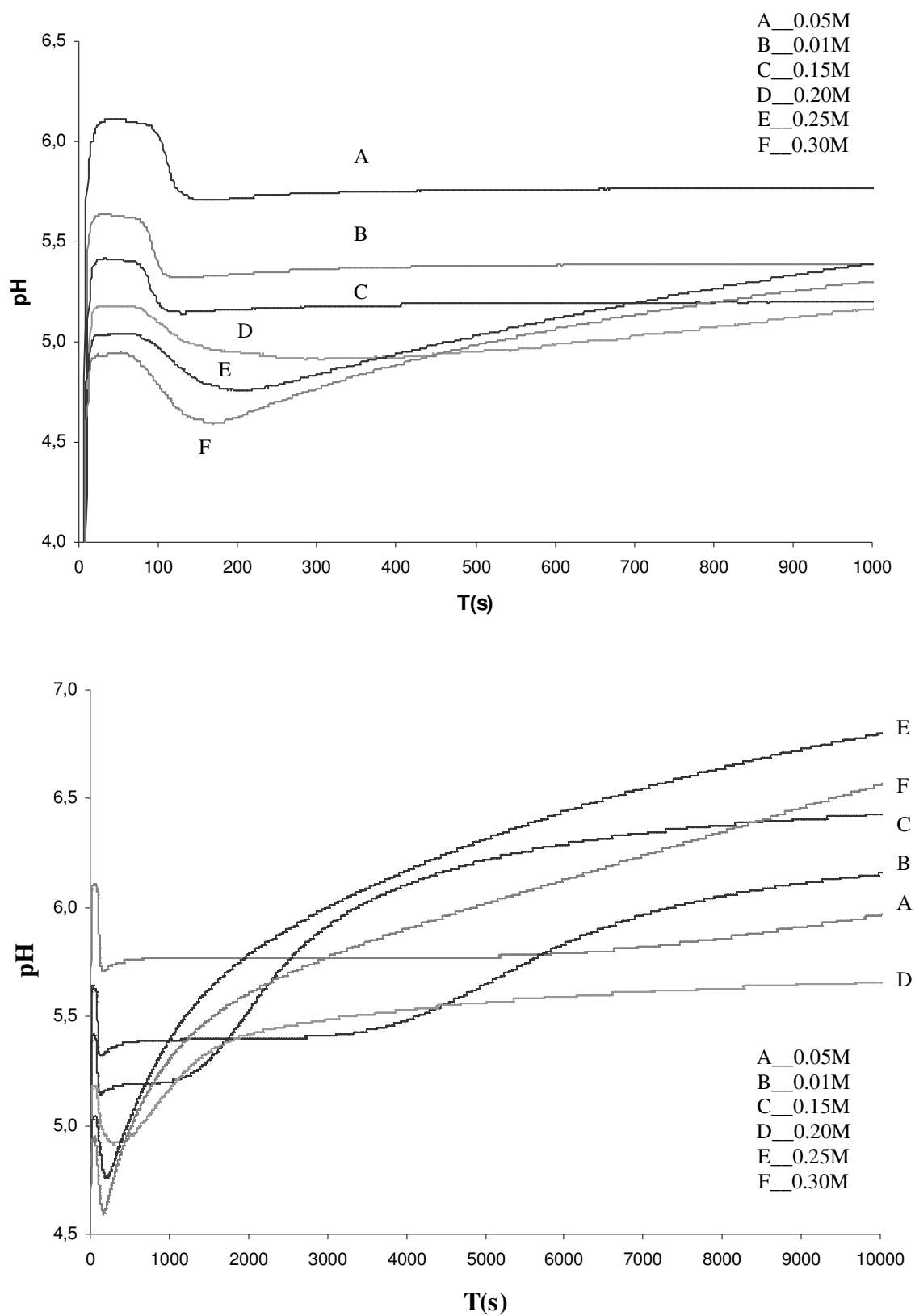


Figura 4.7: Variação do pH no tempo para diferentes concentrações de reagentes (antes da mistura).

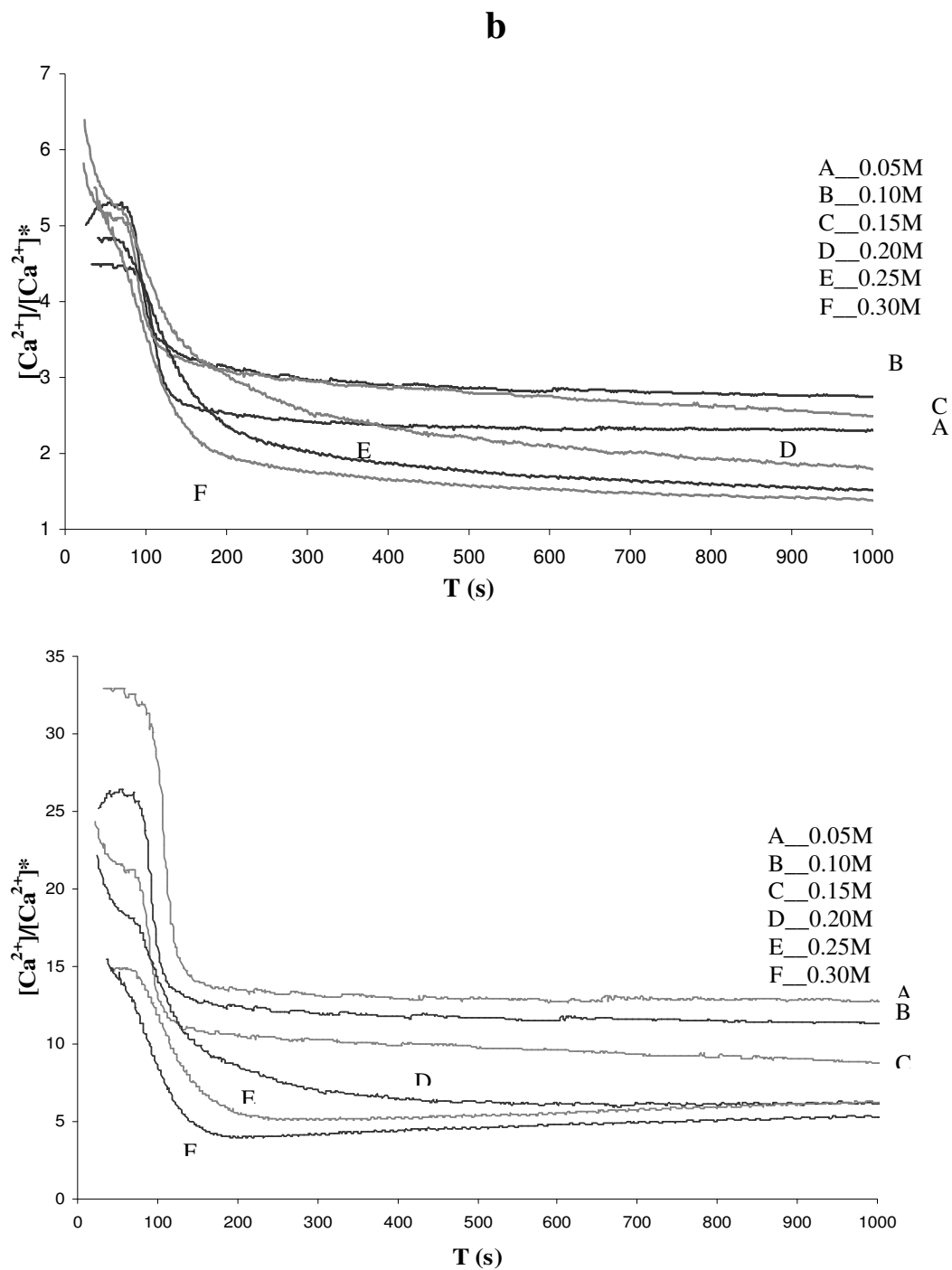


Figura 4.8: Variação da sobressaturação no tempo para diferentes concentrações de reagentes (antes da mistura): a- HAP , b- brushite.

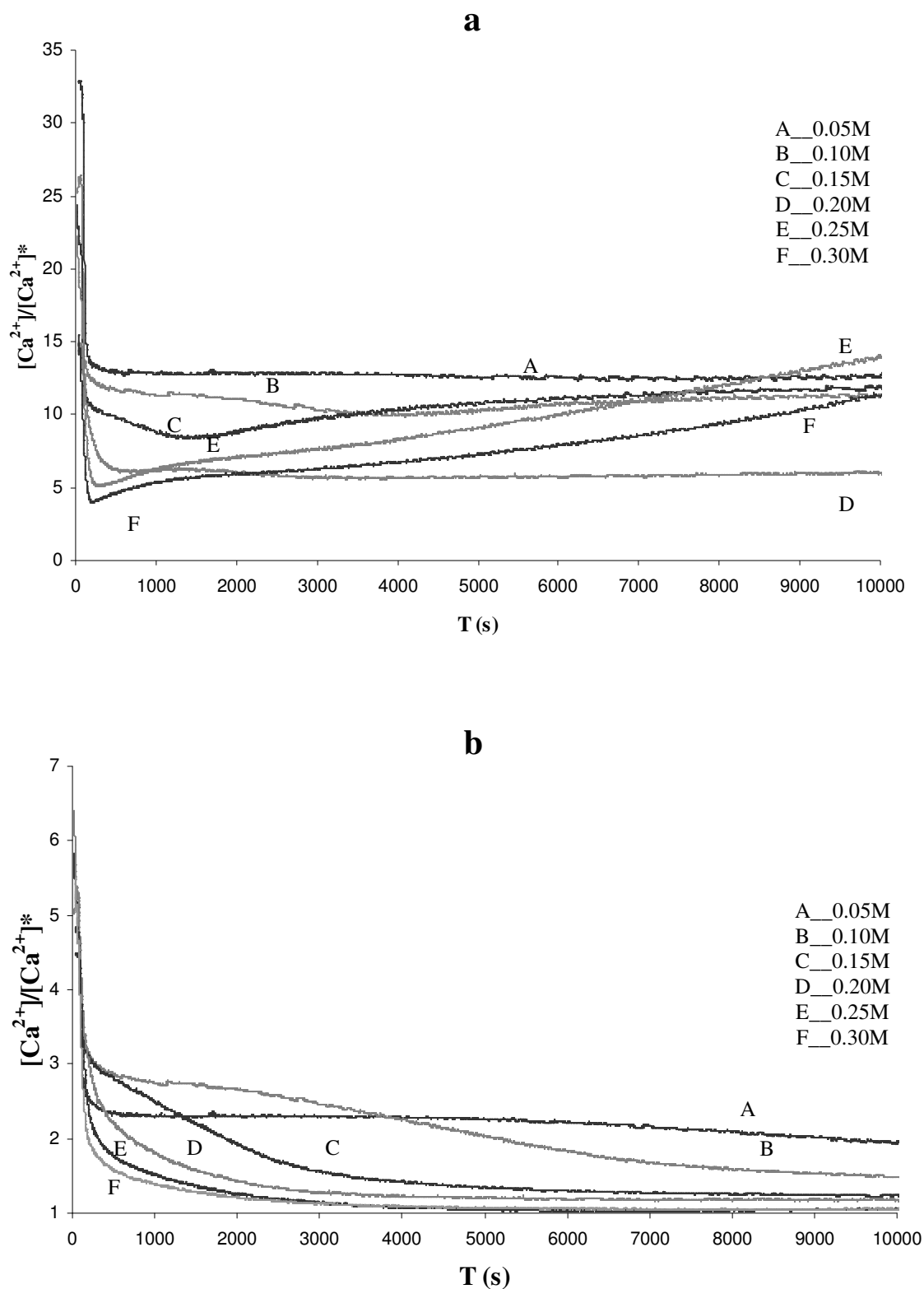


Figura 4.9: Variação da sobressaturação no tempo para diferentes concentrações de reagentes (antes da mistura): a- HAP , b- brushite.

Como se pode ver, a sobressaturação da HAP e da brushite e, portanto, a força motora para a precipitação decrescem fortemente durante o segundo estágio. Contudo, o declínio do pH, provocando a convergência dos valores de sobressaturação da HAP e da brushite, pode favorecer a precipitação da brushite.

De facto, atendendo às condições de pH e de sobressaturação, no início dos ensaios, a fase que se deve formar deve ser a HAP, o que realmente acontece, embora num reduzido estado de cristalinidade. O rápido decréscimo da sobressaturação da HAP, no segundo estágio, em conjunto com o baixo valor de pH atingido e com a reduzida cristalinidade da HAP – o diagrama de solubilidade não representa a variabilidade composicional da HAP, portanto, o valor de sobressaturação na Fig. 4.8 e Fig. 4.9 serão muito provavelmente diferentes – terão termodinamicamente um impacto desfavorável na precipitação e no crescimento da HAP.

Como para baixos valores de pH a brushite pode existir em equilíbrio metastável com a HAP (Abbona *et al.*, 1986, Brown, 1999, Garside *et al.*, 1991), a ocorrência de cristais de brushite será possível no final deste estágio.

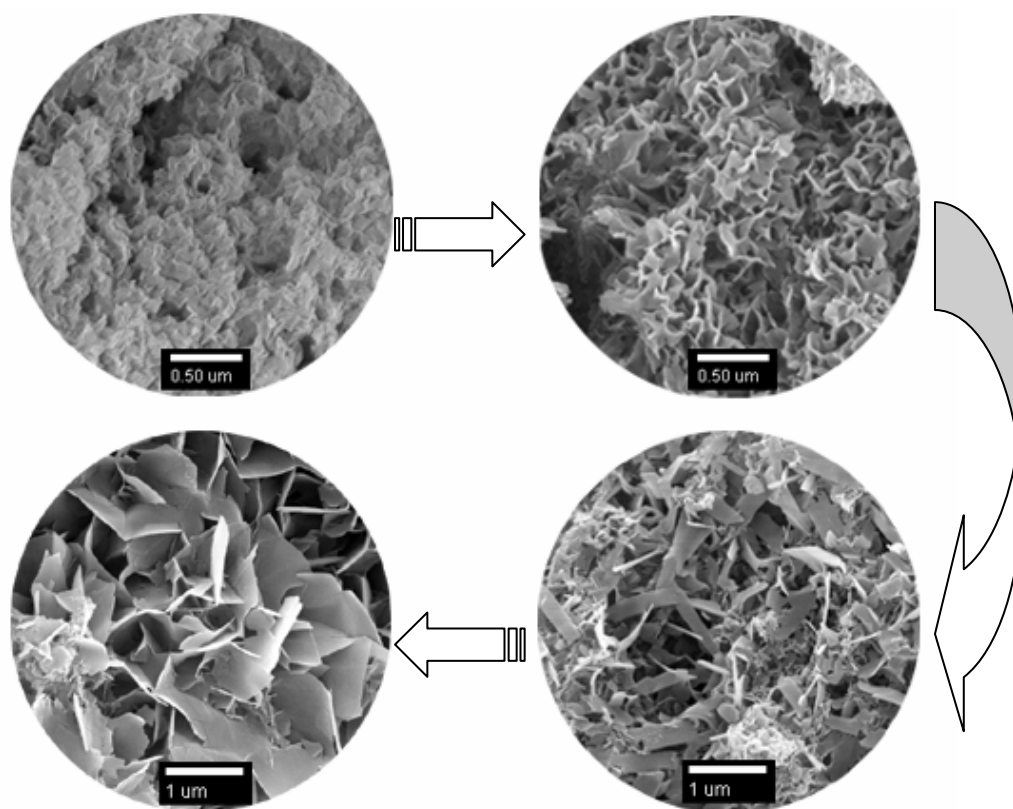


Figura 4.10: Crescimento dos cristais de brushite segundo um processo de ‘Oswald ripening’ durante o estágio 4.

Durante os estágios três e quatro, as condições experimentais permanecem praticamente constantes, por isso, estas duas espécies vão coexistir. O crescimento da brushite, como a concentração de cálcio se mantém, é devida provavelmente a um processo similar a um processo de ‘Oswald ripening’ (Ngankam *et al.*, 1999): as partículas mais finas dissolvem-se e contribuem para o crescimento das maiores. Isto está bem ilustrado na Fig. 4.10, na qual uma sequência de imagens, mostrando este fenómeno, é apresentada.

No último estágio do processo, verifica-se um lento aumento de pH e decréscimo da concentração de cálcio. As análises por MEV e por difracção de raios-X indicam uma gradual redução de cristais de HAP simultaneamente com o crescimento de cristais de brushite, até ao total desaparecimento da HAP.

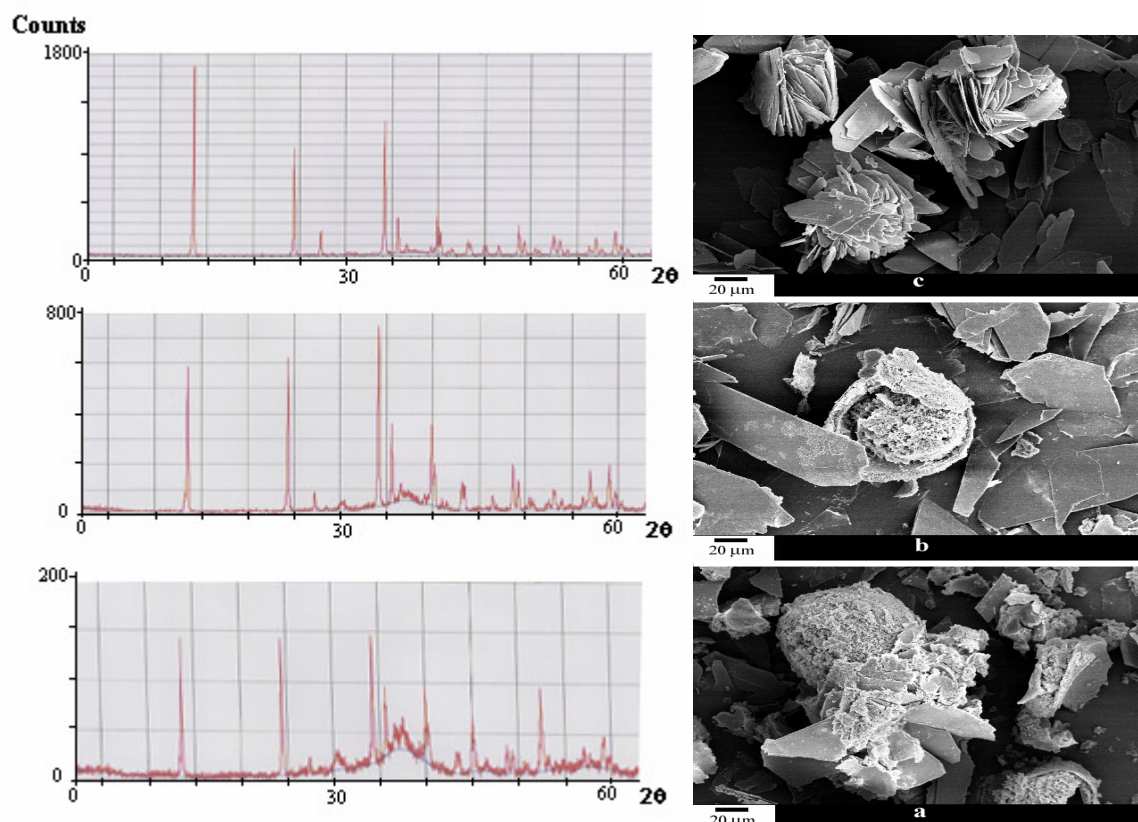


Figura 4.11: Evolução da cristalinidade como função do tempo no último estágio: a-inicial, b-intermédio, c-final.

A transformação da HAP em brushite não se esperava, uma vez que a HAP é termodinamicamente a espécie mais estável. Porém, nesta situação, a HAP está num estado de cristalinidade baixo e em equilíbrio metastável com a brushite. Nestas condições, os factores cinéticos podem assumir um papel decisivo. De facto, a velocidade de cristalização da brushite é muito mais elevada do que a da HAP - a

37°C e pH 6 a razão é aproximadamente 1000 (Elliott, 1994). Assim, a HAP existente é transformada em brushite, implicando a subida do pH (Eq. 4.2).

A Fig. 4.11 refere-se a três diferentes momentos deste estágio. O desaparecimento da HAP e o consequente aumento da cristalinidade da brushite estão bem evidentes.

Um outro trabalho relacionado com a formação de HAP microcristalina, a partir de soluções alcalinas, refere que, alterando o pH e as concentrações dos iões cálcio e fosfatos, as concentrações das espécies químicas presentes nos sistemas de fosfatos de cálcio variam drasticamente (Lazié, 1995). Em soluções ácidas e neutras, as espécies dominantes são fosfatos protonados e cálcios hidratados. Devido à prevalência dos parâmetros cinéticos face aos termodinâmicos em sistemas de fosfatos de cálcio, os precipitados assemelham-se à solução e formam-se fases intermédias de fosfatos de cálcio ácidos solvatados.

A subida de pH induz o aumento da sobressaturação da HAP e um lento decréscimo da sobressaturação da brushite como se pode ver na Fig. 4.9. Muito provavelmente, se o processo se prolongasse, muito mais do que as 3 horas destes ensaios, a brushite dissolver-se-ia e a HAP seria a espécie presente no final do processo, de acordo com princípios termodinâmicos e alguns trabalhos publicados (Abbona *et al.*, 1986, Sørensen and Madsen, 2000, Brown, 1999, Garside *et al.*, 1991, Elliott, 1994).

A transformação de fases (para a mais estável termodinamicamente) é consequência da força motriz termodinâmica, a fim de minimizar a energia livre do sistema, o que, geralmente, pode ser conseguido de duas formas: ou por rearranjo estrutural interno da fase intermédia, metastável, ou por dissolução da fase metastável e nucleação e crescimento da fase estável a partir da solução (Lazié, 1995).

4.3.2 Influência da concentração dos reagentes

Na Fig. 4.7 apresenta-se a variação do pH para diferentes concentrações de reagentes.

Para cada concentração inicial de reagentes, a curva de pH é similar e a variação ao longo do tempo foi previamente explicada. Todavia, observa-se que o pH inicial diminui com o aumento da concentração inicial. Isto é facilmente compreendido atendendo à Eq. 4.1. Existe um diferente consumo molar de ácido e base na formação da HAP. Por isso, quanto mais elevada a concentração inicial dos reagentes, mais elevada será a concentração do ácido remanescente e mais reduzido será o valor de pH.

Além do pH inicial, também o patamar que caracteriza a quarta fase do processo de crescimento da brushite varia com o aumento da concentração dos reagentes, como se pode ver na Fig. 4.7. Verifica-se a redução do tamanho deste estágio, o que se deve

à diferente variação da solubilidade da HAP e da brushite com o pH, como se vê na Fig. 2.3 (Gregory *et al.*, 1974). A sobressaturação da HAP, no fim do segundo estágio, aumenta com o decréscimo da concentração dos reagentes (Fig. 4.8 e Fig. 4.9). Deste modo, a HAP já formada será mais estável, aumentando, por conseguinte, o tempo de coexistência das duas espécies.

Para a concentração mais elevada, o patamar praticamente não existe, significando que a transformação da HAP e o crescimento dos cristais de brushite ocorrem imediatamente depois do terceiro estágio.

Este processo é exotérmico como se depreende da Fig. 4.12. A subida de temperatura aumenta com a concentração de reagentes, sendo a mais elevada variação observada de 3°C.

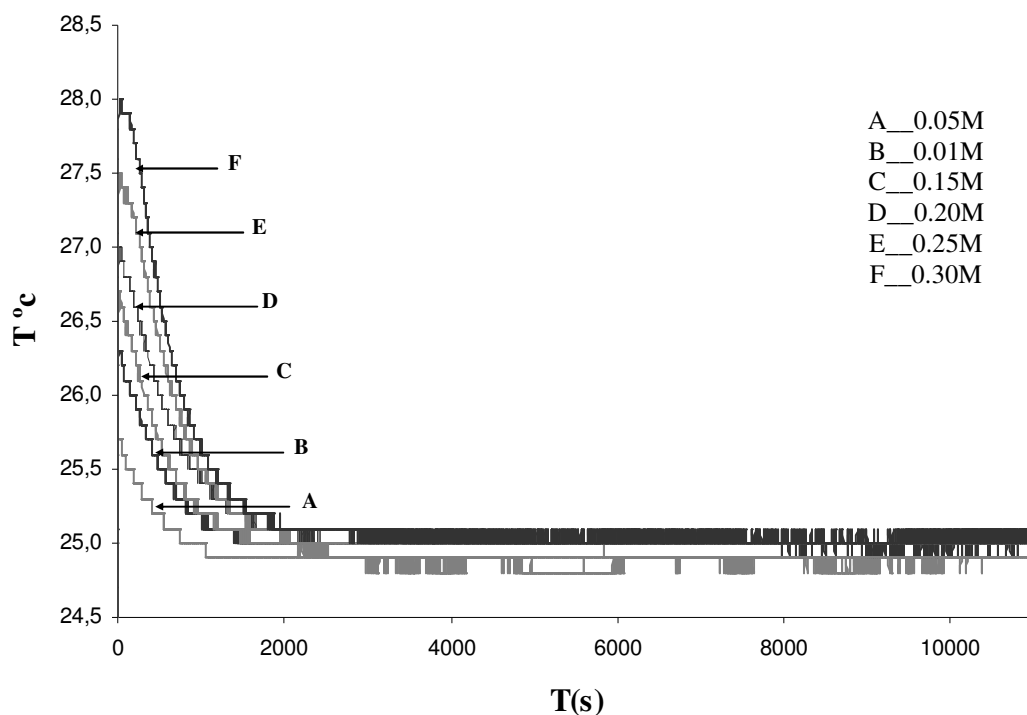


Figura 4.12: Variação da temperatura no tempo para diferentes concentrações de reagentes (antes da mistura).

Na gama de temperaturas observadas a solubilidade da brushite diminui com o aumento da temperatura, como está ilustrado na Fig. 3.6.

O mesmo acontece com a HAP, mas este efeito é mais notório no caso da brushite (Elliott, 1994). A subida da temperatura provocará o aumento da sobressaturação da HAP e da brushite. Tendo em conta os dados da Fig. 3.6, o efeito da subida de temperatura na sobressaturação, no final do segundo estágio, será reduzido (inferior a 10% para a concentração inicial mais elevada, onde o efeito é mais pronunciado), não implicando significativas alterações no comportamento do sistema.

Na Fig. 4.13, são apresentadas as curvas características do cálcio para diferentes concentrações iniciais de reagentes. Com o aumento das concentrações iniciais de reagentes, a concentração de cálcio correspondente ao patamar do primeiro estágio também aumenta, e este patamar encurtece, desaparecendo para as concentrações mais elevadas. O primeiro facto é explicado pelo aumento da concentração de reagente. O segundo é devido à dissolução mais rápida do Ca(OH)_2 , que deriva do abaixamento de pH e, provavelmente, do aparecimento antecipado da brushite, uma vez que a diminuição do pH favorece a sua formação.

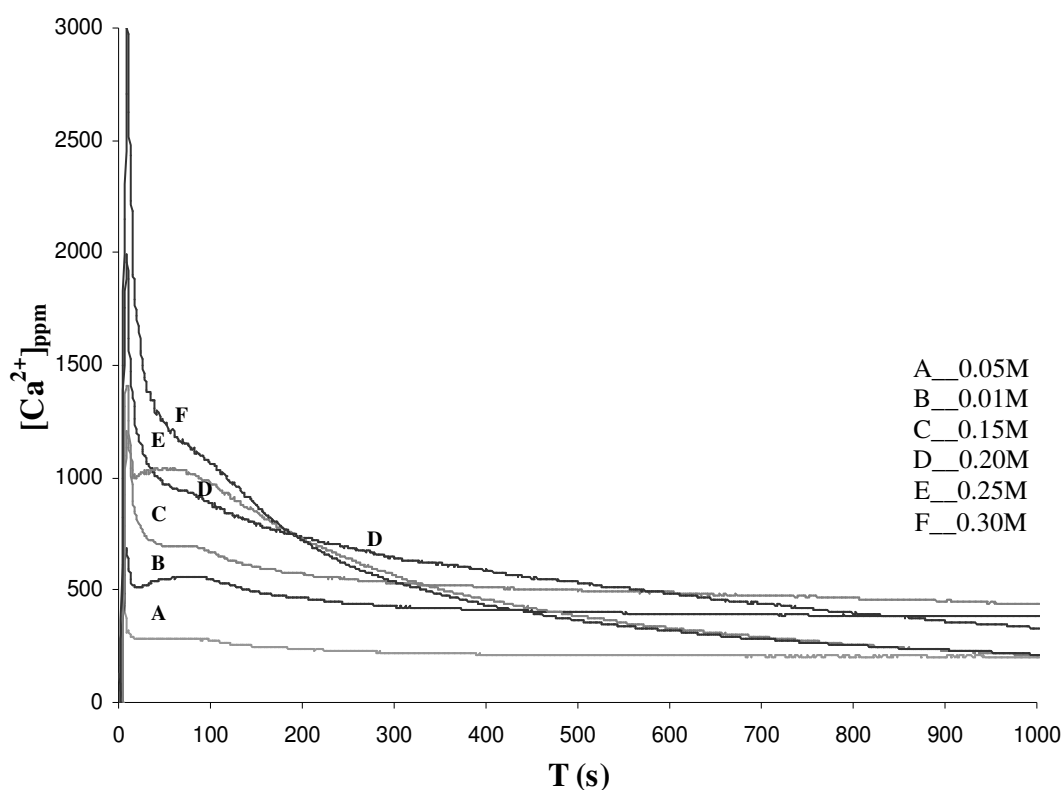


Figura 4.13: Variação da concentração de cálcio no tempo para diferentes concentrações de reagentes (antes da mistura).

4.4 Conclusões

A cristalização reactiva da brushite foi estudada. O processo divide-se em cinco estágios: precipitação espontânea da HAP; dissolução completa do Ca(OH)_2 e crescimento da HAP; aparecimento dos primeiros núcleos de brushite; coexistência da HAP e da brushite; e transformação da HAP em brushite e crescimento deste último composto.

A primeira fase que se forma é a HAP, a qual é a espécie em solução menos solúvel. O aparecimento e o crescimento de cristais de brushite ocorrem em condições que, termodinamicamente, favorecem a HAP. Todavia, o rápido decréscimo da sobressaturação da HAP, o reduzido estado cristalino dos cristais de HAP, o facto da HAP, no actual pH, estar em equilíbrio metastável com a brushite, e de esta última espécie crescer muito mais rapidamente que a HAP, resultam na transformação da HAP em brushite após um estágio em que as duas espécies coexistem.

O crescimento dos primeiros cristais de brushite deve-se essencialmente a um processo de ‘Oswald ripening’.

O aumento da concentração de reagentes induz a diminuição do pH. Apesar de, globalmente, o mecanismo não se alterar, a completa formação da brushite é mais rápida devido, principalmente, à redução do quarto estágio.

4.5 Nomenclatura

Ca^{2+}	catião cálcio
$[\text{Ca}^{2+}]$	concentração de catião cálcio
$[\text{Ca}^{2+}]^*$	concentração de equilíbrio de catião cálcio
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	hidróxido de cálcio
DCPA	fosfato dicálcico anidro, CaHPO_4
DCPD	fosfato dicálcico dihidratado, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
HAP	Hidroxiapatite, $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$
H_2PO_4^-	anião dihidrogenofosfato
H_3PO_4	fosfato de hidrogénio
MEV	microscopia electrónica de varrimento
OH^-	ião hidróxido
OCP	fosfato octacálcico, $\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_6\text{H}_2\text{O}$
pH	$= -\log[\text{H}^+]$
PO_4^{3-}	anião fosfato
SEM	Microscopia electrónica de varrimento
T	tempo (s)
T	temperatura ($^\circ\text{C}$)
TCP	fosfato tricálcico, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

2 θ

4.6 Referências

- Abbona, F., H. E. Lundager Madsen, R. Boistelle, (1986), 'The initial phases of calcium and magnesium phosphates precipitated from solutions of high to medium concentrations', *J. Crystal Growth* **74** (1986) 581
- Bernard, L., M. Freche, J. L. Lacout and B. Biscans, 'Model of the formation mechanisms of hydroxyapatite agglomerates', "Industrial Crystallization", IchemE, 1999
- Brown, P. W., (1999), 'Hydration behavior of calcium phosphates is analogous to hydration behavior of calcium silicates', *Cement and Concrete Research*, **29**, 1167
- De Rooij, J. F., J. C. Heughebaert, G. H. Nancollas, (1984) 'A pH study of calcium phosphate seeded precipitation', *J. Colloid Interface Sci* **100** (2), 350
- Elliott, J. C., "Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates, Elsevier, 1994
- Garside, J., R. J. Davey, A. G. Jones, *Advances in Industrial Crystallization*, Butterworth Heinemann, 1991
- Gregory, T. M., E. C. Moreno, J. M. Patel, W. E. Brown, (1974), 'Solubility of $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ in the system $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ at 5, 15, 25, and 37°C', *J. Res. Natl. Bur. Stand.- A. Phys. Chem.* **78A** (6), 667
- Heughebaert, J. C., G. H. Nancollas, (1984) 'Kinetics of crystallization of octacalcium phosphate', *Colloids Surf.* **9**, 89
- Heughebaert, J.-C., J. f. de Rooij, . H. Nancollas, (1986), 'The growth of dicalcium phosphate dihydrate on octacalcium phosphate at 25°C' *J. Crystal Growth* **77**, 192
- Hirasawa, I., Hiroshi Sata and Naoko Ymagishi, 'Relationship between crystallinity of hydroxyapatite and its average crystal size in the process of reactive crystallization', "Industrial Crystallization", IchemE, 1999
- Hohl, H., P. G. Koutsoukos, G. H. Nancollas, (1982), 'The crystallization of hydroxyapatite and dicalcium phosphate dihydrate; representation of growth curves', *J. Crystal Growth* **57**, 325
- Lazié Slavica, (1995), 'Microcrystalline hydroxyapatite formation from alkaline solutions, *J. of Crystal Growth* **147**, 147-154
- Madsen, H. E., G. Thorvardarson, (1984), 'Precipitation of calcium phosphate from moderately acid solution', *J. Crystal Growth* **66**, 369

- Marshall, R. W., G. H. Nancollas, (1969), 'The kinetics of crystal growth of dicalcium phosphate dihydrate', *J. Phys. Chem.* **73** (14), 3838
- Ngankam, P.A., Schaaf P., Voegel J. C., Cuisinier F.J.G, (1999) 'Heterogeneous nucleation of calcium phosphate salts at a solid/liquid interface examined by scanning angle reflectometry' *J. Crystal Growth*, **197** (4), 927-938
- Perez, L., Shyu L.J., Nancollas G.H., (1989) 'The phase transformation of calcium-phosphate dihydrate into octacalcium phosphate in aqueous suspensions', *Colloids Surf.*, **38** (4), 295-304
- Rodrigues, A, Lebugles, A. (1998), 'Influence of ethanol in the precipitation medium on composition, structure and reactivity of tricalcium phosphate', *Colloids Surfaces*, **145**, 191
- Sørensen, J. S., H. E. L. Madsen, (2000), 'The influence of magnetism on precipitation of calcium phosphate', *J. Crystal Growth* **216**, 399
- Suge, T., K. Ishikawa, A. Kawasaki, M. Yoshiyama, K. Asaoka, S. Ebisu, (1995), 'Effects of fluoride on the calcium phosphate precipitation method of dentinal tubule occlusion', *J. Dent. Res.* **74** (4), 1079
- Suge, T., K. Ishikawa, a. Kawasaki, T. Matsuo, S. Ebisu, (1999), 'Evaluation of post-treatment solutions for clinical use with the calcium phosphate precipitation method', *J. of Dentistry*, **27**, 487
- Tsuge, H., S. Yoshizawa, M. Tsuzuki, (1996), 'Reactive crystallization of calcium phosphate', *Trans. Ind. Chem. Eng.* **74** (A), 797

Capítulo 5

Caracterização do sistema

Resumo

Estudou-se o crescimento dos cristais ao longo do tempo para diferentes concentrações equimolares dos reagentes. Com este estudo conseguiu-se, numa primeira fase, obter uma equação que descreve o crescimento dos cristais ao longo de todo o processo. Numa segunda fase, utilizando os resultados desta, bem como os valores da concentração de cálcio ao longo do tempo, foram calculados os valores da velocidade global de crescimento. A aglomeração foi desprezada.

Conhecendo a composição da solução do sistema reaccional foi possível determinar a composição do precipitado a partir do instante em que se inicia a formação da brushite.

Definiram-se as equações químicas de precipitação da *brushite* e de transformação da hidroxiapatite. Nesta última reacção, a difusão na partícula será limitante e a transformação processa-se de fora para dentro.

Foram também determinadas as velocidades de precipitação e de transformação de fases tendo sido relacionadas com a variação da composição da solução, e foi feita uma análise global do processo permitindo, conjuntamente com os resultados de granulometria laser, de microscopia electrónica de varrimento e de difracção de raios X, inferir que as equações definidas podem ser representativas das reacções que ocorrem na parte II do processo (precipitação de brushite e transformação de hidroxiapatite em brushite).

Da análise do mecanismo de precipitação, através da dependência entre o período de indução e a sobressaturação, constata-se a existência de diferenças no mesmo que distinguem processos com concentrações iniciais inferiores e superiores a 0,2 M.

5.1 Introdução

5.1.1 Tamanho de cristais

Tradicionalmente, as populações são caracterizadas pela distribuição de tamanhos (DTC) de uma propriedade linear. A propriedade medida depende do método de medição utilizado. A peneiração, por exemplo, permite medir uma corda da partícula, enquanto que os aparelhos baseados em fenómenos de difracção de raios laser, permitem medir um comprimento relacionado com a área e forma de uma projecção da imagem da partícula, num plano bidimensional. A análise neste trabalho foi efectuada com recurso à granulometria laser (Coulter LS230) tendo-se obtido as distribuições de tamanhos de partículas das amostras retiradas do processo ao longo do tempo. Também é fornecido o tamanho médio das partículas.

5.1.2 Aglomeracão

Em geral, a aglomeração é inevitável na cristalização ou precipitação de sais muito pouco solúveis. A determinação da taxa de nucleação, na presença de aglomeração, é difícil, pois o número de partículas é em grande parte reduzido. A omissão da aglomeração pode resultar na subestimação da taxa de nucleação (Tai and Chen, 1995).

A forma das distribuições de tamanhos obtidas permitem perceber se existirá aglomeração ou não. No caso de existir, a distribuição está prolongada para a direita, ou seja para tamanhos superiores, apresentando uma ou mais bandas nesta faixa de tamanhos. Por análise no Coulter obtém-se também o coeficiente de variação de cada distribuição de tamanhos, o qual dá indicações sobre a existência ou não de aglomeração ao longo do processo porque representa uma medida da extensão das distribuições. Caso haja aglomeração este coeficiente terá uma tendência crescente ao longo do processo e as distribuições caracterizam-se por ser cada vez mais alargadas e com bandas na gama de tamanhos superiores.

5.1.3 Expressões da taxa de crescimento de cristais

Não há um método simples e geral de expressar a taxa de crescimento dum cristal, pois ela tem uma dependência complexa da temperatura, sobressaturação, tamanho, hábito, etc. Todavia, para condições bem definidas, a taxa de crescimento de cristais pode ser expressa como uma taxa de deposição de massa R_G ($\text{Kg m}^{-2}\text{s}^{-1}$), uma velocidade linear média $\bar{v}$ (m s^{-1}) ou uma taxa linear de crescimento total G (m s^{-1}). As relações entre estas quantidades são (Mullin 3rd ed., 1992):

$$\begin{aligned}
 R_G = K_g \Delta C^g &= \frac{1}{A} \cdot \frac{dM}{dt} = \frac{3k_v}{k_a} \rho_c G = \frac{3k_v}{k_a} \rho_c \frac{dL}{dt} \\
 &= \frac{6k_v}{k_a} \rho_c \frac{dr}{dt} = \frac{6k_v}{k_a} \rho_c \bar{v}
 \end{aligned}
 \tag{5.1}$$

onde K_g é a constante da taxa de crescimento, ΔC é a diferença de concentrações, g é a ordem da taxa de crescimento, A é a área superficial dos cristais, M é a massa de cristais, t é o tempo, L é um tamanho característico do cristal, r é o raio correspondente a uma esfera equivalente e ρ_c é a densidade do cristal. Os factores de forma para o volume e área, k_v e k_a , respectivamente, são definidos por $m = k_v \rho_c L^3$ (isto é $dm = 3k_v \rho_c L^2 dL$) e $A_c = k_a L^2$, onde m é a massa de uma partícula e A_c a sua área.

Para esferas e cubos $6k_v/k_a = 1$. Para octaedros $6k_v/k_a = 0,816$.

Geralmente K_g e g dependem da temperatura.

A determinação na prática da velocidade global R_G pode não ser fácil, dependendo essencialmente do sistema e do tipo de cristalizador utilizado.

Se a sobressaturação ao longo do tempo se puder considerar constante (num leite fluidizado, por exemplo), assim como o número de cristais, e se se conhecerem os factores de forma k_v e k_a , a velocidade global R_G seria calculada do seguinte modo:

A área superficial, A , e a massa de N cristais são dadas pelas seguintes equações:

$$A = N k_a L^2 \tag{5.2}$$

$$M = N k_v \rho L^3 \tag{5.3}$$

Destas duas equações obtém-se:

$$A = k_a N^{1/3} (M/k_v \rho)^{2/3} \tag{5.4}$$

A equação (5.1) pode então ser escrita como:

$$\frac{dM}{dt} = K_g k_a N^{\frac{1}{3}} (M/k_v \rho)^{\frac{2}{3}} \Delta C^g \tag{5.5}$$

O número de cristais, N , é dado pela razão entre a massa de cristais, M , e a massa de um só cristal:

$$N = \frac{M_i}{k_v \rho L^3} \quad (5.6)$$

Substituindo a equação (5.6) na equação (5.5) e integrando obtém-se

$$R_g = \frac{3k_v \rho L_i}{k_a t_f} \left[(M_f/M_i)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \quad (5.7)$$

onde M_i é a massa inicial de cristais e M_f é a massa desses cristais no final da experiência (Mullin 3rd ed., 1992)

5.1.4 Tempos de indução e mecanismo de precipitação

É geralmente aceite que, para processos químicos, um mecanismo é um modelo do que está a acontecer a nível molecular, atómico ou iónico (Dorozhkin S. V., 2002).

O fenómeno envolvido num processo de precipitação pode ser estabelecido através de determinações experimentais do período de indução (t_{ind}) como função da sobressaturação (S) (e.g., Barata e Serrano, 1996a, 1996b).

O período de indução verdadeiro, t^* , é o tempo que decorre entre o momento em que a sobressaturação é criada e aquele em que se forma o núcleo crítico (Sohnel e Mullin, 1978). Este período depende principalmente da sobressaturação inicial da solução e da temperatura, mas não pode ser determinado experimentalmente, porque ainda não foi inventado nenhum método que detecte um núcleo crítico. É, por isso, necessário deixar crescer os núcleos, retirando soluto da solução, até se tornarem visíveis, ou até às primeiras alterações das propriedades físicas do sistema, devido à formação da fase sólida, ou até à detecção da variação da sobressaturação, ou alguma propriedade relacionável (por exemplo, condutividade, índices de refração). Este tempo medido é, geralmente, registado como o período de indução experimental, t_{ind} , sendo sempre superior ao t^* (Sohnel e Mullin, 1978).

A dependência entre o período de indução e a sobressaturação exhibe diferentes formas consoante o mecanismo de precipitação.

Resumidamente, há três equações diferentes relativas ao período de indução experimental e à sobressaturação: (i) uma linha recta é obtida da representação gráfica

do $\log(t_{\text{ind}})$ versus $[\log(S)]^{-2}$ quando o mecanismo de precipitação é a nucleação primária, quer homogénea quer heterogénea, ou quando é a nucleação primária seguida de crescimento, nomeadamente crescimento limitado difusionalmente, crescimento espiral ou crescimento normal; (ii) quando $\log(t_{\text{ind}})$ versus $[\log(S)]^{-1}$ é uma representação linear, o passo limitante da formação da nova fase sólida é o crescimento polinuclear ou o crescimento mononuclear; (iii) se $\log(t_{\text{ind}})$ versus $\log(S-1)$ é uma linha recta, o processo de precipitação é controlado pelo crescimento espiral se o declive é -2 ou pelo crescimento limitado difusionalmente ou pelo crescimento normal se o declive é -1. Os casos (ii) e (iii) implicam a existência de um processo de precipitação com adição de sementes de tamanho desprezível, ou uma nucleação massiva a $t = 0$, devido a nucleação primária instantânea.

Quando o processo de precipitação ocorre através de nucleação primária seguida de crescimento polinuclear, o $\log(t_{\text{ind}})$ tem uma dependência não linear em relação à sobressaturação, dependendo simultaneamente do $[\log(S)]^{-2}$ e do $[\log(S)]^{-1}$.

Na tabela 5.1, são apresentadas as equações mais comuns da dependência do período de indução relativamente à sobressaturação.

A identificação do mecanismo de precipitação, segundo este procedimento, deve ser complementada com indicações adicionais que corroborem com o mecanismo escolhido. O declive e a ordenada na origem das representações lineares apresentadas estão relacionados com alguns parâmetros físicos do sistema, tais como, respectivamente, a tensão interfacial cristal-solução e o coeficiente de difusão.

O cálculo destes parâmetros por regressão dos resultados experimentais às equações do $\log(t_{\text{ind}})$ versus $f(S)$, e a sua comparação com os dados da literatura devem ser efectuados com o fim de validar o mecanismo de precipitação identificado.

Critério para a escolha de modelos

Quando para um dado processo se tem de decidir, de entre vários modelos, qual o que se deve adoptar, dever-se-á fazer uma abordagem profunda do problema, a qual envolve conhecimentos alargados de estatística.

Usando critérios mais simples, focar-se-á a atenção nos resíduos (erros) para cada valor do mínimo (para cada modelo), entendendo por resíduo a diferença entre o valor observado e o valor calculado da variável dependente: $r_i = y_i - y_c(x_i)$ em que $y_c(x)$ é a função de ajuste obtida e y é o valor experimental observado.

Tabela 5.1 - Equações relativas à dependência do $\log(t_{\text{ind}}) = f(S)$ em função da sobressaturação segundo vários mecanismos de precipitação.

$f(S)$	Mecanismo de precipitação	Declive	Ordenada na origem
1. $A+B(\log S)^{-2}$	1.1 Nucleação homogênea	$B = \frac{\beta v^2 \gamma^{s3}}{(2.3k_B T)^3 v^2}$	$A = -\log\left(\frac{2D}{d^5}\right)$
	1.2 Nucleação heterogênea	$B = \frac{2\beta v^2 \gamma^{s3}}{5(2.3k_B T)^3 v^2}$	$A = -\log(\Omega_{\text{het}})$
	1.3 Nucleação primária seguida de crescimento limitado difusionalmente	$B = \frac{\beta v^2 \gamma^{s3}}{4(2.3k_B T)^3 v^2}$	$A = \log\left(\frac{\frac{2}{v^3}}{2Dx_i^5}\right)$
	1.4 Nucleação primária seguida do crescimento normal ($g=1$) ou crescimento espiral (usualmente $g=2$)		$A = \frac{1}{4} \log\left(\frac{3v^{\frac{5}{3}}}{2\pi K_G^3 D (C - C_{\text{eq}})^{3g}} \frac{x_i}{(C - C_{\text{eq}})^{3g}}\right)$
2. $A+B_1(\log S)^{-2}$ $B_2(\log S)^{-1}$	2.1 Nucleação primária seguida de crescimento polinuclear	$B_1 = \frac{\beta v^2 \gamma^{s3}}{4(2.3k_B T)^3 v^2}$ $B_2 = \frac{\frac{4}{\beta' v^3 \gamma^{s2}}}{4(2.3k_B T)^2 v}$	$A = \frac{1}{4} \log\left(\frac{3v^{\frac{5}{3}}}{2\pi D^4 (C - C_{\text{eq}})^2} \frac{C}{(C - C_{\text{eq}})^2}\right)$
3. $A+B(\log S)^{-1}$	3.1 Crescimento polinuclear	$B = \frac{\frac{4}{\beta' v^3 \gamma^{s2}}}{3(2.3k_B T)^2 v}$	$A = \log\left(\frac{r_{\text{vis}}}{\frac{1}{D_s v^3 C_{\text{eq}}^3} F(S)}\right)$
	3.2 Crescimento mononuclear	$B = \frac{\frac{4}{\beta' v^3 \gamma^{s2}}}{(2.3k_B T)^2 v}$	$A = \log\left(\frac{d^3}{k_a D_s r^*}\right)$
4. $A+B\log(S-1)$	4.1 Crescimento limitado difusionalmente	$B = -1$	$A = \log\left(\frac{r_{\text{vis}}^2}{2DvN_A C_{\text{eq}}}\right)$
	4.2 Crescimento normal ($g=1$) ou crescimento espiral (usualmente $g=2$)	$B = -g$	$A = \log\left(\frac{r_{\text{vis}}}{K_G C_{\text{eq}}^g}\right)$

Um critério utilizado para a escolha do melhor modelo em discussão (Azevedo, 1977, Salcedo, 1985) resulta do cálculo do valor de:

$$F = \sqrt{\frac{1}{(n-p)} \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - y_c(x_i))^2}{\sum_{i=1}^n y_i^2}} \times 100 \quad (5.8)$$

onde n é o número de pontos e p o número de parâmetros da equação de ajuste.

Este factor pretende dar um valor aproximado de um possível erro percentual médio no domínio de análise.

Aquela expressão sem a divisão por $\sum_{i=1}^n y_i^2$ e a multiplicação por 100 também foi apresentada por Chapra et al. (Chapra and Canale, 1989) e por Khuri et al. (Khuri and Cornell, 1987).

A divisão por $\sum_{i=1}^n y_i^2$ é importante porque permite normalizar o resultado obtido; a multiplicação por 100 permite obter um erro percentual.

Assim, o modelo que apresentar um valor de F mais baixo será o mais representativo da situação em estudo. O seu valor permite concluir sobre a exclusão de qualquer ponto e ter em consideração qual é o melhor número de parâmetros de ajuste.

5.1.5 Razão Ca/P no precipitado, R

O conhecimento do valor da razão molar entre o Ca precipitado, Ca_p , e P precipitado, P_p , designada neste trabalho de R , pode ser muito importante, pois poderá fornecer algumas indicações sobre a natureza do precipitado.

$$R = \frac{Ca_p}{P_p} \quad (5.9)$$

A relação Ca/P nos cristais de hidroxiapatite é 1,66(7) enquanto a relação Ca/P nos cristais de *brushite* é 1. Assim, quando no sistema só existir cristais de HAP a relação de cálcio precipitado versus fósforo precipitado, R , deverá ser 1,66(7), ao passo que, na presença unicamente de cristais de *brushite*, aquela relação deverá ter o valor unitário. No sistema de precipitação em estudo forma-se inicialmente HAP, posteriormente forma-se *brushite*, quer a partir da solução, quer por transformação da HAP, e por isso, o valor de R deverá variar gradualmente no tempo de 1,66(7) para 1.

A determinação de Ca precipitado, em qualquer instante t do processo, resulta do balanço entre o cálcio adicionado ao sistema e o cálcio total na solução nesse instante, ou seja:

$$Ca_p^t = Ca_{ini} - TCA^t \quad (5.10)$$

Da mesma forma, a determinação do P precipitado, num dado instante t do processo, resulta da seguinte relação

$$P_p^t = P_{ini} - TPO^t \quad (5.11)$$

5.1.6 Razão cálcio total versus fósforo total na solução, TCA/TPO

A precipitação espontânea da *brushite* implica consumo de cálcio e fósforo na mesma proporção, segundo a reacção descrita pela equação química (5.12), apresentada anteriormente:



Como os ensaios foram realizados com concentrações iguais de cálcio e fósforo nos reagentes, se se verificasse unicamente a precipitação de *brushite*, então quer R quer a razão TCA/TPO teriam o valor unitário em qualquer instante do processo. Mas:

- Inicialmente precipita HAP. Por isso, R deverá ter o valor 1,66(7) enquanto precipitar unicamente HAP. Todavia, a razão TCA/TPO deverá ter um valor inferior a um, e tanto menor quanto maior for a quantidade de HAP precipitada;
- Posteriormente forma-se *brushite*, quer a partir da solução, quer por transformação da HAP. Por isso, o valor de R deverá diminuir enquanto o valor da razão TCA/TPO deverá aumentar, tendendo tanto um como outro para o valor unitário, que só poderá ser atingido quando existir apenas *brushite* no precipitado.

5.1.7 Massa de cristais com base nos resultados do sistema de equações

Para a determinação da massa de cristais em qualquer instante, é necessário conhecer a quantidade de cálcio e de fósforo precipitada até esse momento.

Quando estão presentes no precipitado cristais de HAP e de *brushite* (B), a determinação das respectivas quantidades será possível, atendendo a que a cada mole de HAP precipitada corresponde 10 moles de Ca precipitado e 6 moles de P precipitado enquanto a cada mole de *brushite* precipitada corresponde 1 mole de Ca precipitado e 1 mole de P precipitado. Assim, o seguinte sistema de duas equações a duas incógnitas permite obter, em qualquer instante, a quantidade, em moles, do precipitado:

$$\begin{cases} \text{Ca}_p = nB \times 1 + n\text{HAP} \times 10 & (5.13) \\ \text{P}_p = nB \times 1 + n\text{HAP} \times 6 & (5.14) \end{cases}$$

Sabendo em cada instante a quantidade de HAP e de *brushite*, então é possível calcular entre dois instantes do processo, por exemplo t e $t+1$, a quantidade de HAP que se transformou ($n\text{HAP}^t - n\text{HAP}^{t+1}$) e a quantidade de *brushite* que se formou ($nB^{t+1} - nB^t$).

5.1.8 Estudo da transformação HAP $\rightarrow$ B

A transformação da HAP em *brushite* suscita muitas questões, como por exemplo:

- A HAP dissolve-se? Completamente?
- A HAP não se dissolve, ocorrendo um rearranjo estrutural? Com consumo de reagentes? Quais? Cálcio e/ou fosfato? Estequiometria?
- Se são consumidos reagentes, a sua difusão na solução será limitante do processo? Ou será a difusão na partícula?
- A transformação é completa?
- A transformação verifica-se de fora para dentro ou de dentro para fora da partícula?
- A transformação da HAP em *brushite* contribui para o crescimento dos cristais?

Do estudo efectuado anteriormente neste trabalho, parece que esta transformação se verifica de fora para dentro, tendo-se proposto a seguinte equação química para a transformação da HAP em *brushite* :



Considerando esta equação como representativa da transformação da HAP em *brushite*, sabe-se que por cada mole de HAP transformada formam-se 10 moles de *brushite*, sendo então possível a determinação da quantidade de *brushite* precipitada a partir da solução ($nB_{f,\text{sol}}$), entre quaisquer dois instantes, segundo a equação 5.16:

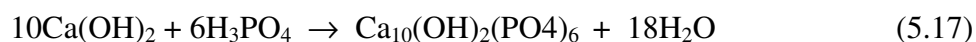
$$nB_{t \rightarrow t+1, \text{sol}} = (nB^{t+1} - nB^t) - 10 \times (n\text{HAP}^t - n\text{HAP}^{t+1}) \quad (5.16)$$

Como a transformação admitida não implica o consumo de cálcio, poder-se-á verificar se a quantidade de *brushite* que precipita a partir da solução (segundo a equação 5.16, a qual entra em consideração com a estequiometria definida na equação 5.15) justifica, por si só, a diminuição de TCA ao longo do tempo.

O estudo global do processo, estabelecendo apenas relações estequiométricas de precipitação e transformação e balanços materiais, poderá ser realizado, permitindo calcular algumas variáveis globais do processo, cujos valores são conhecidos da resolução do sistema de equações (SE) do capítulo 3, que, embora mais pormenorizado, não considera qualquer equação directamente relacionada com a estequiometria da transformação entre HAP e *brushite*. Este estudo divide-se em duas partes, tal como se dividiu o processo de precipitação:

- **1ª Parte**

Na primeira parte considera-se unicamente a precipitação da HAP:



então R terá o valor 1,66(7), ou seja, há consumo de cálcio e fósforo naquela proporção molar. A quantidade molar total de cálcio e fósforo, consumida nesta parte do processo, pode ser calculada sabendo do SE qual a razão TCA/TPO no final desta parte. Depois, facilmente se determina a quantidade de HAP precipitada.

Qualquer parâmetro com super-índice (I) significa que se refere ao fim da parte I do processo.

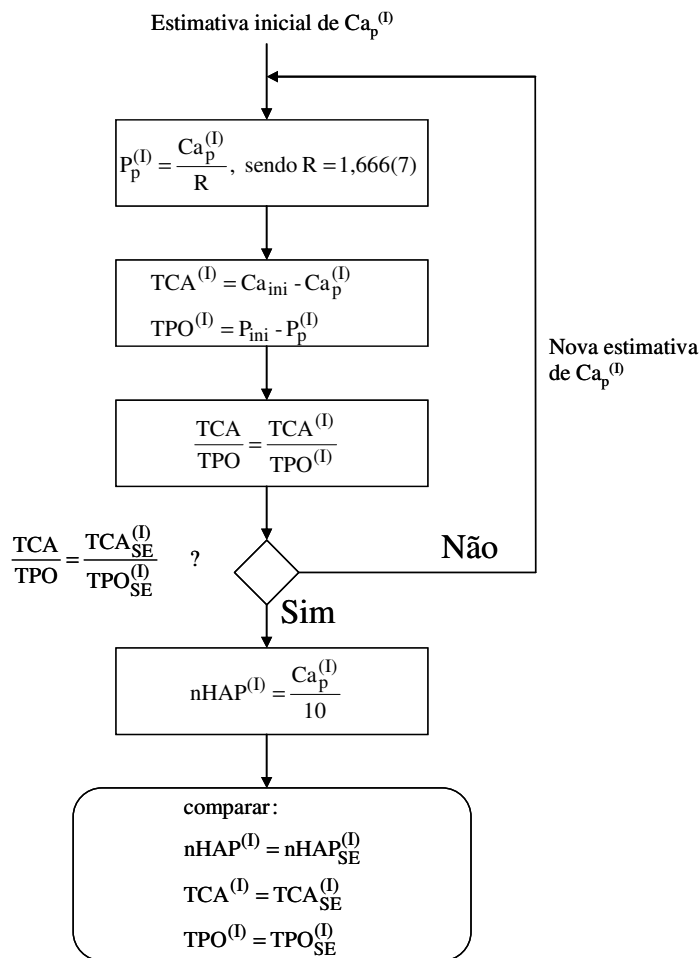
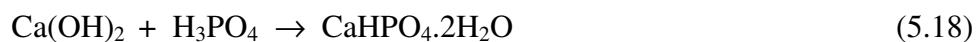


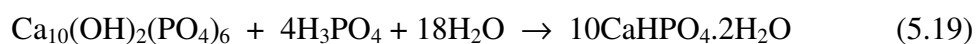
Figura 5.1 – Fluxograma relativo ao estudo global efectuado para a parte (I) do processo.

• 2ª Parte

Na segunda parte considera-se a precipitação da *brushite*:



e a transformação $\text{HAP} \rightarrow \text{B}$, segundo a equação química:



A precipitação de *brushite* a partir da solução ($n\text{B}_{f,\text{sol}}$), equação (5.18), implica consumo de cálcio (razão estequiométrica 1:1) e fósforo (razão estequiométrica 1:1) afectando quer o TCA quer o TPO.

A transformação de HAP ($nHAP_t$), equação (5.19), não consome cálcio e, por isso, não afecta o TCA; mas cada mole de HAP que se transforme consome fósforo na proporção 1:4.

Qualquer parâmetro com super-índice (II) significa que se refere ao fim da parte II do processo.

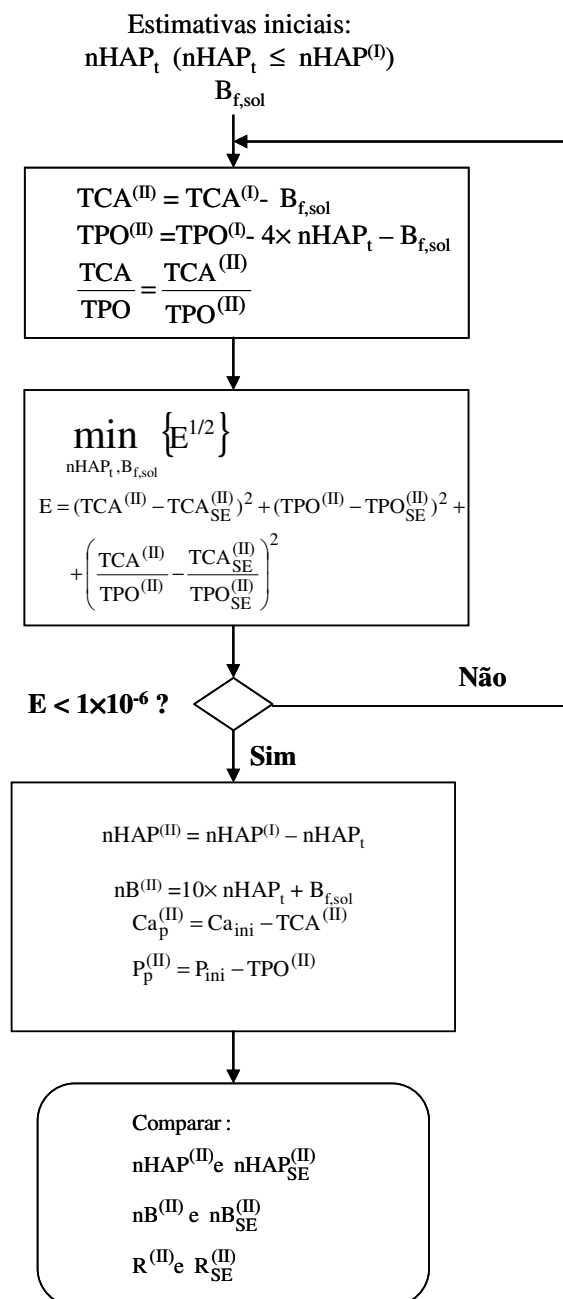


Figura 5.2 – Fluxograma relativo ao estudo global efectuado para a parte (II) do processo. Optimização de $nHAP_t$ e $B_{f,sol}$ usando o SOLVER, uma ferramenta do EXCEL.

5.1.9 Velocidade de formação e precipitação da brushite e de transformação da HAP

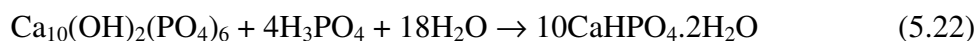
A expressão da velocidade de formação da *brushite* no intervalo Δt entre os instantes t e $t+1$, em mol/s, é dada por:

$$v_B = \frac{nB^{t+1} - nB^t}{\Delta t} \quad (5.20)$$

ou em g/s,

$$v_B = \frac{nB^{t+1} - nB^t}{\Delta t} \times MM(B) \quad (5.21)$$

Considerando a equação (5.22) como representativa da transformação da HAP em *brushite*, sabe-se que por cada mole de HAP transformada formam-se 10 moles de *brushite*, sendo então possível a determinação da quantidade de *brushite* precipitada a partir da solução ($nB_{f,sol}$), entre quaisquer dois instantes, segundo a equação 5.23.



$$nB_{t \rightarrow t+1, sol} = (nB^{t+1} - nB^t) - 10 \times (nHAP^t - nHAP^{t+1}) \quad (5.23)$$

Por outro lado, pode-se calcular a velocidade de precipitação da *brushite*, a partir da solução entre os instantes t e $t+1$, em mol/s, segundo a seguinte equação:

$$v_{B, sol} = \frac{nB_{t \rightarrow t+1, sol}}{\Delta t} \quad (5.24)$$

ou em g/s,

$$v_{B, sol} = \frac{nB_{t \rightarrow t+1, sol}}{\Delta t} \times MM(B) \quad (5.25)$$

A velocidade de transformação da HAP entre os instantes t e $t+1$, em mol/s, determina-se do seguinte modo:

$$v_{transf, HAP} = - \frac{nHAP^{t+1} - nHAP^t}{\Delta t} \quad (5.26)$$

ou em g/s,

$$v_{transf, HAP} = - \frac{nHAP^{t+1} - nHAP^t}{\Delta t} \times MM(HAP) \quad (5.27)$$

A velocidade de formação de *brushite* a partir da transformação da HAP entre os instantes t e $t+1$, em mol/s, fica:

$$V_{\text{form, B(HAP} \rightarrow \text{B)}} = - \frac{n\text{HAP}^{t+1} - n\text{HAP}^t}{\Delta t} \times 10 \quad (5.28)$$

ou em g/s,

$$V_{\text{form, B(HAP} \rightarrow \text{B)}} = - \frac{n\text{HAP}^{t+1} - n\text{HAP}^t}{\Delta t} \times 10 \times \text{MM(B)} \quad (5.29)$$

5.1.10 Número e massa de cristais com base nas distribuições de tamanhos

A análise no granulómetro (Coulter LS230) de uma dada amostra fornece-nos informações relativas ao tamanho dos cristais nela existentes, como por exemplo:

N_C - o número de classes de cristais numa dada amostra analisada no Coulter

n_i - a fracção de cristais na classe i (tamanhos de cristais entre L_{i-1} e L_i) da amostra analisada no granulómetro, em %

Com estes dados podem ser determinadas outras variáveis, como por exemplo:

$\sum_{i=1}^{N_C} n_i \rho k_V L_i^3$ - a massa de cristais da amostra analisada (fracção da amostra retirada no instante t da experiência)

M_T - a massa total dos cristais precipitados num instante t de uma experiência

N_T - o número total dos cristais precipitados num instante t de uma experiência sendo

ρ - a média pesada das densidades (da HAP e da brushite) no instante t de uma experiência

No reactor, no instante t de um ensaio, a N_T corresponde a massa M_T e na amostra analisada no Coulter, representativa da amostra retirada nesse mesmo instante

(por seu lado, também representativa da suspensão no reactor nesse instante), a $\sum_{i=1}^{N_C} n_i$

corresponde a massa $\sum_{i=1}^{N_C} n_i \rho k_V L_i^3$.

Assim:

$$N_T = \frac{M_T \sum_{i=1}^{N_C} n_i}{\sum_{i=1}^{N_C} n_i \rho k_V L_i^3} \quad (5.30)$$

sendo $\sum_{i=1}^{N_C} n_i = 100$ em qualquer instante porque n_i é dado em %.

A determinação, num instante qualquer, do número de cristais da classe i no reactor, N_i , é agora possível segundo a seguinte fórmula:

$$N_i = N_T \frac{n_i}{\sum_{i=1}^{N_C} n_i} \quad (5.31)$$

sendo a correspondente massa calculada do seguinte modo:

$$M_i = \rho k_V L_i^3 N_i \quad (5.32)$$

Substituindo N_i pela expressão (5.31) e posteriormente N_T pela fórmula (5.30) obtém-se a equação:

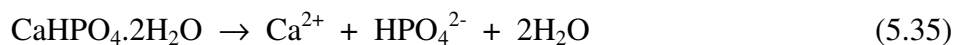
$$M_i = M_T \frac{L_i^3 n_i}{\sum_{i=1}^{N_C} L_i^3 n_i} \quad (5.33)$$

Assim, ao crescimento dos cristais no reactor entre dois instantes, t e $t+1$, corresponde um aumento de massa, $\Delta m_{t,t+1}$:

$$\Delta m_{t,t+1} = \sum_{i=1}^{N_C} (M_{i,t+1} - M_{i,t}) \quad (5.34)$$

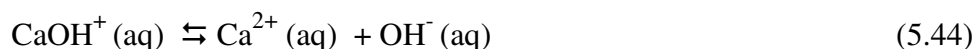
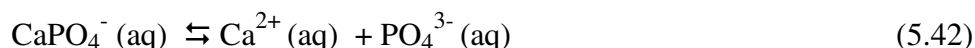
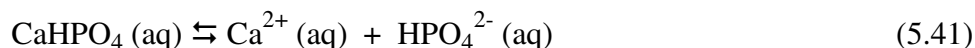
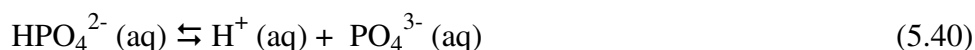
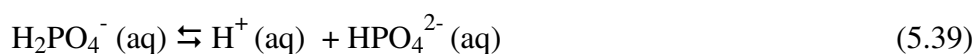
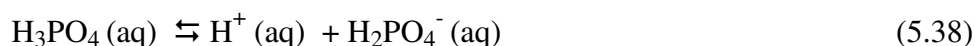
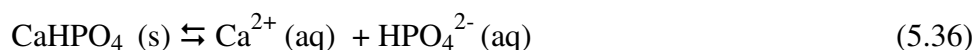
5.1.11 Determinação numérica das solubilidades

Os ensaios de solubilidade foram realizados segundo o método de equilíbrio descrito no procedimento de dissolução no capítulo 3 (secção 3.2.2). Adicionando brushite a água ultrapura ocorre a sua dissolução até saturação da solução segundo a equação química:



Como se vê, por cada mole de *brushite* que se dissolve, igual quantidade de hidrogenofosfato e de cálcio deixam o sólido e passam para a solução segundo a razão molar 1:1 (Bowen, 1999).

Em solução estabelecem-se vários equilíbrios, pelo que diferentes espécies químicas de cálcio e fosfato estarão presentes na solução. O sistema reaccional, de acordo com vários trabalhos na literatura (Tsuge *et al.*, 1996, Madsen and Thorvardarson, 1984, Lazié, 1995), é definido pelas seguintes reacções:



Pela lei de conservação de massa (Lavoisier), não se formando compostos sólidos ou gasosos, o total de fosfatos em solução (TPO) num dado instante será exactamente igual ao total de cálcio em solução (TCA) nesse mesmo instante:

$$\text{TPO} = \text{TCA} \quad (5.45)$$

As concentrações de cada uma das espécies químicas intervenientes, no esquema reaccional (5.36)-(5.44), podem ser calculadas a partir de um sistema de equações, englobando:

- equações de balanço material,
- leis de equilíbrio de protonação de fosfatos,
- leis de equilíbrio de pares iónicos de cálcio e fosfato,
- lei de equilíbrio de solubilidade da brushite,

resultando num sistema de equações não lineares (Eqs. (5.46)-(5.62)) (que pode ser resolvido iterativamente fazendo sucessivas aproximações da força iónica):

$$K_1 = \gamma_1^2 [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (5.46)$$

$$K_2 = \frac{y_1^2 [H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} \quad (5.47)$$

$$K_3 = \frac{y_2 [H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} \quad (5.48)$$

$$k_4 = \frac{y_1 y_3 [H^+][PO_4^{3-}]}{y_2 [HPO_4^{2-}]} \quad (5.49)$$

$$K_5 = \frac{y_2^2 [Ca^{2+}][HPO_4^{2-}]}{[CaHPO_4]} \quad (5.50)$$

$$K_6 = \frac{y_2 y_3 [Ca^{2+}][HPO_4^{2-}]}{y_1 [CaPO_4^-]} \quad (5.51)$$

$$K_7 = \frac{y_2 [Ca^{2+}][H_2PO_4^-]}{[CaH_2PO_4^+]} \quad (5.52)$$

$$K_8 = \frac{y_2 [Ca^{2+}][OH^-]}{[CaOH^+]} \quad (5.53)$$

$$K_{ps} = y_2^2 [Ca^{2+}][HPO_4^{2-}] \quad (5.54)$$

$$TCA = TPO \quad (5.55)$$

$$TCA = [Ca^{2+}] + [CaHPO_4] + [CaPO_4^-] + [CaH_2PO_4^+] + [CaOH^+] \quad (5.56)$$

$$TPO = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] + [CaHPO_4] + [CaPO_4^-] + [CaH_2PO_4^+] \quad (5.57)$$

$$I = \frac{1}{2} ([OH^-] + [H_2PO_4^-] + 4[HPO_4^{2-}] + 9[PO_4^{3-}] + [H^+] + 4[Ca^{2+}] + [CaPO_4^-] + [CaOH^+] + [CaH_2PO_4^+]) \quad (5.58)$$

$$y_1 = 10^{\left(-\frac{0,51\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} \right)} \quad (5.59)$$

$$y_2 = 10^{\left(-\frac{4 \cdot 0,51\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} \right)} \quad (5.60)$$

$$y_3 = 10^{\left(-\frac{9 \cdot 0,51\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} \right)} \quad (5.61)$$

$$pH = -\log(y_1 [H^+]) \quad (5.62)$$

Note-se que os coeficientes de actividade nas Eqs. (5.59)-(5.61) foram determinados a partir da equação de Debye-Huckel proposta por Davies (1962):

$$\log y = -Bz_i^2 \log \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3I \quad (5.63)$$

onde B é uma constante (B = 0,51 para T = 298K) e I é a força iónica

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N z_i^2 C_i \quad (5.64)$$

sendo z_i a carga iónica da espécie i.

Os valores das constantes foram obtidos de dados da literatura (Tsuge *et al.*, 1996):

$$K_1 = 1 \times 10^{-14}$$

$$K_2 = 7,11 \times 10^{-3}$$

$$K_3 = 6,31 \times 10^{-8}$$

$$K_4 = 4,52 \times 10^{-13}$$

$$K_5 = 1/264$$

$$K_6 = 1/(2,9 \times 10^6)$$

$$K_7 = 1/8,48$$

$$K_8 = 1/20$$

$$K_{ps} = e^{\left(-\frac{8403,5}{T} + 41,863 - 0,09678T \right)}, \text{ com } T = 273,15 + t (^{\circ}\text{C})$$

Analisando as Eqs. (5.46)-(5.62), conclui-se que este sistema é definido por 17 equações e 18 incógnitas, contendo, portanto, 1 grau de liberdade.

5.2 Procedimento experimental

5.2.1 Tamanho de cristais

O estudo do tamanho dos cristais, à medida que o sistema evolui, foi efectuado de acordo com o seguinte protocolo. Em diferentes tempos, previamente estabelecidos, eram retiradas amostras da solução mãe, procedendo-se de imediato à sua filtração. Os cristais obtidos eram então colocados em frascos com etanol e, posteriormente, submetidos a um banho de ultrasons durante 5 minutos. Ao fim deste processo, a amostra era analisada no Coulter. Não se procedeu à secagem dos cristais (após filtração), porque durante esta operação formam-se agregados ('colagem') de cristais, fenómeno muito frequente com precipitados muito finos, o que é o caso.

Através deste protocolo consegue-se conhecer o valor do tamanho médio dos cristais ao longo do tempo. O principal aspecto a atender neste processo foi a quantidade de amostra a ser retirada para análise, uma vez que para baixas concentrações o número de cristais formados era reduzido, comparado com as outras soluções. Por isso, nestas condições as amostragens teriam de ser de grande dimensão, pelo que, com um único ensaio, o número de amostras retiradas teria de ser reduzido. Este problema implicou a repetição de vários ensaios para se obter amostras a tempos diferentes e suficientes.

5.3 Resultados e discussão de resultados

5.3.1 Tamanho dos cristais

Os resultados obtidos, apresentados nas Figs. 5.3-5.7, onde se representa o tamanho médio em massa dos cristais, L_{43} , em função do tempo, para as diferentes concentrações iniciais de reagentes. Nas mesmas figuras encontram-se as curvas de ajuste dos resultados experimentais.

Em todos os casos, o tamanho médio L_{43} aumenta rapidamente no tempo, convergindo para um valor máximo. O tamanho final dos cristais encontra-se na gama 30-35 μm . A influência da concentração inicial não é muito significativa, verificando-se contudo que quanto maior a concentração inicial, maiores são os cristais. Os resultados apresentam uma dispersão considerável, mas mesmo assim aceitável dada a estreita gama de tamanhos.

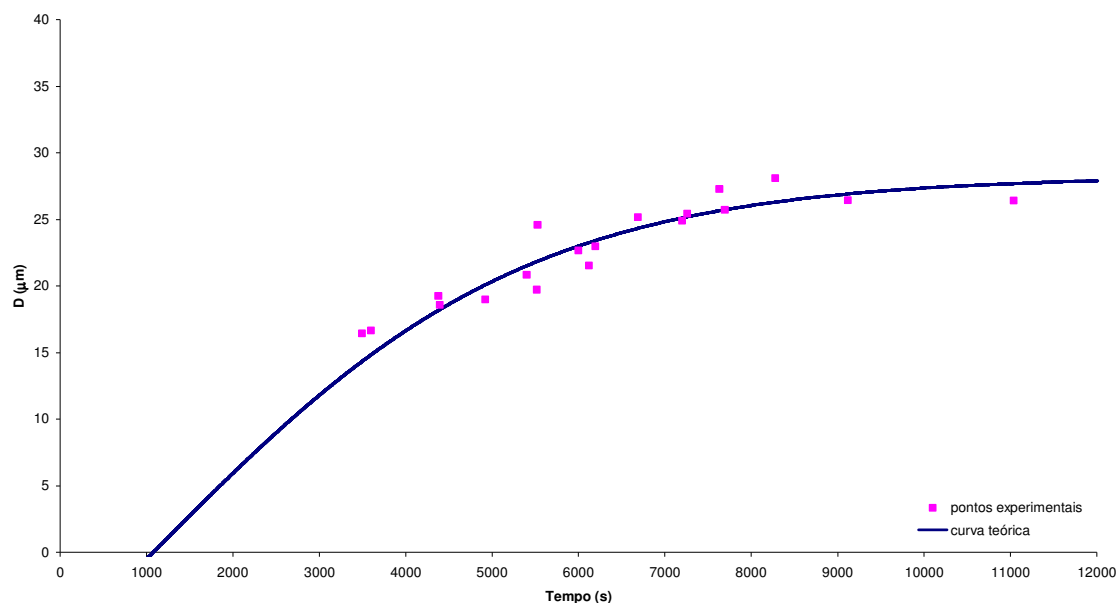


Figura 5.3 Representação gráfica do tamanho médio dos cristais ao longo do tempo, obtidos experimentalmente, para uma concentração de reagentes 0,05 M. Encontra-se também representada a curva que melhor descreve este tipo de comportamento.

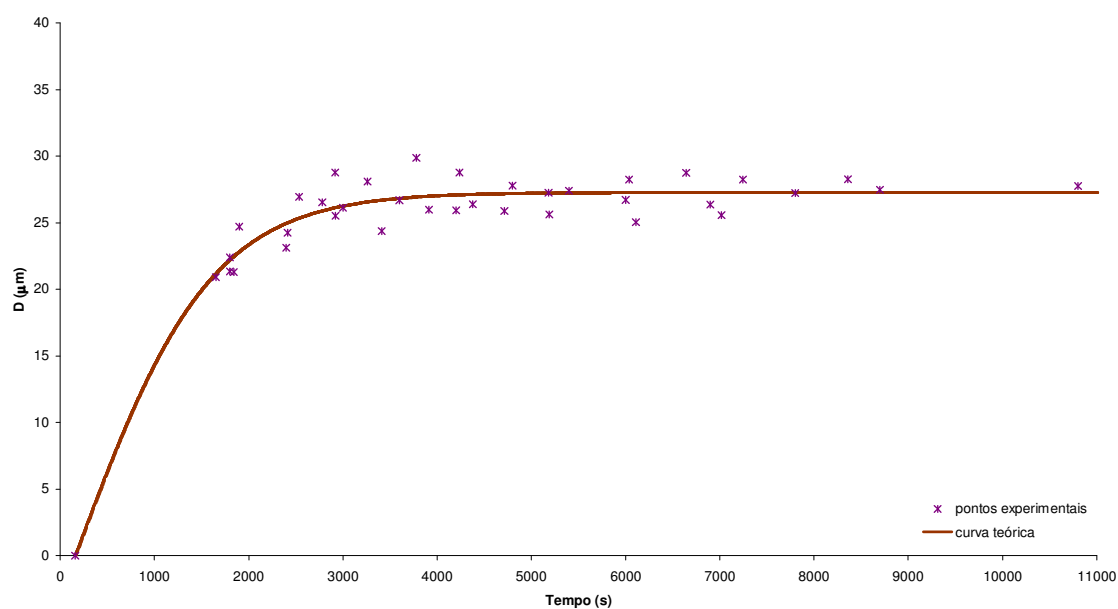


Figura 5.4 Representação gráfica do tamanho médio dos cristais ao longo do tempo, obtidos experimentalmente, para uma concentração de reagentes 0,1 M. Encontra-se também representada a curva que melhor descreve este tipo de comportamento.

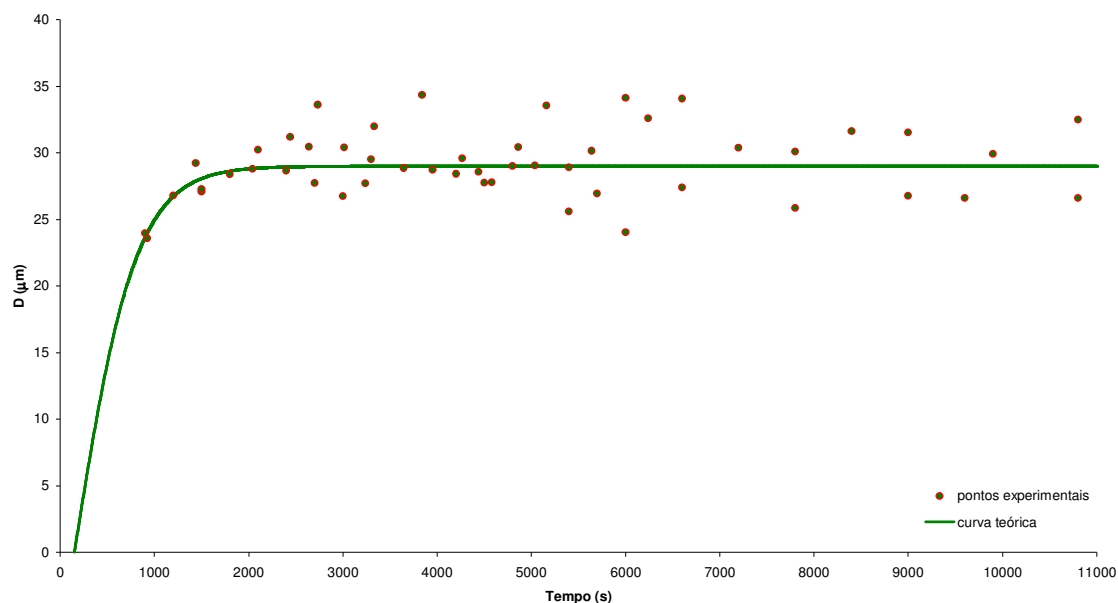


Figura 5.5 Representação gráfica do tamanho médio dos cristais ao longo do tempo, obtidos experimentalmente, para uma concentração de reagentes 0,2 M. Encontra-se também representada a curva que melhor descreve este tipo de comportamento.

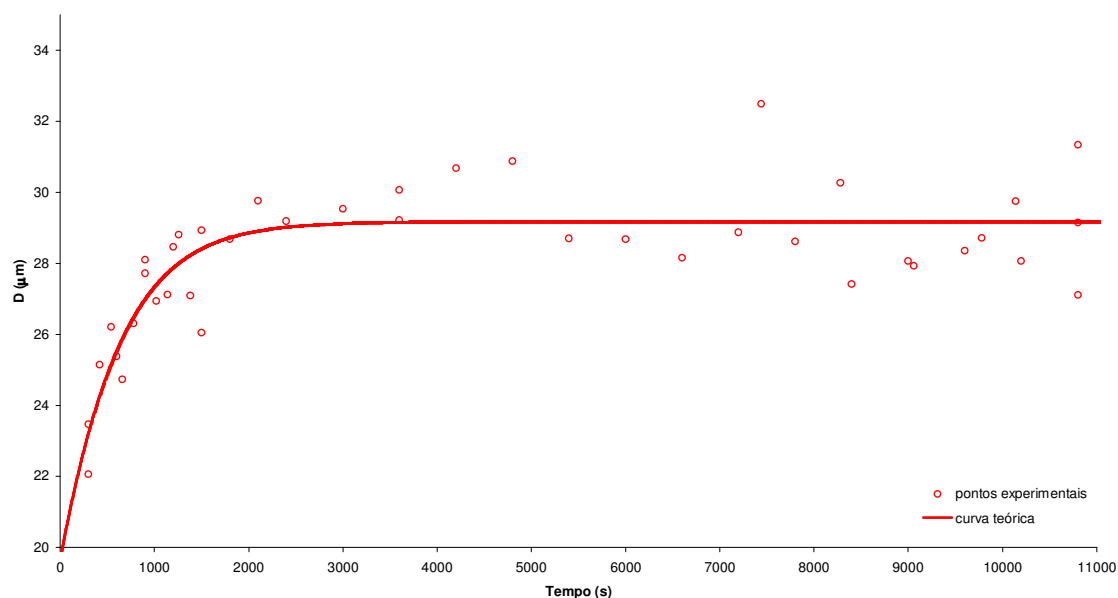


Figura 5.6 Representação gráfica do tamanho médio dos cristais ao longo do tempo, obtidos experimentalmente, para uma concentração de reagentes 0,3 M. Encontra-se também representada a curva que melhor descreve este tipo de comportamento.

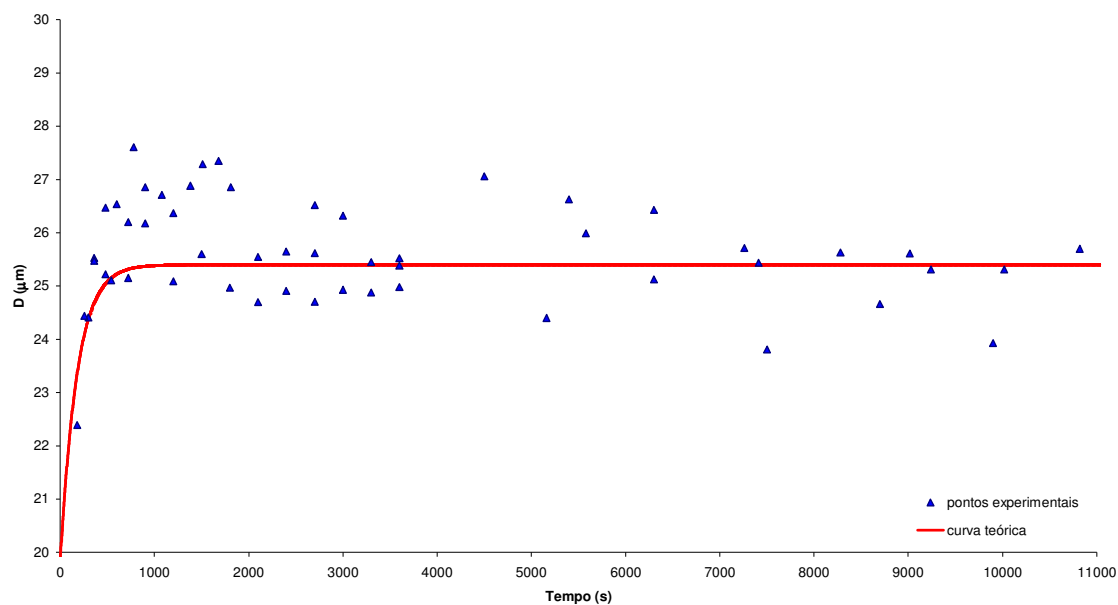


Figura 5.7 Representação gráfica do tamanho médio dos cristais ao longo do tempo, obtidos experimentalmente, para uma concentração de reagentes 0,4 M. Encontra-se também representada a curva que melhor descreve este tipo de comportamento.

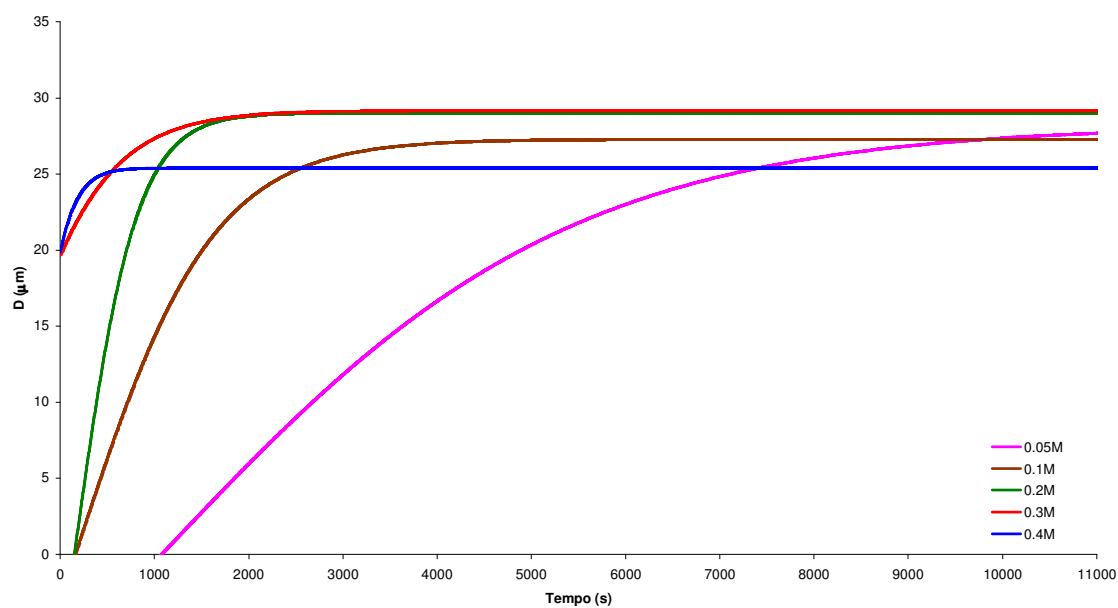


Figura 5.8 Representação gráfica das curvas teóricas obtidas para as diferentes concentrações de acordo com a Eq 5.65.

Tabela 5.2 Valores de L_f , x_1 e x_2 para os diferentes sistemas, ou seja, para as diferentes experiências de acordo com a concentração dos reagentes.

<i>Concentração dos reagentes (M)</i>	<i>$L_f (\mu m)$</i>	<i>x_1</i>	<i>x_2</i>
0,05	28,25	0,000231	1071
0,1	27,28	0,000695	160
0,2	29,00	0,001529	150
0,3	29,17	0,000898	-910
0,4	25,4	0,002994	-350

As curvas teóricas representadas anteriormente são do tipo da equação (5.65), na qual L é o tamanho médio dos cristais ao longo do tempo, L_f é o tamanho final do cristal, x_1 e x_2 são constantes de proporcionalidade e t é o tempo em segundos. Os valores de L_f , x_1 e x_2 estão apresentados na tabela 5.2.

$$L = L_f \tanh(x_1 \cdot (t - x_2)) \quad (5.65)$$

Através de uma análise mais cuidada dos valores de x_1 , apresentados na tabela 5.2, podemos verificar que para as concentrações, 0,05 M, 0,1 M e 0,2 M, estes valores seguem uma trajectória do tipo linear, Eq.5.66.

$$x_1 = 0,0086 \cdot c - 0,0002 \quad (5.66)$$

Assim, é possível modificar a Eq. 5.64 para a seguinte equação:

$$L = L_f \tanh((0,0086 \cdot c - 0,0002) \cdot (t - x_2)) \quad (5.67)$$

Representando graficamente as curvas anteriormente encontradas e as curvas com a utilização da Eq. 5.67, podemos verificar, Fig. 5.9, que o erro associado a esta aproximação é praticamente nulo, existe apenas um ligeiro desvio para 0,1 M.

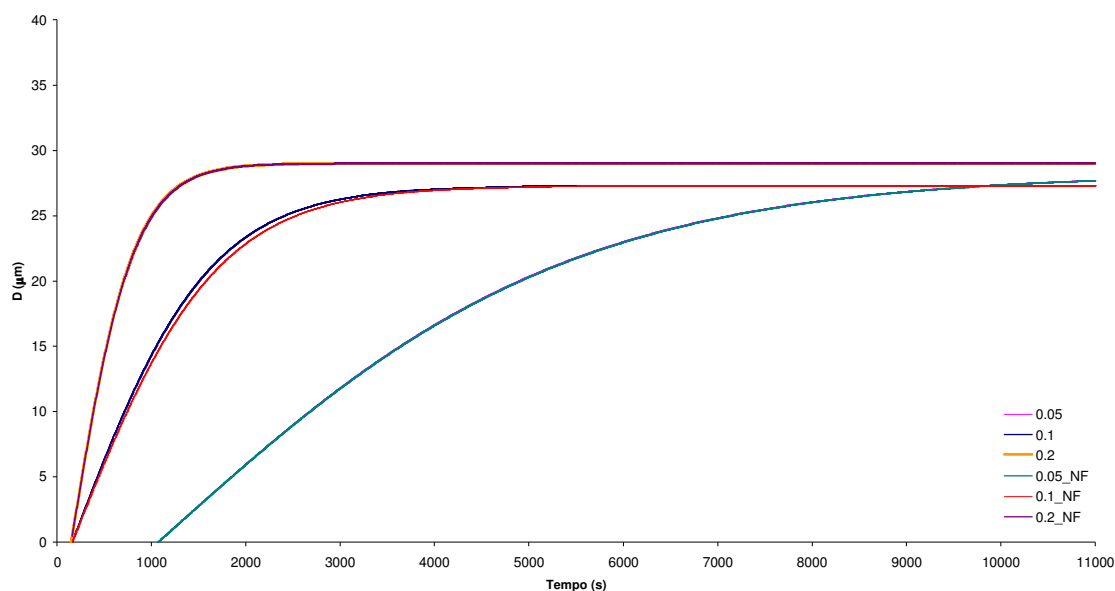


Figura 5.9 Representação gráfica das curvas de crescimento para as diferentes concentrações, utilizando os valores de x_1 da tabela 5.2 e os encontrados pela Eq. 5.67 (NF).

5.3.2 Aglomeração

Durante o crescimento dos cristais de *brushite*, não se considera o fenómeno de aglomeração, porque o coeficiente de variação ($C_v\%$) das distribuições do tamanho de partículas é aproximadamente constante, Figura 5.10, ou apresenta uma tendência decrescente.

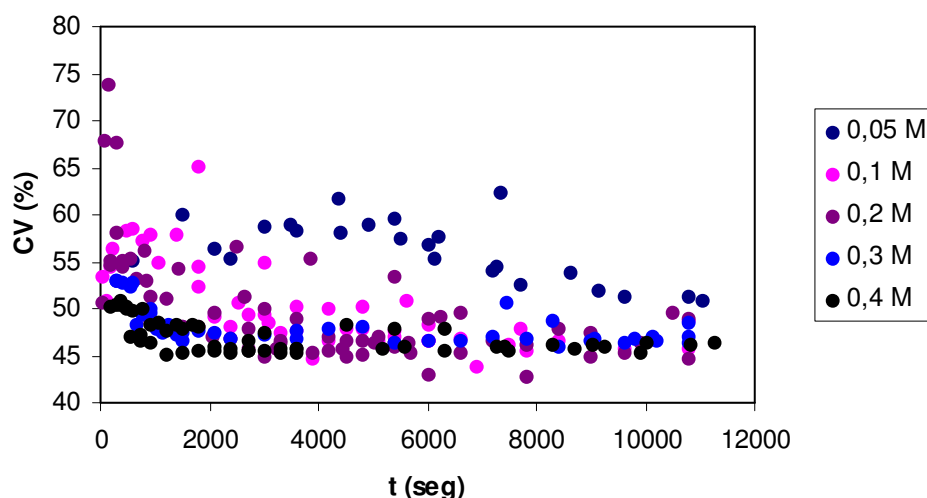


Figura 5.10 – Coeficientes de variação das distribuições de tamanho das partículas para diferentes concentrações iniciais de reagentes.

5.3.3 Velocidade de crescimento

A velocidade global de crescimento cristalino, R_G , traduz o valor médio da velocidade de crescimento. Se considerarmos um cristal de massa M e área superficial A_s , R_G pode ser representado pela seguinte expressão (expressa em $\text{kg m}^{-2}\text{s}^{-1}$):

$$R_G = \frac{1}{A_s} \frac{dM}{d\theta} \quad (5.68)$$

Como M e A_s são dados pelas Eqs 5.69 e 5.70,

$$M = K_v \rho_c L^3 \quad (5.69)$$

$$A_s = K_a L^2 \quad (5.70)$$

A Eq. 5.68 pode ser expressa do seguinte modo:

$$R_G = \frac{K_v \rho_c}{K_a L^2} \frac{dL^3}{d\theta} \quad (5.71)$$

sendo K_v e K_a os factores de forma de volume e de superfície da brushite, 0,25 e 4,75 respectivamente, ρ_c é a densidade do sólido ($2,306 \text{ g/cm}^3$), e L é o diâmetro médio dos cristais. Se considerarmos os valores K_v , K_a e R_G constantes e integrando a Eq.5.71, obtemos:

$$\Delta\theta = \frac{3K_v\rho_c}{K_aR_G}(L_f - L_i) \quad (5.72)$$

Colocando a equação anterior em função de R_G , obtemos a seguinte expressão:

$$R_G = \frac{3K_v\rho_c}{K_a} \cdot \frac{\Delta L}{\Delta\theta} \quad (5.73)$$

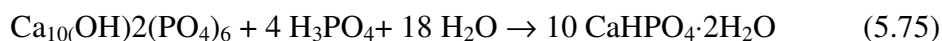
Se a velocidade de crescimento for calculada, não em função da variação do tamanho dos cristais, mas sim, em função do consumo de cálcio, ou seja, todo o cálcio consumido ao longo do tempo é utilizado para o crescimento do cristal, a Eq. 5.73 toma a seguinte forma:

$$R_G = \frac{3K_v^{2/3}\rho_c^{2/3}}{N^{1/3}K_a} \cdot \frac{\Delta M^{1/3}}{\Delta\theta} \quad (5.74)$$

na qual ΔM é a massa depositada por unidade de tempo.

As equações anteriores, Eqs. 5.73 e 5.74, produzem resultados diferentes no que diz respeito às velocidades de crescimento. Nas Figs. 5.11 e 5.12 encontra-se a representação gráfica dos valores calculados, pelas diferentes equações, para a velocidade de crescimento em função da sobressaturação.

Na Fig. 5.11 podemos observar a existência de um patamar, à exceção da concentração 0,4 M, no qual a variação da velocidade de crescimento é mínima. Ou seja, a massa depositada por unidade de tempo é praticamente constante. Este patamar leva-nos à conclusão de que o crescimento da *brushite* não se verifica apenas com o cálcio existente em solução, mas também é devido à reacção de transformação de hidroxiapatite em *brushite* mediante a seguinte reacção:



Esta reacção conduz a um aumento da massa da *brushite*, levando assim a um aumento da velocidade de crescimento. Pensa-se que esta reacção se verifica, principalmente, nos primeiros momentos da quinta fase. Assim, a existência do patamar na Fig. 5.11, é compreendido devido ao crescimento da *brushite* não ser só função do cálcio existente em solução, mas também à existência de uma reacção de transformação de hidroxiapatite em *brushite*. Como a Eq. 5.74 não tem em atenção esta reacção, é natural o aparecimento, nos primeiros instantes, do patamar referido.

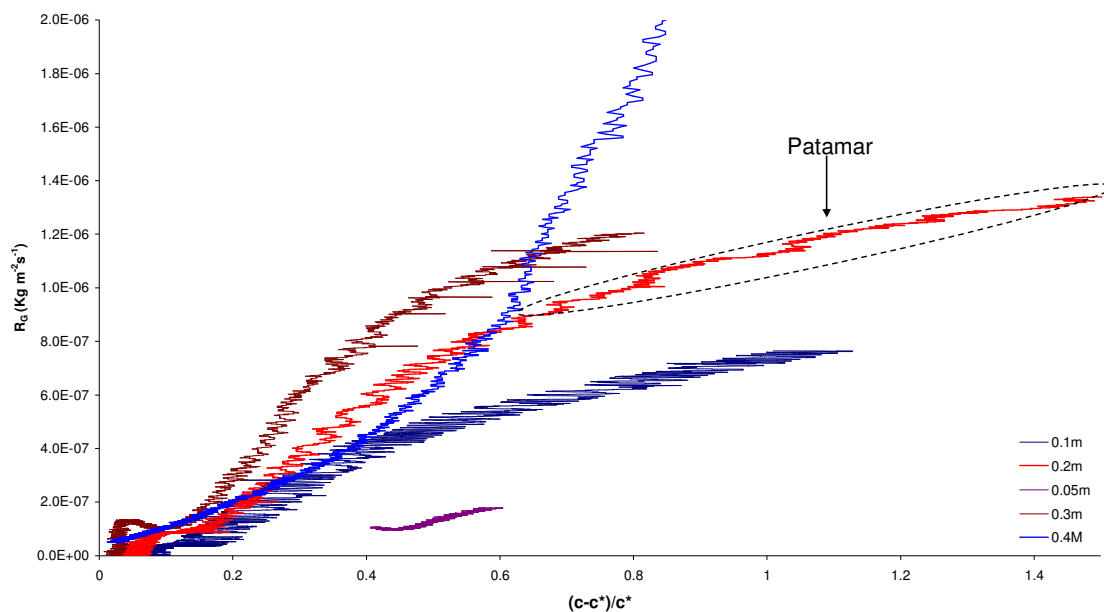


Figura 5.11 - Variação da velocidade de crescimento da *brushite*, partindo de diferentes concentrações de reagentes, utilizando a Eq. 5.74.

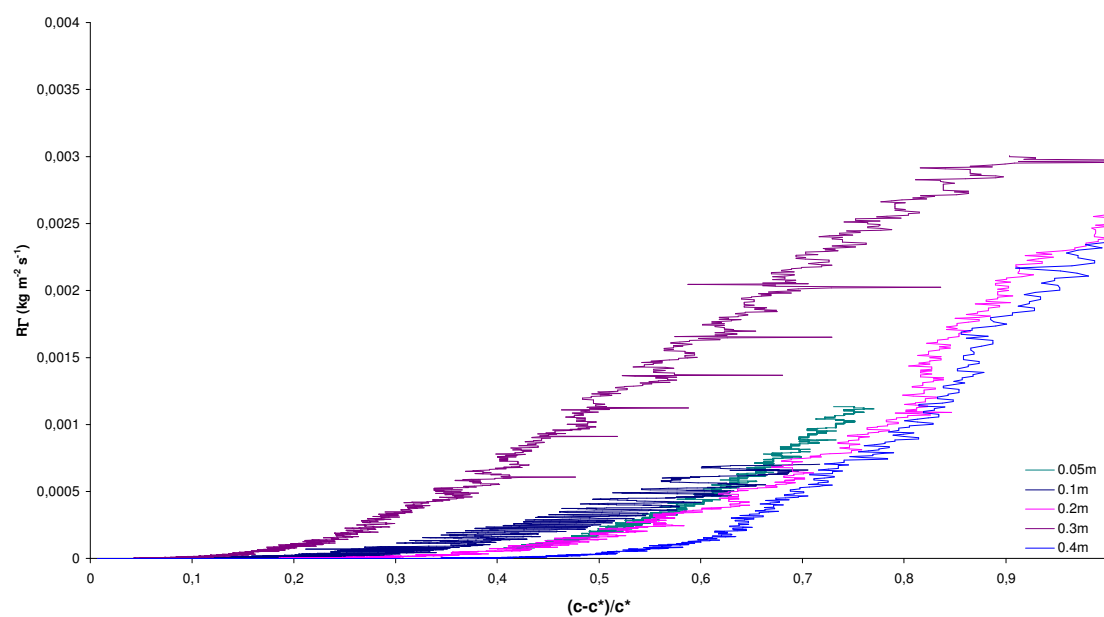


Figura 5.12 - Variação da velocidade de crescimento da *brushite*, partindo de diferentes concentrações de reagentes, utilizando a Eq. 5.73.

No que se refere à utilização da Eq. 5.73, no cálculo das velocidades de crescimento, Fig. 5.12, nota-se que em todas as concentrações o comportamento é idêntico. Contudo os valores obtidos para o parâmetro n da Eq. 5.76 (tabela 5.3) são

todos superiores a 2, exceptuando a concentração de 0,3 M, o que é teoricamente impossível. Assim, pensa-se que existe uma sobressaturação crítica, a partir da qual o crescimento se verifica. Esta sobressaturação é apresentada na tabela 5.4 para as diferentes concentrações.

$$R_G = k_G \sigma^n \quad (5.76)$$

Tabela 5.3 - Valores de n e k_G obtidos para as diferentes concentrações.

<i>Concentração</i>	<i>n</i>	<i>k_G</i>
0,05	4,24	0,003847
0,1	2,74	0,002067
0,2	3,92	0,002799
0,3	1,95	0,00409
0,4	5	0,0027

Tabela 5.4 Valores de $\sigma_{\text{crítica}}$, n e k_G obtidos para as diferentes concentrações.

<i>Concentração</i>	$\sigma_{\text{crítica}}$	<i>n</i>	<i>k_G</i>
0,05	0,32	2,01	0,005967
0,1	0,2	2	0,003075
0,2	0,35	2,09	0,006508
0,3	0	1,95	0,004046
0,4	0,4	1,93	0,005901

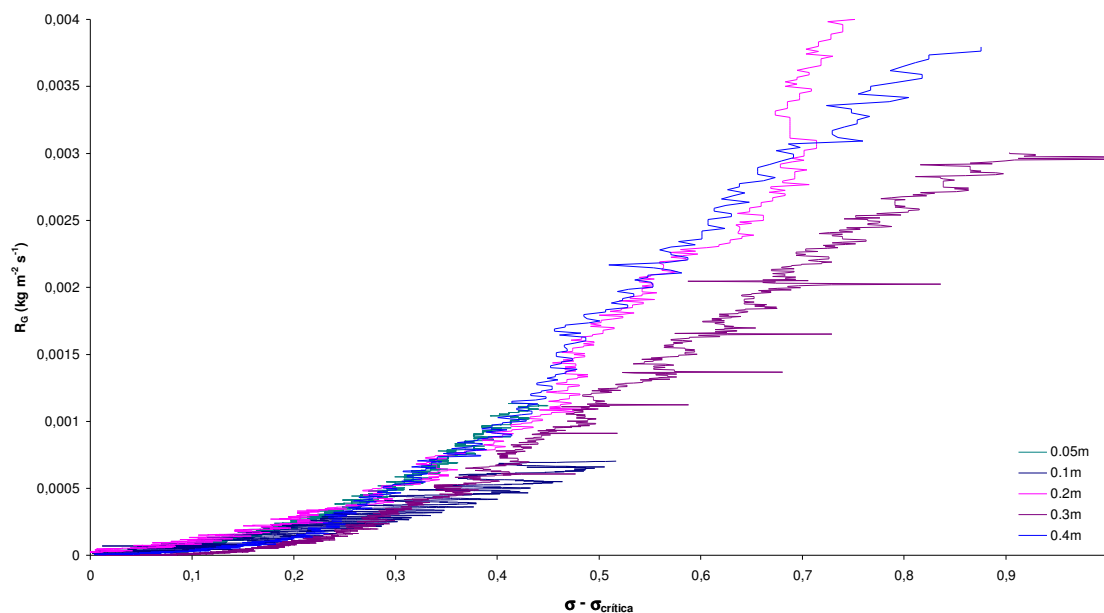


Figura 5.13: Variação da velocidade de crescimento da *brushite*, partindo de diferentes concentrações de reagentes, utilizando a Eq. 5.72. Esta variação da velocidade é em função da diferença entre a sobressaturação e a sobressaturação crítica para as diferentes concentrações.

5.3.4 Tempos de indução e mecanismo de precipitação

Os mecanismos de precipitação da brushite em que o passo limitante da formação da nova fase sólida é o crescimento polinuclear ou o crescimento mononuclear e em que o processo é controlado pelo crescimento espiral (se o declive é -2) ou pelo crescimento limitado difusionalmente ou pelo crescimento normal (se o declive é -1) estão excluídos pois não houve adição de sementes nem houve uma nucleação massiva a $t=0$ (devido a nucleação primária instantânea).

Por isso, restam os casos em que o mecanismo de precipitação é a nucleação primária ou em que é a nucleação primária seguida de crescimento, nomeadamente crescimento limitado difusionalmente, crescimento espiral ou crescimento normal; e um outro em que o mecanismo é a nucleação primária seguida de crescimento polinuclear.

Os primeiros verificam-se quando o $\log(t_{ind})$ tem um comportamento linear relativamente ao $[\log(S)]^{-2}$ (mecanismo 1 da tabela 5.1) e o último quando o $\log(t_{ind})$ tem uma dependência não linear em relação à sobressaturação dependendo simultaneamente do $[\log(S)]^{-2}$ e do $[\log(S)]^{-1}$ (mecanismo 2 da tabela 5.1).

Considerando o tempo de indução para a formação da brushite como o tempo decorrido até o aparecimento dos primeiros cristais, representou-se na Figura 5.14 o $\log(t_{\text{ind}})$ em função de $[\log(S)]^{-2}$, para as diferentes concentrações de reagentes, no instante inicial da fase 3.

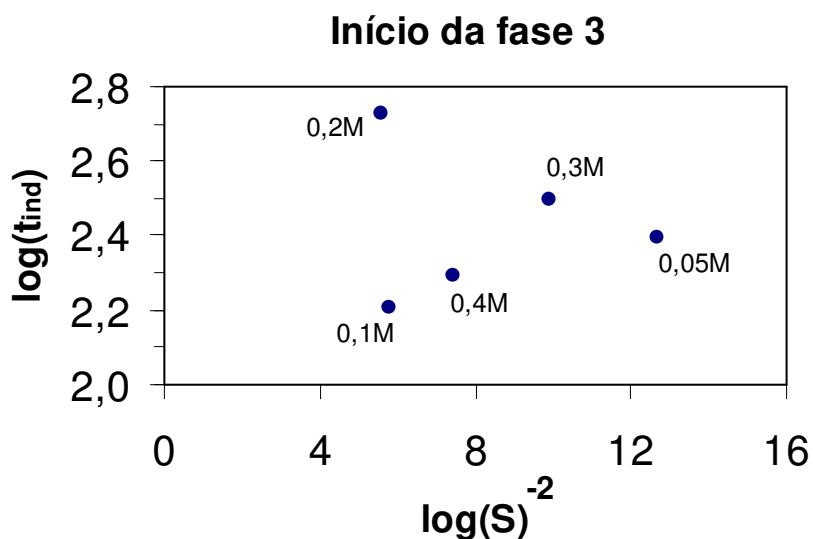


Figura 5.14 – Representação do $\log(t_{\text{ind}})$ em função do $[\log(S)]^{-2}$ considerando o início da fase 3. O t_{ind} está expresso em segundos.

Desta última figura concluiu-se que não é possível qualquer ajuste aos pontos assinalados.

Da representação do $\log(t_{\text{ind}})$ versus $[\log(S)]^{-1}$ (figura 5.15) depreende-se o mesmo.

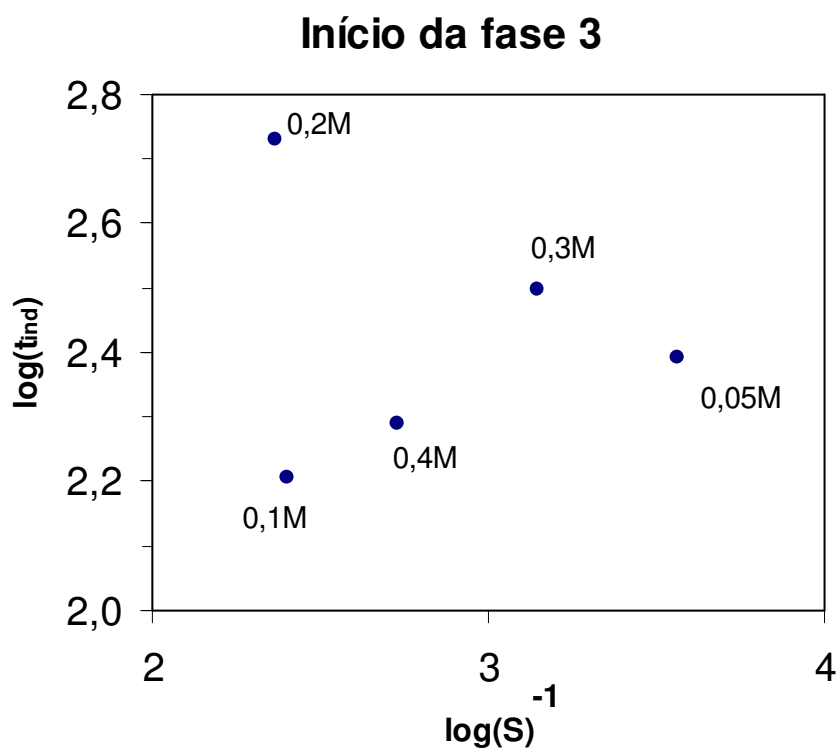


Figura 5.15 - Representação do $\log(t_{ind})$ em função do $[\log(S)]^{-1}$ considerando o início da fase 3. O t_{ind} está expresso em segundos.

Foram ainda feitas as representações considerando o início da fase 2, da fase 4 e da fase 5.

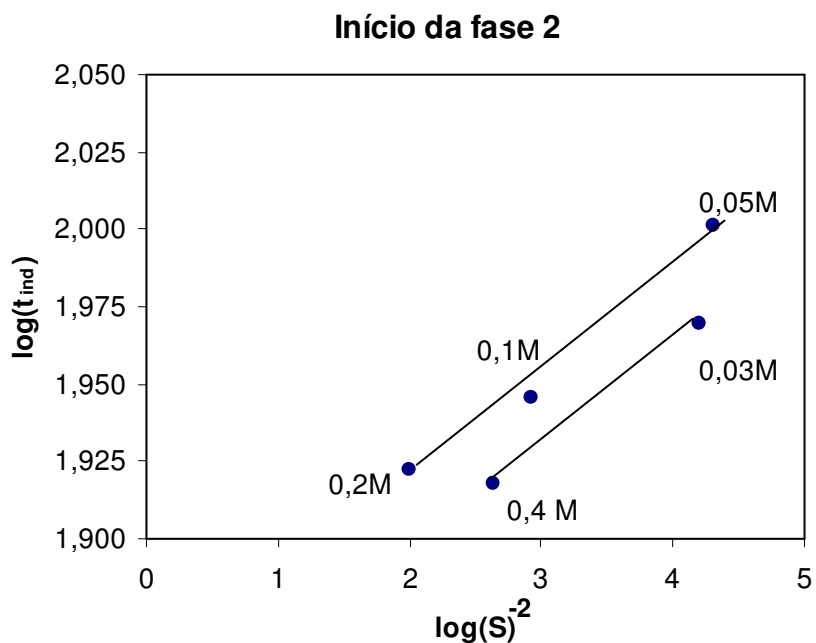


Figura 5.16 – Representação do $\log(t_{ind})$ em função do $[\log(S)]^{-2}$ considerando o início da fase 2. O t_{ind} está expresso em segundos.

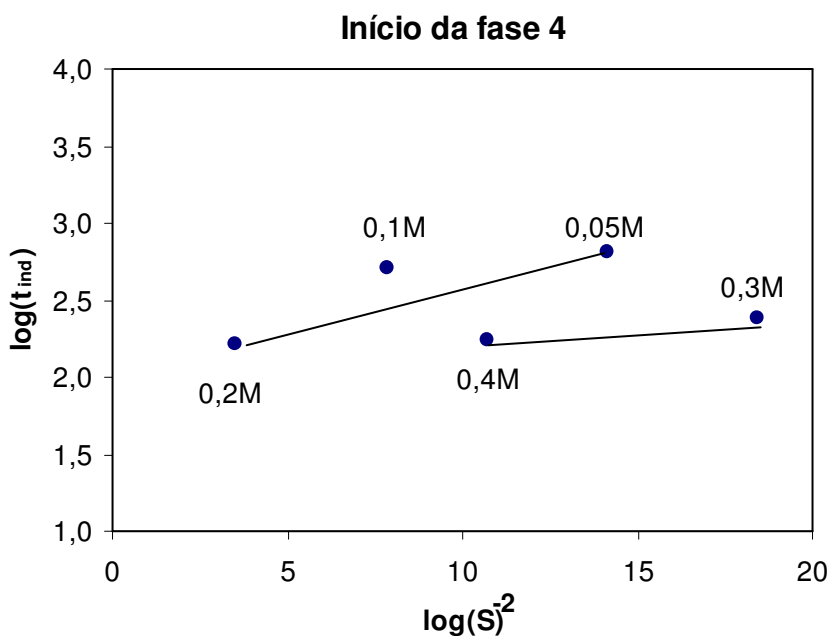


Figura 5.17 – Representação do $\log(t_{ind})$ em função do $[\log(S)]^{-2}$ considerando o início da fase 4. O t_{ind} está expresso em segundos.

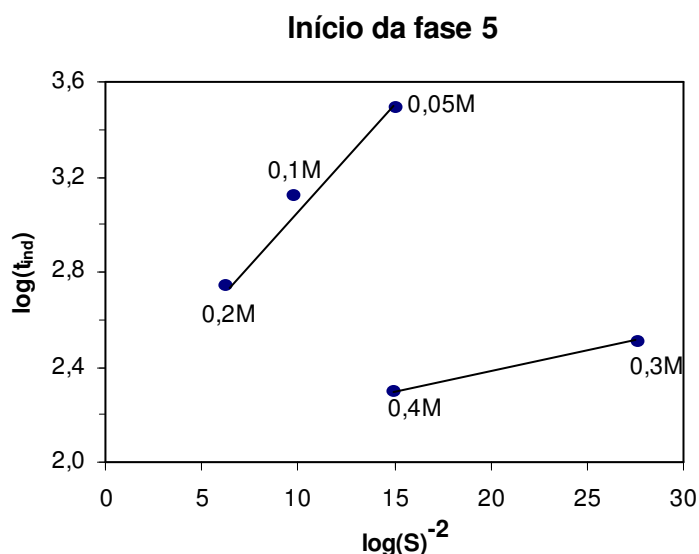


Figura 5.18 – Representação do $\log(t_{ind})$ em função do $[\log(S)]^{-2}$ considerando o início da fase 5. O t_{ind} está expresso em segundos.

Como se observa em todos os casos, há dois grupos de pontos: um constituído pelos pontos das concentrações de 0,05 M, 0,1 M e 0,2 M e outro constituído pelos pontos das concentrações de 0,3 M e 0,4 M. Pode-se portanto inferir que existem diferenças nos mecanismos que distinguem as concentrações mais baixas das mais altas; neste caso, distinguem as concentrações inferiores das superiores a 0,2 M. Depreende-se também que não foi possível a análise dos mínimos quadrados das representações porque para a determinação do F precisamos ter mais pontos que parâmetros, o que não é o caso para o mecanismo 2 da tabela 5.1.

5.3.5 Variação de R ao longo do processo

Nas seguintes figuras, cada uma correspondente a um ensaio característico de concentrações iniciais específicas, apresenta-se a variação do valor de R ao longo do processo de precipitação. Para o cálculo de R, recorreu-se aos resultados do sistema de equações proposto no capítulo 3.

Em cada figura também se apresenta a respectiva curva de variação de pH e sua fraccionação para definição dos estágios do processo identificadas no capítulo anterior. A este respeito concluiu-se que no estágio 3 (caracterizada pelo primeiro aumento de pH do processo) formavam-se os primeiros cristais de *brushite* e que para concentrações de reagentes mais baixas (ex: 0,05 M e 0,1 M) aquela fase seria seguida de duas outras (4 e 5), enquanto, para concentrações de reagentes mais elevadas (ex: 0,2 M, 0,3 M e 0,4 M), a fase 4 é praticamente inexistente (tanto mais quanto maior a

concentração dos reagentes), pelo que a fase 3 e 5 constituiriam a subida de pH verificada.

Foi também assinalado, em cada figura, o ponto experimental correspondente ao instante a partir do qual os cristais crescem.

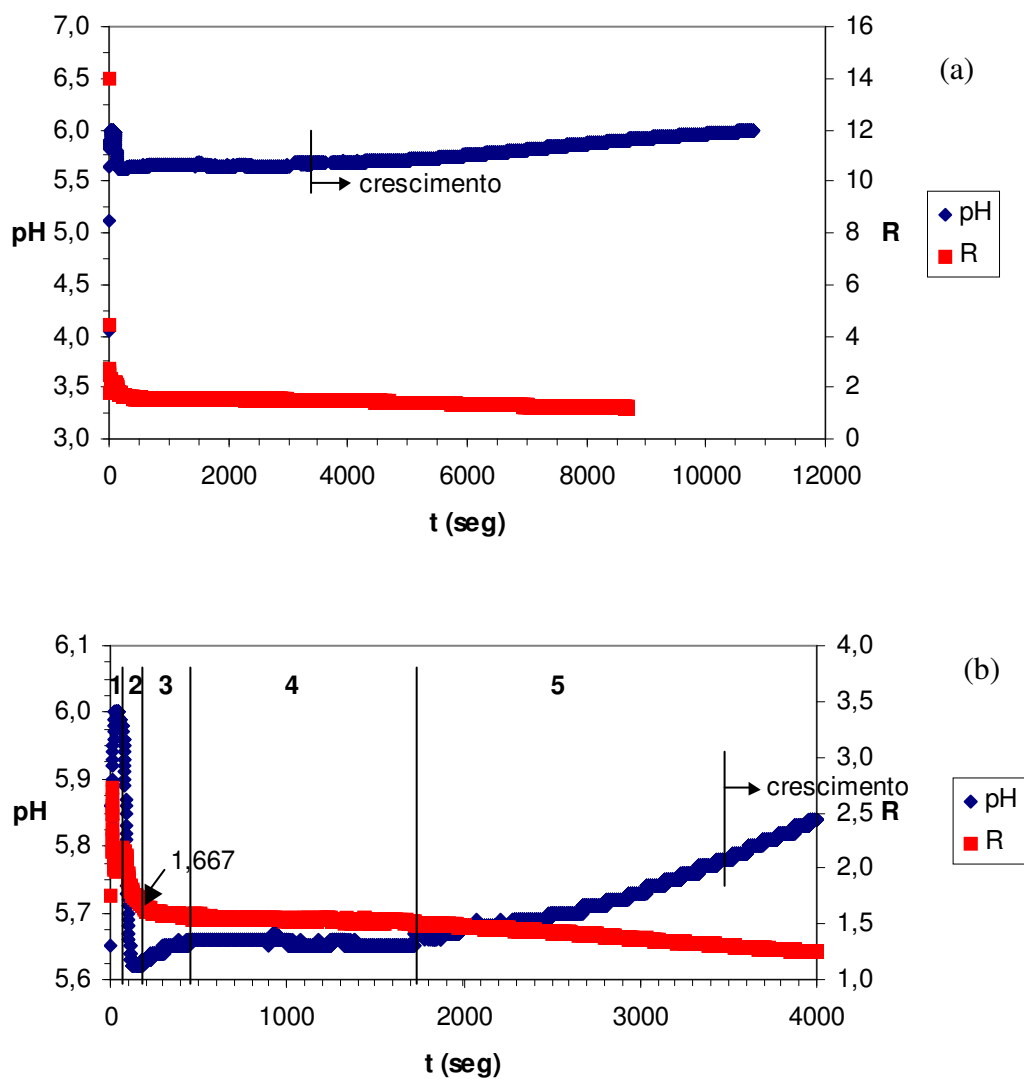


Figura 5.19 – Variação de R e de pH para concentrações iniciais de reagentes de 0,05 M. Os gráficos (a) e (b) têm escalas diferentes.

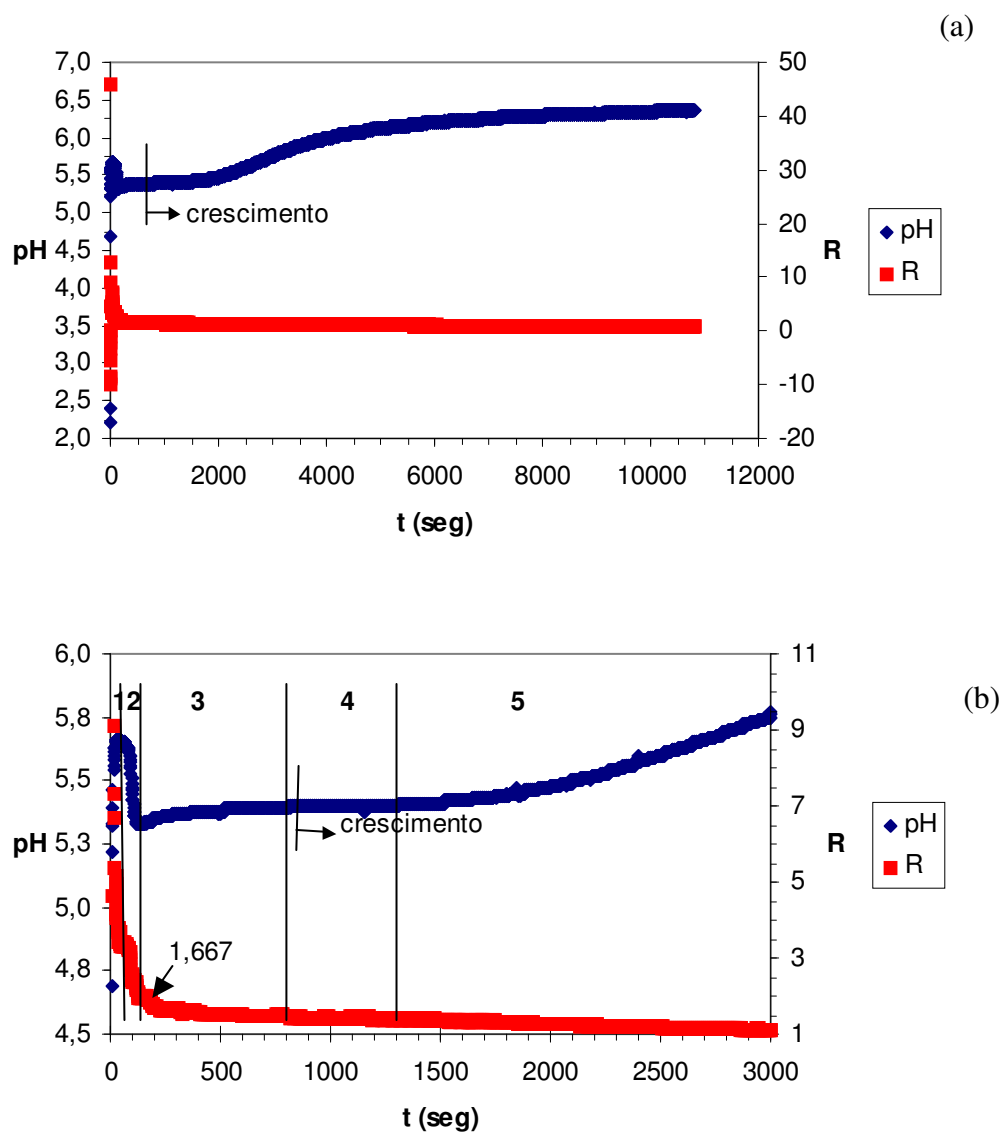


Figura 5.20 – Variação de R e de pH para concentrações iniciais de reagentes de 0,1 M. Os gráficos (a) e (b) têm escalas diferentes

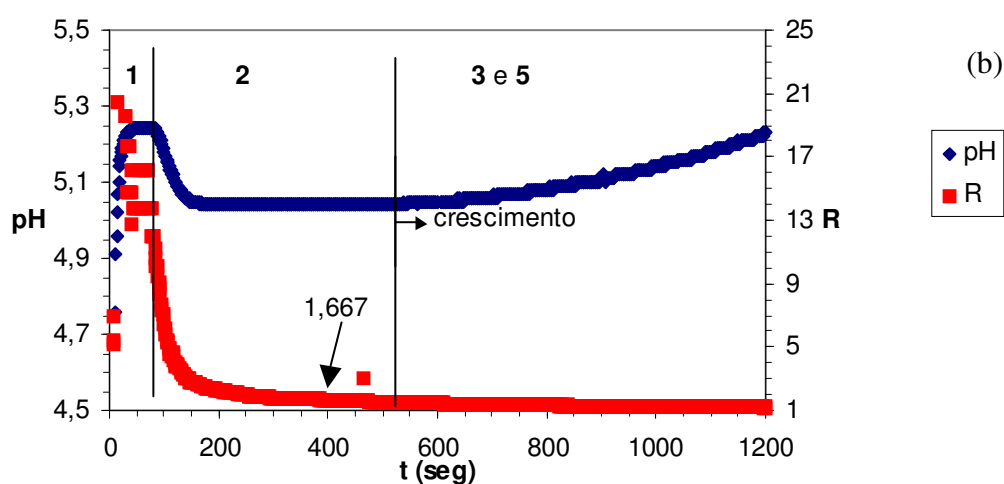
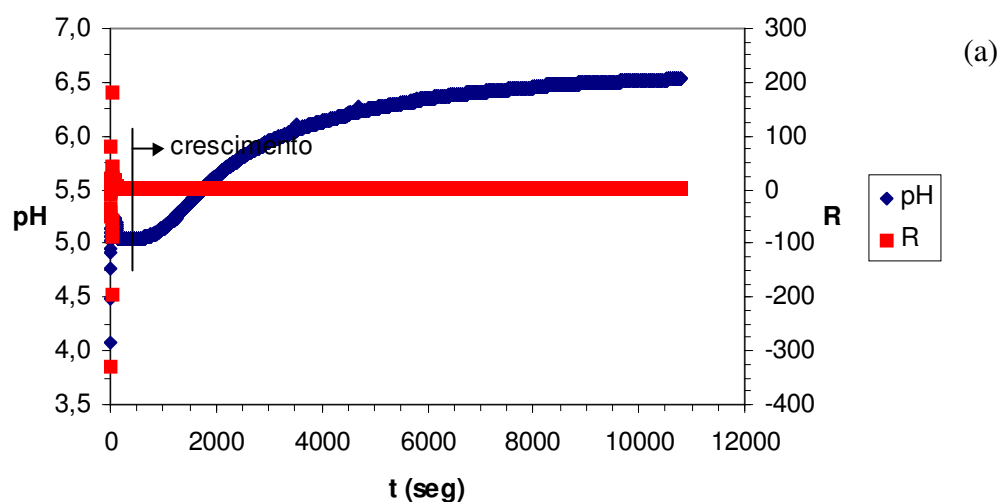


Figura 5.21 – Variação de R e de pH para concentrações iniciais de reagentes de 0,2 M. Os gráficos (a) e (b) têm escalas diferentes.

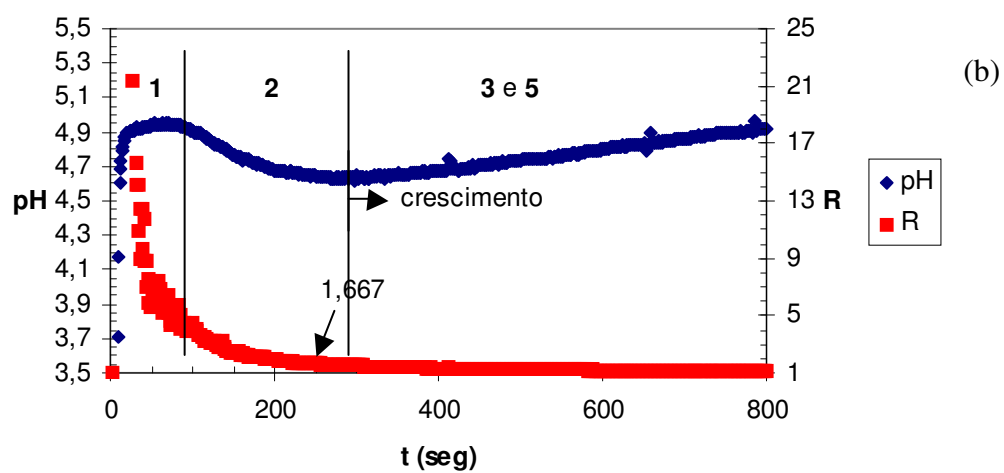
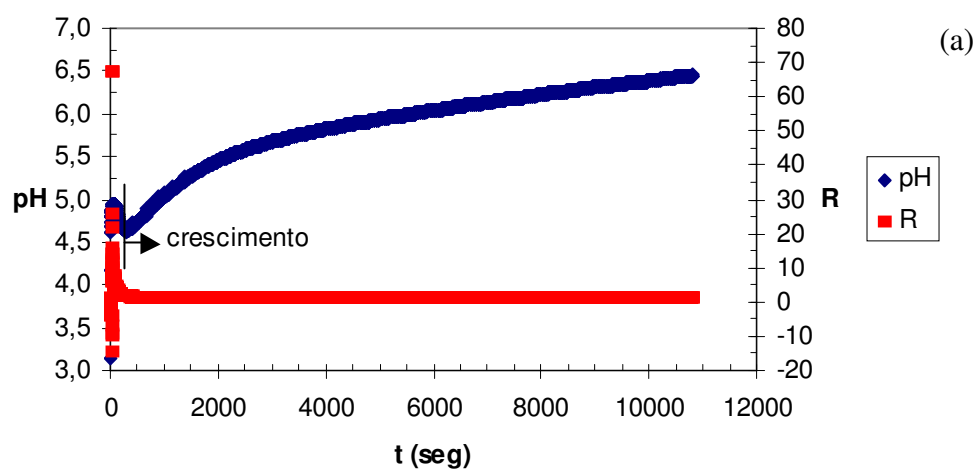


Figura 5.22 – Variação de R e de pH para concentrações iniciais de reagentes de 0,3 M.

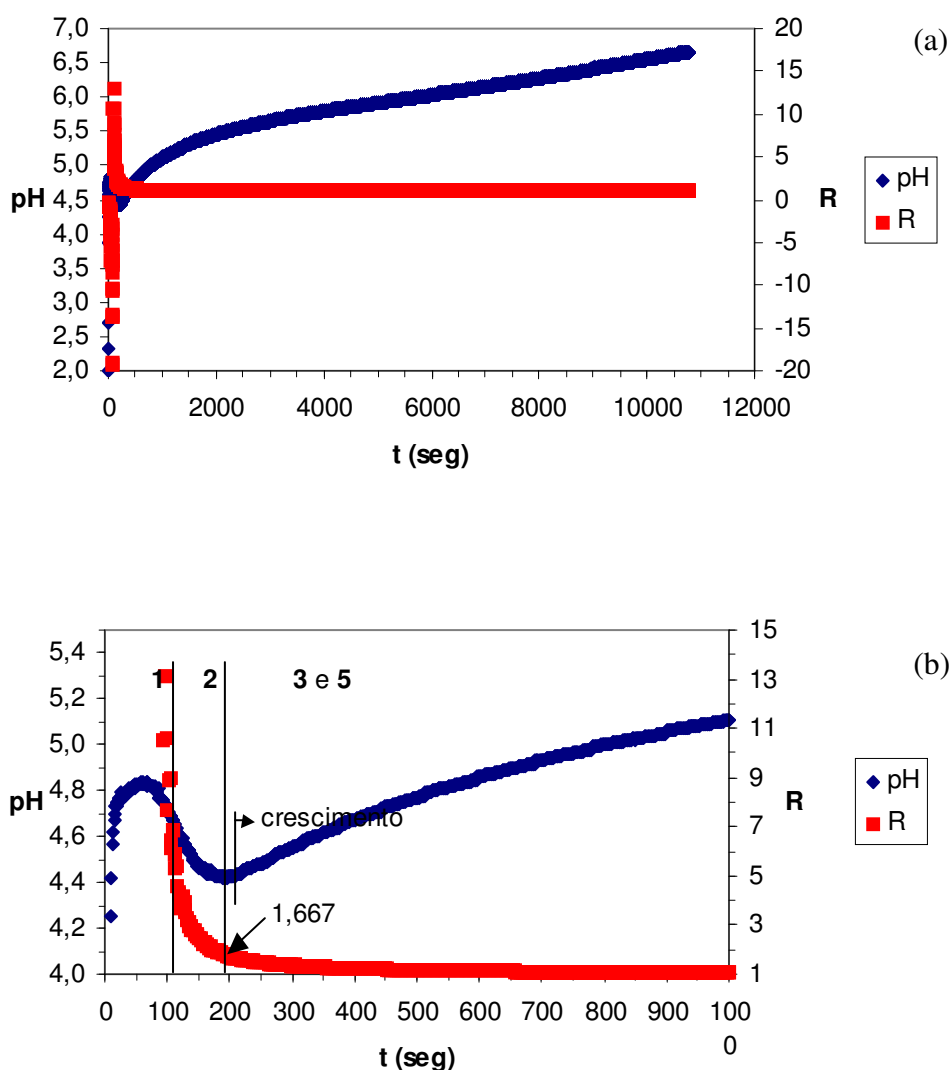


Figura 5.23 – Variação de R e de pH para concentrações iniciais de reagentes de 0,4 M.

Como se verifica em todos eles, pode-se dividir cada ensaio, relativamente à variação de R, em duas partes; uma delas, a última (parte II), caracteriza-se pela gradual variação de R de 1,66(7) para 1. Nesta parte considera-se, como já foi discutido no capítulo 4, apenas a formação de *brushite*, quer por precipitação a partir da solução, quer por transformação da HAP inicialmente formada, o que justifica aquela gama de valores de R. No entanto, na primeira parte (parte I) o valor de R deveria ser constante e 1,66(7) pois, tal como foi também já discutido, nesta parte o precipitado é HAP (a formação de *brushite*, equiparada nesta parte a uma impureza, é pouco significativa), mas tal não se verifica. Facilmente se compreende que os resultados do sistema de equações apresentado no capítulo 3, para determinação das concentrações de todas as espécies químicas presentes na precipitação da *brushite*, só

terão significado na segunda e última parte. Na parte precedente, algumas equações do sistema proposto teriam de ser substituídas por outras, nomeadamente a da definição da sobressaturação da *brushite* pela correspondente equação de definição da sobressaturação da HAP, por forma a definir-se um sistema de equações químicas representativo do sistema químico da precipitação da HAP.

Por análise das figuras verificou-se que o início da última parte (parte II), correspondente à formação da *brushite*, coincide praticamente com o início do estágio 3, o que valida a teoria e os modelos propostos até aqui.

5.3.6 Variação de TCA/TPO ao longo do processo

Na seguinte figura, representa-se a variação do valor da razão TCA/TPO ao longo da parte II do processo de precipitação, para os diferentes ensaios característicos de concentrações iniciais específicas.

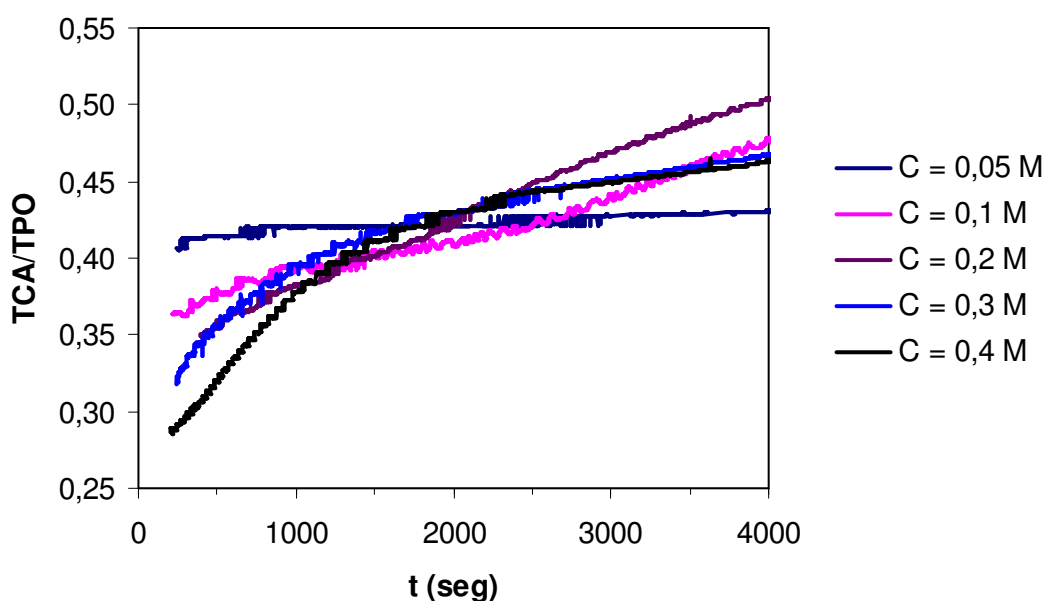


Figura 5.24 – Variação do valor da razão TCA/TPO ao longo da parte II do processo de precipitação.

Na tabela 5.5, apresentam-se os valores de R e da razão TCA/TPO para os diferentes ensaios a diferentes concentrações iniciais de reagentes, quer no início da correspondente parte II do processo de precipitação (cujo instante de tempo também é indicado), quer no fim dos ensaios (três horas de duração).

Tabela 5.5 – Valores de R e de TCA/TPO no início e final da parte II.

Conc. reag.	Início da parte II			Fim (3 h)	
	t (s)	R	$\frac{TCA}{TPO}$	R	$\frac{TCA}{TPO}$
0,05 M	245,5	1,667	0,406	1,154	0,478
0,1 M	216,9	1,667	0,364	1,024	0,559
0,2 M	396,4	1,667	0,349	1,009	0,587
0,3 M	242,2	1,667	0,322	1,007	0,569
0,4 M	206,3	1,667	0,286	1,004	0,602

Verifica-se que quanto maior a concentração inicial menor é o valor de TCA/TPO no início da parte II. Isto significará uma maior quantidade de hidroxiapatite precipitada. Por outro lado, à excepção do caso de 0,2 M, quanto maior a concentração inicial maior o valor de TCA/TPO no final, ou seja, mais extensa será a transformação HAP→B. A razão TCA/TPO, no final das experiências realizadas, tende para um valor de aproximadamente 0,6, sugerindo que a transformação não é completa. Como os valores de TCA e TPO após 3 horas de experiência são muito baixos, o prolongamento da transformação resultará num aumento rápido de TCA/TPO, devido à depleção de fosfato, provocando uma diminuição de TPO segundo a estequiometria da reacção (5.75).

5.3.7 Variação da massa de cristais ao longo do processo, com base no sistema de equações

Nas seguintes figuras apresenta-se a variação da quantidade, em moles, de cada um dos precipitados a partir do instante em que se obteve $R = 1,66(7)$.

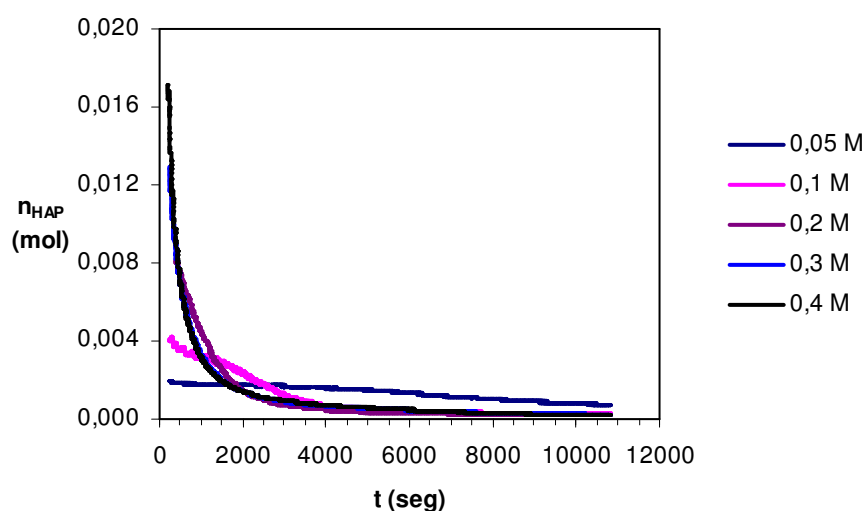


Figura 5.25 – Quantidade de hidroxiapatite no precipitado, em moles, para os diferentes ensaios.

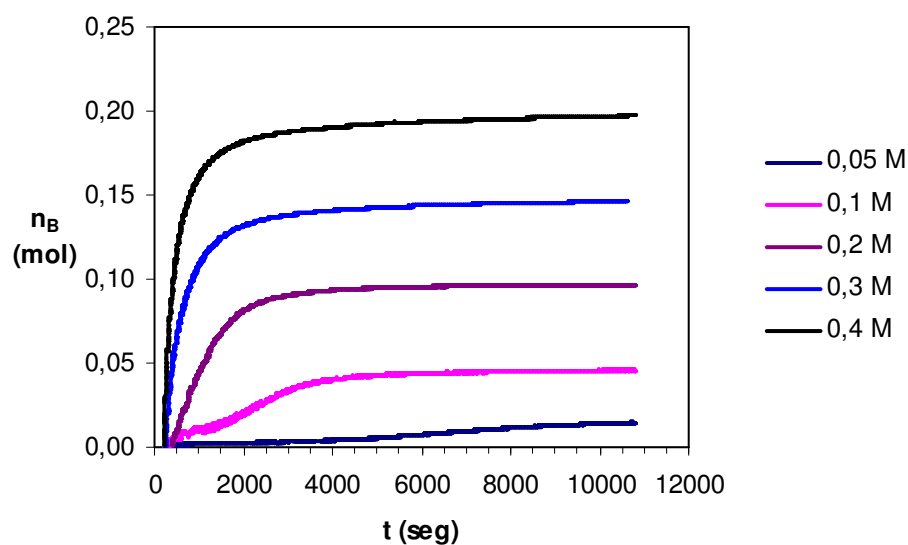


Figura 5.26 – Quantidade de *brushite* no precipitado, em moles, para os diferentes ensaios.

Como era esperado, a quantidade de HAP diminui devido à sua transformação em *brushite*, e a quantidade de *brushite* aumenta, sendo superior para concentrações de

reagentes superiores, porque, nesta parte do processo, ocorre a sua formação, quer por precipitação a partir da solução, quer por transformação da HAP.

5.3.8 Estudo da transformação HAP $\rightarrow$ B

O estudo global do processo estabelecendo apenas relações estequiométricas de precipitação e transformação e balanços materiais foi efectuado para as diferentes concentrações iniciais de reagentes. Por comparação dos valores indicados em cada parte do processo, conclui-se que as equações pré-estabelecidas podem representar, de forma global, o que efectivamente ocorre.

Na tabela 5.6 apresentam-se os valores obtidos de Ca_p , $nHAP_t$, $B_{f,sol}$, $R^{(I)}$, $R^{(II)}$ e $E^{1/2}$ para as diferentes concentrações iniciais de reagentes.

Tabela 5.6 - Valores obtidos do estudo global do processo (EG) para as diferentes concentrações iniciais de reagentes. São também apresentados valores do sistema de equações (SE) como termo de comparação.

	0,05 M	0,1 M	0,2 M	0,3 M	0,4 M
Ca_p	0,0195	0,04036	0,08176	0,1256	0,17139
$nHAP_t$	0,001207	0,00375	0,007962	0,01232	0,016958
$B_{f,sol}$	0,002776	0,008189	0,017021	0,02313	0,027512
$R_{SE}^{(I)}$	1,666(7)	1,666(7)	1,666(7)	1,666(7)	1,666(7)
$R_{EG}^{(I)}$	1,666(7)	1,666(7)	1,666(7)	1,666(7)	1,666(7)
$R_{SE}^{(II)}$	1,154033	1,024121	1,008771	1,006517	1,003659
$R_{EG}^{(II)}$	1,154059	1,024124	1,008769	1,006517	1,003662
$E^{1/2}$	$1,0366 \times 10^{-7}$	$1,7427 \times 10^{-7}$	$1,6552 \times 10^{-7}$	$4,7245 \times 10^{-8}$	$4,6232 \times 10^{-8}$

Durante os ensaios de precipitação o TPO baixa, devido, nas primeiras fases (1, 2 e 3) à precipitação da HAP (equação 5.17) e nas seguintes à transformação da HAP em *brushite* (equação 5.19) e à precipitação da *brushite* (equação 5.18). Porém, antes da fase 4, quer o H_3PO_4 , o $H_2PO_4^-$, o HPO_4^{2-} e o PO_4^{3-} diminuem ao longo do tempo. Na fase 4 o H_3PO_4 e o $H_2PO_4^-$ diminuem e o HPO_4^{2-} e o PO_4^{3-} aumentam mas, em termos

relativos a quantidade de HPO_4^{2-} é muito superior à de PO_4^{3-} , pelo que se compreende que a precipitação de *brushite* (B) seja favorecida cineticamente.

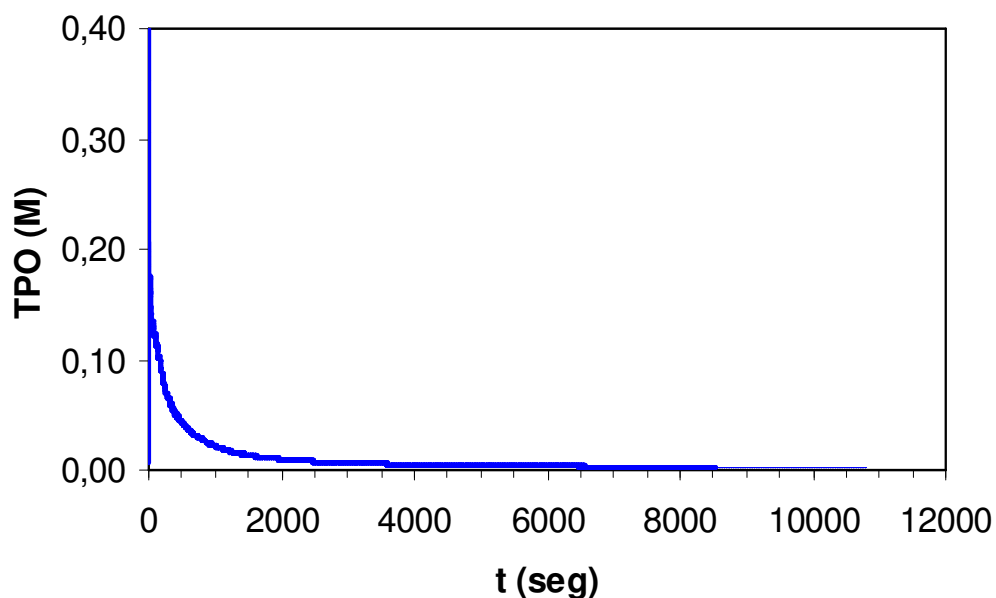


Figura 5.27 - Variação de TPO para concentrações iniciais de reagentes de 0,3 M.

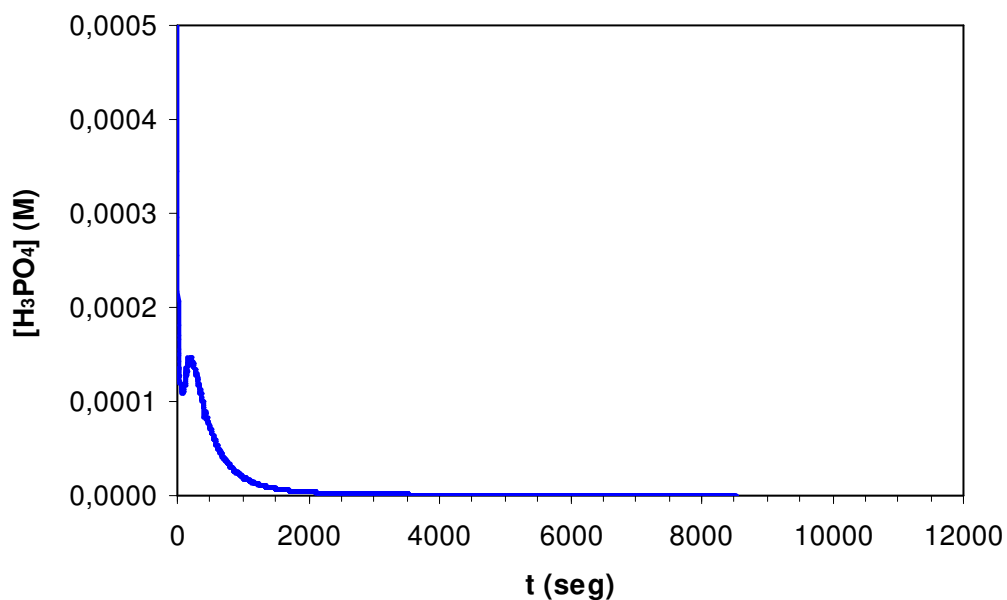


Figura 5.28 - Variação da $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ para concentrações iniciais de reagentes de 0,3 M.

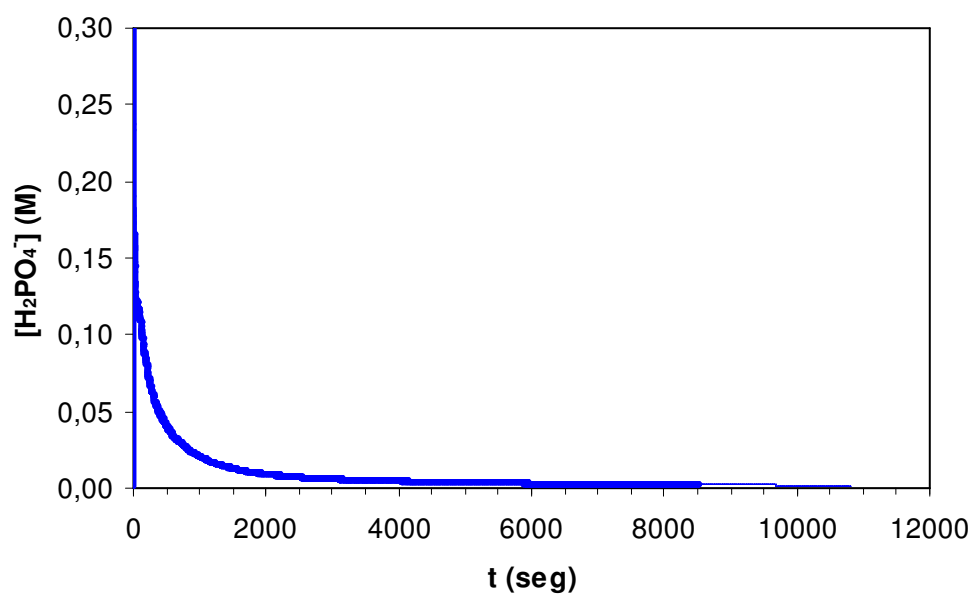


Figura 5.29 - Variação da $[H_2PO_4^-]$ para concentrações iniciais de reagentes de 0,3 M.

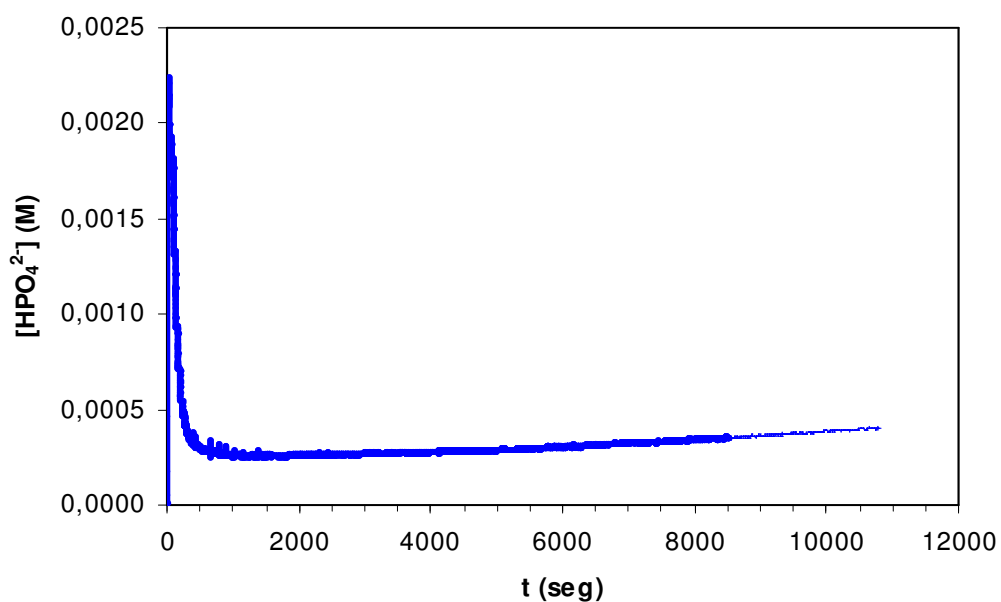


Figura 5.30 - Variação da $[HPO_4^{2-}]$ para concentrações iniciais de reagentes de 0,3 M.

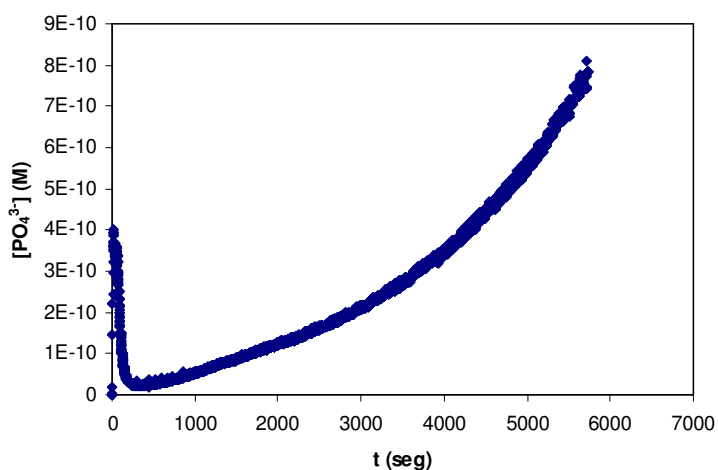


Figura 5.31 - Variação da $[\text{PO}_4^{3-}]$ para concentrações iniciais de reagentes de 0,3 M.

Na transformação $\text{HAP} \rightarrow \text{B}$, a difusão no bulk não deverá ser o fenómeno limitante, porque a velocidade de transformação $\text{HAP} \rightarrow \text{B}$ está a diminuir ao longo do tempo, embora se constate o aumento gradual, no tempo, da concentração de hidrogenofosfato (HPO_4^{2-} - reagente desta transformação). Portanto, a difusão na partícula será, muito provavelmente, limitante, até porque se depreende dos estudos já realizados que a transformação da HAP em *brushite* se processa de fora para dentro, constituindo a *brushite* formada (não só devido à transformação da HAP mas também à precipitação proveniente da solução) uma barreira à difusão de espécies químicas.

5.3.9 Velocidade de formação e precipitação da brushite e de transformação da HAP

Nas seguintes figuras, cada uma correspondente a um ensaio característico de concentrações iniciais específicas, apresentam-se as velocidades de transformação e formação dos precipitados, a partir do instante em que se obteve $R = 1,66(7)$.

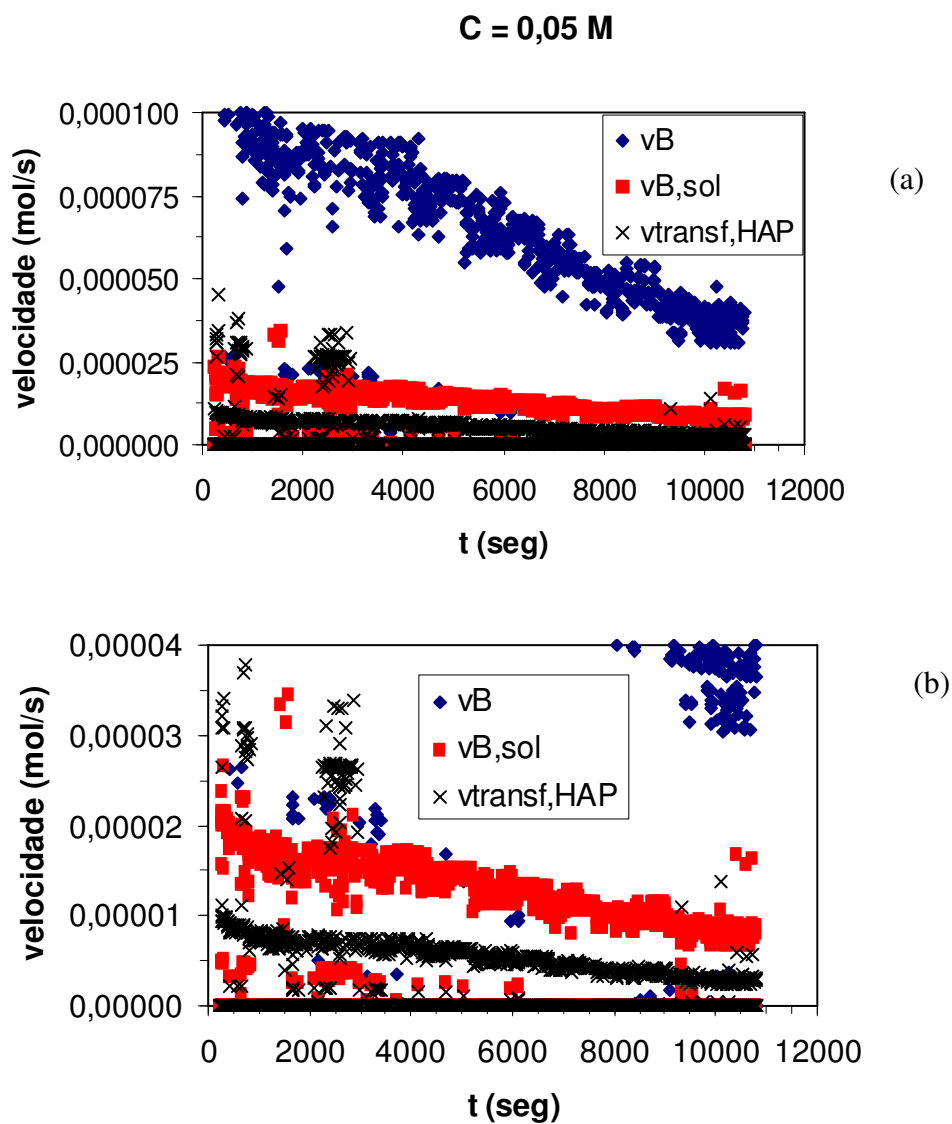


Figura 5.32 – Velocidades de transformação e formação de precipitados para concentrações iniciais de 0,05 M. Os gráficos (a) e (b) têm escalas diferentes.

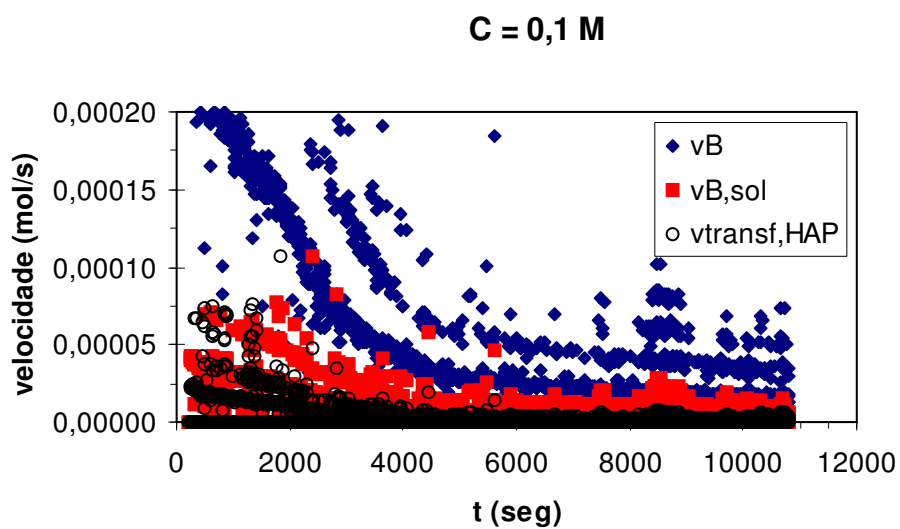


Figura 5.33 – Velocidades de transformação e formação de precipitados para concentrações iniciais de 0,1 M.

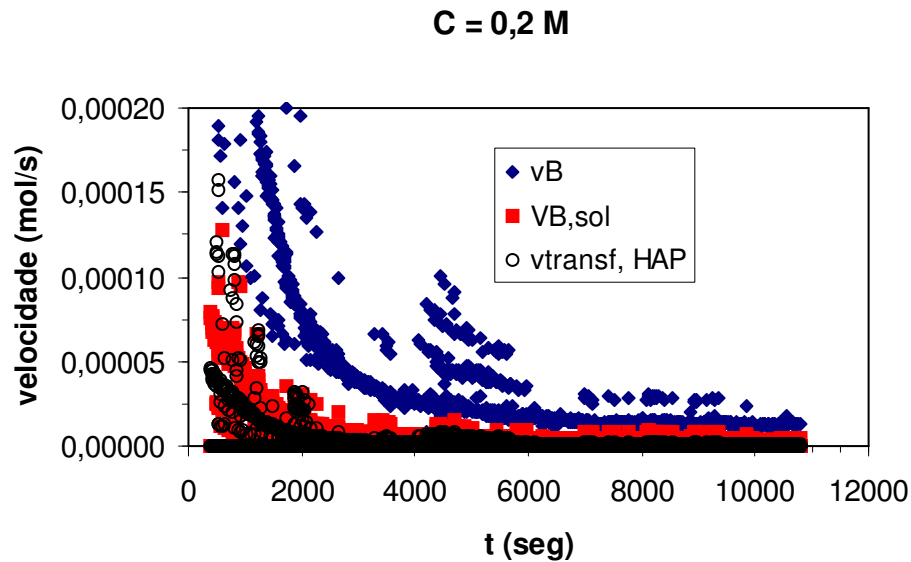


Figura 5.34 – Velocidades de transformação e formação de precipitados para concentrações iniciais de 0,2 M.

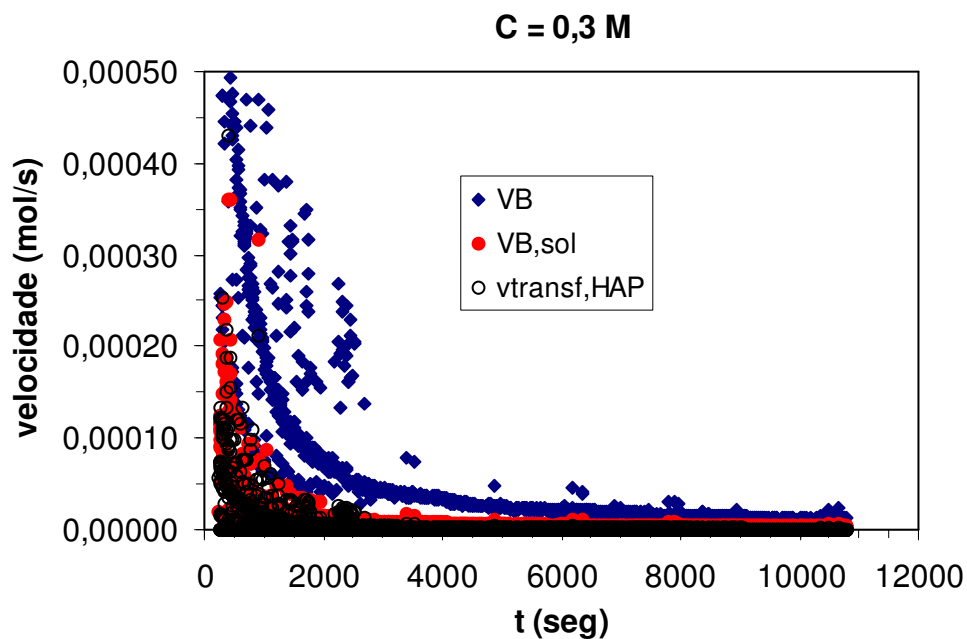


Figura 5.35 – Velocidades de transformação e formação de precipitados para concentrações iniciais de 0,3 M.

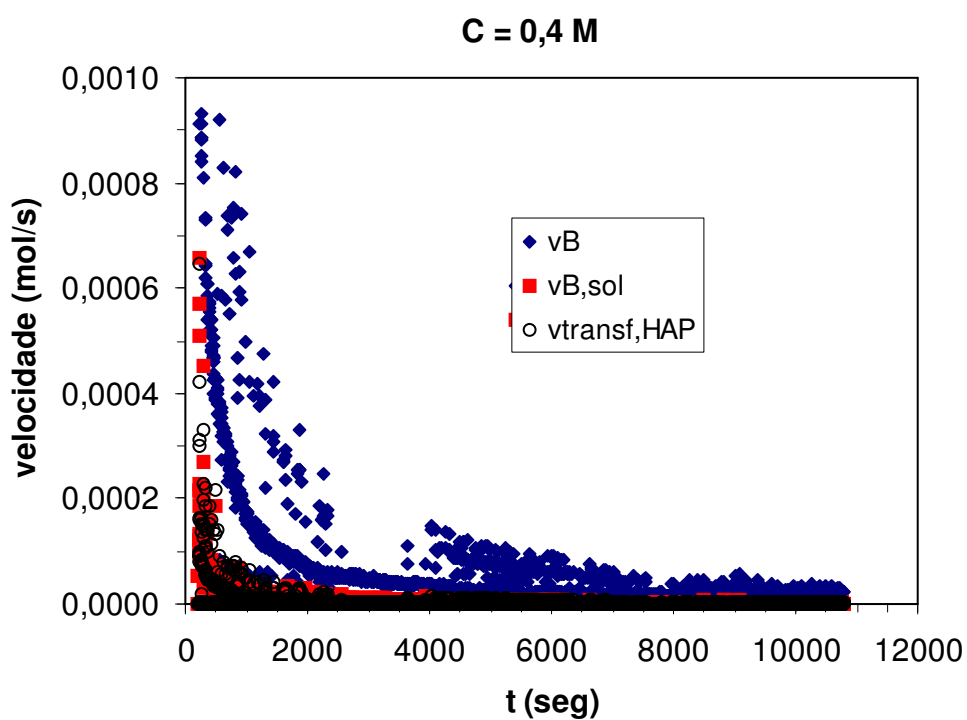


Figura 5.36 – Velocidades de transformação e formação de precipitados para concentrações iniciais de 0,4 M.

Da razão entre as velocidades, expressas em g/s, de formação de *brushite* a partir da HAP e de transformação da HAP em *brushite* (razão entre as expressões 5.29 e 5.27) obtém-se o valor 1,7129, constante para qualquer intervalo de tempo:

$$\frac{10 \times \text{MM}(\text{B})}{\text{MM}(\text{HAP})} = 1,7129$$

Na transformação de um cristal de HAP em *brushite*, o tamanho do cristal deve aumentar porque a massa de *brushite* formada (a partir da transformação da HAP) é 1,7129 vezes a massa de HAP que desaparece e, ainda por cima, a densidade da *brushite* é menor que a da HAP ($\rho_{\text{HAP}}/\rho_{\text{B}}=1,3686$). E não está, ainda, a ser contabilizada a massa de *brushite* formada a partir da solução.

Em alguns ensaios foram medidas densidades das amostras por picnometria de hélio e porosimetria de mercúrio. Os resultados obtidos mostram que a densidade do precipitado diminui ao longo do tempo na última fase, confirmando-se, também por esta forma, a transformação da hidroxiapatite em *brushite*.

A transformação da HAP, por exemplo, para concentrações iniciais de reagentes de 0,3 M, decresce cerca de 2 ordens de grandeza (100 vezes). Verifica-se que na zona em que a taxa de transformação $\text{HAP} \rightarrow \text{B}$ é maior (início da fase 5) a sobressaturação da *brushite* ainda é elevada, e diminui até um valor ainda superior a 1. Por isso, a formação da *brushite* e o crescimento dos cristais devem ter o contributo, quer da transformação da HAP, quer da precipitação de *brushite* a partir da solução.

Por outro lado, na zona de elevada taxa de transformação da HAP o TPO diminui muito e quando a taxa de transformação baixa e tende a manter-se o TPO também diminui lentamente (Figura 5.37), o que permite induzir que a reacção (5.19) de transformação da HAP em *brushite* representa efectivamente o que acontece, ou seja, tendo a HAP uma razão Ca/P de 1,66(7), a sua completa transformação em *brushite* requer o consumo de fosfatos da solução, por forma a reduzir a razão Ca/P do precipitado a 1, valor característico da B.

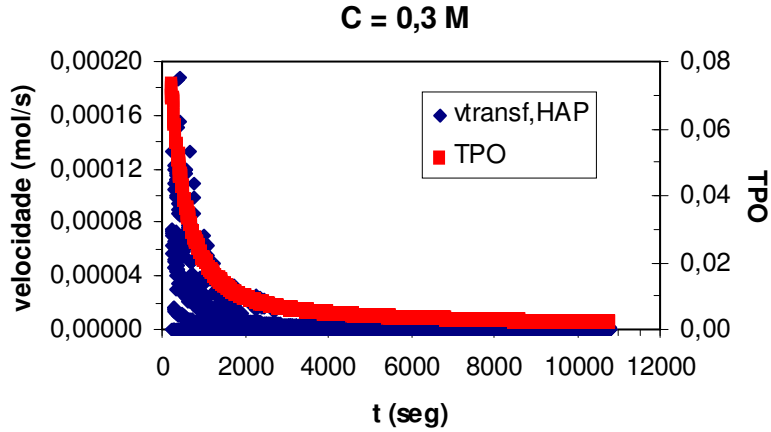


Figura 5.37 – Velocidade de transformação da HAP e TPO para concentrações iniciais de 0,3 M.

Estudou-se a variação da massa da HAP no tempo, a partir do início da fase 4, para tentar compreender melhor a transformação da HAP em brushite e, por outro lado, para encontrar uma expressão que a descreva, fundamental para a posterior modelação do processo.

Foi verificado que a transformação da hidroxiapatite é bem ajustada por uma cinética de segunda ordem:

$$\frac{dm_{HAP}}{dt} = -k m_{HAP}^2 \quad (5.77)$$

Para ensaios a 0,3M o valor de k é $1,615 \times 10^{-4} \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Como a solução na segunda etapa está sobressaturada relativamente à brushite e como a concentração de cálcio decresce ao longo do tempo, então a massa de cristais de brushite aumenta devido a dois fenómenos:

- transformação de hidroxiapatite em brushite (Eq. 5.19),
- crescimento cristalino a partir da solução (Eq. 5.18).

Este último é definido por

$$J_B = A_c \times R_g = \alpha \frac{dm_{Ca}}{dt} \quad (5.78)$$

com $\alpha = M(B)/M(Ca)$.

Combinando as duas equações anteriores, resulta que a variação da massa de brushite no tempo pode ser representada por

$$\frac{dm_B}{dt} = J_B + \beta \frac{dm_{HAP}}{dt} \quad (5.79)$$

sendo $\beta=10M(B)/M(HAP)$ o factor de transformação ($=1,71$).

Quando a hidroxiapatite se transforma em brushite, há um aumento do volume da partícula. O aumento do tamanho pode ser facilmente quantificado por equações que relacionam a massa, o volume e o dimensão da partícula, resultando que:

$$L_B = k_L L_{HAP} \quad (5.80)$$

com

$$k_L = \left(\frac{\rho_{HAP} k_{vHAP}}{\rho_B k_{vB}} \right)^{1/3} \quad (5.81)$$

5.3.10 Número e massa de cristais com base nas distribuições de tamanhos

A determinação do número de cristais, segundo a equação (5.30), para diferentes instantes da segunda parte dos ensaios ($R < 1,6667$), com base nas distribuições de tamanhos de cristais das amostras, permitiu constatar que, exceptuando a primeira parte do processo, não se verifica nenhuma tendência para alteração do seu valor, podendo-se inferir, portanto, que o número de cristais se mantém. Na figura 5.38 apresentam-se os valores do número de cristais obtidos, ao longo do processo, para ensaios com concentrações iniciais de reagentes de 0,3 M.

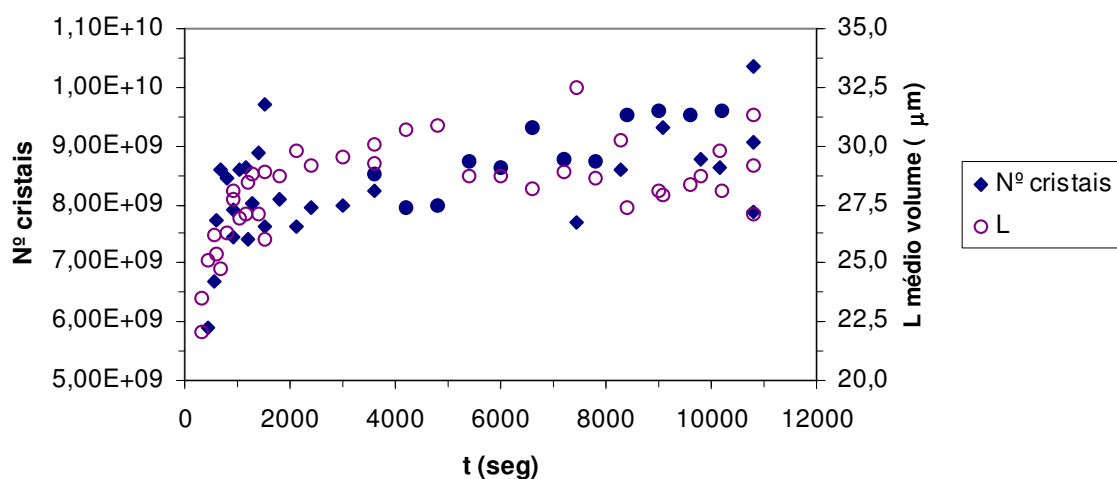


Figura 5.38 – Número de cristais ao longo de ensaios com concentrações iniciais de reagentes de 0,3M.

Na segunda parte do processo de precipitação da brushite, ou seja, na parte em que a formação de *brushite* é favorecida, os estudos efectuados, quer por Microscopia electrónica de varrimento, quer por análise no Coulter e por difracção de raios X parecem consistentes apontando para o crescimento dos cristais e a inexistência de fenómenos de nucleação, aglomeração e quebra em quantidade significativa.

Comparando diferentes $\Delta m_{t,t+1}$ entre quaisquer dois instantes de um ensaio e os respectivos $\Delta m(\text{precipitação})_{t,t+1}$ - relacionados unicamente com a precipitação de brushite a partir da solução e calculados com base no sistema de equações - constata-se que estes últimos são inferiores, podendo-se inferir mais uma vez que a transformação da HAP→B também deverá contribuir para o crescimento dos cristais.

5.3.11 Determinação numérica das solubilidades

Segundo o diagrama de solubilidades dos diferentes compostos de fosfato de cálcio, a HAP é menos solúvel que a *brushite* para valores de pH superiores a ≈ 4 , acentuando-se esta diferença para valores superiores de pH. Então, nesta gama poderá verificar-se que à medida que a dissolução de *brushite* prossegue, a solução fica saturada relativamente à HAP. Todavia, enquanto a solução permanecer insaturada em relação à *brushite*, esta continuará a dissolver-se. Como consequência, atingir-se-á a sobressaturação crítica com respeito à HAP, resultando na sua precipitação. Devido a esta precipitação, a razão Ca/P da solução decresce para valores inferiores a 1, não se verificando a equação (5.55). Estes processos (dissolução da *brushite* e precipitação da HAP) continuarão até saturação da solução relativamente à *brushite*.

Como da dissolução da *brushite* não resulta uma solução saturada sem a formação de uma segunda fase sólida, a sua dissolução é incongruente (Bowen, 1999).

A nucleação e crescimento da HAP verificar-se-á em locais onde o grau de sobressaturação é superior, nomeadamente na superfície da *brushite*. Por isso, com o prosseguimento da hidratação, as superfícies da brushite ficam cobertas com HAP, o que poderá afectar ou mesmo impedir a sua dissolução (Bowen, 1999).

Assim, o sistema de equações proposto tem uma aplicação muito limitada. Além disso, não se conhece na literatura a sobressaturação crítica (regra geral dependente do pH) da HAP.

5.4 Conclusões

Conclui-se com a realização deste trabalho, que o crescimento dos cristais de *brushite* seguem uma curva do tipo tangente hiperbólica. Essencialmente, o crescimento dá-se nos primeiros instantes da última fase. Este crescimento é tanto mais rápido quanto maior é a concentração dos reagentes, no entanto, o tamanho final dos cristais é distinto para os diferentes ensaios.

A aglomeração foi desprezada atendendo a que o coeficiente de variação das distribuições de tamanhos de cristais apresenta uma tendência decrescente ao longo dos ensaios.

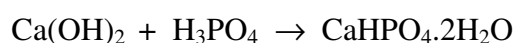
No que se refere às velocidades de crescimento, estas podem ser obtidas de duas formas distintas, ou mediante a quantidade de cálcio depositado por unidade de tempo na superfície do cristal, ou segundo a variação do tamanho dos cristais. Em ambos os casos os resultados não são de imediata conclusão, uma vez que por um lado temos a existência de um patamar e por outro uma sobressaturação crítica. A existência do patamar é devida à reacção de transformação de hidroxiapatite em *brushite*, sendo esta a principal “fonte” de aumento da massa dos cristais nos primeiros instantes (sobressaturações elevadas). Como esta reacção não é contabilizada no cálculo do R_G , leva ao aparecimento deste patamar. A partir do momento em que esta reacção finaliza, então obtemos um comportamento característico do crescimento, que neste caso aparenta ser do tipo parabólico.

No que diz respeito ao segundo caso, no qual a velocidade de crescimento é calculada, tendo em atenção as curvas dos tamanhos dos cristais ao longo do tempo, os valores encontrados para a ordem cinética, n , são teoricamente impossíveis. Uma análise mais cuidada das curvas de crescimento levou-nos à conclusão da existência de uma sobressaturação crítica, sobressaturação a partir da qual existe crescimento. Esta sobressaturação tem diferentes valores para as diferentes concentrações. A subtracção desta sobressaturação às sobressaturações teóricas conduz-nos a uma ordem cinética de aproximadamente 2 nos diferentes ensaios, o que era esperado, de acordo com o comportamento das curvas encontradas no primeiro caso.

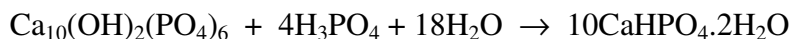
Da análise da quantidade de cristais, no decurso da parte II do processo, determinadas segundo um sistema de duas equações a duas incógnitas, verificou-se que a quantidade de hidroxiapatite diminui devido à sua transformação em *brushite*, e a quantidade de *brushite* aumenta porque, nesta parte do processo, ocorre a sua formação, quer por precipitação a partir da solução, quer por transformação da hidroxiapatite. A diminuição da hidroxiapatite verifica-se principalmente nos primeiros instantes da parte II.

Após o estudo global do processo, estabelecendo apenas relações estequiométricas de precipitação e transformação e balanços materiais e após o relacionamento da variação das velocidades de transformação da HAP e de formação da *brushite* com a variação da concentração de espécies em solução concluiu-se que as seguintes equações químicas conseguem representar o que efectivamente acontece durante a parte II do processo:

- Precipitação da *brushite*



- Transformação da hidroxiapatite



A razão total de cálcio versus total de fosfatos em solução aumenta ao longo da parte II tendendo teoricamente para o valor unitário, situação correspondente à completa transformação da hidroxiapatite em *brushite*. No final das três horas de ensaio aquela razão apresenta valores próximos de 0,5, muito aquém do valor unitário, embora a hidroxiapatite seja já praticamente inexistente. Isto deve-se ao facto do total de cálcio e fosfatos em solução já serem tão baixos que, por isso, a posterior transformação da hidroxiapatite baixaria significativamente o total de fosfatos em solução em termos relativos, reflectindo-se visivelmente naquela razão.

Na transformação da hidroxiapatite em *brushite*, a difusão na partícula será, muito provavelmente, limitante, processando-se de fora para dentro e constituindo a *brushite* formada (não só devido à transformação da hidroxiapatite mas também à precipitação proveniente da solução) uma barreira à difusão de espécies químicas. A transformação da HAP em *brushite* contribuirá também para o crescimento dos cristais de *brushite*.

A determinação do número de cristais com base nas distribuições de tamanhos de cristais das amostras analisadas no Coulter, para diferentes instantes da segunda parte, permitiu constatar que não se verifica nenhuma tendência para alteração do seu valor, podendo-se inferir, portanto, que o número de cristais se mantém.

Da análise do mecanismo de precipitação segundo a dependência entre o período de indução e a sobressaturação constata-se a existência de diferenças no mesmo que distinguem processos com concentrações iniciais inferiores e superiores a 0,2 M.

Como da dissolução da *brushite* não resulta uma solução saturada sem a formação de uma segunda fase sólida, a hidroxiapatite, a sua dissolução é incongruente. Por isso, não foi possível estimar numericamente as solubilidades da *brushite* até porque não se conhece na literatura a sobressaturação crítica (regra geral dependente do pH) da hidroxiapatite.

5.5 Nomenclatura

A	área superficial de N cristais, m ²
B	constante de Debye-Huckel (= 0,51 a T = 298K)
c	concentração molar de cálcio, M
c*	concentração molar de equilíbrio de cálcio, M
Ca _{ini}	cálcio adicionado ao sistema, M
Cap	cálcio (Ca) precipitado, mol
Ca _p ^t	cálcio precipitado em qualquer instante t do processo, mol

C_{eq}	concentração molar de equilíbrio do soluto, M
d	tamanho da partícula
D	coeficiente de difusão na solução
D_s	coeficiente de difusão numa superfície (face)
g	ordem da taxa de crescimento
G	taxa linear de crescimento total, ms^{-1}
I	força iónica
k_a	factor de forma para a área
k_B	constante de Boltzmann
k_g	constante da taxa de crescimento
K_G	coeficiente geral de crescimento do cristal
k_{ps}	constante do produto de solubilidade
k_v	factor de forma para o volume
K	constante de equilíbrio
L	tamanho característico do cristal
m	massa de uma partícula, g
M	massa de N cristais, g
M_T	massa total do precipitado, g
nB_t	nº de moles de precipitado de brushite no instante t, mol
$nB_{t \rightarrow t+1, sol}$	quantidade de brushite precipitada a partir da solução entre os instantes t e t+1, mol
n_i	nº de cristais na classe i da amostra analisada no Coulter
$nHAP_t$	nº de moles de precipitado de hidroxiapatite no instante t, mol
N	número de cristais
N_A	número de Avogadro
N_C	nº de classes de cristais numa dada amostra analisada no Coulter
N_T	nº total dos cristais precipitados
P_{ini}	fósforo ou fosfatos inicial, M
P_p	fósforo (P) ou fosfatos precipitados

Pp^t	fósforo ou fosfatos precipitados em qualquer instante t do processo, mol
r	raio correspondente a uma esfera equivalente, m
r^*	dimensão característica de um núcleo crítico
r_{vis}	dimensão característica de um cristal detectável
R	razão molar entre Cap e Pp
R_G	taxa de crescimento de cristais expressa como uma taxa de deposição, $gm^{-2}s^{-1}$
S	sobressaturação fundamental
t	tempo, seg
t_{ind}	tempo de indução, s
T	temperatura, K
TCA	total de cálcio na solução, M
TCA^t	total de cálcio na solução no instante t, M
$TCA^{(I)}$	TCA no final da parte I segundo o estudo global, M
$TCA_{SE}^{(I)}$	TCA no final da parte I segundo o sistema de equações, M
TPO	total de fosfatos na solução, M
TPO^t	total de fosfatos na solução no instante t, M
$TPO^{(I)}$	TPO no final da parte I segundo o estudo global, M
$TPO_{SE}^{(I)}$	TPO no final da parte I segundo o sistema de equações, M
v	velocidade linear média, ms^{-1}
v_B	velocidade de formação da brushite, Ms^{-1}
$v_{B,sol}$	velocidade de precipitação da brushite a partir da solução, Ms^{-1}
$v_{form,B(HAP \rightarrow B)}$	velocidade de formação de B a partir da transformação da HAP, Ms^{-1}
$v_{transf,HAP}$	velocidade de transformação da HAP, Ms^{-1}
y	coeficiente de actividade
β	factor de forma geométrico
β'	factor de forma geométrico
ΔC	diferença de concentrações, M

$\Delta m_{t,t+1}$	aumento da massa correspondente ao crescimento dos cristais no reactor entre dois instantes, t e t+1, g
γ^s	tensão interfacial
ρ	média pesada das densidades da HAP e da brushite
ρ_c	densidade do cristal
v	volume molecular
Ω_{het}	factor preexponencial para nucleação heterogénea

5.6 Referências

- Feyo de Azevedo, S., (1977) *Notas de computação e métodos numéricos – Aproximação de funções*, Publicação Interna, Departamento de Eng. Química, FEUP
- Barata, P.A., Serrano, M.L. (1996) ‘Salting-out precipitation of potassium dihydrogen phosphate (KDP) .2. Influence of agitation intensity’, *J. Crystal Growth*, **163** (4): 426-433
- Barata, P.A., Serrano, M.L. (1996) ‘Salting-out precipitation of potassium dihydrogen phosphate (KDP) .1. Precipitation mechanism’, *J. Crystal Growth*, **160** (3-4): 361-369
- Bowen Paul, W., (1999) ‘Hydration Behavior of calcium Phosphates is analogous to hydration behavior of calcium silicates’, *Cement and Concrete Research* 29, 1167-1171
- Chapra, S. C., Canale, R. P., *Numerical Methods for Engineers* McGraw-Hill international Editions Book Co., Singapore, 1989
- Davies, C. W., *Ion Association*, London Butterworths 1962
- Dorozhkin Sergey, V., (2002) ‘A review on the dissolution models of calcium apatites’, *Progresss in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 45-61
- Khuri, A. I., Cornell, J. A. *Response Surfaces Designs and Analyses*, Marcel Dekker, Inc Vol 81 New York, 1987
- Lazié Slavica, (1995) ‘Microcrystalline hydroxyapatite formation from alkaline solutions, *J. of Crystal Growth* 147, 147-154

- Madsen, H. E., G. Thorvardarson, (1984), 'Precipitation of calcium phosphate from moderately acid solution', *J. Crystal Growth* **66**, 369
- Mullin, J. W. *Crystallisation*, 3rd ed.; Butterworth-Heinemann:Oxford, 1992
- Salcedo, R. L. R., (1985) *Análise de dados experimentais – um guia prático*, Centro de engenharia Química, FEUP, 1985
- Sohnel, O., Mullin, J.W. (1978) 'Method for determination of precipitation induction periods, *J. Crystal Growth*, **44**(4): 377-382
- Tai C., Chen pao-Chi, (1995) 'Nucleation, Agglomeration and Crystal Morphology of Calcium carbonate', *AIChEJournal*, 41, (1), pg 68-78
- Tsuge, H., S. Yoshizawa, M. Tsuzuki, (1996), 'Reactive crystallization of calcium phosphate', *Trans. Ind. Chem. Eng.* **74** (A), 797

Capítulo 6

Modelização matemática do processo de precipitação do fosfato dicálcico dihidratado

Resumo

Neste capítulo é desenvolvido e validado um modelo dinâmico da precipitação do fosfato dicálcico dihidratado (DCPD) baseado nos Primeiros Princípios. Trata-se de um problema de modelação complexo uma vez que o processo decorre em diversas fases reaccionais existindo interacções dinâmicas não-lineares entre as variáveis que caracterizam o estado do processo. Pretendeu-se pois desenvolver um modelo matemático que descreva as fases cruciais do processo, nomeadamente a transformação da hidroxiapatite (HAP) na brushite e o crescimento de cristais de brushite. Com os dados experimentais da concentração de cálcio em solução (medidas em linha) e da distribuição de tamanhos de cristais (medidos em tempo diferido), foi possível validar o modelo. A exactidão do modelo foi avaliada no que diz respeito à previsão da evolução da concentração de cálcio em solução e do tamanho médio de cristais ao longo do tempo. Os resultados obtidos demonstram uma boa concordância entre o modelo e os dados experimentais disponíveis para as diferentes concentrações iniciais de reagentes.

6.1 Introdução

A precipitação do fosfato dicálcico dihidratado foi estudada a diferentes condições experimentais por vários autores (Abbona *et al.*, 1986; Sorensen *et al.*, 2000, Ferreira *et al.*, 2003). Da conjugação de diferentes factores, nomeadamente, temperatura, grau de sobressaturação, pH e concentrações iniciais de reagentes, pode formar-se diferentes fases de fosfato de cálcio. Uma delas é o fosfato dicálcico dihidratado (DCPD).

Nos capítulos 3, 4 e 5 investigou-se experimentalmente a precipitação do fosfato dicálcico dihidratado em cristalizador laboratorial descontínuo de 1L. A precipitação foi estudada, misturando quantidades equimolares de hidróxido de cálcio e de ácido ortofosfórico. Foram efectuados ensaios, sempre a 25°C, com diferentes concentrações iniciais de reagentes. A concentração de cálcio e a distribuição de tamanhos de cristais foram monitorizadas em função do tempo.

Foram identificados cinco estágios diferentes, cada um com duração aproximada de 3 horas, os quais descrevem o processo global de precipitação do DCPD: i) precipitação espontânea da hidroxiapatite (HAP); ii) dissolução completa do Ca(OH)_2 e crescimento da HAP; iii) aparecimento dos primeiros núcleos de *brushite*; iv) coexistência da HAP e *brushite* e v) transformação da HAP em *brushite* e crescimento da *brushite*.

A disponibilidade dum modelo matemático que descreva os vários estágios de precipitação é de importância fundamental para a optimização e compreensão dos processos de precipitação industriais do DCPD. No entanto, não existe ainda na literatura um modelo matemático que descreva este processo, de acordo com as etapas de precipitação identificadas anteriormente. Um aspecto particular do trabalho apresentado nesta dissertação diz respeito à possibilidade de ocorrência de crescimento de cristais de *Brushite* pelo consumo directo de iões de cálcio em solução em simultâneo com a transformação da HAP em *brushite*. Deste ponto de vista, a transformação de HAP em *brushite* é de alguma forma inesperada uma vez que a HAP é termodinamicamente a espécie mais estável. No entanto, a HAP aparenta encontrar-se num estado de baixa cristalinidade e em equilíbrio metaestável com a *brushite*. Em estudos anteriores sobre a cinética de crescimento de cristais de DCPD, como por exemplo em Marshall and Nancollas (1969), Hohl *et al.* (1982) e Heughebaert *et al.* (1986), o mesmo processo foi estudado mas com a adição de sementes. Estas condições experimentais impedem a nucleação e crescimento espontâneos, não permitindo pois a ocorrência das fases descritas anteriormente.

Neste capítulo, pretende-se desenvolver um modelo matemático que descreva o processo de precipitação do fosfato dicálcico dihidratado. Devido à elevada complexidade dos mecanismos de formação dos fosfatos de cálcio, simplificou-se o sistema considerando apenas as etapas essenciais (iv) e (v). Este estudo baseia-se na

integração de diversas contribuições na área de modelação de processos de cristalização. A modelação de cinéticas de cristalização vem bem estudada em Randolph and Larson (1988). A estimativa de parâmetros cinéticos usando técnicas de análise de momentos vem descrita em Tavares e Garside (1993). Os mecanismos de formação da brushite foram objecto de estudo detalhado nesta tese. Exemplos de modelos que combinam técnicas de modelação matemática e empírica em processos de cristalização descontínua podem ser encontrados em Georgieva et al. (2003a) e Simoglou et al. (2005). Nas secções que se seguem descreve-se pormenorizadamente o desenvolvimento e validação do modelo matemático da precipitação do DCPD.

6.2 Procedimento experimental

As experiências foram efectuadas num cristalizador reactivo descontínuo de vidro e geometria cilíndrica (com diâmetro de 100 mm e altura de 250 mm), com um agitador operando a 270 rpm e um banho termostatzado a 25°C. A concentração de cálcio, o pH, a temperatura e a condutividade foram medidas continuamente e registadas em computador. A duração de cada experiência foi de aproximadamente 3 horas. A concentração de cálcio foi medida com um eléctrodo selectivo de cálcio. A cristalização reactiva da brushite foi efectuada misturando volumes iguais, 0,5 dm³, de soluções aquosas de hidróxido de cálcio (Riedel-de Haen, 96%, 31219) e de ácido ortofosfórico (Pronalab, 85%) com a mesma concentração. As concentrações destas soluções variaram entre valores de 50 a 300 mmol dm⁻³. No sistema descontínuo, a solução aquosa de hidróxido de cálcio era adicionada à solução aquosa de ácido ortofosfórico. Foi feita a amostragem da suspensão a diferentes intervalos de tempo, procedendo-se, após filtração e secagem, à análise por microscopia electrónica de varrimento (MEV) e à caracterização por difracção de raios-X (ver Ferreira *et al*, 2003 para mais pormenores).

Este procedimento experimental vem descrito com detalhe na secção 3.2.2 do Capítulo 3.

Na Tabela 6.1 mostra-se, a titulo ilustrativo, as medidas de tamanho médio (em massa) de cristais (AM) ao longo do tempo para dois exemplos de concentrações iniciais (0.05 e 0.4 M). Como se desenvolverá mais à frente neste capítulo, estes dados são essenciais para a validação experimental do modelo matemático.

6.3 Desenvolvimento do modelo matemático

A dinâmica do processo global da precipitação do DCPD é governada por diversas forças directrizes. Concluiu-se no capítulo 4, que a precipitação do DCPD pode dividir-se em 5 estágios:

Tabela 6.1 – Conjunto de dados de AM

Concentração inicial 0,4 M		Concentração inicial 0,05 M	
tempo [s]	AM[μ m]	tempo [s]	AM[μ m]
180	22,39	600	15,37
300	22,41	1500	16,10
480	25,22	2100	16,37
600	26,54	2400	15,50
780	27,61	3000	15,98
900	26,86	3495	16,45
1080	26,71	3600	16,67
1200	26,37	4380	19,25
1380	26,88	4395	18,58
1680	27,35	4920	18,98
2100	25,55	5400	20,83
2400	25,65	5520	19,71
3000	26,32	6000	22,66
3300	25,45	6120	21,52
3600	25,52	6195	22,98
4500	27,06	7200	24,92
5400	26,63	7260	25,42
6300	26,43	7340	24,59
7411	25,44	7695	25,73
8280	25,63	8640	25,16
9018	25,61	9120	26,44
10020	25,31	9600	27,29
10821	25,70	10800	28,08
11280	25,89	11040	26,40

- 1) O primeiro composto a formar-se é a HAP. Neste primeiro estágio há um equilíbrio entre a HAP precipitada e a HAP em solução. O crescimento de cristais de HAP e a estabilização do pH devem-se ao consumo de cálcio não dissolvido.
- 2) O cálcio é completamente dissolvido e, conseqüentemente, o crescimento de cristais de HAP causa um decréscimo continuado no pH.
- 3) O pH é alterado e formam-se os primeiros núcleos de brushite.
- 4) Duas espécies, a brushite e a HAP, coexistem em solução.
- 5) A Brushite torna-se na espécie mais estável em solução verificando-se pois a transformação da HAP em brushite. O crescimento dos cristais de Brushite é estabilizado.

No último estágio do processo, verifica-se um crescimento lento do pH e um decréscimo lento da concentração de cálcio em solução (ver capítulo 4). As análises de SEM e de raios X então obtidas, demonstraram uma redução gradual dos cristais de HAP simultaneamente com o crescimento de cristais de brushite, até ao completo

desaparecimento da HAP. Dado que a HAP se encontra num estado de baixa cristalinidade e em equilíbrio metaestável com a brushite, começam a aparecer núcleos de brushite à superfície dos cristais de HAP. É desta transformação da HAP em brushite que resulta o aumento progressivo do pH. A figura 4.11 (Capítulo 4) mostra 3 instantes de tempo nesta fase do processo. O desaparecimento da HAP e o aumento da cristalinidade da brushite são claramente visíveis. Ficou assim demonstrado experimentalmente que o crescimento dos cristais de brushite resulta quer do consumo do cálcio em solução quer da transformação da HAP em brushite. Esta dualidade na cinética de crescimento dos cristais de brushite constitui o principal desafio na modelação do processo.

O desenvolvimento dum modelo matemático de processos de precipitação envolve a formulação de equações de balanços materiais com uma representação matemática da cinética de precipitação. Esta última pode ser representada por leis básicas de transferência de massa (Ditl et al., 1990) ou por intermédio de balanços de populações utilizando as equações dos momentos (Hulburt and Katz, 1964; Georgieva et al., 2003b). À primeira vista, o método dos balanços de populações parece ser atípico para a descrição da transformação da HAP em brushite uma vez que este método assume a existência de sementes para induzir o crescimento dos cristais. No entanto, as imagens demonstram claramente o aparecimento de brushite na superfície dos cristais de HAP. Assim, as partículas de HAP existentes no início do quinto estágio podem ser interpretadas como sementes para a formação da brushite. O método do balanço populacional representado pelas suas equações de momento foi assim preferido porque, além disso, também permite ter em conta as distribuições de tamanhos iniciais (as quais são determinadas experimentalmente) e considerar o crescimento das partículas como função dos dois fenómenos.

O modelo que a seguir se apresenta considera, então, equações de balanço material, equações de balanço de populações e ainda expressões cinéticas. Foram consideradas duas hipóteses simplificativas na formulação do modelo: (i) A suspensão encontra-se bem misturada em todo o volume do cristalizador; (ii) o volume de suspensão é constante durante todo o processo de precipitação.

6.3.1 Balanços materiais

O seguinte conjunto de equações de balanço de conservação de massa (6.1-6.4) inclui a massa de cálcio em solução (M_c), a massa de HAP (M_{HAP}), a massa de *brushite* (M_B), com as respectivas razões de massas molares (q_{m1}, q_{m2}).

$$\frac{dM_c}{dt} = -q_{m1}J_{crys} \quad (6.1)$$

$$\frac{dM_{HAP}}{dt} = -K_{HAP} (M_{HAP})^2 \quad (6.2)$$

$$\frac{dM_B}{dt} = J_{crys} + q_{m2} K_{HAP} (M_{HAP})^2 \quad (6.3)$$

$$q_{m1} = \frac{mm_C}{mm_{HAP}}, \quad q_{m2} = \frac{mm_B}{mm_{HAP}} \quad (6.4)$$

A equação (6.2) é um modelo empírico da dinâmica da massa de HAP, M_{HAP} , sendo K_{HAP} um parâmetro de ajuste. Optou-se por uma cinética de ordem 2 após uma optimização preliminar no sentido de se obter uma descrição qualitativa dos dados experimentais. A equação (6.3) inclui dois termos para o aumento da massa de *brushite*. Por um lado, forma-se *brushite* em virtude do decréscimo da concentração de cálcio em solução (J_{crys} é proporcional a $-dM_c / dt$) e, por outro lado, porque a HAP está continuamente a diminuir, transformando-se em *brushite* ($K_{HAP} (M_{HAP})^2$ é proporcional ao decréscimo da massa de HAP, $-dM_{HAP} / dt$).

6.3.2 Balanço de populações

A principal dificuldade no desenvolvimento de modelos de precipitação reside na descrição das cinéticas com exactidão suficiente (David e Bossoutrot, 1996, Muhr et al., 1996). O modelo cinético proposto neste capítulo assume as seguintes hipóteses simplificativas, as quais foram confirmadas experimentalmente por análise de difracção de raios laser:

- (i) durante a última fase de precipitação do DCPD (fase 5), o número de cristais não varia significativamente;
- (ii) os fenómenos de aglomeração e de quebra podem ser desprezados, pelo que não foram considerados no modelo,
- (iii) a taxa de crescimento de cristais é independente do seu tamanho.

Para a descrição da dinâmica da distribuição de tamanhos de partículas (DTP) foi adoptado o método de Randolph e Larson (1988). O balanço de população é definido em termos da função de densidade número-tamanho $n(L)$

$$\frac{\partial n(L)}{\partial t} + \frac{\partial (Gn(L))}{\partial L} = 0 \quad (6.5)$$

sendo L o tamanho de cristais, t a variável independente tempo e G a velocidade linear de crescimento de cristais.

De acordo com a teoria de Randolph e Larson (1988), a equação às derivadas parciais (6.5) pode ser substituída pelas equações dos momentos da distribuição $n(L)$, os quais se definem matematicamente da seguinte forma:

$$\mu_j(L) = \int_0^{\infty} L^j n(L) dL, \quad j=0,1,2,3,\dots \quad (6.6)$$

com $\mu_j(L)$ o momento de ordem j . Assim, a dinâmica dos primeiros cinco momentos da função densidade número-tamanho $n(L)$ é expressa pelas seguintes equações diferenciais ordinárias:

$$\frac{d\mu_0}{dt} = 0 \quad (6.7)$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = G\mu_0 \quad (6.8)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = 2G\mu_1 \quad (6.9)$$

$$\frac{d\mu_3}{dt} = 3G\mu_2 \quad (6.10)$$

$$\frac{d\mu_4}{dt} = 4G\mu_3 \quad (6.11)$$

A equação (6.7) reflecte a hipótese de não ocorrência de nucleação secundária. O momento de ordem zero (μ_0), o qual representa o número de cristais, é assumido como uma constante. Esta hipótese foi verificada experimentalmente por difracção de raios laser, cujos resultados demonstraram que o número de cristais não varia significativamente nesta fase do processo.

A velocidade de precipitação, J_{crys} , a qual é função do balanço populacional, define-se da seguinte forma:

$$J_{crys} = 3\rho_B k_{vB} G\mu_2 \quad (6.12)$$

6.3.3 Crescimento dos cristais de brushite devido ao consumo de cálcio em solução (caminho 1)

O principal parâmetro cinético que reflecte o mecanismo de precipitação é a velocidade de crescimento linear (G):

$$G = \frac{k_a R_g}{3\rho_B k_{vB}}, \quad (6.13)$$

a qual é função da velocidade de crescimento global (R_g):

$$R_g = K_g \left(\frac{C - C^*}{C^*} \right)^2 \quad (6.14)$$

sendo K_g um parâmetro de ajuste do modelo. De notar que em alguns estudos de precipitação de sais moderadamente solúveis, como é o caso da HAP e do DCPC, a força directriz para a cristalização vem expressa em termos de energia livre de Gibbs correspondente à transformação de solução supersaturada em solução saturada (ver por exemplo Koutsoukos et al., 1980). A expressão de supersaturação $\frac{C - C^*}{C^*}$ adoptada em (6.14) é, no entanto, uma forma alternativa utilizada com frequência na literatura (ver, por exemplo, O. Sohnel e J. W. Mullin, 1982, onde a força directriz ($[Ca] - [Ca]_{eq}$) é utilizada para descrever a cinética de precipitação do carbonato de cálcio).

6.3.4 Crescimento dos cristais de brushite devido à transformação de HAP em brushite (caminho 2)

Utilizando expressões gerais que relacionam a massa (m), o volume (V) e o tamanho linear (L) duma partícula:

$$m = \rho V, \quad V = k_v L^3, \quad \text{com } k_v \text{ um factor de volume,}$$

o tamanho L pode então ser definido da seguinte forma

$$L = \left(\frac{m}{\rho k_v} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (6.15a)$$

De acordo com (6.15a), o tamanho linear de partículas de HAP, L_{HAP} , e de brushite, L_B , assumindo $m_{HAP} = m_B = m$, vem expresso da seguinte forma:

$$L_{HAP} = \left(\frac{m}{\rho_{HAP} k_{vHAP}} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad L_B = \left(\frac{m}{\rho_B k_{vB}} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (6.15b)$$

Da equação (6.15b), L_B pode ser definido como uma função de L_{HAP} :

$$L_B = \left(\frac{\rho_{HAP} k_{vHAP}}{\rho_B k_{vB}} \right)^{\frac{1}{3}} L_{HAP} = k_L L_{HAP}, \quad (6.16a)$$

onde

$$k_L = \left(\frac{\rho_{HAP} k_{vHAP}}{\rho_B k_{vB}} \right)^{\frac{1}{3}} = 1.4205 . \quad (6.16b)$$

A interpretação física das equações (6.16) é que, da transformação duma massa unitária de HAP na mesma massa unitária de brushite, resulta num aumento do tamanho linear das partículas envolvidas num factor de $k_L=1.4205$, devido às diferenças de densidade da HAP e da brushite.

6.3.5 Tamanho médio de cristais em massa, AM

Até ao momento, o crescimento dos cristais de brushite pelos dois caminhos possíveis, foi expresso matematicamente por dois métodos distintos. O caminho 1 foi expresso pela equação da velocidade de crescimento linear (6.13), permitindo assim o cálculo dos momentos da distribuição $n(L)$, enquanto que o caminho 2 foi expresso directamente na forma de tamanho linear do cristal (equações 6.16). Estas duas formulações não são directamente relacionáveis. Uma reformulação em termos de tamanho médio (em massa), AM, permite no entanto integrar os dois conceitos. Uma outra motivação para o uso deste método, resulta ainda do facto de o AM ter sido determinado experimentalmente ao longo do tempo por difracção de raios laser, facilitando assim a validação do modelo. De acordo com Randolph and Larson (1988), o tamanho médio (em massa) das partículas é dado pela razão dos momentos de ordem 4 e 5:

$$AM = \mu_4 / \mu_3 \quad (6.17)$$

Esta equação (6.17) continua a reflectir somente o crescimento dos cristais de brushite pelo consumo de cálcio em solução. Efectuando simulações do modelo com AM definido por (6.17) resulta numa discrepância sistemática entre o AM experimental e o AM simulado. O crescimento da brushite devido à transformação HAP-brushite tem que ser igualmente considerado no cálculo de AM. Para solucionar este problema, foi introduzida a seguinte modificação à eq. (6.17),

$$AM = P(k_L) \frac{\mu_4}{\mu_3}, \quad (6.18)$$

sendo P uma função de k_L definida da seguinte forma,

$$P(k_L) = \frac{k_L M_B + M_{HAP}}{M_B + M_{HAP}} . \quad (6.19)$$

Para a obtenção da equação (6.19), usa-se uma forma alternativa para o cálculo do AM (ver David et al., 1991),

$$AM = \frac{\sum_{i=1}^p L_i M_i}{\sum_{i=1}^p M_i}, \quad (6.20)$$

onde p é o número de tamanhos distintos considerado na distribuição de tamanhos (também denominado por número de classes), M_i e L_i são a massa total de partículas e o respectivo tamanho, na classe i . Em cada momento da transformação HAP-brushite, as partículas de HAP e brushite coexistem, sendo que a massa total das partículas da classe i é a soma da massa de brushite (M_{Bi}) e da massa de HAP (M_{HAPi}) nessa mesma classe,

$$M_i = M_{Bi} + M_{HAPi}. \quad (6.21)$$

Então,

$$L_i M_i = L_{Bi} M_{Bi} + L_{HAPi} M_{HAPi} \quad (6.22)$$

Considerando as equações (6.16) para cada classe, resulta que

$$L_{Bi} = k_L L_{HAPi}. \quad (6.23)$$

Usando as equações (6.21-6.23), a equação (6.20) pode ser modificada da seguinte forma:

$$AM = \frac{\sum_{i=1}^p L_{HAPi} (k_L M_{Bi} + M_{HAPi})}{\sum_{i=1}^p (M_{Bi} + M_{HAPi})}. \quad (6.24)$$

Finalmente, a expressão (6.19) é obtida por uma aproximação de primeira ordem ao integral da equação (6.24).

6.4 Estimativa de parâmetros

Os parâmetros K_{HAP} e K_g foram estimados por regressão não-linear usando dados de diversas experiências efectuadas com concentrações iniciais de reagentes distintas (0,2 e 0,3 M). No cálculo dos resíduos, as equações de balanço material (6.1-6.3) e de balanço de populações (6.7-6.11) foram integradas no tempo, para cada experiência, partindo das respectivas condições iniciais. Assim, o reajuste dos valores de parâmetros em cada iteração é efectuado com base nos valores de todos os resíduos e dos respectivos gradientes.

6.4.1 Função objectivo

Os dados experimentais da concentração de cálcio ao longo do tempo, obtidos em linha, e de AM ao longo do tempo, obtidos em tempo diferido, foram as variáveis utilizadas para a avaliação do erro de modelação. Assim, estas variáveis são utilizadas no cálculo da função objectivo. Para cada instante de tempo k , a massa de cálcio em solução $(M_c^{\text{mod}})_k$ calculada por (6.1) é comparada com a respectiva medida $(M_c^{\text{data}})_k$, resultando num resíduo que é necessário minimizar. Por razões numéricas, utilizou-se a seguinte forma normalizada do resíduo:

$$E_k^{Ca} = \frac{|(M_c^{\text{data}})_k - (M_c^{\text{mod}})_k|}{(M_c^{\text{data}})_k}. \quad (6.25)$$

Da diferença entre o tamanho médio em massa previsto pelo modelo (Equação (6.18)), AM_k^{mod} , e a respectiva medida, AM_k^{data} , resulta o segundo resíduo, com a seguinte forma normalizada:

$$E_k^{AM} = \frac{|AM_k^{\text{data}} - AM_k^{\text{mod}}|}{AM_k^{\text{data}}}. \quad (6.26)$$

De notar que o número de dados medidos de AM ao longo do tempo é muito inferior ao número de medidas de cálcio. A um número de 40 a 60 medidas de AM corresponde, aproximadamente, 1600 cálculos (valor médio) de AM pelo modelo (este valor resulta do tempo de discretização adoptado). Assim, com o objectivo de completar os dados em falta para o cálculo dos resíduos (6.26), os dados medidos de AM foram interpolados por splines cúbicas. Finalmente, a função objectivo a ser minimizada, é definida como o somatório de todos os resíduos

$$J = \sum_{j=1}^{N_{\text{exp}}} \sum_{k=1}^{N_{\text{point}}} [r_1 (E_k^{Ca})_j + r_2 (E_k^{AM})_j], \quad (6.27)$$

onde r_1 e r_2 são factores de ponderação de cada termo. Neste estudo foi considerado que os dois termos têm a mesma ponderação, $r_1 = r_2 = 0.5$. Para a minimização da função objectivo (6.27), usaram-se dados experimentais de 6 experiências com concentração inicial de reagentes de 0,2M (6 repetições) e ainda de 6 experiências com concentração inicial de reagentes de 0,3M. Portanto, o número de experiências foi $N_{\text{exp}} = 12$ e o número de pontos medidos (ou interpolados) foi de aproximadamente 1600.

6.4.2 Algoritmos

O algoritmo de optimização pode ser formulado matematicamente da seguinte

forma:

$$\min_{K_{HAP} \in X, K_g \in Y} J \quad (6.28)$$

O objecto consiste em encontrar os valores dos parâmetros $K_{HAP} \in X$ e $K_g \in Y$ (variáveis de decisão) que minimizam localmente (6.27). X e Y são intervalos fechados no domínio dos números reais $\Re$, os quais definem os intervalos para procura dos valores óptimos. O algoritmo de optimização foi implementado em ambiente *MATLABTM* (Mathworks, Inc, USA) utilizando as rotinas de optimização da “*Optimization toolbox*”. As equações diferenciais (6.1-6.3, 6.7-6.11) foram integradas usando a rotina ‘ode45’, a qual se baseia no método de Runge-Kuta de 4^a/5^a ordem com passo de integração variável. O algoritmo de optimização adoptado para solucionar (6.27) baseou-se no método de simplex de procura directa (*direct search simplex*). Verificou-se que a convergência do algoritmo de optimização era muito sensível ao valor inicial dos parâmetros K_{HAP} e K_g . Para melhorar a convergência, foi efectuada uma optimização preliminar de cada um dos parâmetros individualmente. Um dos parâmetros foi fixo e o outro optimizado e vice-versa. Os valores assim obtidos foram usados como estimativa inicial para a optimização (6.27). A vantagem deste procedimento não pode demonstrar-se analiticamente. No entanto, ele traduziu-se numa melhoria considerável na convergência para a solução final.

6.4.3 Condições iniciais

As condições iniciais para as simulações numéricas vêm definidas na Tabela 6.2. Os dados experimentais dizem respeito a todo o processo de precipitação. No entanto, como o objecto do modelo é somente a transformação da HAP em brushite e ao crescimento da brushite, as simulações começam no início da quinta fase. Para se definir as condições iniciais para a integração das equações (6.1-6.3), é necessário definir-se primeiro o instante inicial t_{ini} . O início do aumento do pH em simultâneo com a diminuição da concentração de cálcio em solução, marca o início da quinta fase, t_{ini} . Uma vez determinado o t_{ini} , os valores iniciais de $M_c(t_{ini})$, $M_{HAP}(t_{ini})$ e $M_B(t_{ini})$ são extraídos facilmente dos dados experimentais. Para a integração das equações de balanço de populações (6.7-6.11), são também necessários os valores iniciais dos momentos. Para tal, utilizou-se a definição geral do momento de ordem j da distribuição número-tamanho de cristais:

$$\mu_j(L) = \int_0^{\infty} L^j n(L) dL. \quad (6.29)$$

A aproximação de primeira ordem a (6.29) é:

$$\mu_j(L) = \sum_{i=1}^p (L_i^{mean})^j n_i(L) \Delta L_i, \quad (6.30)$$

onde $\Delta L_i = |L_{i+1} - L_i|$ and $L_i^{mean} = (L_{i+1} + L_i)/2$.

As partículas são distribuídas em p tamanhos diferentes, tendo-se considerado $p=16$. As determinações granulométricas experimentais proporcionaram dados de $n_i(L)$ e L_i , pelo que $\mu_j(t_{ini})$ pode ser determinado usando a equação (6.30).

Tabela 6.2 – Condições iniciais

Concentração inicial de reagentes [M]	Tempo de simulação inicial [s]	AM [μm]	pH	M_C [kg]	T [$^{\circ}\text{C}$]	M_{HAP} [kg]	M_B [kg]
0.05	5400	20.83	5.72	$1.614 \cdot 10^{-4}$	25.1	0.0015	0.00098
0.1	2100	21.30	5.5	$2.215 \cdot 10^{-4}$	25.3	0.0023	0.00036
0.2	540	20.26	5.04	$5.366 \cdot 10^{-4}$	25.7	0.00819	0.00035
0.3	390	22.06	4.65	$6.358 \cdot 10^{-4}$	26.9	0.01257	0.00056
0.4	300	22.39	4.55	$6.362 \cdot 10^{-4}$	28.2	0.0135	0.00079

6.5 Resultados e discussão

O modelo possui dois parâmetros empíricos que têm de ser ajustados aos dados experimentais. Estes incluem medidas da concentração de cálcio, pH, temperatura, condutividade (medidas em linha) e distribuição de tamanhos de cristais (análise em tempo diferido). As quantidades de HAP e *brushite* não são medidas directamente, mas podem ser estimadas indirectamente, como se descreve no Capítulo 5. O ajuste dos dois parâmetros do modelo, K_{HAP}, K_g , foi efectuado por regressão não-linear, no sentido dos mínimos quadrados. Para a estimativa de parâmetros, foram usados dados de duas experiências a duas diferentes concentrações iniciais de reagentes (0,3 M e 0,4 M). Os valores finais dos parâmetros estimados encontram-se na tabela 6.3 juntamente com algumas constantes físicas do processo.

Tabela 6.3 Constantes físicas e parâmetros optimizados finais.

mm_B [kg/mol]	mm_C [kg/mol]	mm_{HAP} [kg/mol]	ρ_B [kg/m ³]	ρ_{HAP} [kg/m ³]	k_a	k_{vHAP}	k_{vB}	K_g	K_{HAP}
0,1721	$4,008 \times 10^{-2}$	1,0046	2304	3156	4,75	0,5236	0,25	$2,0 \times 10^{-6}$	0,323

O modelo matemático foi avaliado relativamente à sua capacidade para prever o comportamento do processo para diferentes concentrações iniciais de reagentes (0,05 M; 0,1 M; 0,2 M; 0,3 M; 0,4 M). Apenas os resultados para duas diferentes concentrações (0,2 M; 0,3 M) são representados nas figuras (6.1) e (6.2). As trajectórias no tempo da massa de cálcio em solução (Fig. 6.1a, Fig. 6.2a) e da AM (Fig. 6.1b, Fig. 6.2b) servem de indicadores directos da qualidade do modelo, pois as respectivas medições experimentais estão disponíveis. As representações da massa de HAP (Fig. 6.1c, Fig. 6.2c) e da massa de brushite (Fig. 6.1d, Fig. 6.2d) são indicadores indirectos que confirmam a fiabilidade do modelo. Os dados experimentais para concentrações iniciais de reagentes de 0,2 M foram usados para optimização dos parâmetros do modelo, por isso, não é surpreendente que o modelo descreva bem os dados observados (ver Fig. 6.1). Mais importantes são os resultados das Fig. 6.2-6.5 que mostram a validação do modelo para diversas concentrações iniciais, sem que os respectivos dados tenham sido utilizados na fase de estimativa de parâmetros.

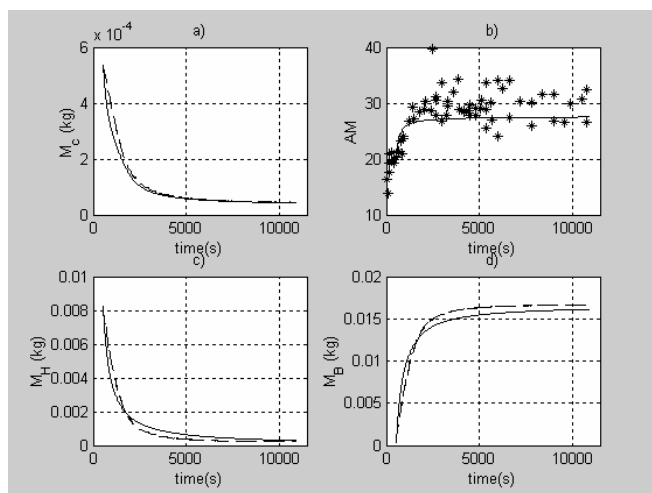


Figure 6.1 - Dados (linha descontínua/estrelas) e curvas do modelo (linha sólida) ao longo do tempo para a) massa de cálcio em solução, b) tamanho médio AM [μm]; c) massa de HAP; d) massa de *brushite*. Concentração inicial de reagentes 0.2 M (dados para estimativa de parâmetros)

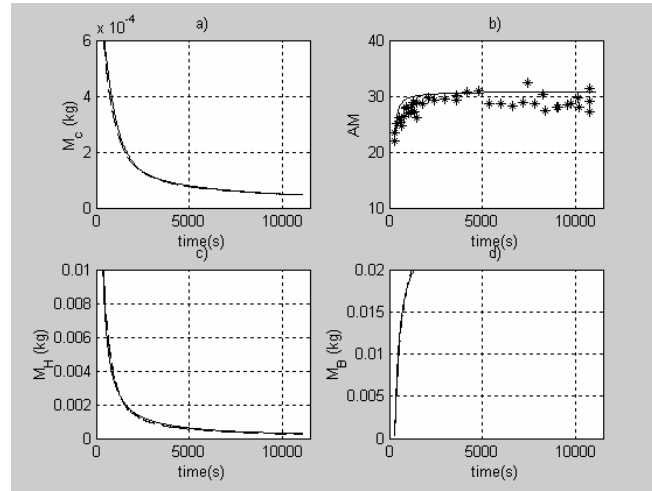


Figure 6.2 - Dados (linha descontinua/estrelas) e curvas do modelo (linha sólida) ao longo do tempo para a) massa de cálcio em solução, b) tamanho médio AM [μm]; c) massa de HAP; d) massa de *brushite*. Concentração inicial de reagentes 0,3 M (dados para estimativa de parâmetros)

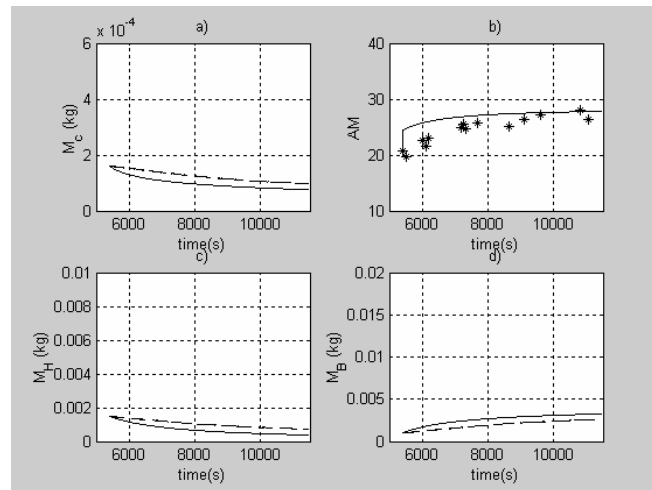


Figure 6.3 - Dados (linha descontinua/estrelas) e curvas do modelo (linha sólida) ao longo do tempo para a) massa de cálcio em solução, b) tamanho médio AM [μm]; c) massa de HAP; d) massa de *brushite*. Concentração inicial de reagentes 0,05 M (dados de validação)

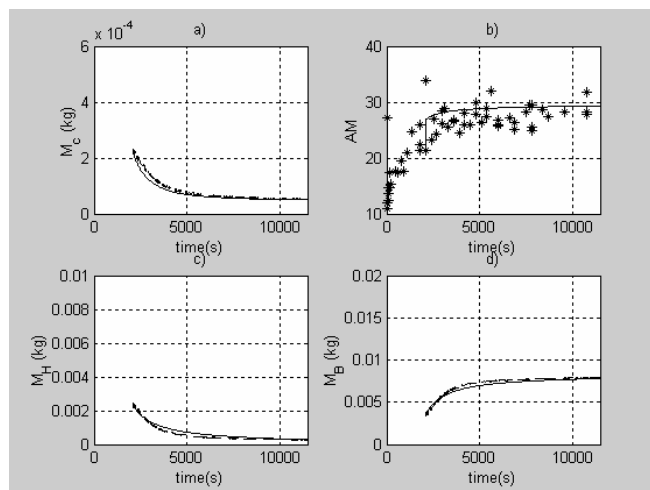


Figure 6.4 - Dados (linha descontinua/estrelas) e curvas do modelo (linha sólida) ao longo do tempo para a) massa de cálcio em solução, b) tamanho médio AM [μm]; c) massa de HAP; d) massa de *brushite*. Concentração inicial de reagentes 0,1 M (dados de validação)

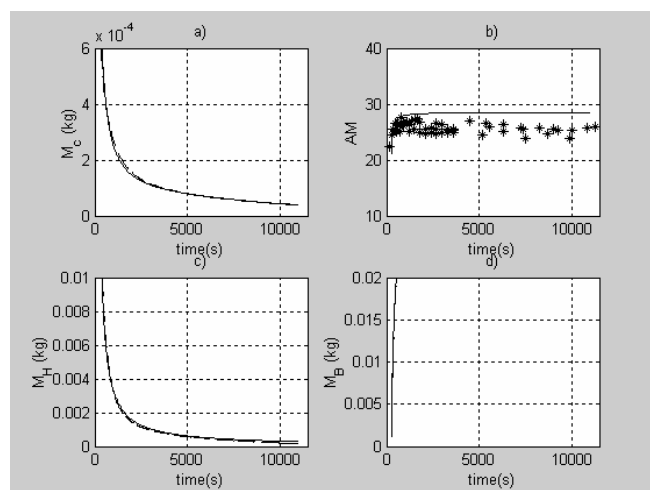


Figure 6.5 - Dados (linha descontinua/estrelas) e curvas do modelo (linha sólida) ao longo do tempo para a) massa de cálcio em solução, b) tamanho médio AM [μm]; c) massa de HAP; d) massa de *brushite*. Concentração inicial de reagentes 0,5 M (dados de validação)

6.6 Conclusões

O principal objectivo deste estudo consistia no desenvolvimento dum modelo matemático que descrevesse a transformação da HAP em *brushite* e o crescimento da *brushite*. Com base em dados experimentais de temperatura, pH, cálcio em solução e distribuição de tamanhos de cristais (AM), foi possível identificar-se um modelo cinético que descreve bem a formação e crescimento de cristais de *brushite*. A predição fiável do crescimento das partículas de *brushite* está directamente relacionada com o cálculo fiável dos estados do processo, obtido pelos balanços materiais e de população.

A principal razão do sucesso deste trabalho deve-se à forma como se definiu o crescimento das partículas, sendo o resultado simultâneo do consumo de cálcio da solução e da transformação da HAP em *brushite*.

O modelo desenvolvido tem particular importância, não só para a compreensão mecanística da formação do fosfato dicálcico dihidratado, mas também para aplicações práticas da indústria química.

6.7 Nomenclatura

AM	tamanho médio (em massa) das partículas, m
C	concentração de cálcio na solução, mol/m ³
C^*	solubilidade, mol/ m ³
G	velocidade de crescimento linear, m/s
J_{crys}	velocidade de precipitação, kg/s
K_{HAP}, K_g	parâmetros de optimização
k_a	factor de forma de área, adimensional
k_{vHAP}, k_{vB}	factor de forma de volume da Brushite, HAP, adimensional
L_{HAP}, L_B	tamanho de cristais de Brushite, HAP , m
mm_B, mm_C, mm_{HAP}	massa molar da Brushite, Cálcio, HAP, kg/mol
M_B, M_c, M_{HAP}	massa de Brushite, Cálcio em solução, HAP, m
$N(L)$	função densidade da distribuição número-tamanho
P	factor de peso, adimensional
q_{m1}, q_{m2}	razão de massas molares, (Cálcio/HAP, Brushite/HAP), adimensional
R_g	velocidade de crescimento global, kgm ² /s
μ_j	momentos de distribuição número-tamanho
ρ_B, ρ_{HAP}	densidade da Brushite, HAP, kg/ m ³

6.8 Referências

- Abbona, F, H.E. Lundager, Madsen & R. Boistelle (1986). The initials phases of calcium and magnesium phosphates precipitated from solutions of high to medium concentrations. *Journal of Crystal Growth*, 1986, 74, 581.
- David, R. & J.M. Bossoutrot (1996). Crystallization and precipitation engineering-VII. The modeling of sodium perborate tetrahydrate crystallization from solution. *Chemical Engineering Science*, 51(21), 4939-4947.
- David, R., Marchal p., Klein J.P., and Villiermaux, J., (1991). Crystallization and precipitation engineering – IV Kinetic model of adipic acid crystallization, *Chemical Engineering Science*, 46, 1129.
- Ditl, P., Beranek L., & Rieger, Z. (1990). Simulation of a stirred sugar boiling pan. *Zuckerind.*, 115, 667-676.
- Ferreira, A., C. Oliveira & F. Rocha (2003). The different phases in the precipitation of dicalcium phosphate dihydrate. *Journal of Crystal Growth*, 252, 599.
- Georgieva, P., Feyo de Azevedo, S., M. J. Goncalves & P. Ho (2003a). Modelling of sugar crystallization through knowledge integration. *Chemical Engineering&Technology*, 3 (3) 146-153.
- Georgieva, P., M. J. Meireles, & S. Feyo de Azevedo (2003b). Knowledge-based hybrid modelling of fed-batch sugar crystallization when accounting for nucleation, growth and agglomeration phenomena. *Chemical Engineering Science*, 58, 3699-3713.
- Heughebaert, J. C., Rooij, J. F. and Nancollas, G. H. The growth of dicalcium phosphate dihydrate on octacalcium phosphate at 25° C. *Journal of Crystal Growth*, 77, 192-198.
- Hohl, H., Koutsoukos, P. G. and Nancollas, G. H. The crystallization of hydroxyapatite and dicalcium phosphate dihydrate; representation of growth curves. *Journal of Crystal Growth*, 57 (1982) 325-335.
- Hulburt, H.M., & Katz, S. (1964). Some problems in particle technology: a statistical mechanical formulation. *Chemical Engineering Science*, 18, 555-564.
- Koutsoukos, P. et al.(1980). "Crystallization of calcium phosphates, *Journal. of the Am. Chem. Soc.*, 102, 1553 1980).".
- Marshall, R. W. and G. H. Nancollas (1969). The kinetics of crystal growth of dicalcium phosphate dihydrate. *The Journal of Physical Chemistry*, 73 (14), 3838-3844.

- Muhr, H., David, R., Villermaux, J., & Jezequel P.H. (1996). Crystallization and precipitation engineering-VI. Solving population balance in the case of the precipitation of silver bromide crystals with high primary nucleation rates by using the first order upwind differentiation. *Chemical Engineering Science*, 51(2), 309-319.
- Oliveira, C., A. Ferreira, F., Rocha, Dicalcium phosphate dihydrate precipitation. Characterization and crystal growth. Paper submitted to *Chemical Engineering Research and Design*.
- Randolph, A.D., & Larson M.A. (1988). *Theory of Particulate Processes – Analyses and Techniques of Continuous Crystallisation*. Academic Press, New York, 1988.
- Simoglou, A., P. Georgieva, E.B. Martin, J. Morris, S. Feyerherm (2005). On-line Monitoring of a Sugar Crystallization Process, *Computers and Chemical Engineering*, 29(6), 1411-1422.
- Sohnel, O. & J. W. Mullin (1982), Precipitation of calcium carbonate, *Journal of Crystal Growth*, 60, 239-250.
- Sorensen, J. S & H. E. Lundager Madsen (2000). The influence of magnetism on precipitation of calcium phosphate, *Journal of Crystal Growth*, 216, 399-408.
- Tavare, N.S., J. Garside (1993), Silica precipitation in a semi-batch crystallizer, *Chemical Engineering Science*, 48(3), 475-488

Capítulo 7

Acção do ião flúor na precipitação do fosfato dicálcico dihidratado: efeito sobre o tamanho e a morfologia dos cristais

Resumo

Na indústria, pequenas quantidades de impurezas podem desempenhar importantes papéis na cristalização. As taxas de crescimento de cristais podem ser influenciadas por impurezas inevitavelmente presentes em solução. A nucleação também pode ser afectada. Por vezes, são intencionalmente adicionadas impurezas à solução para modificar o hábito cristalino (Kubota *et al.*, 1999)

O ácido fosfórico é actualmente produzido por ataque do minério fosfato, a fosforite, por um ácido, como, por exemplo, o ácido clorídrico ou o ácido sulfúrico. A fosforite, como produto natural, contém várias “impurezas”, que podem ter uma influência determinante no processo de cristalização, nomeadamente nos aspectos morfológicos. Uma dessas impurezas mais significativas é o flúor. Neste trabalho, analisou-se a influência do ião flúor no tamanho, forma e grau de agregação dos cristais de hidrogenofosfato de cálcio dihidratado (DCPD). Determinou-se a concentração mínima de flúor, a partir da qual as propriedades do cristal são alteradas, e estudaram-se as características morfológicas do produto sob várias condições operatórias. Para tal, recorreu-se à Microscopia Electrónica de Varrimento e à Granulometria Laser. Foi observado um forte efeito no tamanho, forma e agregação dos cristais, mesmo para concentrações de flúor tão baixas como 10 ppm.

7.1 Introdução

O hidrogenofosfato de cálcio dihidratado ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), comercialmente conhecido como fosfato dicálcico (DCPD), obtém-se quimicamente da reacção entre o ácido fosfórico e o hidróxido de cálcio, sob condições operatórias apropriadas, nomeadamente de pH. Industrialmente, é produzido usando como matérias-primas minério de fosfato e um sal básico de cálcio.

Na prática, o ácido fosfórico provém do ataque do minério fosfato, a fosforite, por um ácido, por exemplo, o ácido clorídrico ou o ácido sulfúrico. À solução resultante (após separação dos precipitados insolúveis) é adicionada a solução contendo o sal de cálcio. O fosfato dicálcico precipita como aglomerados de cristais muito pequenos, podendo ter consequências negativas (dificultar) na filtração e secagem subsequentes do produto.

Nos ensaios laboratoriais, usando soluções puras, o fosfato dicálcico obtido apresenta qualidade superior (cor, tamanho e filtrabilidade) relativamente ao produzido a partir de produtos naturais, pelo que se conclui que a existência de impurezas, normalmente presentes nestes produtos, poderá ser responsável por este fenómeno.

É bem conhecido que a presença de compostos estranhos, mesmo em quantidades muito reduzidas, pode interferir no processo de cristalização, nomeadamente nas cinéticas de nucleação e crescimento e na morfologia dos cristais, cujo efeito é difícil de prever e controlar (Mullin, 1972). No caso da precipitação de produtos com solubilidade muito baixa, como no presente estudo, onde podem ser atingidas sobressaturações muito elevadas, o problema será ainda mais pronunciado (Mersmann and Kind, 1988).

A fosforite, como produto natural, contém várias “impurezas”, sendo uma das mais significativas o flúor. O mecanismo da interferência deste ião foi postulado anteriormente por Sarig *et al.* (1976). Tendo o produto de solubilidade do fluoreto de cálcio (CaF_2) um valor muito pequeno, este composto precipita primeiro servindo de substrato para a formação do fosfato dicálcico. Como os cristais de CaF_2 são muito pequenos (inferiores a $1\mu\text{m}$), o DCPD, formado posteriormente, será também constituído por partículas pequenas.

A natureza e o número de espécies químicas em solução constitui uma dificuldade adicional deste sistema (Tsuge *et al.*, 1976), o que se manifesta na complexidade da previsão e do controlo deste processo de precipitação. O pH é uma variável muito importante a ter em conta, condicionando não só o tipo de composto que precipita como também a sua solubilidade.

O propósito deste estudo consiste em estabelecer como os reagentes comerciais, usados na produção do DCPD, afectam a qualidade do produto formado no laboratório usando reagentes analíticos de elevada pureza, designadamente, em termos do tamanho e características morfológicas dos cristais de DCPD.

7.2 Procedimento experimental

Foram efectuados vários tipos de ensaios atendendo aos objectivos deste trabalho. A instalação experimental consistiu num reactor de vidro encamisado com a capacidade máxima de 1dm^3 . A agitação da solução foi promovida por um agitador tipo hélice marinha, e o pH foi monitorizado com um medidor de pH. Usaram-se reagentes analíticos (H_3PO_4 e $\text{Ca}(\text{OH})_2$), como também reagentes comerciais utilizados em larga escala. Neste último caso, a mistura de ácido fosfórico foi preparada dissolvendo o minério de fosfato em HCl concentrado, e filtrando-a, posteriormente, para remoção dos insolúveis.

Em todas as experiências, a solução de hidróxido de cálcio foi adicionada à solução de ácido, a uma velocidade adequada. A concentração inicial de reagentes, a velocidade de agitação, o pH final e a concentração de flúor foram os parâmetros estudados. Todos os ensaios decorreram a 25°C .

No final de cada experiência, os cristais foram filtrados, lavados com acetona e secos à temperatura apropriada (60°C). Posteriormente, determinou-se a distribuição de tamanhos dos cristais utilizando granulometria laser (Granulómetro *Malvern*). A forma e o tipo de aglomeração foi analisada com um Microscópio Electrónico de Varrimento, servindo também para confirmar as medições dos tamanhos obtidas com o Granulómetro *Malvern*.

7.3 Resultados e discussão de resultados

7.3.1 Efeito do pH no tamanho de partículas

Foi estudada a influência do pH no tamanho dos cristais de DCPD. Uma suspensão de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ foi adicionada a uma solução $0,3\text{ M}$ (mol/dm^3) de H_3PO_4 até o pH atingir o valor desejado. Usaram-se reagentes puros e industriais. A figura 7.1 reporta os principais resultados.

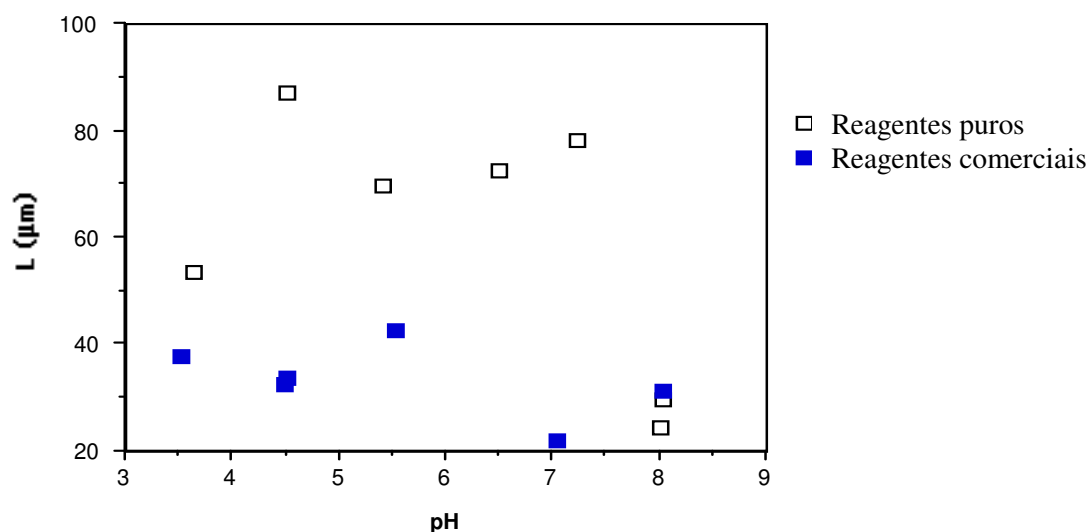


Figura 7.1 – Tamanho médio (L) dos cristais de DCPD a diferentes valores de pH.

A precipitação do fosfato dicálcico tem início a um pH próximo de 3,5. À medida que o pH aumenta, o rendimento da precipitação também aumenta. Com os reagentes comerciais, o rendimento foi superior ao verificado com os reagentes puros. O tamanho médio dos cristais, obtidos com soluções puras, é maior relativamente aos formados com os reagentes comerciais. Para pH 8 o tamanho dos cristais é similar, sendo mais pequenos para pHs superiores a 8. A dispersão de tamanhos é superior com os reagentes comerciais, e a percentagem de finos (inferior a 5μm) é muito significativo. Com reagentes analíticos e especialmente com valores de pH inferiores a 6, a quantidade de finos é muito reduzida. A medição do tamanho de partículas foi realizado sem o recurso a um dispersante. Os resultados da Microscopia Eléctronica de Varrimento (SEM) mostram que os cristais de DCPD se apresentam como grandes aglomerados de pequenos cristais com uma geometria do tipo placa-laminar. Com os reagentes comerciais, verifica-se uma dispersão superior de tamanhos, e os cristais são mais pequenos e imperfeitos.

7.3.2 Efeito da concentração inicial de reagentes no tamanho de partículas

Foi determinada a influência da concentração inicial de reagentes no tamanho e características dos cristais. Tendo em conta a aglomeração, procedeu-se à medição dos tamanhos dos cristais, por um lado, tal como foram obtidos e, por outro, dispersos num banho de ultrassons. A figura 7.2 apresenta estes resultados.

Em todos os ensaios o pH final da reacção rondou o valor 5,0. O tamanho médio das partículas agregadas é de 43 μm , enquanto o tamanho médio das partículas não agregadas 17 μm . Os resultados de SEM confirmam estes valores. Os resultados não permitem tirar qualquer conclusão acerca do efeito das concentrações iniciais de reagentes no tamanho final dos cristais. Por outro lado, a velocidade de agitação não parece afectar o tamanho dos cristais.

A notória diferença de tamanhos de cristais medidos com e sem ultrasons sugere que a filtração e secagem podem ter um efeito decisivo na agregação dos cristais. Os valores dos coeficientes de variação das distribuições de tamanho apoiam esta hipótese.

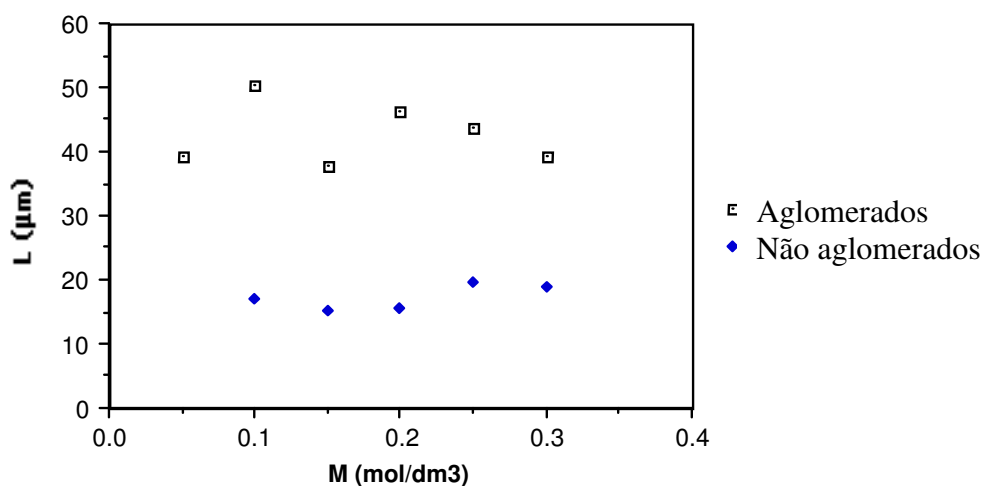


Figura 7.2 – Tamanho médio dos cristais de DCPD para diferentes concentrações de reagentes.

7.3.3 Efeito do ião flúor no tamanho de partículas

Para explicar os resultados obtidos com os reagentes comerciais, foram efectuados ensaios com reagentes puros nos quais se adicionou uma impureza contendo ião flúor. Estes resultados estão expostos na figura 7.3.

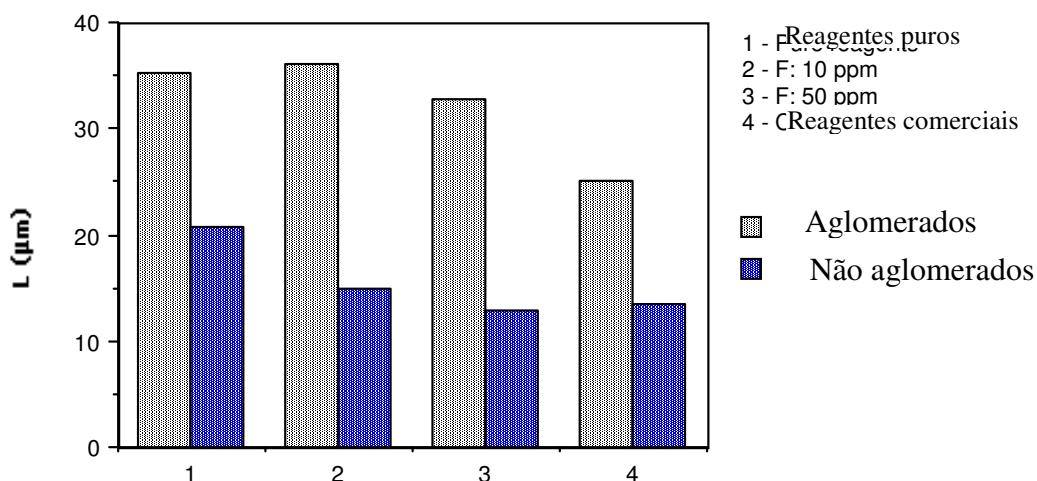


Figura 7.3 – Efeito do ião flúor no tamanho dos cristais.

Em processos industriais, a quantidade de F⁻ normalmente existente na solução ácida é cerca de 50 ppm. Apesar de o efeito no tamanho das partículas aglomeradas não ser muito significativo (aproximadamente 10%) para este valor, o efeito no tamanho dos cristais individuais é importante (cerca de 40%). Mesmo para uma concentração de F⁻ de 10 ppm, o efeito no tamanho dos cristais de DCPD é notório. O tamanho dos aglomerados de cristais no caso de reagentes comerciais é significativamente inferior comparativamente ao verificado no caso de concentrações de F⁻ de 50 ppm (resultantes da adição de flúor a reagentes puros), o que poderá significar que outras impurezas presentes também influenciarão este complexo processo.

Nas figuras seguintes, obtidas por MEV, é visível o efeito dos iões flúor na forma dos cristais e no tamanho dos aglomerados. O DCPD precipita como grandes aglomerados de pequenos cristais (geometria laminar com 1 μm de largura e 20 μm de comprimento). Estes aglomerados são maiores com reagentes puros e os cristais são mais perfeitos. Aumentando a concentração de F⁻, os cristais são mais pequenos, mais irregulares, e formam-se aglomerados mais pequenos. Este efeito foi observado até nos ensaios com concentrações de F⁻ de 10 ppm. Outra característica importante dos ensaios com adição de flúor, também constatada nas medições com o granulómetro *Malvern*, é a ocorrência de uma fracção significativa de cristais muito pequenos (inferiores a 5 μm), frequentemente designados finos. Os resultados dos ensaios realizados com reagentes comerciais permitem concluir que, à parte de uma possível influência de outras impurezas, o ião flúor influencia fortemente a forma, tamanho e aglomeração dos cristais de DCPD.

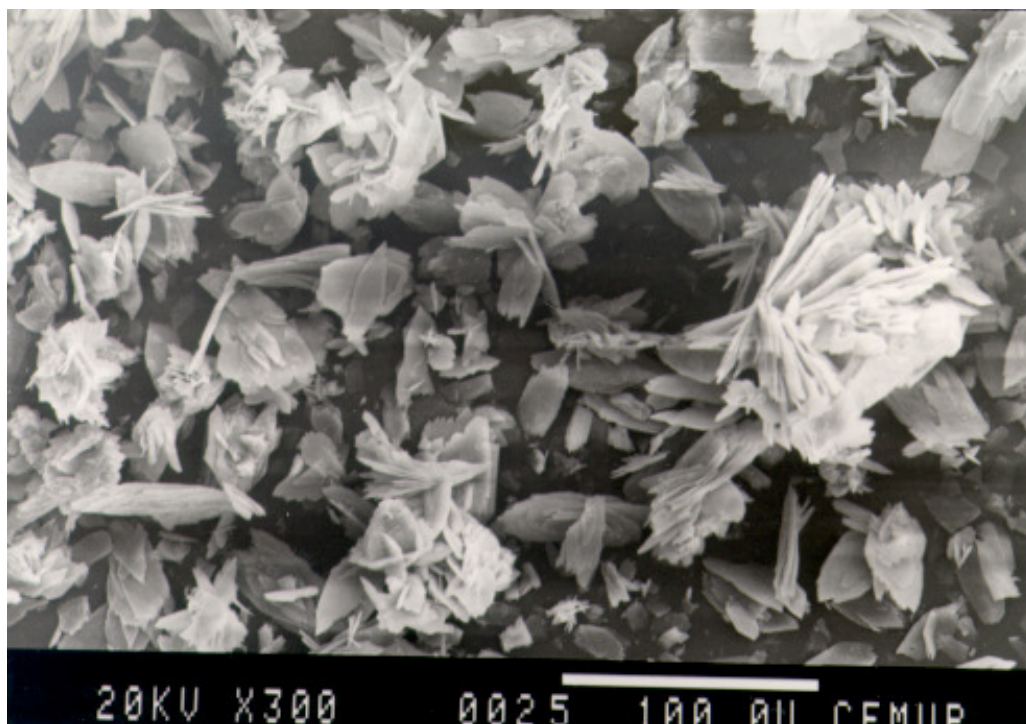


Figura 7.4 – Cristais de DCPD formados a partir de reagentes puros, obtida por SEM.

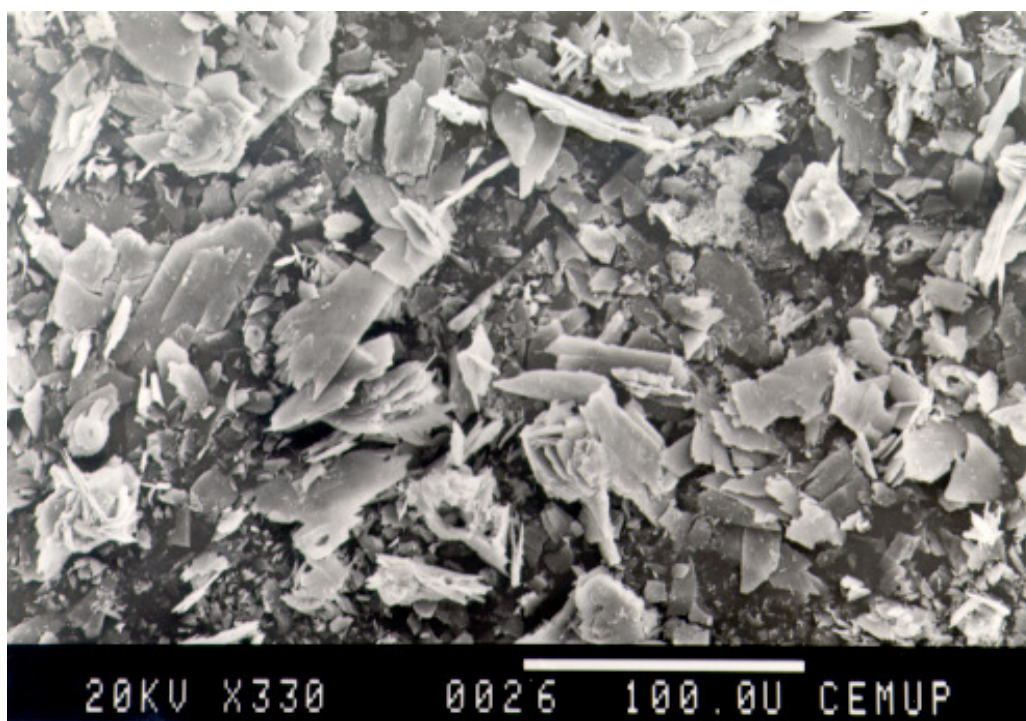


Figura 7.5 – Cristais de DCPD formados com reagentes puros e 10 ppm de íon flúor, obtida por SEM.

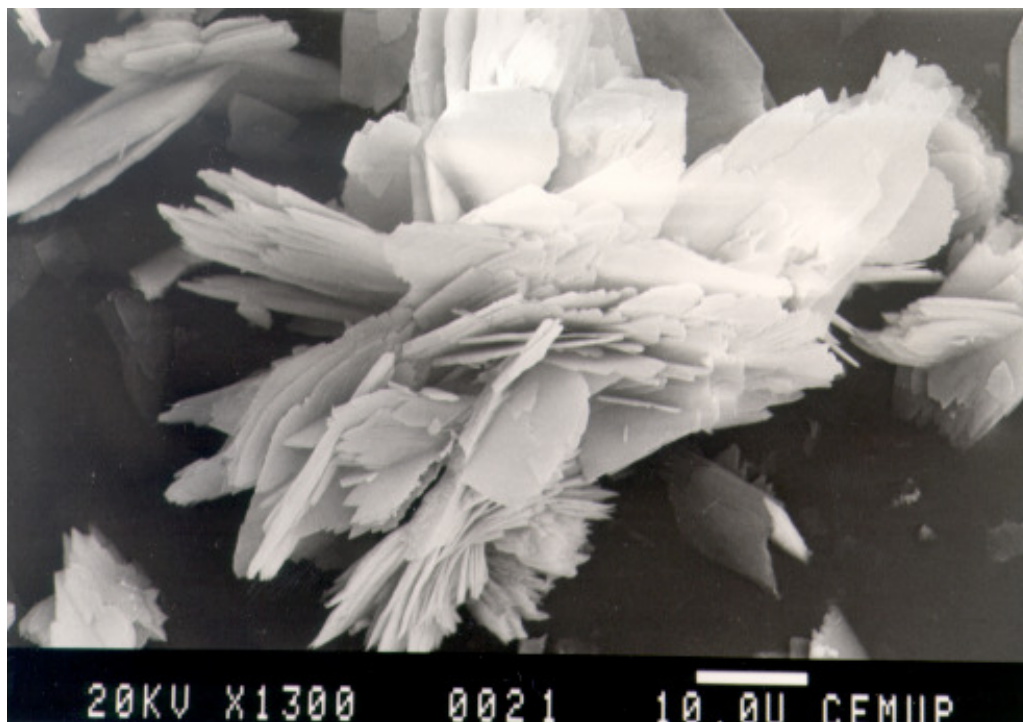


Figura 7.6 – Cristais de DCPD formados a partir de reagentes puros, obtida por SEM.

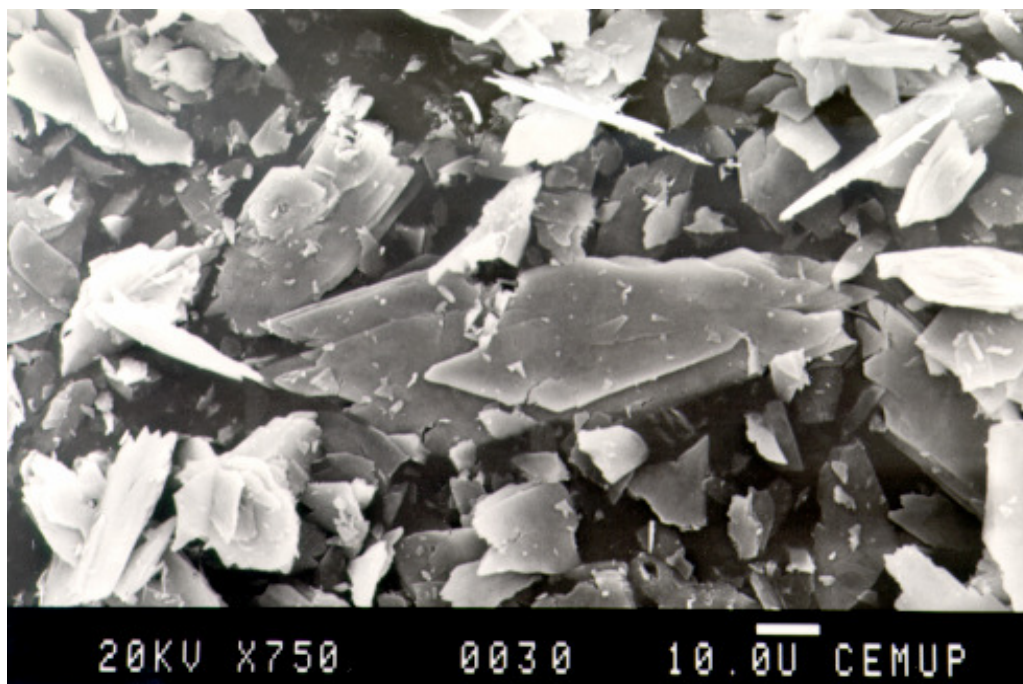


Figura 7.7 – Cristais de DCPD formados com reagentes puros e 10 ppm de ião flúor, obtida por SEM.

7.4 Conclusões

Os cristais de DCPD são muito pequenos, rondando os 20 μm , apresentando-se, no final, aglomerados. Usando reagentes analíticos de elevada pureza, os cristais são maiores, com um tamanho superior ao dobro daquele que caracteriza os cristais formados a partir de reagentes comerciais. A principal causa corresponde à presença de iões flúor. Mesmo para concentrações de F^- de 10 ppm, o efeito no tamanho dos cristais de DCPD é notório. O ião flúor tem também uma forte influência na forma e aglomeração dos cristais de DCPD. Estes apresentam-se mais irregulares e as partículas resultantes da aglomeração têm dimensões inferiores.

7.5 Nomenclatura

L tamanho médio das partículas, μm

M concentração molar, mol/dm^3

7.6 Referências

- Kubota, N., Yokota M., Mullin J.W., 'Some combinational effects of supersaturation and impurity on crystal growth in aqueous solution', *Industrial Crystallization* 1999
- Mersmann, A., Kind M., 'Chemical engineering aspects of precipitation from solution' II (1988) 264-276, *Chem. Eng. Technol.*, 264
- Mullin, J. W., 1972, *Crystallisation*, 2^aed., Butterworths, London
- Sarig, S., Leshem R., Benyosef, N., (1976) Effect of fluoride ions on crystallization of calcium hydrogen phosphate (DCP)', *Chem. Eng. Sci.*, **31** (11): 1061-1064
- Tsuge, H., Yoshizawa, S., Tsuzuki, M. (1996) Reactive crystallization of calcium phosphate, *Chem. Eng. Res & Design*, **74** (A7): 797-802

Capítulo 8

Conclusões e trabalho futuro

A precipitação do fosfato dicálcico dihidratado, brushite, foi estudada num sistema descontínuo a 25°C, misturando uma suspensão de hidróxido de cálcio e uma solução de ácido ortofosfórico, em quantidades equimolares.

Dos estudos experimentais e de modelação foi possível tirar algumas conclusões pertinentes.

Conclui-se, por exemplo que o processo é exotérmico e que as curvas de cálcio características de cada processo, com concentrações iniciais de reagentes específicas, são similares, tal como as curvas características de pH e de condutividade.

Este processo pode ser dividido em cinco estágios: (i) precipitação espontânea da hidroxiapatite, (ii) dissolução completa do hidróxido de cálcio e crescimento da hidroxiapatite, (iii) aparecimento dos primeiros núcleos de brushite, (iv) coexistência da hidroxiapatite e brushite e por último, (v) transformação da hidroxiapatite em brushite e crescimento deste composto. O sistema pode ser, simplifadamente, dividido em duas partes sendo uma delas relativa à precipitação da hidroxiapatite e a outra à formação da brushite quer por precipitação quer por transformação da hidroxiapatite. A segunda parte caracteriza-se pela gradual variação da razão entre cálcio e fosfatos precipitados de 1,66(7) para 1.

O aparecimento e crescimento dos cristais de brushite verificam-se em condições que termodinamicamente favorecem a hidroxiapatite. Todavia, a rápida diminuição da sobressaturação da hidroxiapatite, a baixa cristalinidade dos cristais de hidroxiapatite, o facto da hidroxiapatite estar em equilíbrio metastável com a brushite e desta espécie crescer muito mais rapidamente que a hidroxiapatite determinam a transformação da hidroxiapatite em brushite, após um estágio em que as duas espécies

coexistem. O crescimento dos primeiros cristais de brushite é devido essencialmente a um processo de “Oswald ripening”.

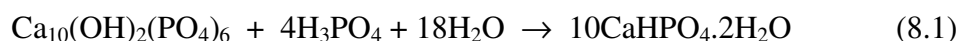
O aumento da concentração de reagentes origina a diminuição do pH. Apesar do mecanismo globalmente não se alterar, a completa formação da brushite é mais rápida devido, sobretudo, ao encurtamento do quarto estágio, o qual não se verifica para concentrações mais elevadas (superiores a 0,2 M).

A solubilidade da brushite foi determinada a 25°C, 30°C e 35°C, e na gama de pH 4,5–8, pelo método de equilíbrio. Esta determinação experimental permitiu relacionar a solubilidade com a temperatura. Foi ainda determinada uma equação de solubilidade da brushite, função do pH e da temperatura (válida nas gamas 4,5-8 e 25°C-35°C, respectivamente), fundamental para o cálculo da sobressaturação. A solubilidade da brushite decresce com a temperatura e o erro associado a este método é de cerca de 0.3%.

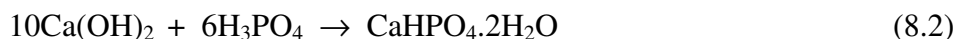
Foi definido o sistema reaccional, do qual resultou um sistema de equações – equações de balanço material, leis de equilíbrio de protonação de fosfatos e de pares iónicos de cálcio e fosfato, e equações de sobressaturação de cálcio – cuja resolução com o conhecimento dos valores experimentais de temperatura, pH e concentração de cálcio, permitiu descrever a dinâmica de todas as espécies químicas em solução, no reactor descontínuo. O modelo proposto foi validado com dados experimentais de condutividade tendo-se obtido uma excelente concordância entre os valores previstos pelo modelo e os dados experimentais. Os resultados deste sistema de equações só terão significado na segunda e última parte. Na parte precedente, algumas equações do sistema proposto teriam de ser substituídas por outras, nomeadamente a da definição da sobressaturação da brushite pela correspondente equação de definição da sobressaturação da hidroxiapatite, por forma a definir-se um sistema de equações químicas representativo do sistema químico da precipitação da hidroxiapatite. Analisando os resultados do sistema proposto verificou-se que o início da última parte (parte II), correspondente à formação da brushite, coincide com o início do estágio 3, o que valida a teoria e os modelos propostos.

Da análise da quantidade de cristais, no decurso da parte II do processo, determinada segundo um sistema de duas equações a duas incógnitas, verificou-se que a quantidade de hidroxiapatite diminui devido à sua transformação em brushite, e a quantidade de brushite aumenta porque, nesta parte do processo, ocorre a sua formação, quer por precipitação a partir da solução, quer por transformação da hidroxiapatite. A diminuição da hidroxiapatite verifica-se principalmente nos primeiros instantes da parte II.

Após o estudo global do processo, estabelecendo apenas relações estequiométricas de precipitação e transformação e balanços materiais e após o relacionamento da variação das velocidades de transformação da HAP, segundo a equação química



e de formação da *brushite*, segundo a equação química



com a variação da concentração de espécies em solução concluiu-se que estas equações conseguem representar o que efectivamente acontece durante a parte II do processo.

Na parte I do processo a equação seguinte representará a precipitação da hidroxiapatite a partir do hidróxido de cálcio e do ácido fosfórico.



Estas equações justificam o comportamento das variáveis de processo medidas em linha e justificam a divisão do processo em cinco estágios.

A razão total de cálcio versus total de fosfatos em solução aumenta ao longo da parte II tendendo para o valor unitário, situação correspondente à completa transformação da hidroxiapatite em brushite. No final das três horas de ensaio aquela razão apresenta valores próximos de 0,5, muito aquém do valor unitário, embora a hidroxiapatite seja já praticamente inexistente. Isto deve-se ao facto do total de cálcio e fosfatos em solução já serem tão baixos que, por isso, a posterior transformação da hidroxiapatite baixaria significativamente o total de fosfatos em solução em termos relativos, reflectindo-se visivelmente naquela razão.

Na transformação da hidroxiapatite em brushite, a difusão na partícula será, muito provavelmente, limitante, processando-se de fora para dentro e constituindo a brushite formada (não só devido à transformação da hidroxiapatite mas também à precipitação proveniente da solução) uma barreira à difusão de espécies químicas. A transformação da HAP em brushite contribui para o crescimento dos cristais de brushite.

O crescimento dos cristais de brushite seguem uma curva do tipo tangente hiperbólica. Essencialmente, o crescimento dá-se nos primeiros instantes da última fase. Este crescimento é tanto mais rápido quanto maior é a concentração dos reagentes sendo o tamanho final dos cristais distinto para os diferentes ensaios. A aglomeração foi desprezada atendendo a que o coeficiente de variação das

distribuições de tamanhos de cristais apresenta uma tendência decrescente ao longo dos ensaios.

No que se refere às velocidades de crescimento, estas podem ser obtidas de duas formas distintas, ou mediante a quantidade de cálcio depositado por unidade de tempo na superfície do cristal, ou segundo a variação do tamanho dos cristais. Em ambos os casos os resultados não são de imediata conclusão, uma vez que por um lado temos a existência de um patamar e por outro uma sobressaturação crítica. A existência do patamar é devida à reacção de transformação de hidroxiapatite em brushite (sendo esta o principal responsável pelo aumento da massa dos cristais nos primeiros instantes (sobressaturações elevadas)), a qual não é contabilizada no cálculo da velocidade global de crescimento cristalino. A partir do momento em que esta reacção finaliza, então obtemos um comportamento característico do crescimento, que neste caso aparenta ser do tipo parabólico. No que diz respeito ao segundo caso, no qual a velocidade de crescimento é calculada, tendo em atenção as curvas dos tamanhos dos cristais ao longo do tempo, os valores encontrados para a ordem cinética, n , são teoricamente improváveis. Uma análise mais cuidada das curvas de crescimento levou-nos à conclusão da existência de uma sobressaturação crítica, sobressaturação a partir da qual existe crescimento. Esta sobressaturação tem diferentes valores para as diferentes concentrações. A subtracção desta sobressaturação às sobressaturações teóricas conduz-nos a uma ordem cinética de aproximadamente 2 nos diferentes ensaios, o que era esperado, de acordo com o comportamento das curvas encontradas no primeiro caso.

A determinação do número de cristais com base nas distribuições de tamanhos de cristais das amostras analisadas no granulómetro Coulter, para diferentes instantes da segunda parte, permitiu constatar que não se verifica nenhuma tendência para alteração do seu valor, podendo-se inferir, portanto, que o número de cristais se mantém.

Da análise do mecanismo de precipitação segundo a dependência entre o período de indução e a sobressaturação constata-se a existência de diferenças no mesmo que distinguem processos com concentrações iniciais inferiores e superiores a 0,2 M.

Como da dissolução da brushite não resulta uma solução saturada sem a formação de uma segunda fase sólida, a hidroxiapatite, a sua dissolução é incongruente. Por isso, não foi possível estimar numericamente as solubilidades da brushite até porque não se conhece na literatura a sobressaturação crítica (regra geral dependente do pH) da hidroxiapatite.

Um importante objectivo deste estudo consistia no desenvolvimento dum modelo matemático que descrevesse a transformação da hidroxiapatite em brushite e o crescimento da brushite. Com base em dados experimentais de temperatura, pH, cálcio em solução e distribuição de tamanhos de cristais (AM), foi possível

identificar-se um modelo cinético que descreve bem a formação e crescimento de cristais de brushite. A predição fiável do crescimento das partículas de brushite está directamente relacionada com o cálculo fiável dos estados do processo, obtido pelos balanços materiais e de população. A principal razão do sucesso deste trabalho deve-se à forma como se definiu o crescimento das partículas, sendo o resultado simultâneo do consumo de cálcio da solução e da transformação da HAP em brushite. O modelo desenvolvido tem particular importância, não só para a compreensão mecanística da formação do fosfato dicálcico dihidratado, mas também para aplicações práticas da indústria química.

Os cristais de brushite são muito pequenos, rondando os 20 μm , e aglomeram facilmente. Usando reagentes analíticos de elevada pureza, os cristais são maiores, com um tamanho superior ao dobro daquele que caracteriza os cristais formados a partir de reagentes comerciais. A principal causa corresponde à presença de iões flúor. Mesmo para concentrações de F^- de 10 ppm, o efeito no tamanho dos cristais de brushite é notório. O ião flúor tem também uma forte influência na forma e aglomeração dos cristais de brushite. Estes apresentam-se mais irregulares e as partículas resultantes da aglomeração têm dimensões inferiores. Nestes ensaios a aglomeração deveu-se à filtração e secagem dos cristais.

No futuro seria importante analisar o sistema em gamas inferiores e superiores de concentrações iniciais de reagentes proporcionando também um maior conjunto de pontos que permita a identificação do(s) mecanismo(s) de precipitação segundo a dependência do período de indução (t_{ind}) como função da sobressaturação (S).

Os ensaios iniciavam-se com a rápida adição da suspensão de hidróxido de cálcio à solução de ácido ortofosfórico. Seria interessante analisar o processo de precipitação segundo uma adição contínua e não imediata da suspensão de hidróxido de cálcio e mesmo invertendo a adição dos reagentes.

O pH é um parâmetro muito importante no processo de produção do fosfato dicálcico. Em situações, em que não se possa controlar devidamente a homogeneidade da solução, outros compostos (comercialmente indesejáveis) podem ocorrer. Será assim importante o estudo do sistema reaccional analisado para outras gamas de pH.

Segundo o princípio de Ostwald, o processo tenderia para a formação final da hidroxiapatite. Seria interessante verificar se assim ocorreria e o tempo que demoraria. Nesta situação a hidroxiapatite seria o precursor não só da formação da brushite como da sua própria formação.

Os resultados do sistema de equações apresentado no capítulo 3, para determinação das concentrações de todas as espécies químicas presentes na precipitação da brushite, só têm significado na segunda e última parte. Seria importante definir e resolver o sistema de equações representativo do sistema químico da precipitação da HAP.

A modelização foi simplificada às duas últimas fases do processo devido à complexidade do sistema. No entanto, seria também importante a modelização de todo o processo para uma melhor compreensão mecanística da formação do fosfato dicálcico dihidratado segundo o processo desenvolvido. Este factor seria também importante para aumentar a capacidade preditiva do modelo tendo em vista estudos de simulação e optimização assistidos por computador da precipitação da brushite.

A transformação da hidroxiapatite em brushite é um processo muito complexo. O estudo dos mecanismos que governam essa transformação será, portanto, um tópico de grande interesse.

Neste trabalho, analisou-se a influência dos iões flúor no tamanho, forma e grau de aglomeração dos cristais de hidrogenofosfato de cálcio dihidratado. Outras impurezas também poderão influenciar tanto negativamente como positivamente o processo pelo que este tópico poderá ser extensivamente investigado.