

1995/01

048

TESE DE MESTRADO

*ESTUDO POR RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA DE
DEFEITOS INDUZIDOS PELAS RADIAÇÕES IONIZANTES NA
HIDROXIAPATITA DO ESMALTE DENTÁRIO*

Liana Macedo de Oliveira

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Rio de Janeiro, Janeiro de 1995

1995/01
048



À minha mãe muito querida,

Therezinha.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Alexandre Malta Rossi pelo interessante tema proposto, pelo seus ensinamentos, apoio e paciência na orientação deste trabalho de tese.

À minha mãe e grande amiga, Therezinha, pela sua compreensão, seu apoio e carinho em todos os momentos; ao meu pai (in memorian), Esmeraldo, pelo exemplo de coragem e força de vontade que me deixou e por tudo que me ensinou; e à minha filha, Thaís, pela sua doçura e contagiante alegria.

Aos professores Antonio Alberto Fernandes, do Instituto Militar de Engenharia-IME (Departamento de Engenharia Mecânica e de Materiais), pelo trabalho de Microscopia Eletrônica e Microanálise por EDS desenvolvido para esta tese; Romeu Abraão Pereira pelas medidas de Difractometria de Raio-X e pelo apoio que sempre me dedicou no CBPF; Ademarlaudo França Barbosa pelo programa de tratamento dos difratogramas de Raio-X e pela ajuda nas simulações das curvas de decaimento do sinal de RPE; Eliane Wajnberg pela boa vontade e cooperação no laboratório de RPE; Argus Ourique Moreira pelas irradiações no Acelerador de Elétrons do CBPF; e Ney Vugman, da Universidade Federal do Rio de Janeiro (Instituto de Física), pela utilização do laboratório de RPE nas medidas preliminares em banda-Q.

Aos engenheiros e estagiários da Coordenação de Atividades Técnicas-CAT/CBPF pelo suporte técnico em informática e eletrônica: Ricardo da Silva, Marcelo Albuquerque, Eduardo Fahr Pessôa, Gabriel Azzi e Gregório Brevis. Ao engenheiro Alexandre Mello da oficina mecânica do Departamento de Matéria Condensada e Espectroscopia-DME/CBPF.

Aos colegas da Pós-graduação do CBPF, Celina, Magda, Francisco Lopes, Ladário, Cláudio e outros que proporcionaram um convívio agradável no dia a dia deste

trabalho, manifestando amizade e apoio, em especial aos meus colegas de grupo, Delson Schramm, Edgar de Jesus e Roberto Franco, pela valiosa colaboração. Agradeço a dois colegas e grandes amigos que com sua sensibilidade, compreensão e espírito de solidariedade em muito contribuíram para que eu chegasse até aqui: Gentil Oliveira Pires e Marco Túlio Laucas.

Ainda agradeço a algumas amigas pessoais que estiveram ao meu lado em momentos difíceis, e que foram muito importantes para que eu chegasse ao final deste trabalho de tese: tia Mercedes, Dalva, Léa e Lia.

À CAPES pelo suporte financeiro.

SUMÁRIO

	Pág.
DEDICATÓRIA	ii
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
CAPÍTULO 1 - Introdução	1
CAPÍTULO 2 - A Técnica da Ressonância Paramagnética Eletrônica	4
2.1 Conceitos Básicos	4
2.2 Processo de Relaxação e Linha de RPE	8
2.3 Hamiltoniano de Spin	13
2.4 Determinação do Tensor g em Sólidos Orientados	15
2.5 Espectro de Ressonância de Amostras Policristalinas	17
2.6 O Espectrômetro de RPE	21
CAPÍTULO 3 - O Esmalte Dentário e Métodos Experimentais para a Caracterização de Defeitos na Hidroxiapatita	23
3.1 Microanatomia do Esmalte e sua Composição	23
3.2 Estrutura Cristalina do Esmalte	27
3.3 Íons Carbonato no Esmalte	32
3.4 Procedimento Experimental	34

CAPÍTULO 4 - Estudo por RPE das Espécies Criadas pela Radiação Ionizante no Esmalte Dentário: Resultados e Discussão	36
4.1 Introdução	36
4.2 Análise das Amostras	40
4.2.1 Caracterização por Difratomia de Raio-x	40
4.2.2 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise Química por EDS	43
4.3 O Espectro de RPE de Fragmentos de Esmalte de Dentes Fósseis	48
4.3.1 Variações angulares dos fatores g em banda-X do esmalte natural	49
4.3.2 Variações angulares dos fatores g em banda-X do esmalte aquecido	52
4.3.3 Variações angulares dos fatores g em banda-Q	55
4.3.4 Variações angulares dos fatores g do esmalte aquecido e reirradiado	64
4.3.5 Experiências de abaixamento da temperatura da amostra: a identificação das espécies paramagnéticas presentes no espectro de RPE.....	70
4.4 Aquecimentos Isotérmicos nas Amostras LUI e MUI: A Reorientação da Espécie	72
4.4.1 Aquecimentos isotérmicos em fragmentos de esmalte LUI e MUI	72
4.4.2 Aquecimentos isotérmicos com amostras em pó	77
4.5 A Natureza e a Localização das Espécies	84
 CAPÍTULO 5 - Conclusão	 90
 BIBLIOGRAFIA	 92

RESUMO

Os tecidos calcificados (ossos e dentes) são formados principalmente por hidroxiapatita (HAp). Defeitos produzidos pelas radiações ionizantes neste bio-mineral podem apresentar grande estabilidade e, por isto, são utilizados como marcadores de dose em acidentes radiológicos, na identificação de alimentos (carnes) irradiados industrialmente e na datação geológica e arqueológica.

Neste trabalho de tese se identifica, por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), centros paramagnéticos criados pela radiação ionizante ambiental no esmalte dentário. Variações angulares em fragmentos de esmaltes fósseis permitem interpretar o espectro de RPE como sendo constituído por quatro espécies paramagnéticas, duas isotrópicas em $g = 2,0057$ e $g = 2,0007$, uma com simetria ortorrômbica em $g_{xx} = 2,0028$, $g_{yy} = 1,9973$ e $g_{zz} = 2,0020$, e outra com simetria axial, $g_{\perp} = 2,0024$ e $g_{\parallel} = 1,9973$. A espécie isotrópica em $g = 2,0007$ é atribuída a radicais CO_2^- com movimento de rotação situados, provavelmente, nos “canais” da rede da HAp. A espécie ortorrômbica é atribuída a radicais CO_2^- em sítios de fosfatos ocupando posições não equivalentes. A espécie axial também pode ser associada a radicais CO_2^- ocupando sítios de fosfatos mas com movimento de rotação. Experiências de aquecimento isotérmico indicam um processo de reorientação destes grupos nos sítios de fosfatos, para posições em que a ligação O–O é paralela ao eixo de simetria máxima (c) da hidroxiapatita. Em alguns esmaltes esta reorientação produz a rotação do radical em um plano perpendicular à direção do eixo c da HAp. A cinética de decaimento térmico das espécies é complexa, indicando a formação de centros com diferentes energias de ligação do elétron não emparelhado com o defeito, e sugerindo a existência de diferentes estruturas para as vizinhanças dos sítios dos fosfatos.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) tem sido um dos minerais mais estudados nos últimos anos pelo seu grande potencial em aplicações tecnológicas. Na área médica é utilizada em implantes como substituto do tecido ósseo e dentário, na indústria farmacêutica como absorvente de drogas e na indústria química como catalisador e antipolvente [1–3].

Os tecidos calcificados são formados por hidroxiapatita, além de matéria orgânica e água. O conhecimento da estrutura e da composição das impurezas presentes neste biomíneral são de grande importância para o entendimento dos processos biológicos que ocorrem no tecido ósseo e dentário. Exemplo disto, são as modificações que impurezas tais como grupos carbonatos e o flúor exercem na solubilidade e na resistência da rede à ação bacteriológica, tão importantes nos processos de reabsorção óssea e de formação de cáries dentárias, respectivamente (cap.3, item 3.3).

A partir dos anos 80, vários grupos de pesquisa têm se dedicado a caracterizar a natureza dos danos produzidos pelas radiações ionizantes nas bioapatitas [4–6]. Além de sua importância para a medicina nuclear, verificou-se que defeitos produzidos pela radiação nas vizinhanças de grupos carbonatos possuem grande estabilidade e podem, por isto, ser utilizados como marcadores de dose em acidentes radiológicos, na identificação de alimentos (carnes) irradiados industrialmente e na datação geológica e arqueológica [7–9].

A Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) se coloca como uma das principais

técnicas espectroscópicas para caracterizar a estrutura destes defeitos locais. Neste sentido, muitos trabalhos foram realizados em ossos e dentes irradiados e em apatitas sintéticas [4-6,10,11]. As dificuldades de se determinar, por RPE, a natureza dos centros paramagnéticos criados por irradiação se devem, principalmente, à complexidade do sistema natural e à inexistência de monocristais de bioapatitas. Por outro lado, o espectro de RPE do material sintético não é igual ao da apatita dos tecidos calcificados e a produção das espécies é dependente do método de preparação das amostras.

Por isto, ainda persistem controvérsias na literatura quanto à interpretação do espectro de RPE do esmalte, dentina e ossos irradiados. Duas espécies com simetria axial e isotrópica, três espécies com simetria axial, ortorrômbica e isotrópica, ou uma espécie ortorrômbica têm sido atribuídas ao sinal assimétrico observado na região de $g = 2,00$ [6,10,11]. Estas espécies são associadas a radicais CO_3^{3-} e/ou CO_2^- em sítios de fosfatos, hidroxilas, ou mesmo na superfície dos microcristais de hidroxiapatita (HAp).

Neste trabalho, procura-se contribuir para caracterizar as espécies paramagnéticas produzidas pela radiação natural e de laboratório no esmalte dentário, e esclarecer algumas das contradições existentes na literatura quanto à natureza destes centros. Para tal, optou-se pelo estudo com dentes de mamíferos e peixes fósseis.

As principais razões para esta escolha foram: a baixa concentração de matéria orgânica nestes esmaltes, a sua grande espessura e a possibilidade de seleção de fragmentos com estrutura prismática bem ordenada. Amostras com estas características comportam-se do ponto de vista da técnica de RPE, como um sistema parcialmente orientado, podendo ser observadas variações angulares das linhas do espectro de RPE. Desta análise, pode-se obter novas informações sobre a simetria e localização das espécies paramagnéticas que não são possíveis pela análise do espectro de pó.

No segundo capítulo desta tese é feita uma abordagem de alguns conceitos básicos sobre a técnica de RPE que são usados no trabalho. No terceiro, apresenta-se a estrutura do esmalte dentário e o procedimento experimental utilizado para o estudo de defeitos induzidos por radiação na fase mineral do esmalte. O capítulo quatro é dedicado à apresentação e discussão dos resultados que consistem: i) na caracterização das amostras por Difratomia de Raio-X, Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise Química por Raios-X (EDS), ii) na interpretação das variações angulares das linhas dos espectros de RPE de fragmentos de esmalte em banda-X e banda-Q, iii) e no estudo da reorientação das espécies através de aquecimentos isotérmicos com amostras em pó e fragmento. No capítulo cinco são apresentadas as conclusões deste trabalho.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS DA RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

2.1 Conceitos Básicos

A Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) é uma técnica espectroscópica aplicável a sistemas que possuam spin eletrônico diferente de zero, tais como defeitos em sólidos, átomos e moléculas com elétrons desemparelhados, íons em camadas eletrônicas incompletas e elétrons de condução em metais e semicondutores. A RPE permite obter informações sobre a natureza desses radicais, sua simetria local, valência, coordenação, ligação química e concentração, assim como fornece dados sobre a rede cristalina do mineral, a distribuição de densidade eletrônica, campo cristalino, ionicidade e covalência [12].

No estudo de minerais, a RPE tem sido utilizada principalmente para identificar e caracterizar centros paramagnéticos formados a partir de íons de impurezas e centros elétron-buraco. Os centros formados por elétrons presos em defeitos da rede cristalina podem ser criados em praticamente todos os minerais pela radiação ambiental e de laboratório (raios-X, raios gama, nêutrons, elétrons, etc) [13].

O fenômeno da Ressonância Paramagnética Eletrônica baseia-se em transições induzidas por uma fonte de microondas de frequência ν , entre os subníveis de spin de átomos

sujeitos a um campo magnético externo estático (Efeito Zeeman). Aos sistemas paramagnéticos associa-se um momento de dipolo magnético total dado por:

$$\vec{\mu} = -\beta (\vec{L} + g_0 \vec{S}) \quad (2.1)$$

onde: β é o magneton de Bohr ($= 9,27 \cdot 10^{-21}$ erg Gauss $^{-1}$),

g_0 é o fator g do elétron livre ($g_0 = 2,0023$),

L é o momento angular orbital total,

S é o momento angular de spin total.

A energia de interação entre dipolos magnéticos de uma amostra submetida a um campo externo pode ser descrita pelo operador H_{Zeeman} :

$$H_{Zeeman} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad (2.2)$$

onde μ é dado pela equação (2.1).

O desdobramento dos níveis Zeeman dos íons paramagnéticos para $L = 0$ e $S = 1/2$, pela ação de um campo magnético externo, é ilustrado na figura 2.1. A diferença de energia, ΔE , para um dado valor de H é dada por:

$$\Delta E = g \beta H \quad (2.3)$$

onde g representa o fator de desdobramento espectroscópico.

As transições entre os níveis de spin acontecem quando a energia das microondas,

de frequência ν , é igual à separação entre os subníveis de spin (condição de ressonância), segundo a relação abaixo:

$$h \nu = g \beta H \quad (2.4)$$

A expressão acima representa uma correlação entre:

1. O campo magnético, H , que levanta a degenerescência dos estados de spin e estabelece a diferença de energia entre eles;
2. A energia de radiofrequência, $h\nu$, responsável pelas transições eletrônicas entre os subníveis de spin, e conseqüentemente a absorção de microondas, na região da amostra, que produz o sinal de RPE;
3. O fator g , que define a posição do sinal de absorção de RPE [13].

Os fatores g dos defeitos paramagnéticos criados por radiações ionizantes situam-se geralmente na região de g do elétron livre ($g_0 = 2,0023$). Assim, para frequência de microondas de 9,5 GHz (banda-X), o espectro de absorção é encontrado em torno de 3500 Gauss.

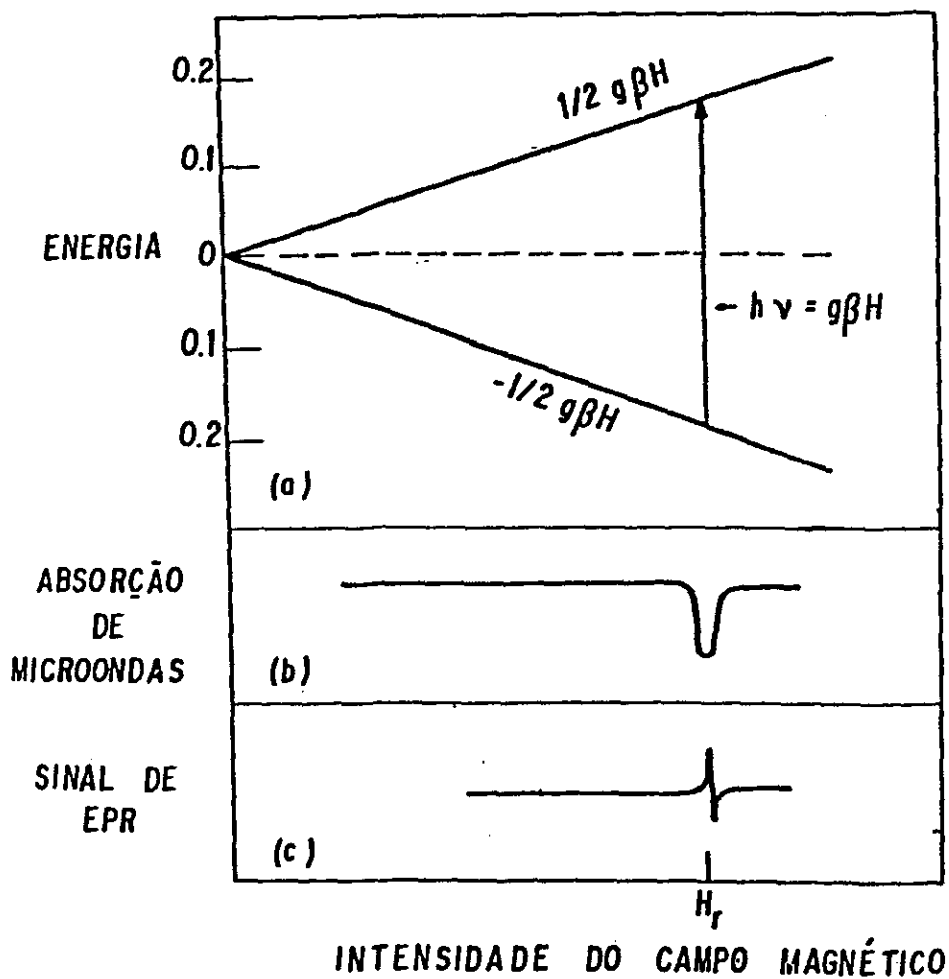


Figura 2.1: a) Desdobramento Zeeman para $L = 0$ e $S = 1/2$. b) Absorção de microondas. c) Sinal de RPE no campo de ressonância H_r .

2.2 Processo de Relaxação e Linha de RPE

A aplicação de um campo oscilante de microondas em um sistema de N íons paramagnéticos de spin efetivo $S = 1/2$, sob a ação de um campo magnético estático \mathbf{H} , induz transições eletrônicas entre os dois níveis Zeeman (fig. 2.2), podendo-se observar uma absorção ou uma emissão estimulada de energia, com mesma probabilidade W [14,15].

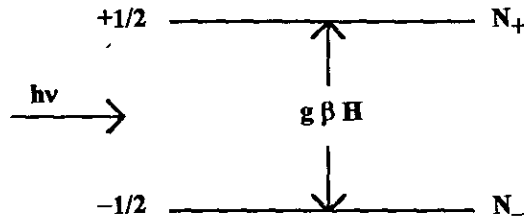


Figura 2.2: Transições de spin eletrônico entre dois níveis Zeeman ($S = 1/2$).

Sendo o número total de spins, N , uma constante, N_+ e N_- representam, respectivamente, o número de íons paramagnéticos com m_s igual $+1/2$ e $-1/2$. Considerando os spins eletrônicos em equilíbrio termodinâmico com a rede cristalina e interagindo fracamente entre si, a razão entre as populações dos níveis Zeeman é representada por uma função distribuição de Boltzmann:

$$\frac{N_+}{N_-} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{KT}\right) = \exp\left(-\frac{g\beta H}{KT}\right) = \exp\left(-\frac{h\nu}{KT}\right) \quad (2.5)$$

onde ΔE é a diferença de energia entre dois níveis Zeeman sucessivos e K é a constante

de Boltzmann e T a temperatura.

Pode-se expressar a variação da população induzida no estado $m_s = +1/2$, pela equação:

$$\frac{dN_+}{dt} = W(N_- - N_+) \quad (2.6)$$

onde W é a probabilidade de transição induzida pelas microondas.

Introduzindo a variável n, tal que, $n = N_+ - N_-$ e usando $N = N_+ + N_-$, a expressão (2.6) torna-se:

$$\frac{dn}{dt} = 2Wn \quad (2.7)$$

Assim, a diferença de população, n, é obtida como solução da equação diferencial (2.7):

$$n = n(0) \exp(-2Wt) \quad (2.8)$$

A potência absorvida pela amostra é o resultado das transições eletrônicas que ocorrem, por segundo, do estado de menor energia para o de maior energia, subtraídas as transições que ocorrem em processo inverso, com emissão de energia:

$$P = \frac{dE}{dt} = N_+ Wh\nu - N_- Wh\nu = h\nu Wn \quad (2.9)$$

A relação (2.8) indica que a diferença de população entre dois níveis Zeeman tende a zero sob o efeito do campo oscilante de microondas, prevendo o desaparecimento do sinal de RPE (absorção de energia), segundo a expressão (2.9). Dessa forma, se não existesse um mecanismo de transferência de energia do sistema de spins para as vizinhanças, as linhas de absorção (linhas de RPE) seriam observadas por curto intervalo de tempo, o que não se verifica.

O acoplamento do sistema de spins com a rede cristalina é responsável pela relaxação spin-rede, um dos principais processos que mantém a diferença de população entre os estados Zeeman. As vibrações da rede geram flutuações dos campos magnéticos próximos ao elétron desemparelhado, e estes campos se acoplam ao momento magnético do elétron, produzindo transições entre os estados de spin. O tempo de relaxação spin-rede, τ_1 , associado com este processo, está relacionado com o efeito de saturação das linhas de RPE, que se verifica diante do aumento da potência de microondas, de forma que quanto maior τ_1 , mais rapidamente se obtém a saturação do sinal de RPE [16,17]. O valor de τ_1 depende da estrutura dos centros paramagnéticos, da sua vizinhança e da rede cristalina da amostra, sendo inversamente proporcional a interação do sistema de spins com a rede e com o campo de radiofrequência aplicado.

Um outro tipo de interação magnética que altera a saturação do sinal de RPE é a relaxação spin-spin, que surge da interação do momento magnético do elétron da espécie estudada por RPE, com campos magnéticos internos gerados por outros spins devido a elétrons e núcleos nas vizinhanças. Este processo é caracterizado por um tempo de relaxação spin-spin, τ_2 [14].

Os tempos de relaxação são característicos de cada espécie paramagnética e

determinam a saturação das linhas de RPE. Na análise de espectros complexos, utiliza-se a variação da intensidade das linhas de RPE com a potência de microondas para diferenciar centros paramagnéticos. O sinal de absorção é usualmente registrado em primeira ou segunda derivada. As formas das linhas de ressonância, ilustradas na figura 2.3, obedecem a funções analíticas Gaussianas e Lorentzianas, que são descritas pelas equações:

$$\text{Lorentziana: } y = \frac{a}{(1 + bx^2)} \quad (2.10)$$

$$\text{Gaussiana: } y = a \exp(-bx^2) \quad (2.11)$$

Linhas Lorentzianas são geralmente observadas para sistemas em solução líquida, se a concentração de centros é baixa [13], e caracterizam a predominância de interações de troca. As interações spin-rede e spin-spin geram linhas Gaussianas, que são características de sistemas com alta concentração de centros paramagnéticos.

A variação do número de defeitos com a dose de radiação, ou com o tempo de aquecimento (estabilidade do centro), pode ser obtida através do cálculo da área sob a curva de ressonância – proporcional à concentração de spins envolvidos na transição de RPE [16] – de acordo com as expressões abaixo:

$$A_{1a \text{ deriv}} = 1,03 Y'_m (\Delta H_{pp})^2 \quad \text{Gaussiana} \quad (2.12)$$

$$A_{1a \text{ deriv}} = 3,63 Y'_m (\Delta H_{pp})^2 \quad \text{Lorentziana} \quad (2.13)$$

onde Y'_m é a amplitude da derivada pico a pico e ΔH_{pp} é a largura da linha pico a pico.

Quando a forma e a largura da linha entre duas ressonâncias não varia, a área pode

ser calculada medindo-se apenas as intensidades máximas das linhas.

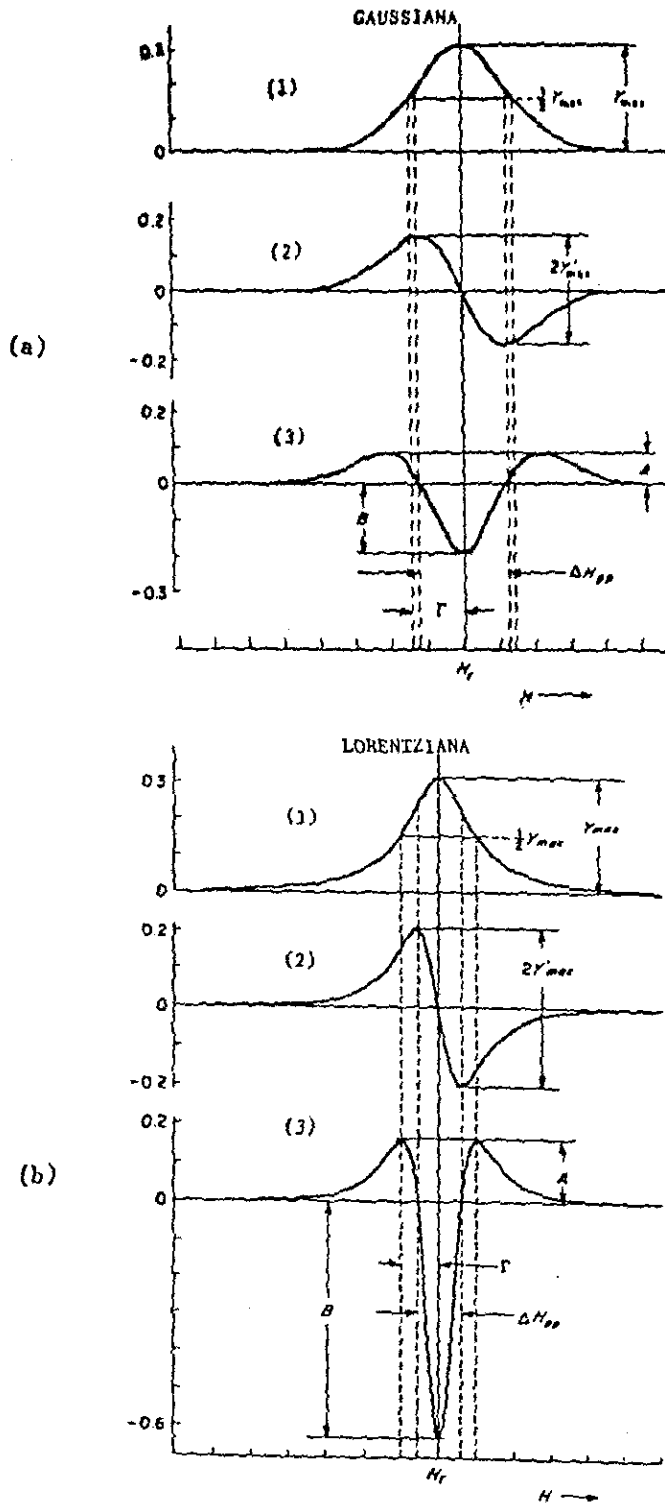


Figura 2.3: Forma da linha de RPE, a) Gaussiana, b) Lorentziana. (1) Curva de absorção, (2) 1ª derivada, (3) 2ª derivada.

2.3 Hamiltoniano de Spin

A idéia do Hamiltoniano Efetivo de Spin ou simplesmente Hamiltoniano de Spin, H_{Spin} , baseia-se na construção de um hamiltoniano magnético que dependa apenas dos operadores de spin e de parâmetros que sejam ajustados experimentalmente. Seus elementos de matriz calculados no espaço das funções de spin $|S', M_S', I', M_I' \rangle$, devem ser proporcionais aos elementos de matriz do operador H_{Mol} calculados no espaço das autofunções spin-órbita $|\alpha, S, \Gamma, M_S, \gamma \rangle$ da molécula.

$$\begin{aligned} \langle \alpha, S, \Gamma, M_S, \gamma | H_{Mol} | \alpha', S', \Gamma', M_S', \gamma' \rangle = \\ = \langle S, M_S, I, M_I | H_{Spin} | S', M_S', I', M_I' \rangle \end{aligned} \quad (2.14)$$

Para os termos Zeeman eletrônico e hiperfino, respectivamente, pode-se escrever o Hamiltoniano de Spin da seguinte maneira:

$$H_{Spin} = \beta \vec{S} \cdot \vec{g} \cdot \vec{H} + \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} \quad (2.15)$$

onde S é denominado de spin efetivo do íon paramagnético e é obtido experimentalmente da degenerescência $\alpha = 2S + 1$ do estado fundamental; \mathbf{H} é o campo magnético aplicado; \mathbf{I} é o spin nuclear e \mathbf{A} é o tensor de interação hiperfina. Na expressão anterior, o primeiro termo representa a interação entre o campo aplicado \mathbf{H} e o spin eletrônico do íon, e o segundo representa a interação entre o momento magnético eletrônico e o momento magnético

nuclear do seu íon [16,18].

Para um dublete de Kramers duas vezes degenerado, $S = 1/2$. Sendo $|E, \alpha\rangle$ e $|E, \beta\rangle$ as duas componentes de um dubleto de Kramers, os valores principais dos tensores \mathbf{g} e \mathbf{A} do Hamiltoniano de Spin serão dados pelas seguintes expressões:

$$g_x = 2 \langle E, \alpha | L_x + g_0 S_x | E, \beta \rangle \quad (2.16)$$

$$g_y = 2i \langle E, \alpha | L_y + g_0 S_y | E, \beta \rangle \quad (2.17)$$

$$g_z = 2 \langle E, \alpha | L_z + g_0 S_z | E, \beta \rangle \quad (2.18)$$

$$A_x = 2 \langle E, \alpha | h_x | E, \beta \rangle \quad (2.19)$$

$$A_y = 2i \langle E, \alpha | h_y | E, \beta \rangle \quad (2.20)$$

$$A_z = 2 \langle E, \alpha | h_z | E, \beta \rangle \quad (2.21)$$

onde h_x, h_y, h_z são as componentes do campo magnético efetivo devido ao spin nuclear.

Os fatores \mathbf{g} e \mathbf{A} são tensores 3x3, simétricos, da forma:

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.22)$$

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} A_{xx} & A_{xy} & A_{xz} \\ A_{yx} & A_{yy} & A_{yz} \\ A_{zx} & A_{zy} & A_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.23)$$

2.4 Determinação do Tensor g em Sólidos Orientados: Variações Angulares

A cada espécie paramagnética está associado um conjunto de fatores g diretamente relacionados com o orbital molecular do elétron desemparelhado e a simetria na sua vizinhança, conforme equações (2.16) a (2.18).

Levando em consideração que a interação predominante é aquela representada pelo termo Zeeman eletrônico, o Hamiltoniano de Spin pode ser reescrito como:

$$H_{Spin} = \beta \vec{S} \cdot \vec{g} \cdot \vec{H} \quad (2.24)$$

onde o tensor g no sistema de coordenadas do laboratório (x, y, z) é dado pela equação (2.22).

Os elementos do tensor g podem ser determinados através de rotações da amostra em relação ao campo magnético [13]. Considerando os cossenos diretores, l_x, l_y, l_z , do ângulo entre \mathbf{H} e os eixos x, y, z , podemos expressar o valor de g efetivo como:

$$g^2 = \begin{pmatrix} l_x & l_y & l_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} g_{xx}^2 & g_{xy}^2 & g_{xz}^2 \\ g_{yx}^2 & g_{yy}^2 & g_{yz}^2 \\ g_{zx}^2 & g_{zy}^2 & g_{zz}^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_x \\ l_y \\ l_z \end{pmatrix} \quad (2.25)$$

Para uma rotação no plano xz , sendo θ o ângulo entre \mathbf{H} e o eixo z :

$$g^2 = g_{xx}^2 \sin^2\theta + 2 g_{xz}^2 \sin\theta \cos\theta + g_{zz}^2 \cos^2\theta \quad (2.26)$$

Para uma rotação no plano yz, sendo θ o ângulo entre **H** e o eixo z:

$$g^2 = g_{yy}^2 \sin^2\theta + 2 g_{yz}^2 \sin\theta \cos\theta + g_{zz}^2 \cos^2\theta \quad (2.27)$$

Para uma rotação no plano xy, sendo θ o ângulo entre **H** e o eixo x:

$$g^2 = g_{xx}^2 \cos^2\theta + 2 g_{xy}^2 \sin\theta \cos\theta + g_{yy}^2 \sin^2\theta \quad (2.28)$$

Experimentalmente, as componentes principais do tensor **g**, g_{xx} , g_{yy} e g_{zz} , podem ser obtidas efetuando-se para cada plano variações angulares dos fatores g. As posições $\theta = 0^\circ$ e 90° darão: no plano xz, as componentes g_{xx} e g_{zz} ; no plano yz, g_{yy} e g_{zz} ; no plano xy, g_{xx} e g_{yy} .

2.5 Espectro de Ressonância de Amostras Policristalinas

Em uma amostra policristalina, os eixos principais de simetria do centro paramagnético podem assumir todas as possíveis orientações em relação ao campo magnético. O espectro de RPE de um pó resulta da superposição de um grande número de espectros de monocristais orientados aleatoriamente (cristalitos).

Desde que todas as orientações são igualmente prováveis, devemos ter uma medida de orientação que reflita isso [13]. Assim, introduz-se o conceito de ângulo sólido, como aquele subtendido por uma área limitada A sobre a superfície de uma esfera de raio r , dado por:

$$\Omega = \frac{A}{4\pi r^2} \quad (2.29)$$

Considerando um elemento de área circular (fig. 2.4) para o qual o eixo z é a direção do campo magnético, cuja área subtendida por $d\Omega$ é $2\pi(r \sin\theta)r d\theta$ teremos:

$$d\Omega = \frac{2\pi r^2 \sin\theta d\theta}{4\pi r^2} = \frac{1}{2} \sin\theta d\theta \quad (2.30)$$

O ângulo sólido subtendido pelos cristalitos com eixos de simetria entre θ e $\theta+d\theta$ mede a probabilidade $P(H) dH$ de um sistema estar entre o campo ressonante H_r e H_r+dH_r :

$$P(H) \propto \frac{\text{sen}\theta}{(dH/d\theta)} \quad (2.31)$$

Para sistemas com simetria axial, $g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp}$ e $g_{zz} = g_{\parallel}$, a equação acima pode ser escrita como:

$$P(H) \propto \left(\frac{h\nu}{\beta}\right)^2 \frac{1}{[H_r^3 (g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2) \cos\theta]} \quad (2.32)$$

Observa-se da expressão anterior que para $\theta = 0$ e $h\nu/\beta = g_{\parallel} H_{\parallel}$, $P(H) \propto 1/H_{\parallel} = \text{constante}$, e para $\theta = \pi/2$, $P(H) \rightarrow \infty$, conforme pode ser visto na figura 2.5, onde g_{\parallel} e g_{\perp} estão situados nas extremidades da curva.

No caso de um sistema com simetria ortorrômbica, $g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$, como é ilustrado pela figura 2.6. A curva de absorção possui um máximo num dos valores principais de g e os outros dois estão próximos às extremidades. Uma outra possibilidade para a simetria local de um íon paramagnético é dada pelo fator g isotrópico (simetria cúbica), onde g é uma constante escalar.

Nas figuras 2.5 e 2.6, as curvas cheias mostram a linha de absorção ideal, em vista da anisotropia do fator g e as curvas pontilhadas consideram o efeito de alargamento da linha devido a processos de relaxação [16].

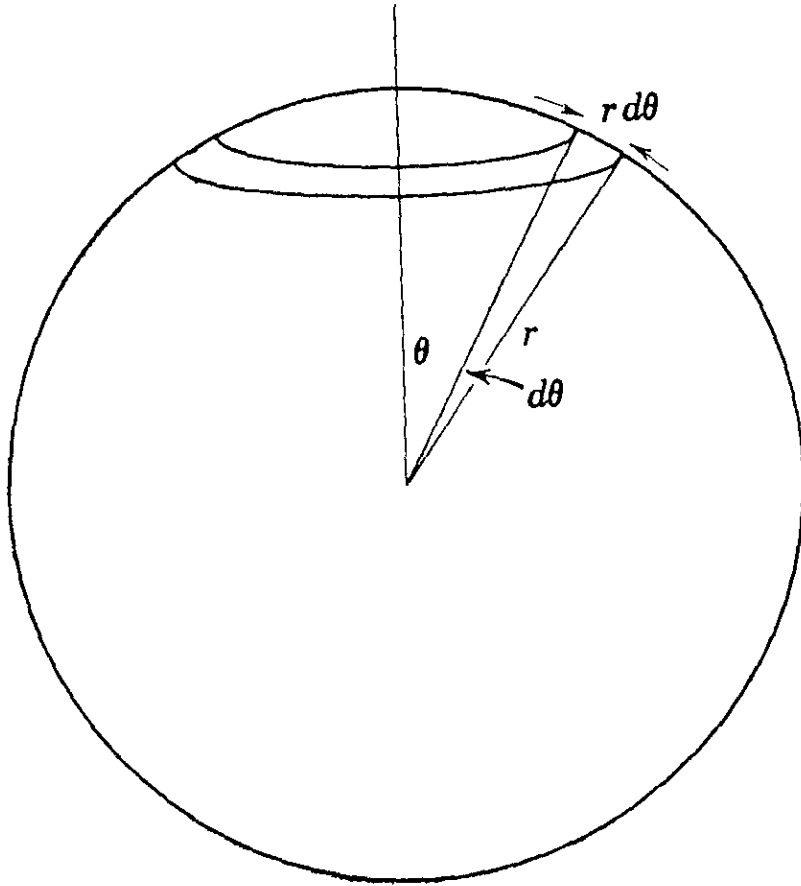


Figura 2.4: Elemento de área da esfera, representado pelo anel entre θ e $\theta + d\theta$ com área $2\pi r^2 \sin\theta d\theta$.

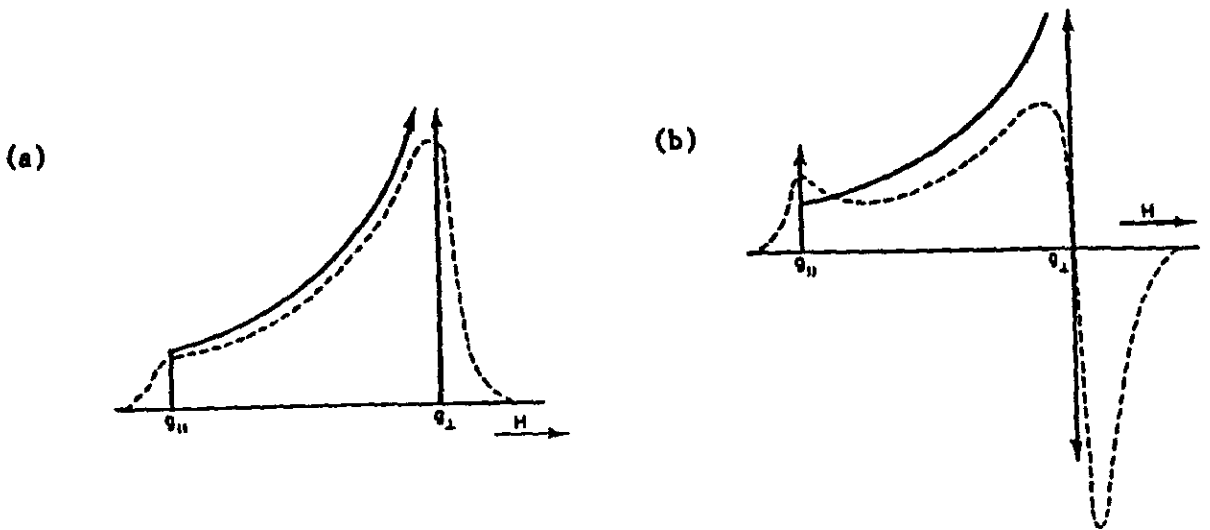


Figura 2.5: Espectro de pó para um sistema com simetria axial: (a) curva de absorção, (b) curva de 1^a derivada.

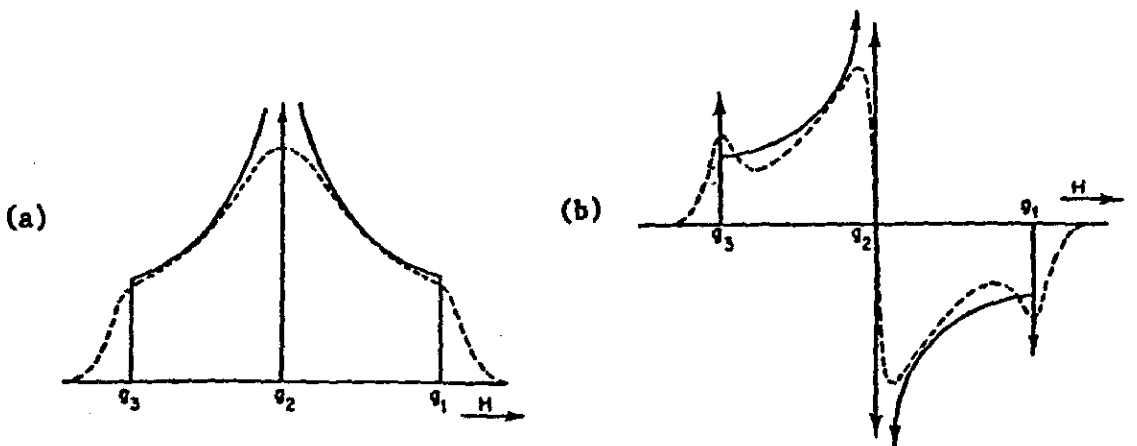


Figura 2.6: Espectro de pó com simetria ortorrômbrica: (a) curva de absorção, (b) curva de 1^a derivada.

2.6 Espectrômetro de RPE

O espectrômetro de RPE [13] é constituído basicamente pelas seguintes unidades, conforme pode ser visto na figura 2.7:

1. Unidade de Campo Magnético: um eletroímã produz o campo magnético estático, que é mantido estável e uniforme na região da amostra, admitindo variações até 10^{-2} Gauss. Um sistema de varredura conectado a fonte possibilita a variação linear do campo.

2. Unidade de Microondas: formada principalmente por uma válvula geradora de microondas, a Klystron, por um isolador e um circulador (T mágico) que separa a energia emitida pela Klystron, da refletida na cavidade ressonante, e por um atenuador que ajusta o nível da potência de microondas incidente sobre a amostra. Existe também, um sistema de controle automático de frequência (circuito AFC), que sintoniza a frequência emitida pela Klystron com a frequência natural de ressonância da amostra na cavidade.

3. Unidade da Cavidade: guias de ondas fazem a transmissão das microondas geradas pela Klystron até a cavidade ressonante. A energia das microondas é então armazenada em ondas estacionárias produzidas na cavidade, obtendo-se assim a amplificação do sinal por um fator 10^2 a 10^4 . A posição da amostra na cavidade ressonante deve ser máxima para o campo magnético da radiação e mínima para o campo elétrico.

4. Unidade de Modulação e Detecção: a técnica de detecção em fase utiliza-se de um campo magnético H_{mod} , com frequência de 100 KHz à 10 KHz para modular o sinal de absorção, melhorando assim a relação sinal/ruído. O sinal detectado é então convertido em sinal DC (1ª e 2ª derivadas da absorção original) e impresso por um registrador, ou enviado a um computador.

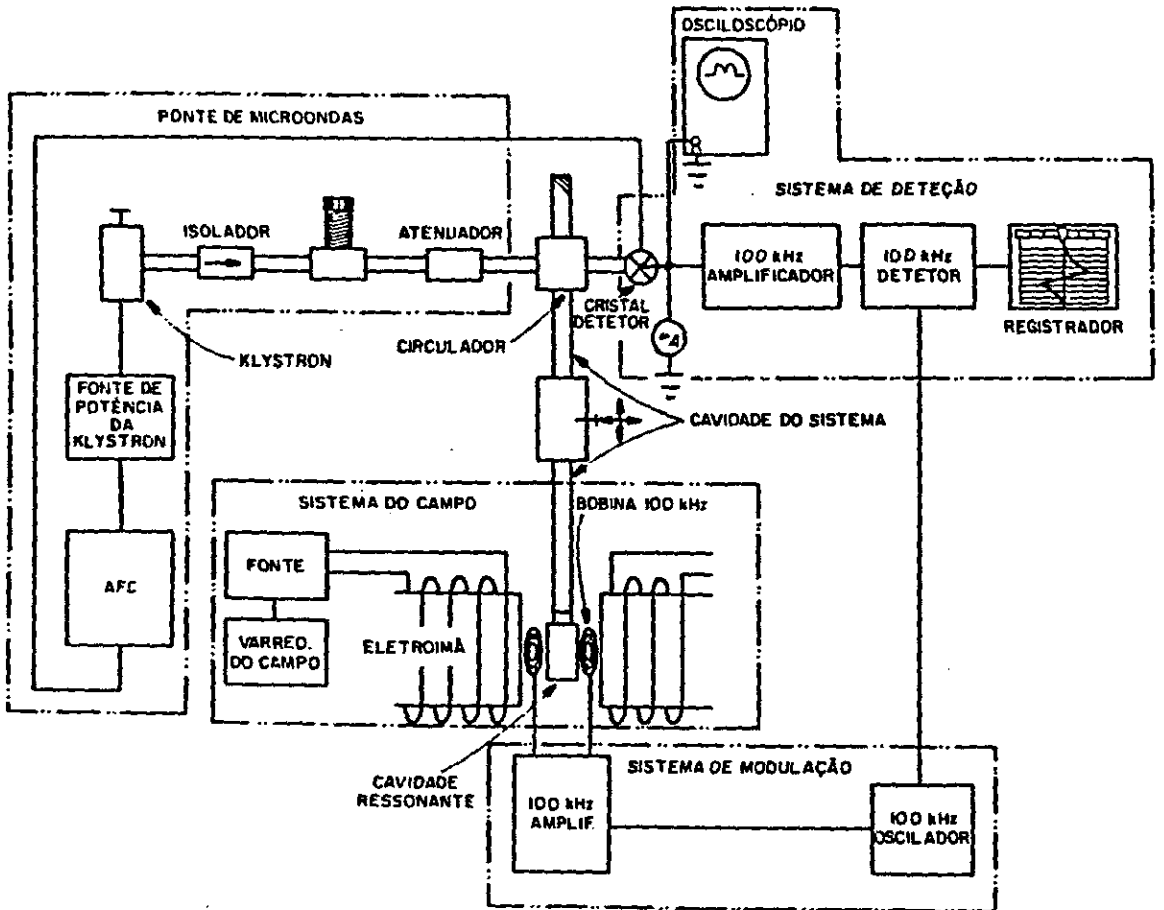


Figura 2.7: Diagrama de blocos do espectrômetro de RPE.

CAPÍTULO 3

O ESMALTE DENTÁRIO E MÉTODOS EXPERIMENTAIS PARA A CARACTERIZAÇÃO DE DEFEITOS NA HIDROXIAPATITA

3.1 Microanatomia do Esmalte e sua Composição

Desde o aparecimento dos mamíferos há 150 milhões de anos, que a estrutura do esmalte dentário permanece basicamente a mesma. Dos répteis para os mamíferos, o desenvolvimento do dente se deu com acentuado aumento na espessura do esmalte, apresentando a microanatomia de prismas com diâmetro aproximado de $1\mu\text{m}$, que se estendem radialmente da dentina para a superfície externa do dente [19]. Nos mamíferos de grande porte, o esmalte pode ter espessura de alguns milímetros e apresentar uma estrutura de prismas paralelos (fig. 3.1a).

Os prismas do esmalte são constituídos essencialmente de cristais de hidroxiapatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, contendo impurezas tais como, grupos carbonato. Os microcristais de hidroxiapatita possuem dimensões que variam de 10 à 40 nm de espessura, 30 à 60 nm de largura e 100 à 1000 nm de comprimento, orientados preferencialmente segundo o eixo do prisma. A desorientação dos cristais em relação ao eixo do prisma varia com a espécie animal e pode chegar até 45° , conforme é ilustrado nas figuras 3.1a e 3.1b.

A hidroxiapatita representa 96 à 97 % da composição do esmalte [20], correspondendo a toda sua fase mineral. No esmalte não se verifica a presença de fosfatos de cálcio amorfos (tab. 3.1). Durante a precipitação inorgânica da hidroxiapatita, os fosfatos amorfos ocorrem como precursores da fase mineral [21], mas só estão presentes em outras estruturas ricas em fosfatos apatíticos, tais como a dentina e os ossos (tab. 3.1).

A tabela 3.1 mostra também que o esmalte contém pequena fração de matéria orgânica e cristais bem maiores que os ossos, que juntamente com a ausência de fase amorfa, faz com que seu processo de fossilização não introduza consideráveis modificações na estrutura.

TABELA 3.1:
Composição do esmalte, dentina e osso [20]

COMPOSIÇÃO	ESMALTE	DENTINA	OSSO
compostos orgânicos	0,4 - 0,8 %	≈ 20 %	≈ 25 %
água	3,2 - 3,6 %	≈ 10 %	≈ 25 %
fase mineral	96 - 97 %	≈ 70 %	≈ 50 %
Fase Mineral			
hidroxiapatita	≈100 %	≈ 50 %	≈ 50 %
fase amorfa	0 %	≈ 50 %	≈ 50 %
tamanho do cristal	260×300×680 Å	30×500×500 Å	50×400×400 Å

Sinais de aproximação indicam grandes variações nas análises.

A razão atômica Ca/P, que na hidroxiapatita estequiométrica é 1,67, se apresenta mais baixa, numa faixa de 1,48 à 1,67, no esmalte de dente humano, em cuja estrutura verifica-se também a presença de algumas impurezas, conforme pode ser visto na tabela 3.2.

Esta razão é em média ainda menor nos ossos que nos dentes, e tem sido atribuída à deficiência de íons OH estruturais, que no esmalte pode chegar à 30 %, ocorrendo também nos ossos, hidroxiapatitas sintéticas e minerais.

A impureza mais importante na hidroxiapatita do esmalte dentário é o grupo carbonato (CO_3) que participa da estrutura com 2 à 4% da massa total da fase mineral.

TABELA 3.2:

Comparação da Composição do Esmalte do Dente com OHAp Estequiométrica

Componentes	Esmalte de Dente Humano		OHAp Estequiométrica
	Little and Casciani [22]	Brudevold and Soremark [23]	
Ca	36,4	33,6-39,4	39,90
P	17,8	16,1-18,0	18,50
CO_2	2,05	1,95-3,66
Mg	0,22	0,25-0,56
Na	0,70	0,25-0,90
K	0,03	0,05-0,30
Cl	0,19-0,30
F	0,006-0,3
OH	*	*	3,38
Sr	0,01
Orgânicos	0,39
H_2O
Pb
Razão molar Ca/P	1,58	1,48-1,67	1,67

Nota: Os valores são em porcentagem de peso, exceto a razão molar.

* A fração de OH não foi apresentada por esses autores, mas já tem sido por vários outros, sendo em torno de 30 % mais deficiente no esmalte de dente humano [24,25].

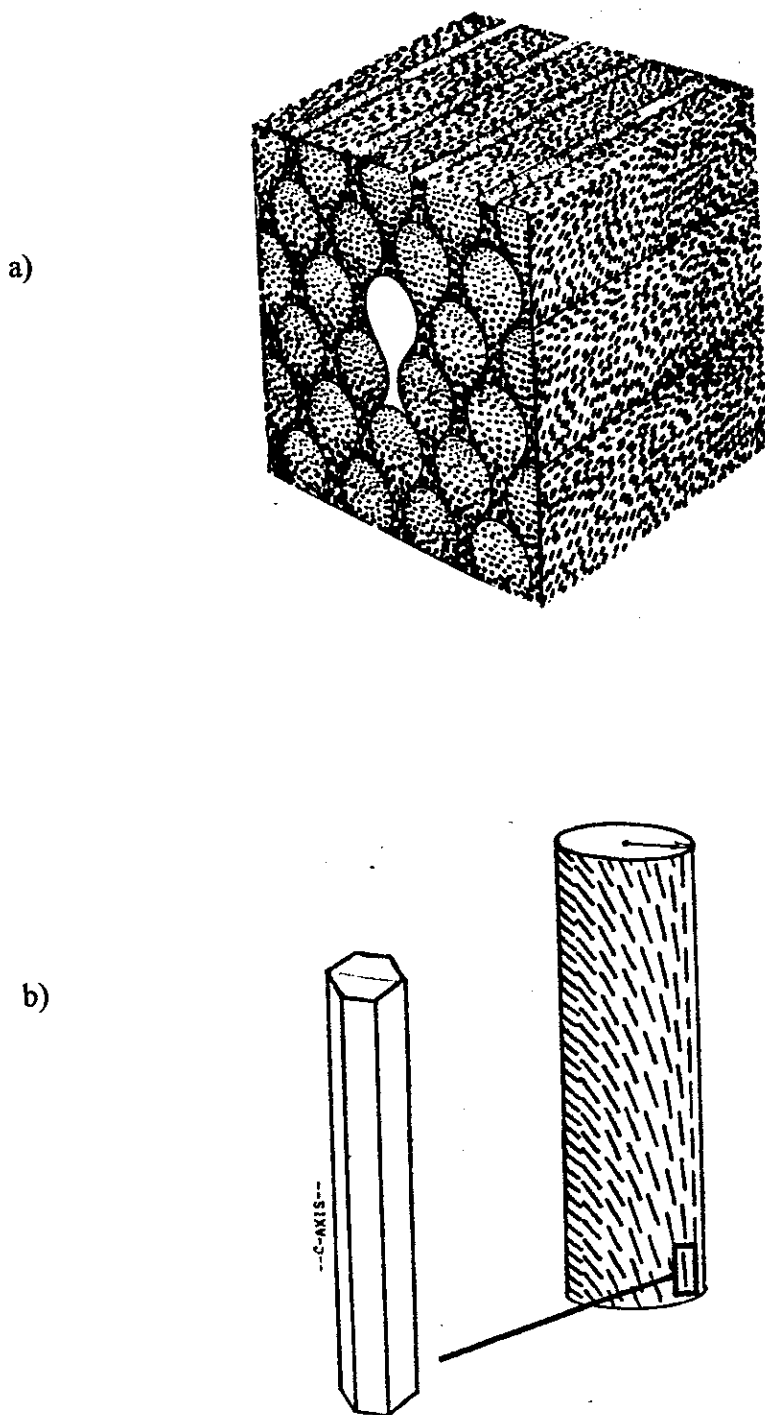


Figura 3.1: Estrutura prismática do esmalte dentário. a) Modelo da estrutura de prismas paralelos do esmalte humano e de alguns animais, b) Orientação dos microcristais de hidroxiapatita dentro dos prismas.

3.2 Estrutura Cristalina do Esmalte

A hidroxiapatita se cristaliza segundo um sistema de simetria hexagonal e grupo espacial $P6_{3/m}$ [26], mostrado na figura 3.2a.

Pode-se observar que os íons de Ca ocupam dois diferentes tipos de sítio na rede cristalina: os sítios-I que se localizam em $z = 0$ e $z = 1/2$, ocupando os vértices do hexágono, e os sítios-II nos planos $z = 1/4$ e $z = 3/4$ que formam triângulos equiláteros em cujos centros estão os íons OH. Entre os triângulos de cálcio encontram-se triângulos de oxigênio pertencentes aos grupos PO_4 .

Assim, esse conjunto constitui uma rede onde subsistem “canais” centrados sobre o eixo principal de simetria do hexágono. Esses “canais” (fig. 3.2b) contêm os íons OH da hidroxiapatita, que podem ser substituídos por íons de F ou Cl, caracterizando, respectivamente, a fluorapatita ($Ca_{10}(PO_4)_6F_2$) e a cloroapatita ($Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$). Os íons situados dentro dos “canais” são mais fracamente ligados à rede cristalina, e portanto, apresentam grande mobilidade, podendo ser facilmente substituídos por reações de estado sólido. Essas substituições têm como consequência uma leve deformação da rede, que não acarreta modificação da sua simetria [27].

O oxigênio dos grupos OH encontrados nos “canais” da rede está localizado, em média, a 0,3 Å acima ou abaixo dos triângulos de Ca_{II} em $z = 1/4$ e $z = 3/4$. A ligação O–H alinha-se paralela ao eixo c, numa disposição não ordenada em relação à orientação dos átomos, que pode ser oposta em vários pontos dos “canais”, como ilustrado pela figura 3.3. Impurezas de flúor, presentes em hidroxiapatitas naturais (origem mineral ou biológica) em sítios de OH, podem explicar a desordem nas colunas [26].

A hidroxiapatita pode apresentar-se sob a simetria monoclínica com grupo espacial $P2_1/b$, quando preparada pela conversão em alta temperatura de monocristais de cloroapatita. Neste caso observa-se o completo ordenamento dos íons OH dentro das colunas, como acontece com os íons Cl em algumas cloroapatitas de origem sintética e mineral, quando de 85 à 90 % ou mais do conteúdo estequiométrico de Cl está presente. Convém salientar que na hidroxiapatita a fase monoclínica se mostra parcial, cerca de 37 % da estrutura, enquanto o restante é hexagonal, apesar das amostras estudadas parecerem opticamente constituir um monocristal [28,29].

Assim, vê-se que a rede apatítica é muito estável, e permite substituições aniônicas e catiônicas variadas além daquelas já mencionadas, formando dessa maneira uma família de compostos isomorfos, as apatitas.

Como é mostrado na tabela 3.3, as formas hexagonais da fluorapatita (FAp) e da cloroapatita (ClAp) têm dimensões de célula unitária similares àquelas da HAp, da qual mais se aproxima o esmalte do dente.

TABELA 3.3
Dimensões da Célula Unitária

MATERIAL	a (Å)	c (Å)	Referência
FAp	9,367 (1)	6,884 (1)	[30]
OHAp	9,418 (1)	6,880 (1)	[31]
ClAp	9,647 (2)	6,771 (2)	[29]
Esmalte de Dente	9,442 (3)	6,885 (3)	[29]

Observando as tabelas 3.2 e 3.3, vê-se que o esmalte não corresponde exatamente à estrutura de hidroxiapatitas de origem mineral e estequiométricas. A presença de impurezas em sua composição, em particular considerável porcentagem de grupos carbonato, caracteriza esse material como uma **carbohidroxiapatita** $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2(1-x)}(CO_3)_x)$. Hidroxiapatitas e fluorapatitas carbonatadas, conhecidas respectivamente como dahllite e francolite, também são encontradas em amostras de origem mineral.

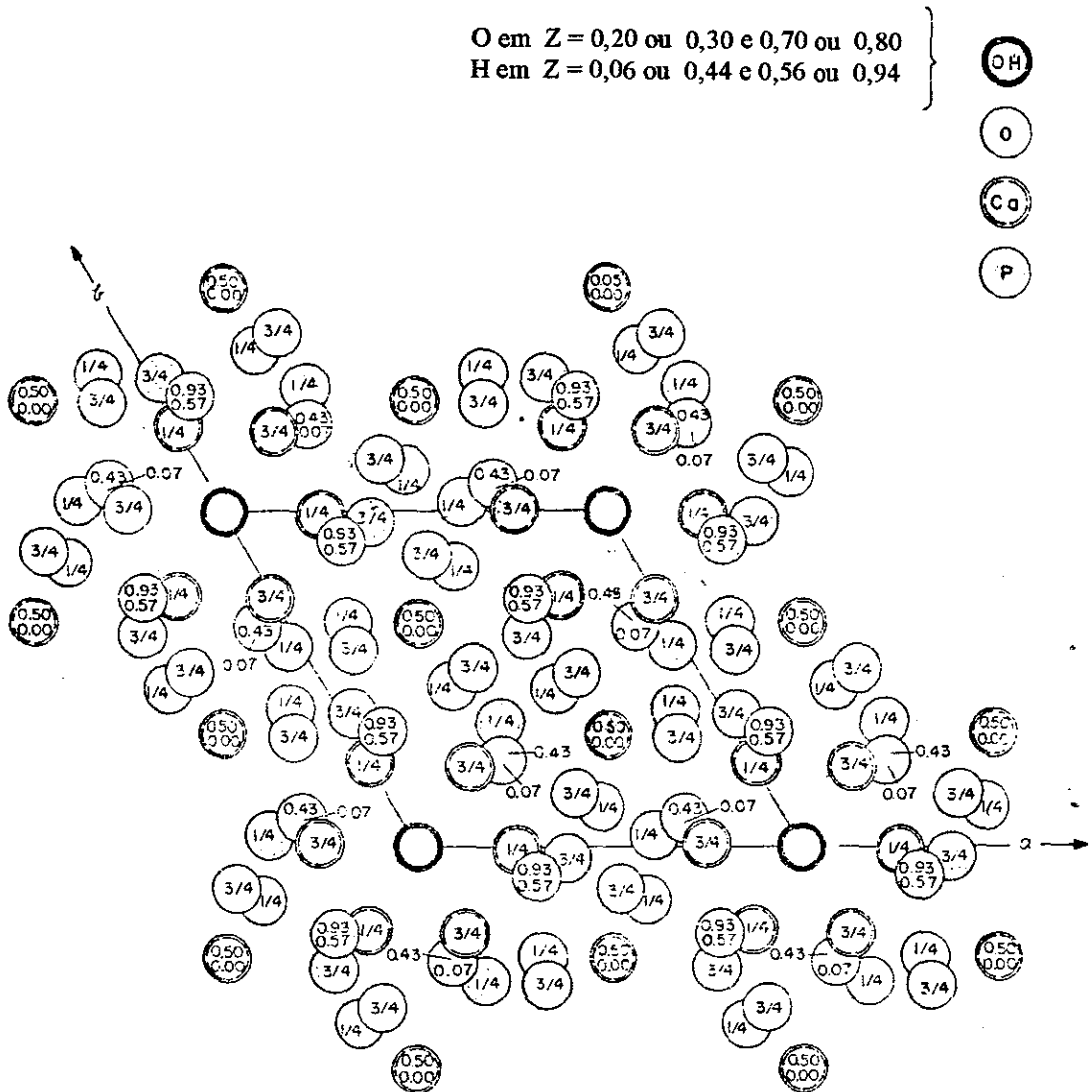


Figura 3.2a: Estrutura da rede cristalina da hidroxiapatita projetada no plano x,y.

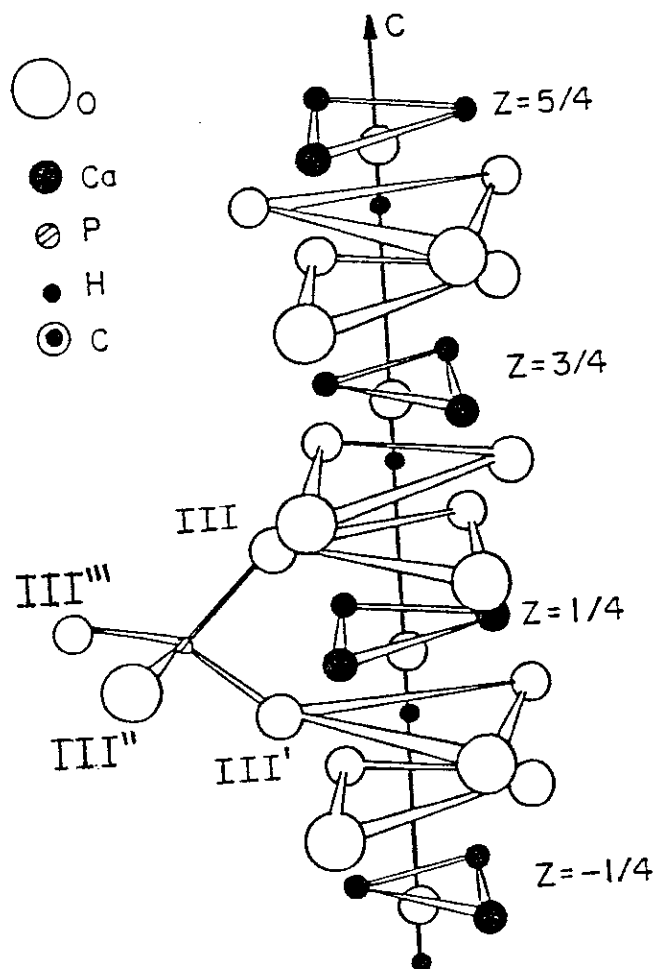


Figura 3.2b: Estrutura da hidroxiapatita em torno do eixo c, ilustrando o sítio do

PO₄.

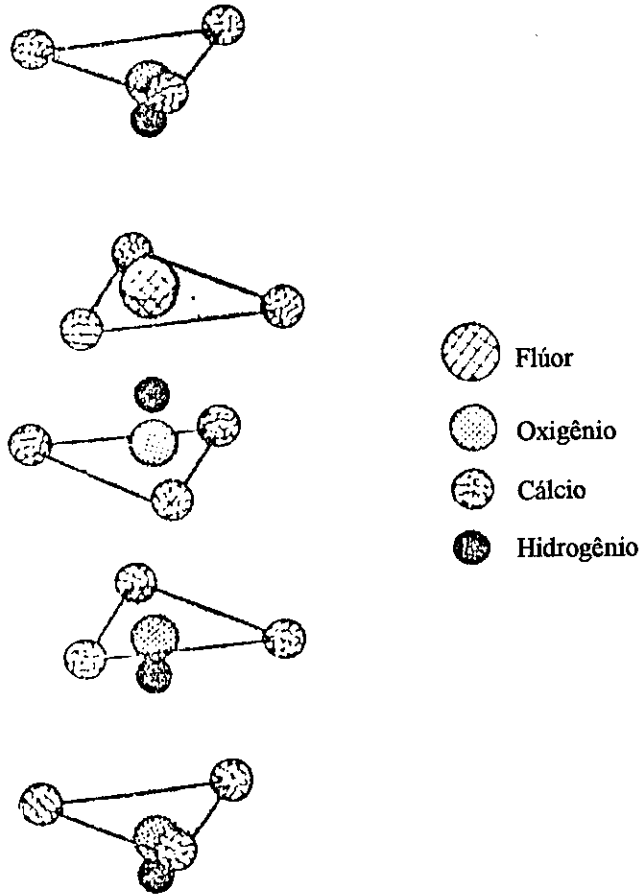


Figura 3.3: Possíveis arranjos desordenados para os grupos OH nos “canais” do eixo c.

3.3 Íons Carbonato no Esmalte

A estabilidade da rede apatítica e a mobilidade permitida aos íons dentro dos “canais” possibilita conceber a existência de apatitas naturais de composição complexa, não somente nos depósitos de fosfatos mas também na matéria mineral de ossos e dentes. Análises químicas indicam, em particular, a presença de 2 à 4 % de íons carbonato na composição do esmalte [27]. A introdução do carbonato nas apatitas altera a estabilidade e solubilidade da estrutura e tem sido apontada como possível responsável pela diminuição da resistência do esmalte à ação bacteriológica. Nos ossos, a presença em excesso de CO_3^{2-} pode ter consequências nos processos de reabsorção óssea [32,33].

Estudos realizados sobre apatitas carbonatadas (OHAp e FAp) mostram que os grupos CO_3^{2-} podem ocupar dois sítios distintos, designados por A e B [34].

No sítio A os íons carbonato substituem os grupos OH. No esmalte tem sido mostrado que somente 10 % de íons CO_3^{2-} ocupam os sítios A [29]. Localizados também dentro dos “canais”, esses radicais formam planos inclinados de 30° em relação ao eixo c [35], e produzem a expansão do parâmetro de rede a na razão de 0,026 Å por porcentagem de peso de CO_3 [35,36], enquanto o parâmetro c diminui ligeiramente [37]. As substituições de OH^- no esmalte e nas OHAp sintéticas ocorrem de acordo com a reação $2(\text{OH})^- \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-}$, que prevê o deslocamento de mais um íon OH^- , na proximidade do sítio ocupado pelo íon carbonato, mantendo assim a neutralidade da rede [38].

Nas carbo-apatitas sintéticas do tipo-B os íons CO_3^{2-} não estão localizados nos “canais” da estrutura. O sítio B é apontado como aquele em que o íon carbonato preenche

um sítio normalmente ocupado pelo PO_4^{3-} , induzindo dessa forma defeitos na vizinhança imediata, para garantir a compensação de cargas na rede. Alguns autores propõem que a substituição de um íon fosfato por um íon carbonato está associada com o aparecimento de vacâncias de Ca^{2+} e OH^- (ou F^-) nas adjacências [39,40], produzindo também a contração do parâmetro de rede a na razão de 0,006 Å por porcentagem de peso de CO_3 [30]. Neste sítio, o grupo carbonato apresenta-se inclinado como estaria se substituísse uma das faces do tetraedro de PO_4 [29].

No esmalte do dente, pode-se concluir que a maior parte de íons CO_3^{2-} localizam-se nos sítios do PO_4^{3-} [4]. A presença dos íons CO_3^{2-} causa importantes deslocamentos e pode estar estreitamente relacionada ao estágio inicial de cáries dentárias, sendo de grande relevância biológica [29].



3.4 Procedimento Experimental

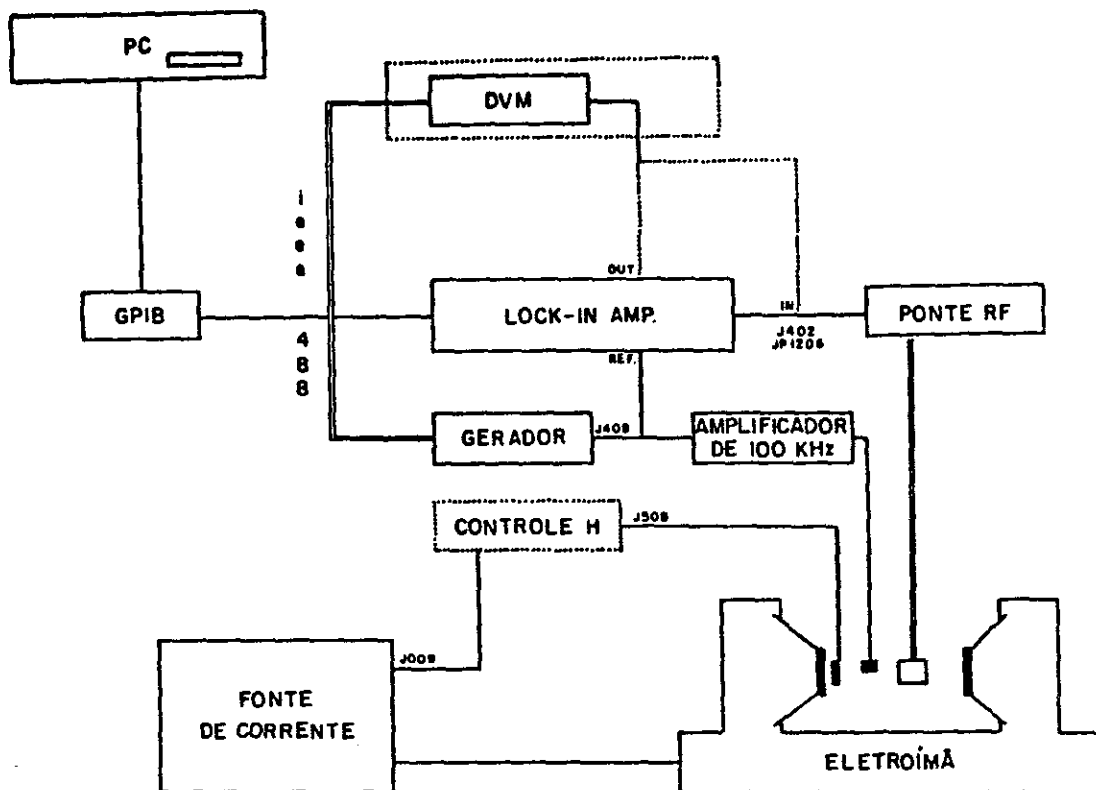
As medidas de RPE em banda-X (9,5 GHz) foram realizadas em um espectrômetro Varian modelo E-9 equipado com cavidade ressonante operando no modo TE_{102} . Este equipamento sofreu alterações em relação ao projeto original: i) o sistema de detecção em fase e amplificação do sinal do espectrômetro foi substituído por um amplificador Lock-in EGG modelo 5206; ii) um microcomputador IBM-PC foi incorporado ao sistema, na saída do Lock-in, para aquisição e tratamento digitais do sinal. Estas modificações proporcionaram um enorme ganho de sensibilidade do espectrômetro de RPE. O diagrama de blocos do sistema atual é apresentado na figura 3.4.

Variações angulares dos fatores g em banda-X foram feitas à temperatura ambiente com um goniômetro adaptado à cavidade ressonante. O campo magnético foi monitorado por um gaussímetro Systron Donner 3193 e a frequência de microondas, medida com um aparelho Systron Donner modelo 6054D.

As experiências em banda-Q (35 GHz) foram realizadas no espectrômetro Bruker modelo ESP 300E.

Para os aquecimentos isotérmicos utilizou-se um sistema forno-controlador de temperatura desenvolvido no CBPF [16], em que a temperatura da amostra é estabilizada e homogeneizada com uma precisão de $\pm 0,1^\circ\text{C}$. A cinética térmica de decaimento do sinal de RPE foi realizada utilizando-se amostras em pó com mesma granulometria e em iguais alíquotas para cada esmalte. Além disso, o posicionamento da amostra na cavidade foi sempre o mesmo, assegurando assim uma reprodutibilidade do espectro de RPE de até 5 %.

As amostras foram reirradiadas no Acelerador de Elétrons do CBPF, com energia de 3 MeV, pela radiação Bremsstrahlen produzida por um alvo de molibdênio.



DESCRIÇÃO DOS CONECTORES:

IEEE - 488 - Barramento de comunicação GPIB (General Purpose Interface Bus)

J009 - Controle da fonte de corrente da eletroímã

J402 - Entrada de sinal do Amplificador Lock-in

JPI206 - Saída de sinal da ponte de micro-ondas

J408 - Modulação da cavidade

J508 - Sensor Hall

Figura 3.4: Diagrama de blocos do atual sistema de aquisição de dados do espectrômetro do CBPF.

CAPÍTULO 4

ESTUDO POR RPE DAS ESPÉCIES CRIADAS PELA RADIAÇÃO IONIZANTE NO ESMALTE DENTÁRIO: RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Introdução

Desde o trabalho de Cole e Silver (1963) [41] muitos autores têm procurado caracterizar os defeitos paramagnéticos induzidos pelas radiações ionizantes na fase mineral de tecidos calcificados [4,5,6,9,10,11,42,43,44,45,46,47]. As informações sobre esses radicais radiogênicos são importantes para o conhecimento de estruturas locais nas apatitas de ossos e dentes.

Além disto, alguns dos radicais criados por irradiação nos tecidos calcificados apresentam grande estabilidade à temperatura ambiente. Esta propriedade possibilita o uso desses centros como marcadores na datação arqueológica e na dosimetria de altas doses.

A interpretação do espectro de RPE das bioapatitas, na região de $g = 2$, e a identificação dos radicais criados pela radiação tem gerado grandes controvérsias. As causas para diferentes interpretações são devidas à complexidade da estrutura do sistema natural e a grande variabilidade da HAp sintética com o método de preparação das amostras.

O sinal assimétrico ($g = 2,0028$) observado em amostras de esmalte, dentina e ossos irradiados foi atribuído por Cervec e Schara (1972) [43] a uma espécie com simetria axial ($g_{\perp} = 2,0029$ e $g_{\parallel} = 1,9972$). Este autor observou um dublete hiperfino (170 gauss)

e sugeriu que a espécie axial seriam grupos CO_3^{3-} . A interpretação de Cervec e Schara teve como base o trabalho de Gilinskaya et al. (1971) [42] sobre fluorapatitas naturais contendo grupos carbonato. Gilinskaya et al. sustentaram a hipótese que os centros paramagnéticos CO_3^{3-} localizar-se-iam em sítios dos grupos PO_4^{3-} e seriam formados pela captura de um elétron pelo radical CO_3^{2-} . Segundo este autor, o eixo principal de simetria dos grupos CO_3^{3-} coincidiria com a direção do eixo c da hidroxiapatita.

Em 1979, Sato [45] fez medidas de RPE e de Dupla Ressonância (ENDOR) com esmalte humano e reforçou as sugestões de Cervec e Schara. Este autor observou interação do elétron desemparelhado com prótons afastados da matriz. No mesmo ano, Doi et al. [9] estudaram amostras de esmalte dentário e contestaram a interpretação de Cervec e Schara. Segundo esses autores a linha assimétrica seria constituída pela superposição de duas espécies paramagnéticas: uma com simetria axial ($g_{\perp} = 2,0029$ e $g_{\parallel} = 1,9972$) e uma espécie isotrópica ($g = 2,0018$).

A controvérsia sobre a natureza do espectro do esmalte dentário é enriquecida com os trabalhos de Bacquet et al. (1981, 81b, 83) [5,40,48]. Estes autores estudaram amostras de carbohidroxiapatita sintéticas do tipo A e B irradiadas com raios-X e comparam o espectro destes compostos com o do esmalte dentário irradiado. O espectro do esmalte foi novamente reinterpretado como sendo constituído por uma espécie com simetria ortorrômbica ($g_1 = 2,0032$, $g_2 = 2,0018$ e $g_3 = 1,9972$). Bacquet et al. discordaram da formação de grupos CO_3^{3-} e sugeriram a formação de grupos CO_2^- . Geoffroy e Tochon-Danguy (1982) [46] apoiaram a interpretação de Bacquet baseando-se em medidas da interação hiperfina com o ^{13}C dos CO_2^- , detectada em apatitas sintéticas irradiadas. Geoffroy e Tochon-Danguy sugeriram ainda que os radicais CO_2^- estariam localizados na superfície dos cristais de HAp.

Além disto detectaram a formação de radicais paramagnéticos O^- no esmalte.

Callens et al. [49,50,51,52] estudaram por RPE carbohidroxiapatitas sintetizadas por solução aquosa e em altas temperaturas. Verificaram que a formação das espécies paramagnéticas é fortemente dependente do método de preparação das amostras e identificaram diferentes espécies paramagnéticas tais como CO_2^- , CO_3^{3-} e CO_3^- .

Em 1990, Rossi e Poupeau [11] propuseram uma nova interpretação para o espectro do esmalte irradiado. Estes autores estudaram fragmentos de esmalte de vertebrados fósseis. Medidas em banda-X e banda-Q indicaram que a assimetria do sinal principal, observada em espectros de pó de esmalte, hidroxiapatitas sintéticas tipo-A e ossos irradiados, surge da superposição de linhas de duas espécies: A e B, apresentando, respectivamente, simetria axial ($g_{\perp} = 2,0026$ e $g_{\parallel} = 1,9975$) e ortorrômbica ($g_{xx} = 2,0032$, $g_{zz} = 2,0018$ e $g_{yy} = 1,9975$). Medidas em banda-Q mostraram que além de A e B são produzidas por irradiação as espécies isotrópicas C ($g = 2,0058$) e D ($g = 2,0007$) [47,11].

Segundo estes autores, o centro A estaria possivelmente localizado em um sítio de OH^- da rede da hidroxiapatita; o centro B não foi identificado. Rossi et al. (1993) [53] atribuíram a espécie A, a grupos CO_2^- com movimentos de rotação em torno do eixo c da HAp, por comparação a estudos deste radical em carbonatos de cálcio.

Apesar do grande número de trabalhos realizados sobre danos de irradiação em apatitas de tecidos calcificados, algumas questões permanecem ainda não compreendidas. A principal delas é a caracterização das espécies A e B e os sítios que estas espécies ocupam na rede cristalina da HAp.

Neste capítulo apresenta-se os resultados das medidas de RPE em amostras de esmalte de animais fósseis, vertebrados e marinhos, em fragmentos e em pó, irradiados pela radiação ambiental e em laboratório. A interpretação dos resultados de RPE foi

complementada com caracterização das amostras através da Difractometria de Raio-X e da Microscopia Eletrônica de Varredura. Estas técnicas permitem o conhecimento da composição da fase mineral dos esmaltes estudados e da sua estrutura prismática.

Da análise dos resultados de RPE, avalia-se as interpretações do espectro da fase mineral de dentes irradiados feitas por outros autores. Desta discussão procura-se contribuir para esclarecer as controvérsias existentes na literatura sobre a natureza das espécies formadas pelas radiações ionizantes em tecidos calcificados.

É importante reafirmar a opção, feita no trabalho, pelo estudo de amostras de esmalte de animais pré-históricos de grande porte, e não de esmaltes atuais. Esta escolha pode ser justificada, em primeiro lugar pela importância dos primeiros para a datação geológica e arqueológica, por RPE. Por outro lado, os esmaltes de mastodontes são espessos e possibilitam a seleção de fragmentos com boa orientação prismática, necessária aos estudos de variações angulares do espectro. Desta forma é possível obter informações sobre a natureza e simetria das espécies paramagnéticas, não verificadas pela análise do espectro de pó.

4.2 Análise das Amostras

4.2.1 Caracterização por Difractometria de Raio-X

Amostras em pó dos esmaltes LUI (Perissodactylo Equidae, com aproximadamente 300 mil anos, França) e MUI (Carcharodon Carcharias, com aproximadamente 1 milhão de anos, Peru) de animais fósseis de origem continental e marinha, respectivamente, foram analisadas por Difractometria de Raio-X utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Os padrões de difração (fig 4.1a,b) destas amostras indicam boa cristalinidade estrutural, que permite identificá-las como uma **carbóhidroxiapatita fluorada** [54], representada pela fórmula química $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5\text{CO}_3(\text{OH})\text{F}$, exibindo simetria hexagonal com grupo espacial $\text{P6}_3/\text{m}$.

Os parâmetros de rede dos esmaltes LUI e MUI obtidos através de refinamentos pelo Método dos Mínimos Quadrados Não-Lineares (programa CELREF, Laboratoire de Crystallographie, CNRS-Grenoble/França) são apresentados na tabela 4.1. Pode-se observar que os valores de a e c da célula unitária do esmalte LUI são praticamente iguais aos parâmetros do esmalte de dente atual. Pequena variação é observada no valor de a do esmalte MUI. Isto pode ser devido à maior quantidade de grupos carbonato na estrutura cristalina da HAp. O difratograma de raio-X de ambas as amostras apresenta alguns poucos picos atribuíveis a uma fase hidroxiapatítica [55] e outra fluorapatítica com ferro [56].

Tabela 4.1:
Dimensões da Célula Unitária

AMOSTRAS	a (Å)	c(Å)
LUI	$9,4346 \pm 0,0007$	$6,8821 \pm 0,0008$
MUI	$9,3692 \pm 0,0007$	$6,8798 \pm 0,0008$
Carbo-hidroxiapatita Fluorada [54]	9,419	6,886
Esmalte de Dente [29]	9,442	6,885

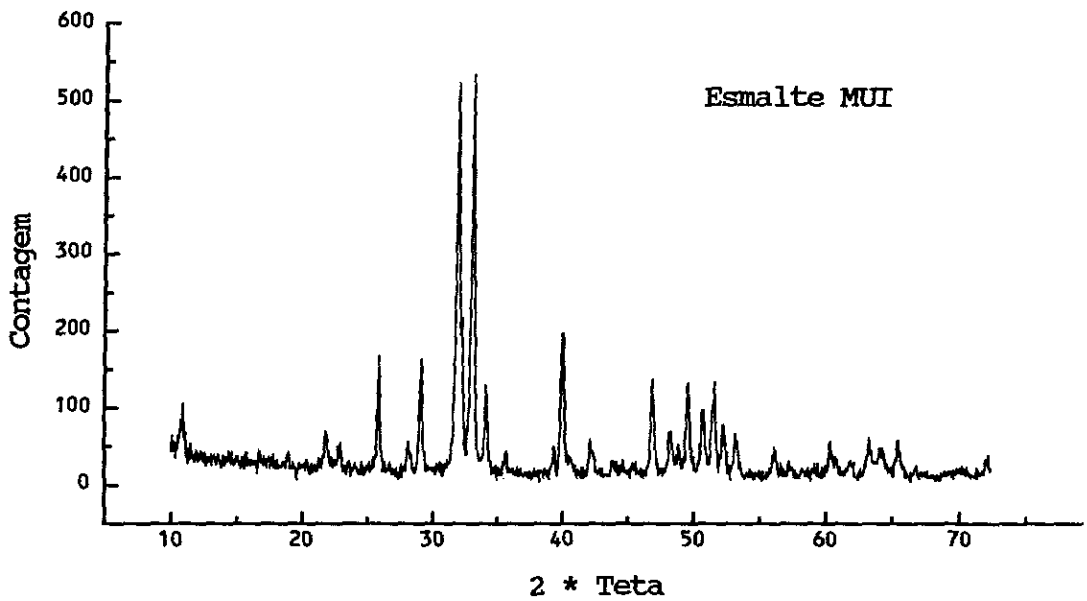
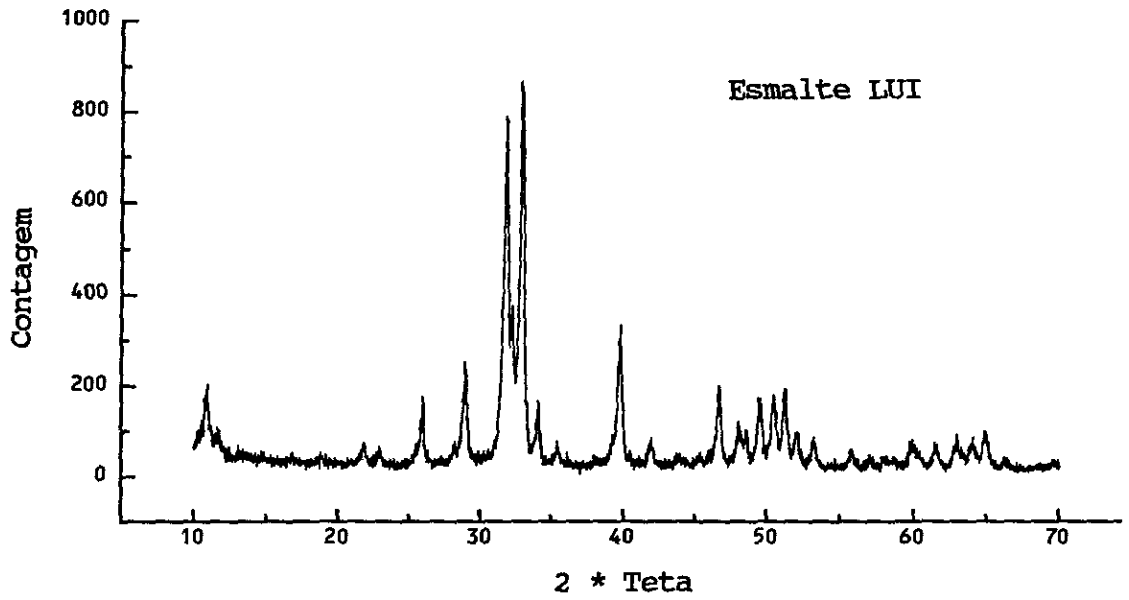


Figura 4.1: Difratoograma de Raio-X das amostras de esmalte em pó: a) LUI,

b) MUI.

4.2.2 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise Química por EDS

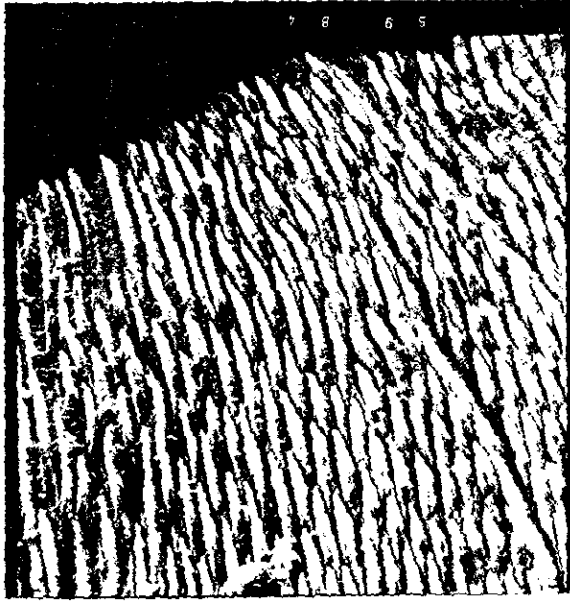
A análise estrutural de fragmentos das amostras LUI feitas por Microscopia Eletrônica de Varredura revela uma estrutura de prismas que atravessam toda a extensão do esmalte, isto é, da junção dentina-esmalte até a superfície externa do dente, segundo uma direção preferencial, acomodados com um mínimo espaço interprismático.

No esmalte LUI os prismas de hidroxiapatita apresentam grande paralelismo e encontram-se inclinados em relação à superfície, num ângulo de aproximadamente 30° . As figuras 4.2 a,b,c,d mostram a morfologia das camadas prismáticas na superfície externa do esmalte. Observa-se o afinamento dos prismas ao se aproximarem da superfície.

A amostra MUI apresenta uma estrutura constituída de grandes prismas, paralelos entre si, que atravessam toda a extensão do esmalte e se situam em planos paralelos à superfície externa do esmalte. Estes prismas são constituídos por fibras de HAP empacotadas paralelamente entre si (figs. 4.3 a,b,c,d). Agrupamentos minoritários de prismas perpendiculares à direção preferencial são observados em algumas regiões da estrutura.

A Microanálise de Raios-X por EDS ('Energy Dispersive Spectrum') indica que a composição química não é homogênea através de toda a estrutura. Resultados obtidos de diferentes regiões do esmalte LUI mostram que a razão Ca/P se situa em torno de $2,0 \pm 0,2$ ao longo do prisma. Porém observa-se que no espaço interprismático esta razão pode ser de $1,4 \pm 0,1$, característica do fosfato de cálcio. No esmalte MUI, a razão Ca/P é em média $1,58 \pm 0,2$, e está de acordo com o valor encontrado por alguns autores para o esmalte de dente humano (ver capítulo 3). Impurezas de Mg e Fe estão presentes nas amostras em concentrações bem maiores (entre 5 % e 7 %) do que geralmente encontradas no esmalte não fóssil.

c)



d)



Figura 4.2: c) estrutura prismática na superfície externa do esmalte, 1000X;
parte terminal dos prismas, 5000X.

a)



b)

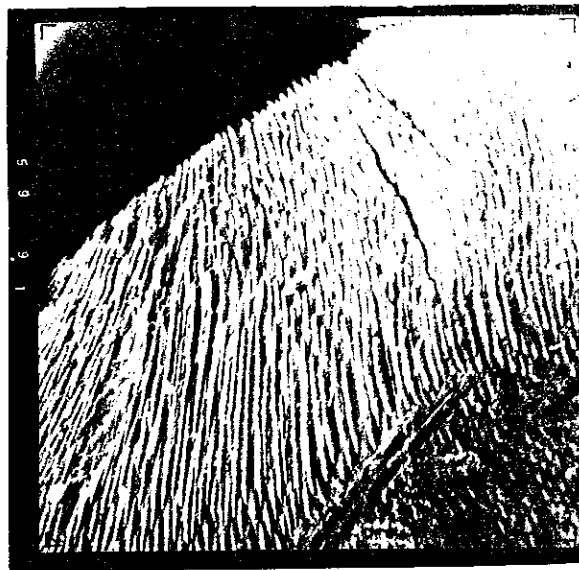


Figura 4.2: Fotos de Microscopia Eletrônica de Varredura do esmalte LUI: a) estrutura prismática e superfície esmalte-dentina, 300X; b) estrutura prismática na superfície externa do esmalte, 500X.

a)



b)



Figura 4.3: Fotos de Microscopia Eletrônica de Varredura do esmalte MUI.
a) estrutura prismática do esmalte, 100X; b) estrutura prismática com prismas perpendiculares à direção preferencial de alinhamento, 500X.

c)



d)



Figura 4.3: c) prismas formados por agrupamentos de fibras paralelas, 1000X;

d) 1200X.

4.3 O Espectro de RPE de Fragmentos de Esmalte de Dentes Fósseis

A caracterização das amostras descritas no item 4.2.2 indica que os esmaltes LUI e MUI devem comportar-se como sistemas parcialmente orientados, quando estudados por espectroscopia de RPE. Isto quer dizer que as linhas de RPE dos espectros de fragmentos de esmalte apresentam variações angulares quando a posição da amostra varia em relação à direção do campo magnético externo. Em regiões onde os prismas são paralelos, estas variações angulares são bem definidas e possibilitam o conhecimento da simetria das espécies paramagnéticas em relação ao eixo c da hidroxiapatita, conforme foi observado por Rossi e Poupeau (1990).

Neste trabalho seguiu-se o mesmo procedimento adotado por Rossi e Poupeau (1990) de preparação das amostras. Esmalte de dentes fósseis de um cavalo, *Perissodactylo equidae* (amostra LUIREM), e de um tubarão, *Carcharodon carcharias* (amostra MUIZON) foram separados da dentina. Selecionou-se fragmentos de regiões do esmalte que apresentavam prismas paralelos.

As variações angulares dos fatores g foram realizadas à temperatura ambiente, com o campo magnético externo variando em planos paralelos e perpendiculares aos planos dos prismas.

4.3.1 Variações angulares dos fatores g em banda-X do esmalte natural

A figura 4.4 apresenta a variação angular das linhas do espectro de um fragmento LUI, entre as posições de H perpendicular aos prismas ($\theta = 90^\circ$) e H paralelo aos prismas do esmalte ($\theta = 0^\circ$), que encontram-se preferencialmente orientados segundo a direção do eixo c da hidroxiapatita. Observa-se na posição de $\theta = 90^\circ$ um espectro cuja forma se assemelha ao espectro de pó de uma espécie com simetria axial, com uma linha larga e intensa em $g = 2,0025$ (largura de $2,9 \pm 0,1$ Gauss), e outra de menor intensidade (largura $2,9 \pm 0,1$ Gauss) em $g = 1,9973$. Na posição $\theta = 0^\circ$ as linhas em $g = 1,9973$ e $g = 2,0024$ têm, respectivamente, intensidade máxima e mínima e largura de linha de $3,0 \pm 0,1$ Gauss e $3,8 \pm 0,1$ Gauss. Nas posições intermediárias observa-se um movimento de linhas, de $g = 2,0024$ para $g = 1,9973$ e vice-versa, com periodicidade de 90° . Nas posições entre $\theta = 0^\circ$ e 90° as linhas sofrem alargamento. Não se observa modificações na posição e intensidade das linhas nas variações angulares em planos perpendiculares às fibras.

Variações angulares em fragmentos da amostra MUI foram realizadas nos planos paralelo (fig. 4.5) e perpendicular à superfície externa do esmalte. O espectro de RPE não apresenta modificações nas posições e intensidades das linhas, quando as variações angulares ocorrem no plano perpendicular à superfície do esmalte e à direção preferencial dos prismas.

Na figura 4.5 observa-se uma linha na região de $g = 2,0018$ (largura de $5,6 \pm 0,1$ Gauss) bem mais larga do que no esmalte LUI, e uma outra em $g = 1,9973$. Os espectros apresentam pequenas alterações quando se varia o campo magnético externo em relação à amostra. A superposição de linhas e seu alargamento impedem a determinação de sua periodicidade com a variação angular.

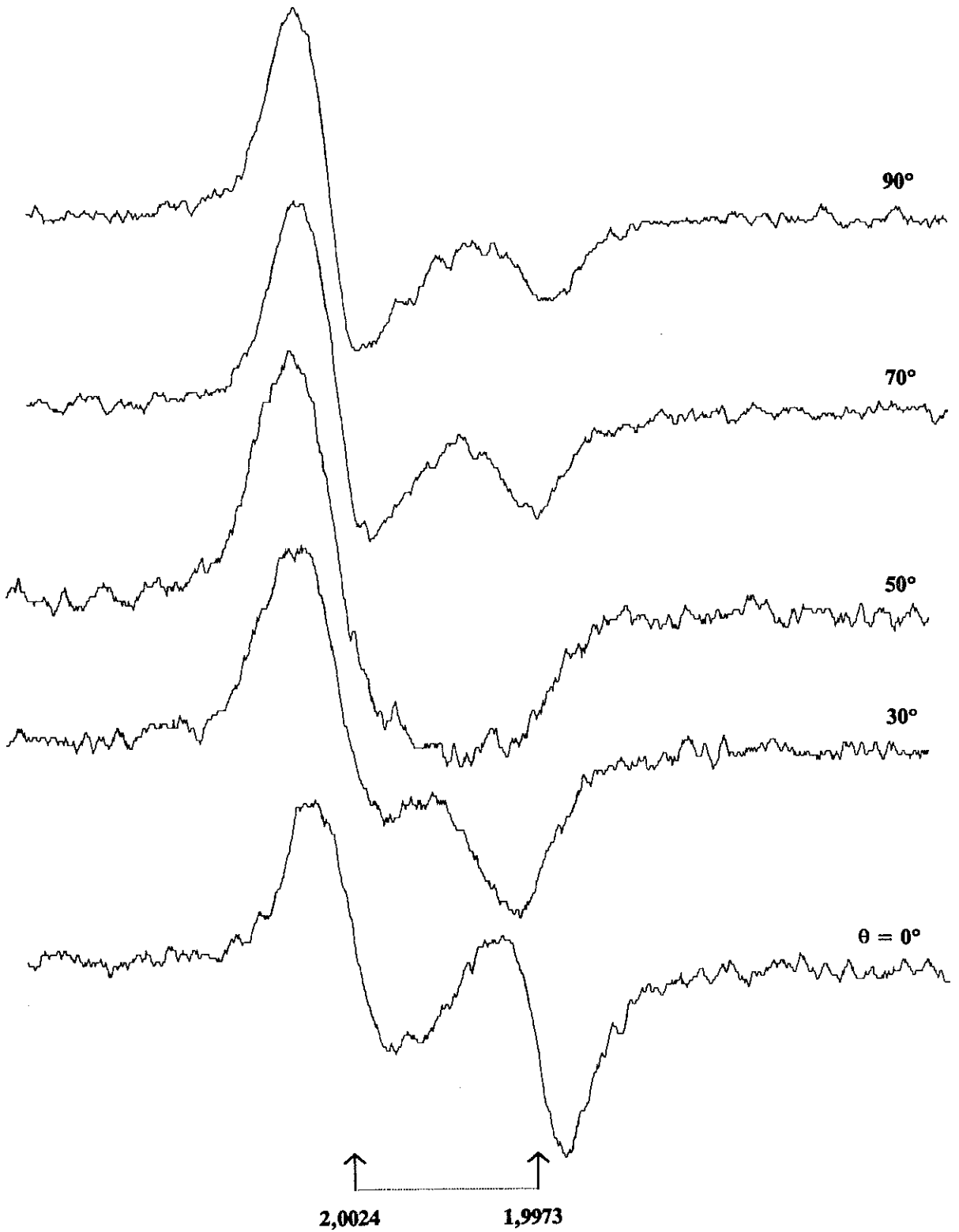


Figura 4.4: Espectros em banda-X do fragmento LUI natural, com \mathbf{H} variando no plano paralelo ao plano dos prismas do esmalte.

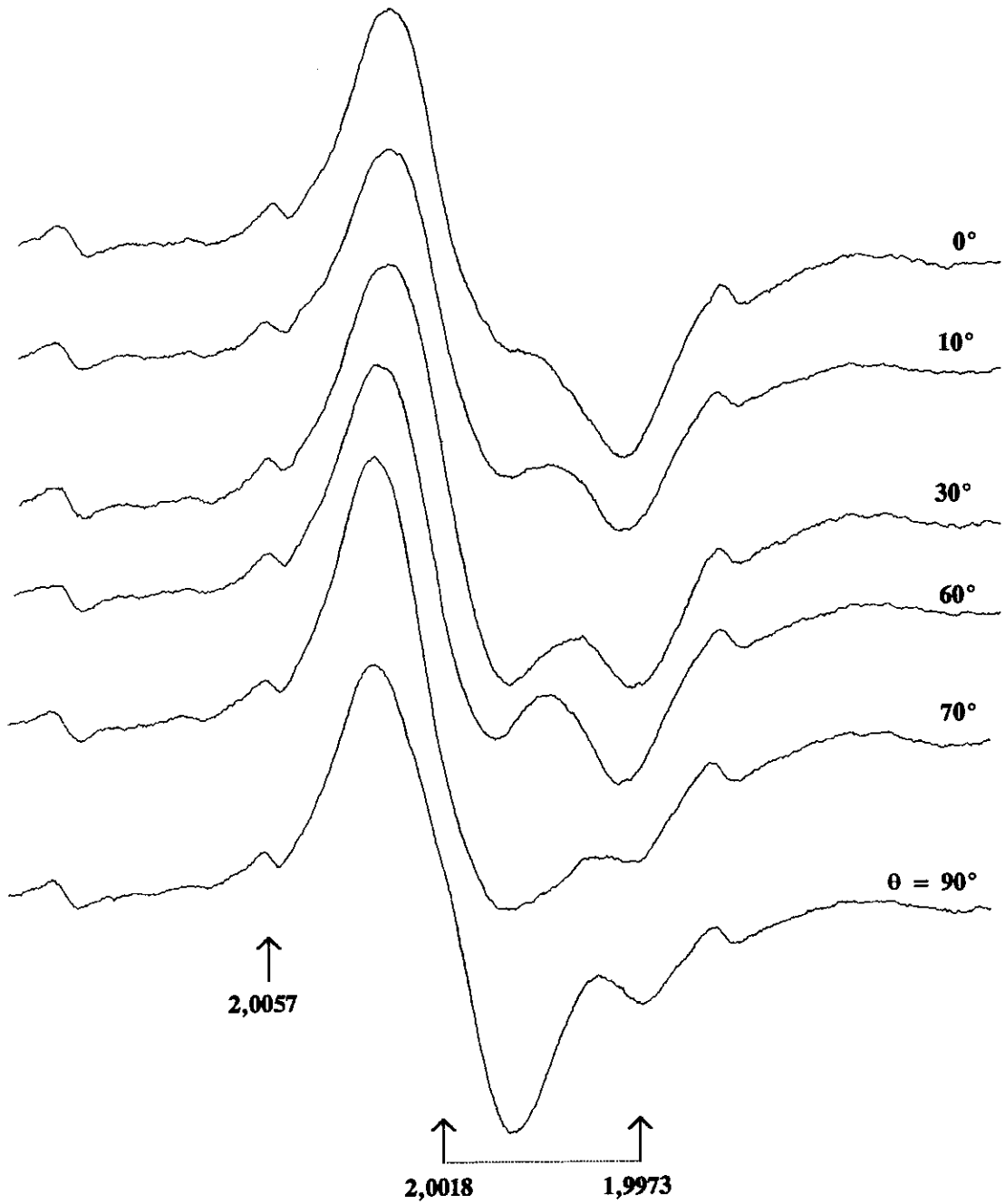


Figura 4.5: Espectros em banda-X do fragmento MUI natural, com H variando no plano paralelo à superfície do esmalte (plano dos prismas).

4.3.2 Variações angulares dos fatores g em banda-X do esmalte aquecido

Fragmentos das amostras LUI e MUI foram submetidos a aquecimentos em temperaturas de 200 e 210°C por 100 e 1260 minutos, respectivamente.

Na amostra LUI (fig. 4.6) observa-se uma diminuição da largura da linha em $g = 2,0024$ ($\theta = 0^\circ$) com o aquecimento: $3,8 \pm 0,1$ Gauss, na amostra não aquecida, e $3,0 \pm 0,1$ Gauss, na amostra aquecida. A largura da linha em $g = 1,9973$ é também menor na amostra aquecida. Na posição $\theta = 90^\circ$ não se observa variação da largura de linha com o aquecimento.

Linhas de espécies isotrópicas em $g = 2,0057$ e $g = 2,0007$ são produzidas pelo aquecimento, o mesmo acontecendo com sinais devido a espécies orgânicas.

A variação angular das linhas do espectro da amostra aquecida apresenta uma periodicidade de 90° e é semelhante a da amostra não aquecida. Observa-se, entretanto, que as linhas são mais simétricas e que a razão entre as intensidades das linhas em $g = 2,0024$ e $g = 1,9973$ ($\theta = 0^\circ$) é menor na amostra aquecida. O aquecimento possibilita a observação mais detalhada das variações de intensidade e de posição das linhas do espectro.

O aquecimento induz significativas mudanças nos espectros da amostra MUI, conforme é mostrado na figura 4.7. Pode-se verificar que a linha larga, observada no espectro da amostra não aquecida na posição de $\theta = 90^\circ$, é constituída pela superposição da linha na região de $g = 2,0024$ com o sinal da espécie isotrópica, em $g = 2,0007$, que nesta posição encontra-se completamente resolvida. Observa-se também o surgimento da linha isotrópica em $g = 2,0057$.

A variação angular das linhas do fragmento de esmalte MUI é característica de um sistema bem mais orientado que aquela do fragmento não aquecido. As posições de maior intensidade das linhas em $g = 2,0024$ e $g = 1,9973$ ocorrem com periodicidade de 90° .

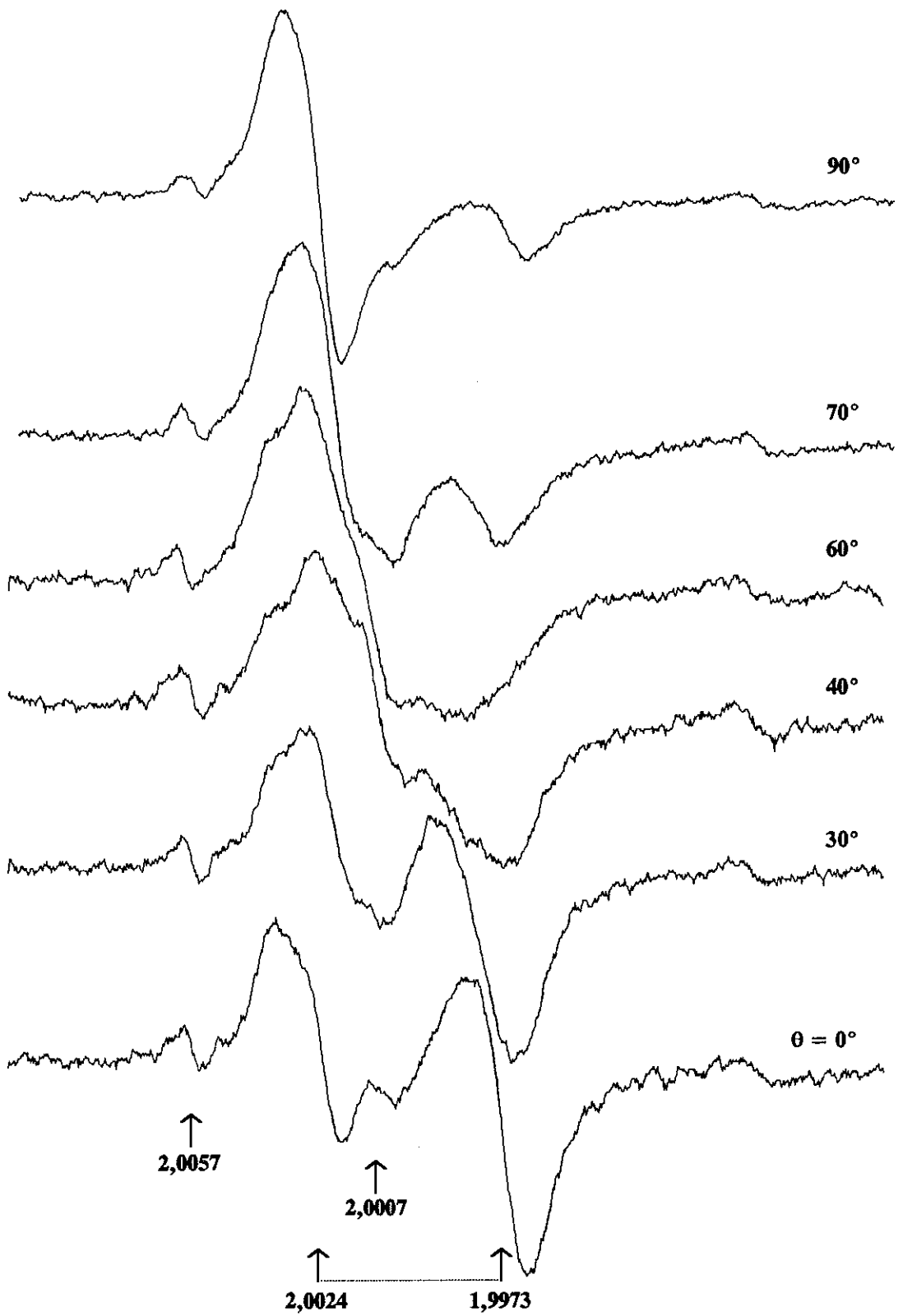


Figura 4.6: Espectros em banda-X do fragmento LUI aquecido a 200°C por 100 minutos, com H variando no plano paralelo ao plano dos prismas do esmalte.

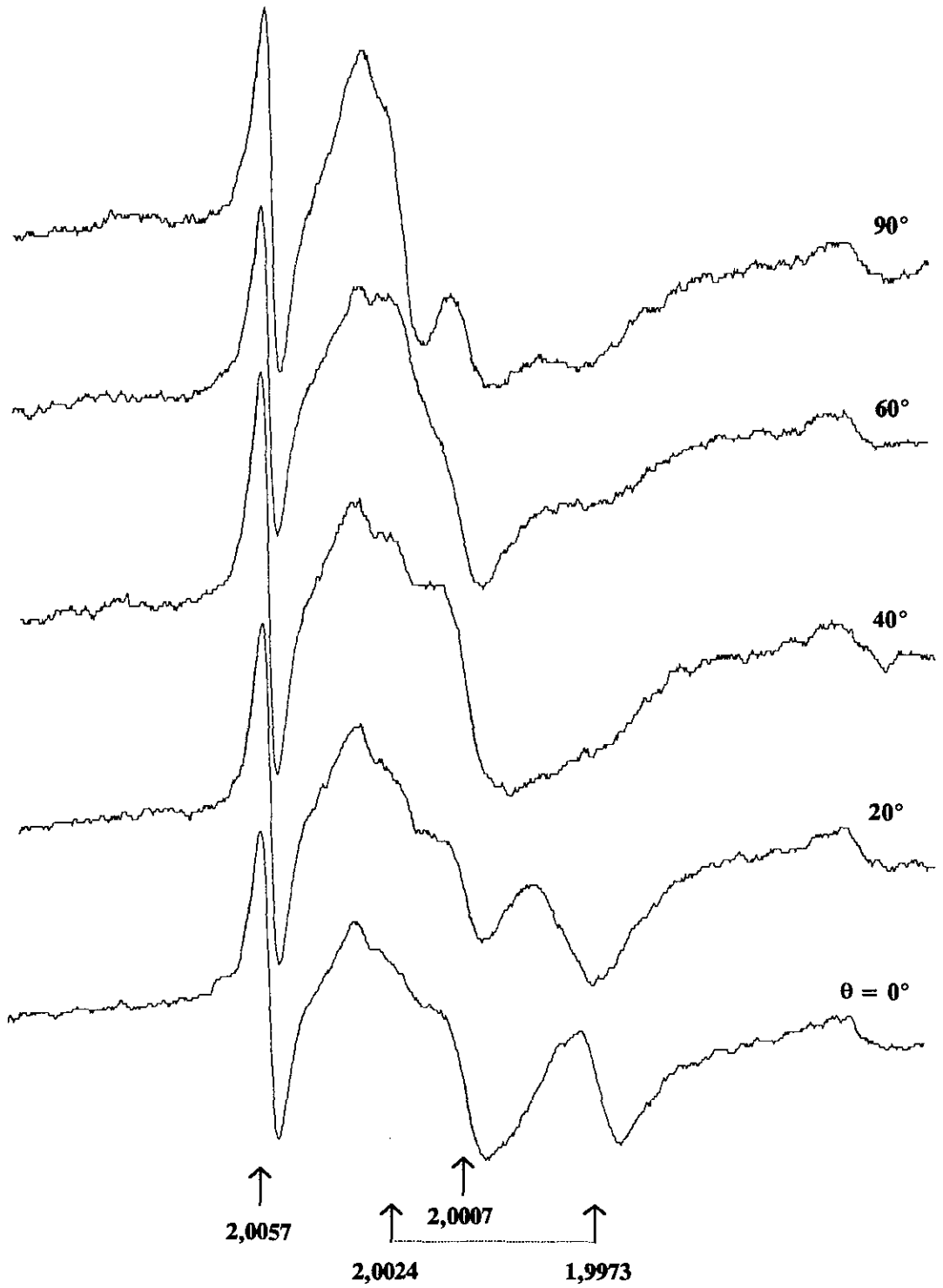


Figura 4.7: Espectros em banda-X do fragmento MUI aquecido a 210°C por 1260 minutos, com \mathbf{H} variando no plano paralelo à superfície do esmalte (plano dos prismas).

4.3.3 Variação angular dos fatores g em banda-Q

Medidas em banda-Q foram realizadas com o objetivo de resolver linhas superpostas e esclarecer o movimento de linhas nas variações angulares obtidas em banda-X.

Espectros do fragmento LUI natural, obtidos em 35 GHz, são mostrados na figura 4.8. Pode-se observar que o sinal em $g = 2,0024$ (posição $\theta = 0^\circ$), observado em banda-X (fig. 4.4), é de fato constituído por duas linhas com fatores g muito próximos. A variação angular em um plano paralelo ao plano dos prismas confirma o comportamento observado em banda-X: a linha em $g = 1,9973$ tem um máximo em $\theta = 0^\circ$. Com a variação de θ entre 0° e 90° esta linha se desloca em direção a posição de $g = 2,0025$, tomando-se menos intensa e mais larga a medida que θ se afasta das posições 0° e 90° . Na posição $\theta = 90^\circ$ a linha em $g = 2,0025$ tem intensidade máxima, e a linha em $g = 1,9973$ intensidade mínima.

Na região de campo baixo observa-se, em $\theta = 0^\circ$, duas linhas em $g = 2,0028$ (A) e $g = 2,0020$ (B). Com a variação de θ observa-se uma variação de intensidade das linhas A e B. A linha B aumenta de intensidade entre $\theta = 0^\circ$ e 60° , para depois diminuir. Em $\theta = 90^\circ$ observa-se uma linha intensa em $g = 2,0025$.

Dos resultados apresentados pode-se sugerir duas interpretações para o espectro da amostra LUI: a primeira supõe que o espectro é constituído por uma espécie de simetria ortorrômbica. As componentes principais dos fatores g são observadas, com intensidades variáveis, para qualquer orientação do campo em relação à amostra. Este efeito é devido à desorientação dos prismas e/ou dos microcristais de HAp.

A segunda hipótese supõe que o espectro seja constituído por duas espécies, uma com simetria axial e outra com simetria ortorrômbica. Esta possibilidade foi sugerida por Rossi e Poupeau (1990) baseando-se nas variações angulares do fragmento de esmalte de um

mamífero fóssil (Dorkovo). A variação angular da amostra LUI difere do esmalte Dorkovo. Rossi e Poupeau observaram um espectro ortorrômbico típico de um sistema policristalino em que a intensidade e a posição das linhas não se modificam com a variação angular. Esta situação não é observada na amostra LUI.

Considerando que o espectro seja formado por uma espécie com simetria ortorrômbica, pode-se determinar seus fatores g a partir da variação angular. Na posição $\theta = 0^\circ$ observa-se as três linhas associadas à espécie ortorrômbica (fig. 4.8) cujos fatores g são: $g_1 = 1,9973$, $g_2 = 2,0020$ e $g_3 = 2,0028$.

A orientação $\theta = 0^\circ$ é aquela em que o campo magnético está alinhado paralelamente aos prismas. À esta direção se orienta preferencialmente o eixo de simetria máxima (c) dos microcristais de HAp. Como a intensidade da linha em $g = 1,9973$ é máxima em $\theta = 0^\circ$, pode-se concluir que a componente g_1 do tensor g está alinhada segundo a direção do eixo c da hidroxiapatita, e g_2 e g_3 se situam em um plano perpendicular a essa direção.

Quando o campo magnético está alinhado na direção paralela e perpendicular a g_1 observa-se também, no espectro, as linhas correspondentes a g_3 e g_2 , e g_1 , respectivamente. Este efeito pode ser devido a pequenas distorções no alinhamento da estrutura prismática ou dos microcristais de hidroxiapatita no interior dos prismas. Pode ser também proveniente de posições não equivalentes da espécie paramagnética na HAp.

Na segunda hipótese, para interpretação do espectro deve-se admitir que a linha intensa em $g = 1,9973$ (posição $\theta = 0^\circ$) e em $g = 2,0025$ (posição $\theta = 90^\circ$) pertence a uma espécie com simetria axial, com alto grau de ordenamento em relação à estrutura da HAp. A existência de uma variação angular bem definida para esta linha reforça esta hipótese.

O espectro ortorrômbico seria constituído pelas linhas observadas em $g = 2,0028$, $g = 2,0020$ ($\theta = 0^\circ$) e em $g = 1,9973$ ($\theta = 90^\circ$). Em $\theta = 90^\circ$ as linhas g_2 e g_3 estariam

superpostas a g_{\perp} da espécie axial. A hipótese de duas espécies é reforçada pelos resultados de banda-Q em amostras de fragmentos aquecidos, que serão discutidos a seguir.

A variação angular, nas posições $\theta = 0^{\circ}$ e 90° , realizada com o fragmento aquecido a 205°C é mostrada na figura 4.9. Observa-se que as linhas g_2 e g_3 que caracterizavam o espectro ortorrômbico não estão mais presentes no espectro. Os fatores g da linha em campo baixo é o mesmo nas posições $\theta = 0^{\circ}$ e 90° . As linhas se movimentam entre $g = 2,0024$ e $g = 1,9973$ com periodicidade de 90° , indicando que a espécie possui simetria axial com $g_{\perp} = 2,0025$ e $g_{\parallel} = 1,9973$.

A espécie isotrópica em $g = 2,0007$ é completamente resolvida nos espectros de banda-Q. A linha desta espécie cresce nos primeiros 20 minutos do aquecimento a 210°C . Linhas de um septeto hiperfino ($g = 2,0033$), atribuídas a um radical orgânico $\text{R}-(\text{CH}_3)_2$, são também observadas no espectro [47].

Os resultados das experiências de aquecimento podem ser explicados pelas duas propostas para interpretação do espectro da amostra LUI. No primeiro caso o aquecimento transformaria a espécie ortorrômbica em axial. Pela segunda hipótese a espécie axial já estaria presente na amostra não aquecida, e o aquecimento seria responsável pelo aumento de concentração desta espécie.

Medidas em banda-Q de fragmentos da amostra MUI (figura 4.10) revelam que a linha larga observada em banda-X, em $g = 2,0018$ (posição $\theta = 90^{\circ}$), é constituída pela superposição de 3 sinais em $g_3 = 2,0029$, $g_2 = 2,0020$ e $g = 2,0007$.

A variação angular da amostra não aquecida apresenta movimento de linhas e variação de suas intensidades, entre as posições de $g_3 = 2,0029$ e $g_2 = 2,0020$ e entre essas posições e $g_1 = 1,9973$. A posição da linha em $g = 2,0007$ não se modifica com a variação de

θ , o que confirma sua atribuição a uma espécie isotrópica.

A variação angular dos fatores g não pode não ser quantificada pela dificuldade de se definir a posição das linhas para cada valor de θ . Entretanto, pode-se observar uma periodicidade de 60° entre o máximo e mínimo das intensidade e posições das linhas em $g_3 = 2,0029$ e $g_2 = 2,0020$. Para $\theta = 0^\circ$ ($H //$ à direção preferencial dos prismas, $H // c$) observa-se um máximo das linhas em $g_1 = 1,9973$ e $g_3 = 2,0029$ indicando a existência de centros paramagnéticos orientados com g_1 e g_3 paralelos ao eixo principal de simetria da HAp, respectivamente. Na posição de $\theta = 60^\circ$ a linha em $g_2 = 2,0020$ apresenta sua máxima intensidade, indicando que esta é a direção principal de g_2 .

Na posição $\theta = 90^\circ$ ($H \perp$ à direção preferencial dos prismas, $H \perp c$) observa-se os três fatores g . Os valores principais do tensor são medidos nas posições de $\theta = 0^\circ$ (g_3 e g_1) e $\theta = 60^\circ$ (g_2). Esta variação angular indica que o espectro da amostra MUI é constituído por uma espécie com simetria ortorrômbica, além das espécies isotrópicas ($g = 2,0007$ e $g = 2,0057$).

Nas amostras aquecidas a 200°C se observa uma diminuição na intensidade da linha em $2,0026$ nas posições entre $\theta = 60^\circ$ e 90° . As variações angulares na amostra aquecida a 210°C mostram somente uma linha (ao invés de duas linhas, na amostra não aquecida) que se movimenta entre as posições de $g = 2,0026$ e $2,0018$ com periodicidade de 60° . Na posição de $\theta = 0^\circ$, verifica-se que a razão entre a intensidade de g_1 e g_3 é maior que na amostra não aquecida.

Estes resultados indicam que o aquecimento reorienta as espécies paramagnéticas fazendo desaparecer posições não equivalentes da espécie e aumentando o número de radicais alinhados com o eixo c da hidroxiapatita. Entretanto, esta reorientação não é acompanhada pelo rotação da espécie, como foi observado na amostra LUI.

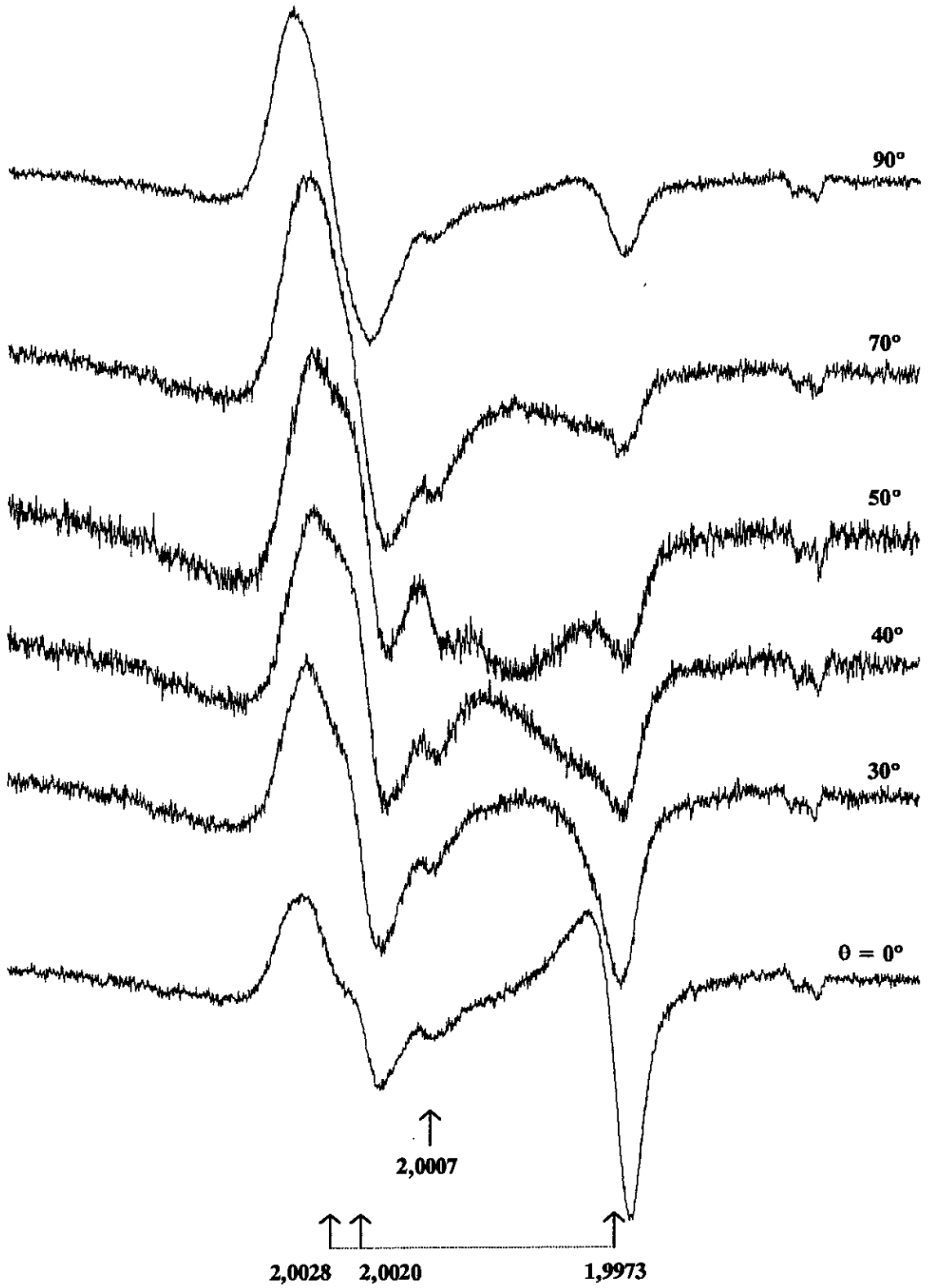


Figura 4.8: Espectros em banda-Q do fragmento LUI natural com H variando no plano paralelo ao plano dos prismas do esmalte.

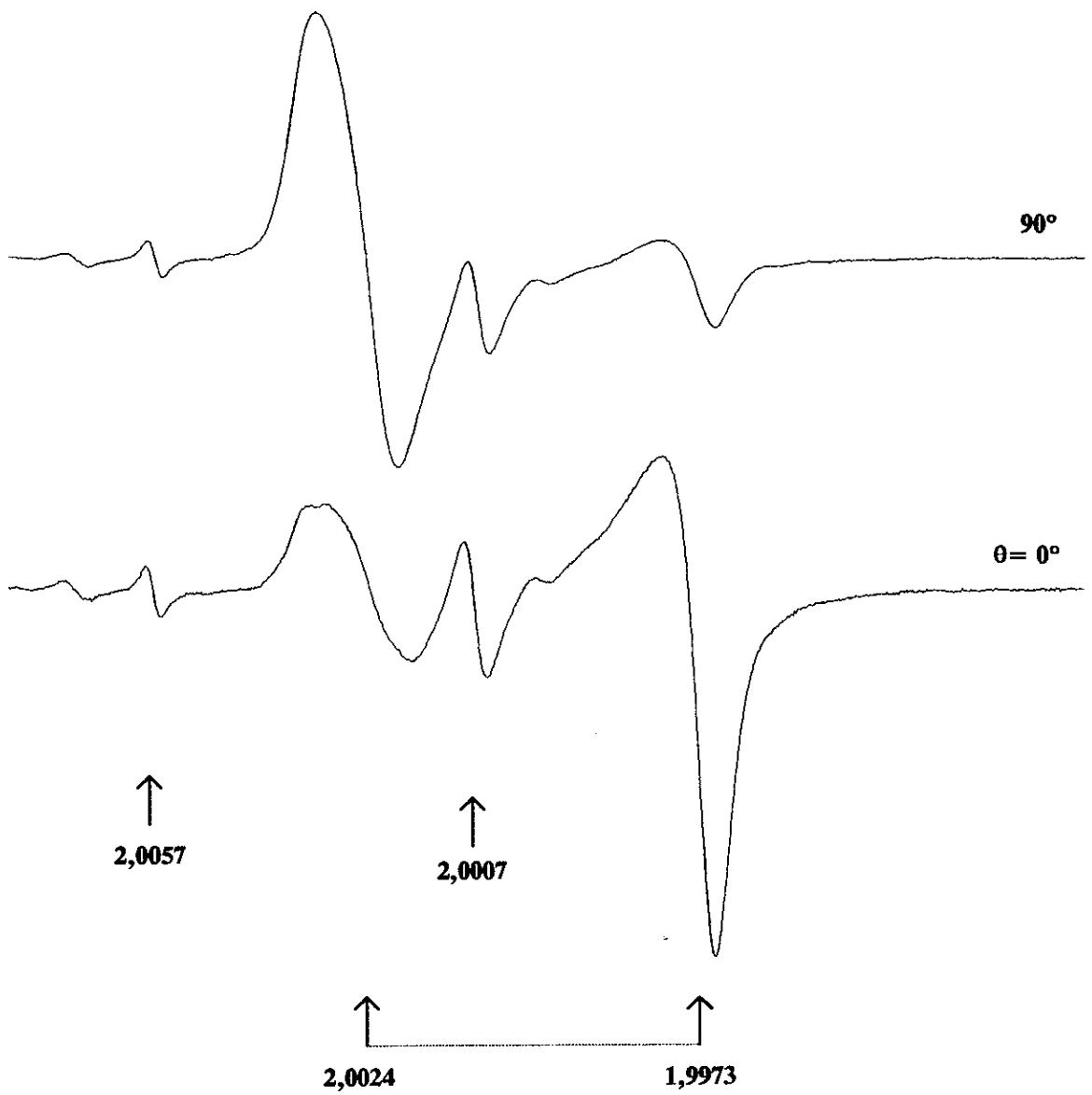


Figura 4.9: Espectros em banda-Q do fragmento LUI aquecido a 205°C por 55 minutos, com o campo magnético \mathbf{H} orientado paralelamente ($\theta = 0^\circ$) e perpendicularmente ($\theta = 90^\circ$) à direção dos prismas do esmalte.

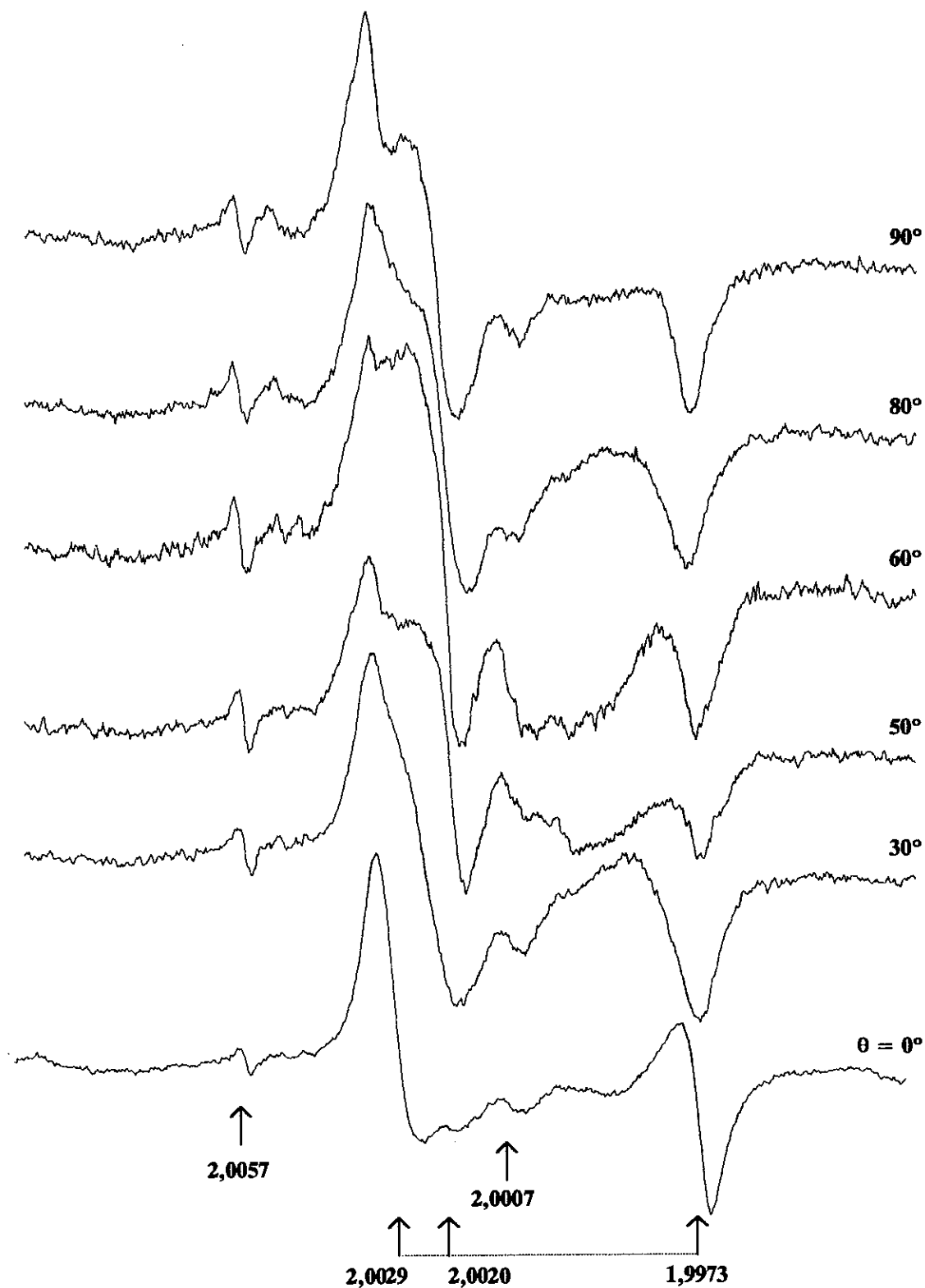


Figura 4.10: Espectros em banda-Q do fragmento MUI natural, com \mathbf{H} variando no plano paralelo à superfície do esmalte (plano dos prismas).

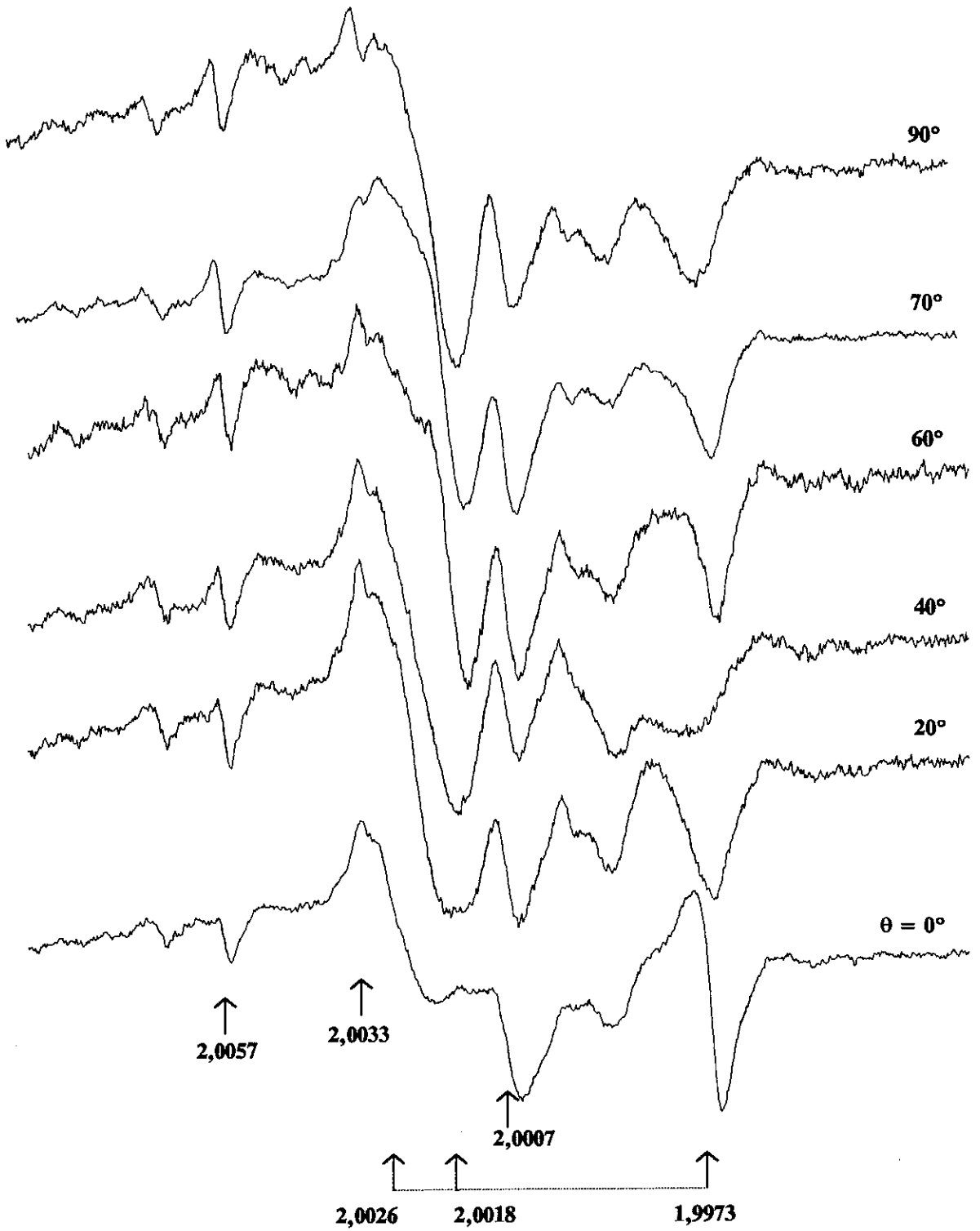


Figura 4.11: Espectros em banda-Q do fragmento MUI aquecido a 200°C por 55 minutos, com H variando no plano paralelo à superfície do esmalte (plano dos prismas).

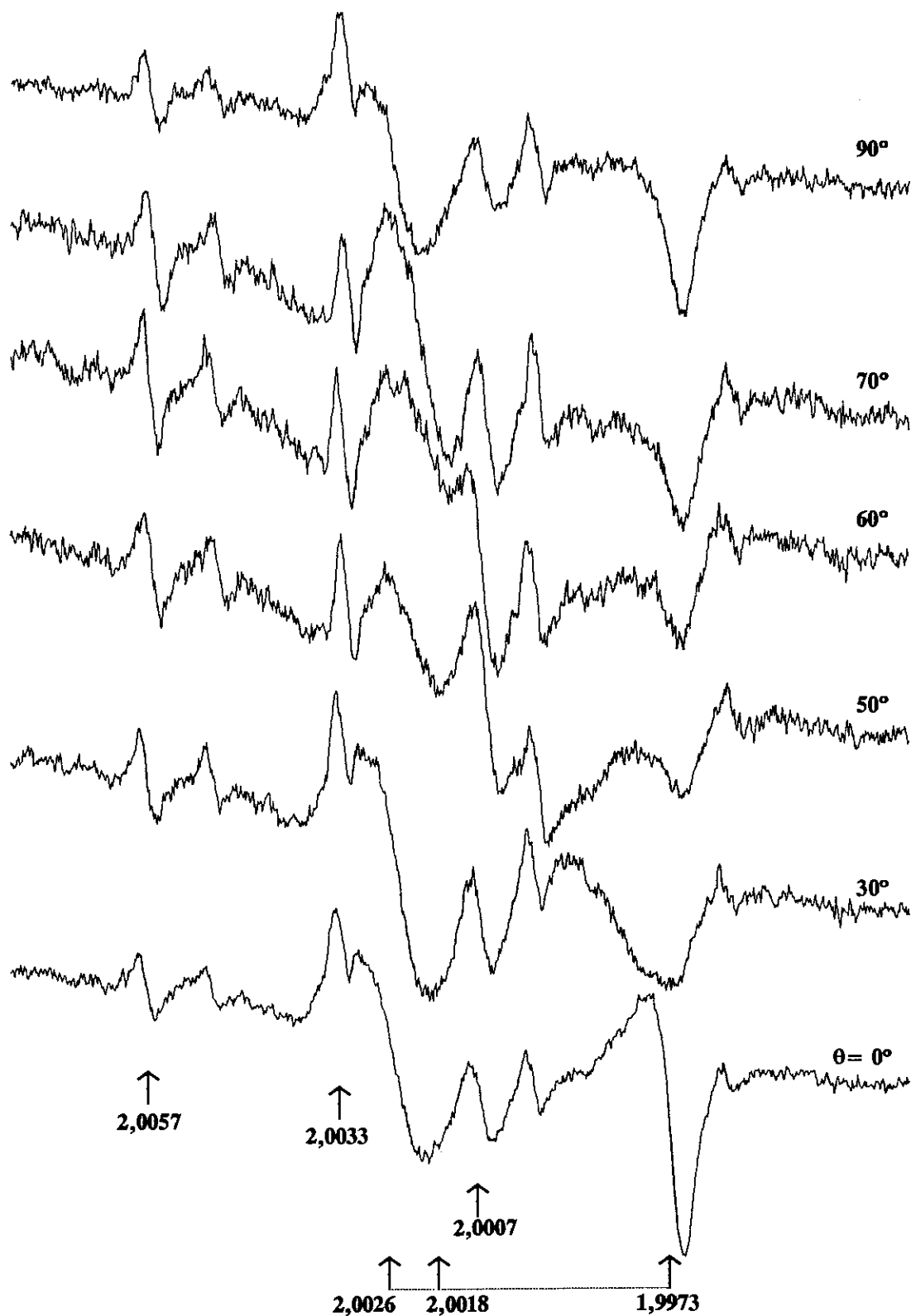


Figura 4.12: Espectros em banda-Q do fragmento MUI aquecido a 210°C por 90 minutos, com H variando no plano paralelo à superfície do esmalte.

4.3.4 Variação angular dos fatores g do esmalte aquecido e reirradiado

Fragmentos das amostras LUI e MUI foram aquecidas à temperatura de 400°C até a eliminação do sinal de RPE e em seguida reirradiadas. As variações angulares (figs. 4.13, 14, 15, 16, 17) destas amostras são semelhantes aquelas das amostras não aquecidas, sugerindo que a radiação produz novamente as mesmas espécies que nas amostras não aquecidas.

As espécies isotrópicas em $g = 2,0007$ e $g = 2,0057$ são também observadas nos espectros das amostras LUI e MUI, mas com intensidades menores que na amostra natural.

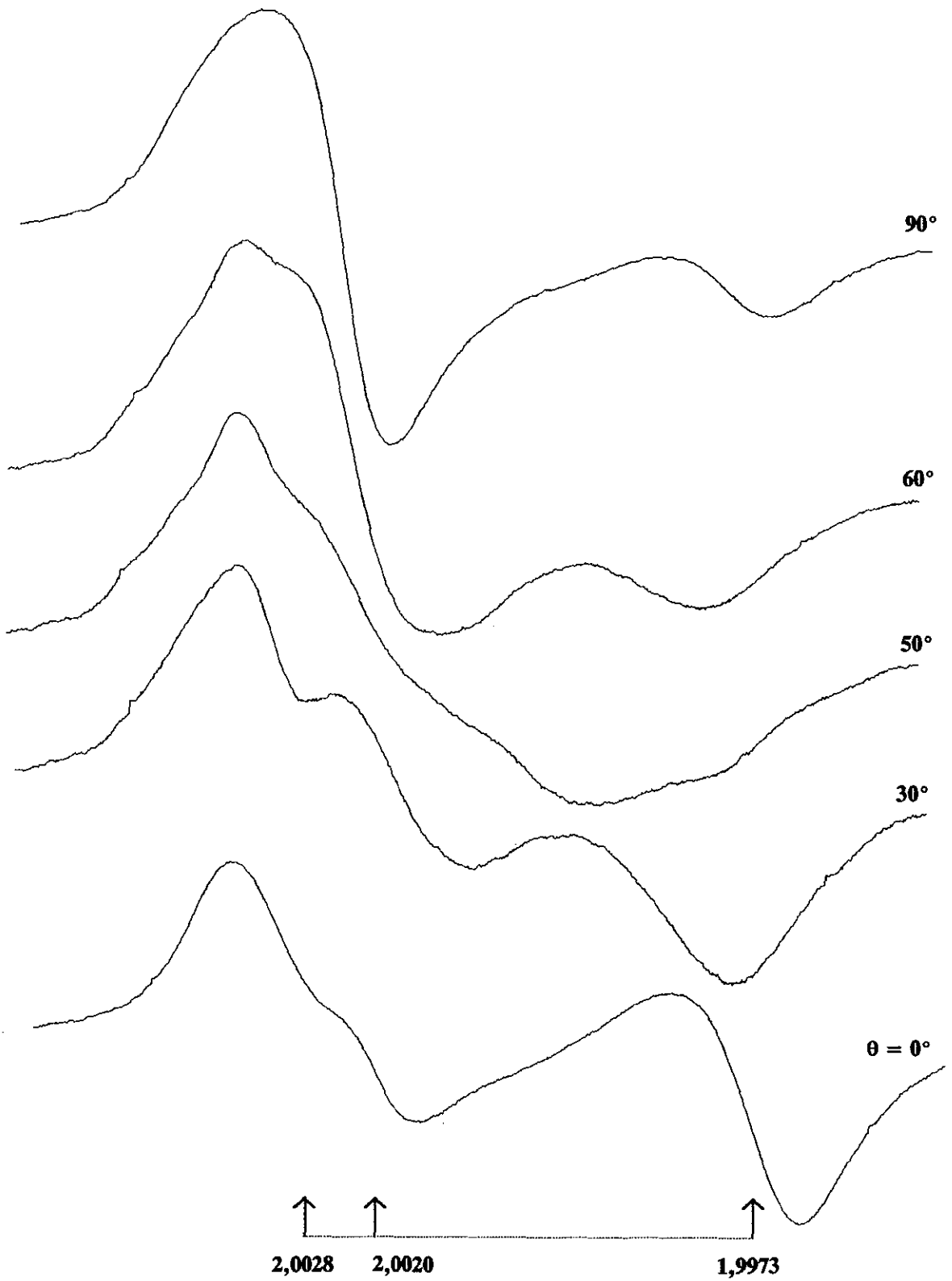


Figura 4.13: Espectros em banda-X do fragmento LUI aquecido a 400°C e reirradiado variando no plano paralelo ao plano dos prismas do esmalte.

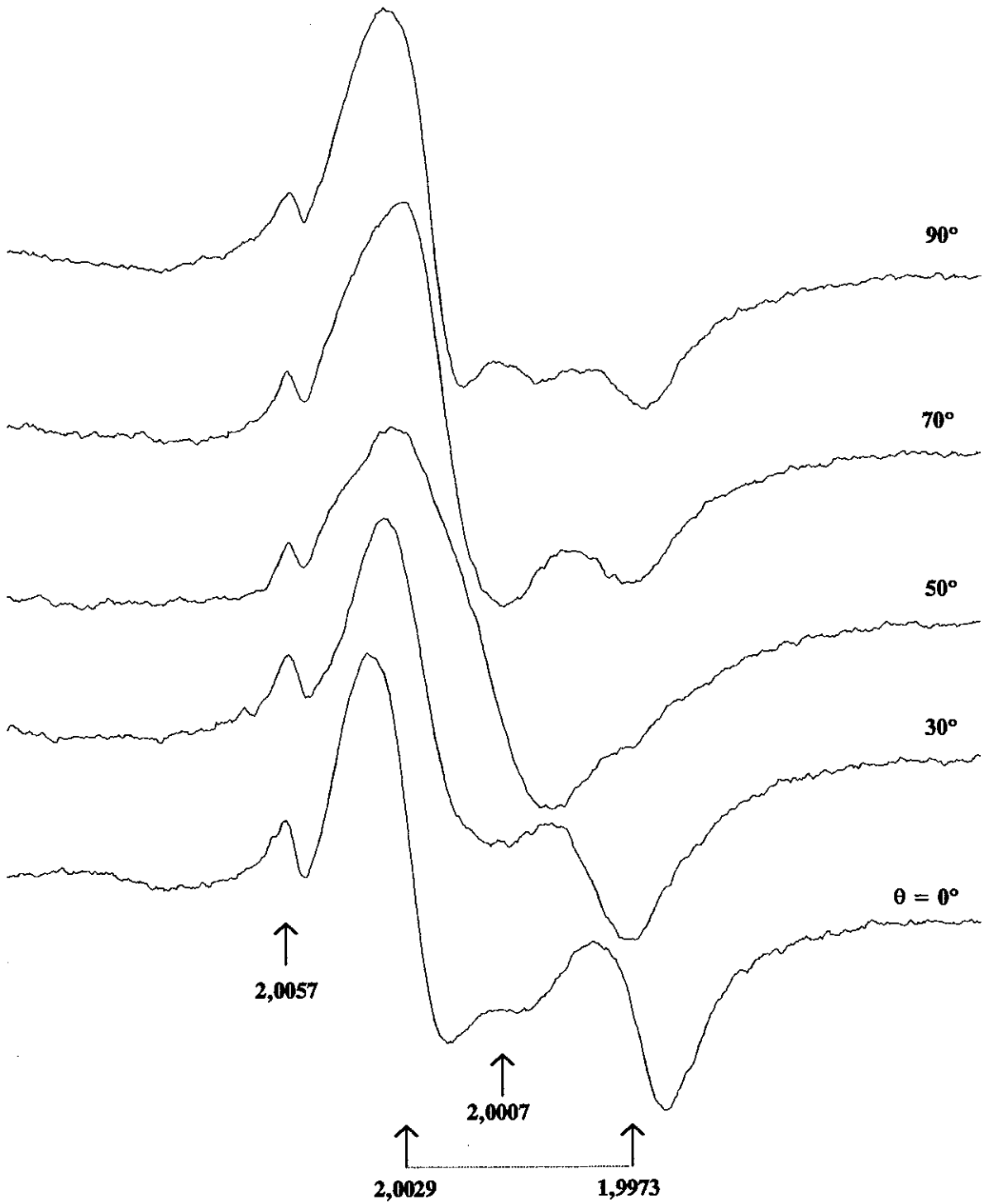


Figura 4.14: Espectros em banda-X do fragmento MUI aquecido a 400°C e reirradiado, com H variando no plano paralelo à superfície do esmalte (plano dos prismas).

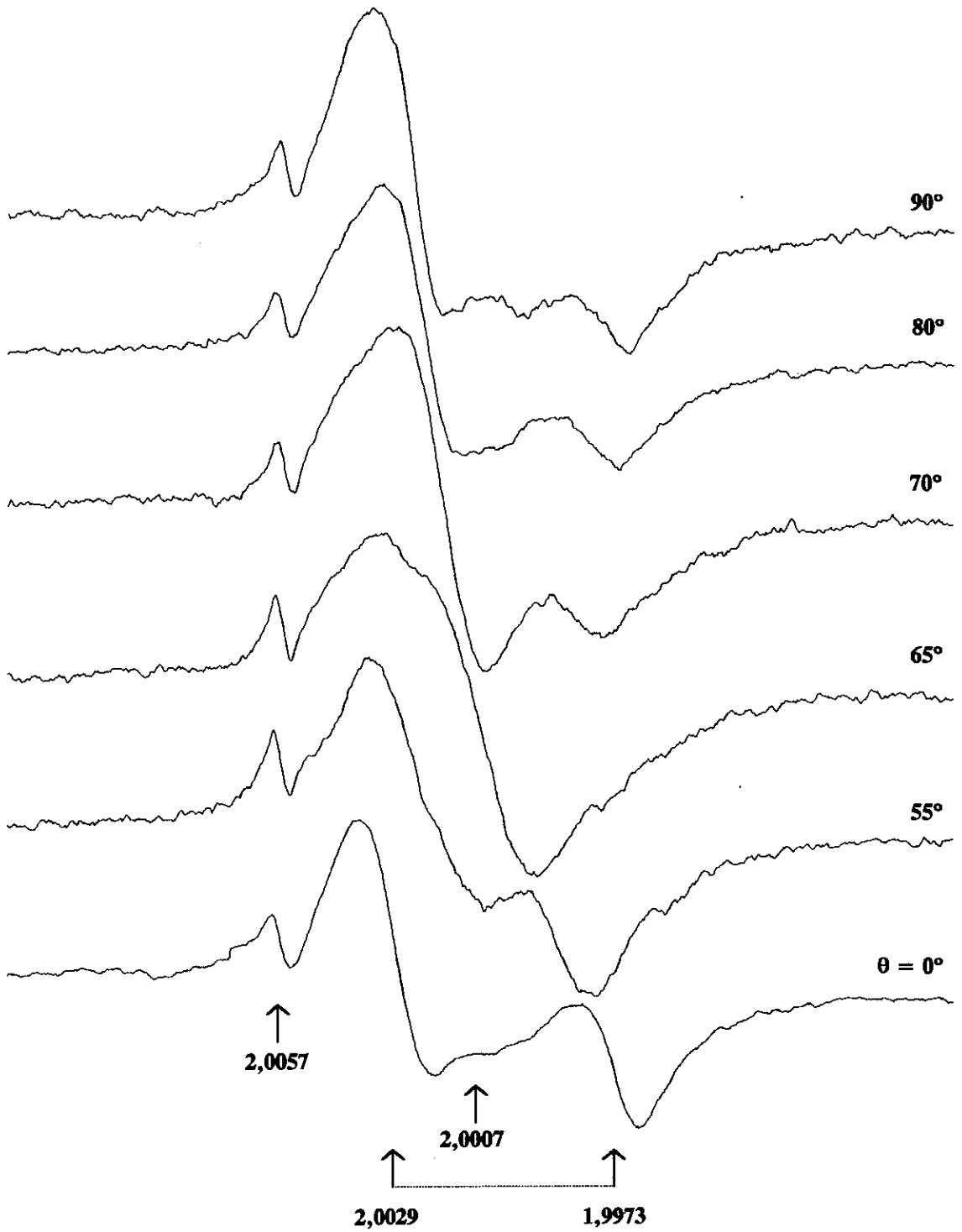


Figura 4.15: Espectros em banda-X do fragmento MUI aquecido a 400°C e reirradiado, com \mathbf{H} variando no plano perpendicular à superfície do esmalte e alinhado com a direção preferencial dos prismas.

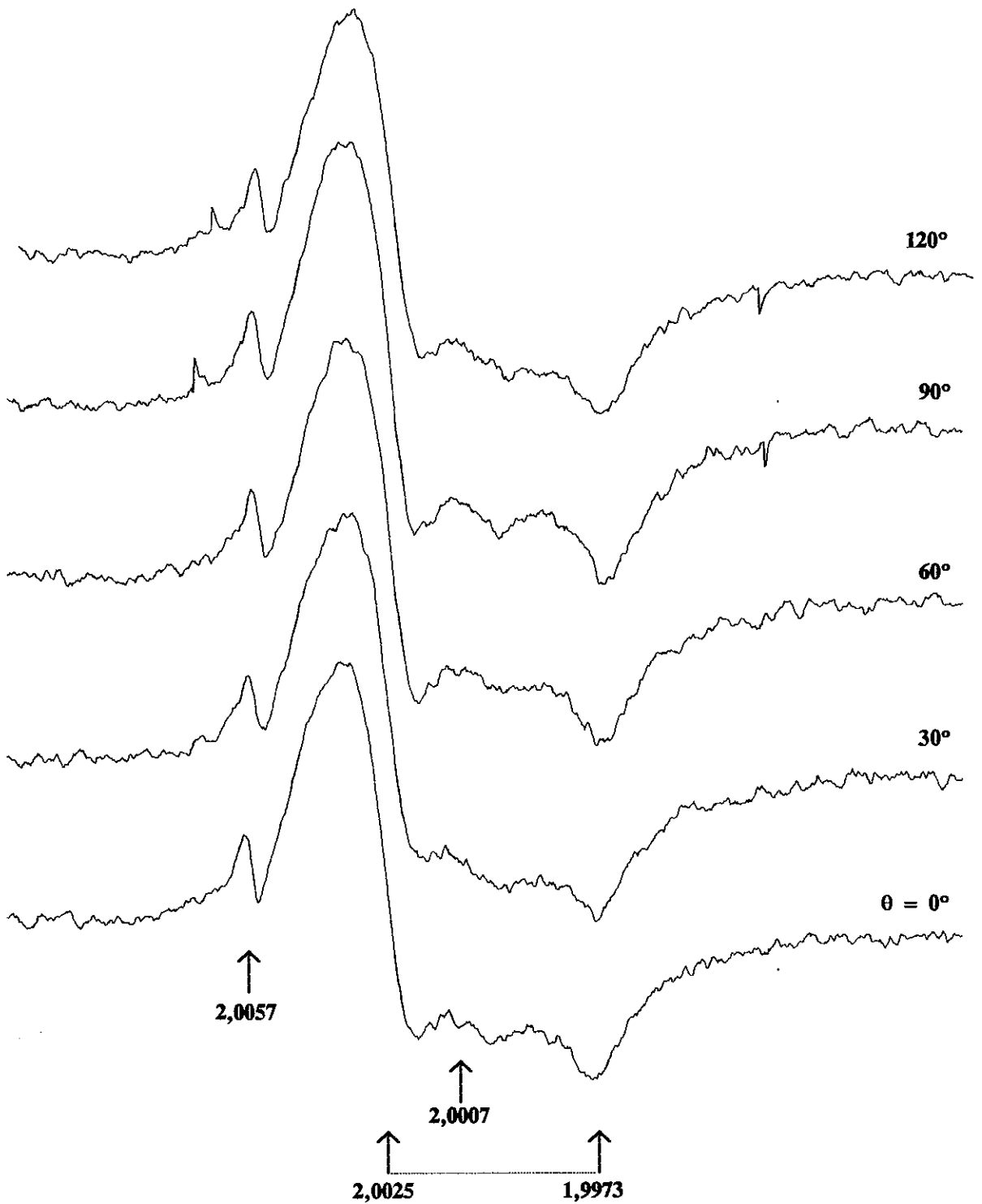


Figura 4.16: Espectros em banda-X do fragmento MUI aquecido a 400°C e reirradiado, com H variando no plano perpendicular à superfície do esmalte e alinhado perpendicularmente à direção preferencial dos prismas.

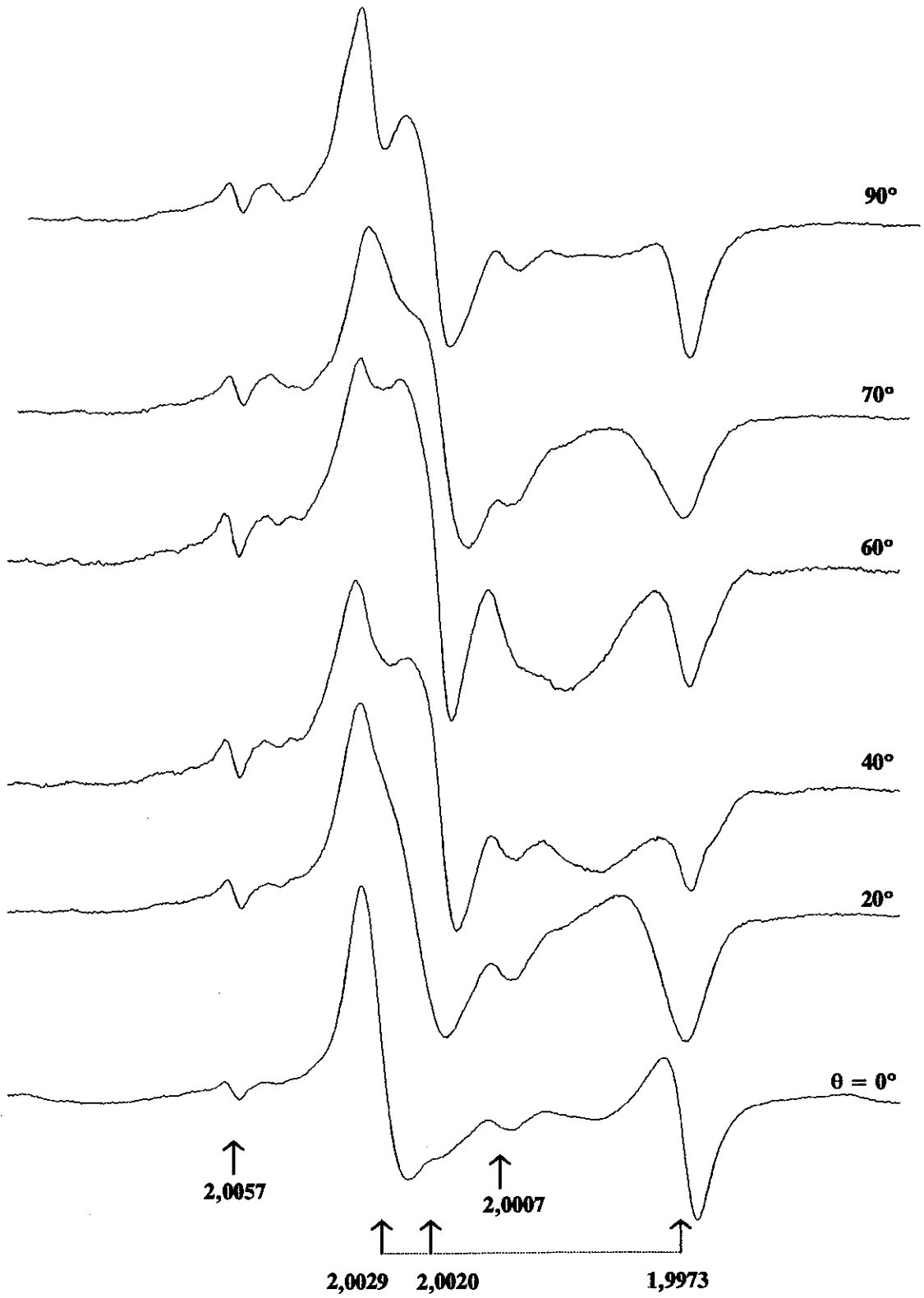


Figura 4.17: Espectros em banda-Q do fragmento MUI aquecido a 400°C e reirradiado, com θ variando no plano paralelo à superfície do esmalte (plano dos prismas).

4.3.5 Experiências de abaixamento da temperatura da amostra: a identificação das espécies paramagnéticas presentes no espectro de RPE

Medidas de RPE em temperaturas variando entre 20 e 300 K permitem identificar, de forma unívoca, as espécies paramagnéticas presentes no espectro de RPE das amostras LUI e MUI.

Na amostra LUI observa-se que o abaixamento da temperatura produz um desdobramento do sinal em 2,0025 em duas linhas. A separação entre elas aumenta à medida que a temperatura diminui (fig. 4.18). A 20 K os fatores g dos dois sinais são de $g = 2,0032$ e $g = 2,0020$. A posição da linha em $g = 1,9973$ não é modificada.

O comportamento do espectro com o abaixamento da temperatura da amostra sugere que as linhas em 2,0032, 2,0020 e 1,9973 pertencem a uma espécie que apresenta movimento de rotação no plano formado pelas direções de g_2 e g_3 , pois o espectro da espécie é axial à temperatura ambiente ($\theta = 90^\circ$) e se torna ortorrômbico à medida que a velocidade de rotação da espécie diminui (à baixa temperatura).

Este resultado descarta a hipótese do espectro da amostra LUI natural ser constituído por linhas de somente uma espécie paramagnética com simetria ortorrômbica (hipótese 1). Ele reforça a segunda hipótese da presença de duas espécies: uma com simetria axial e com movimento de rotação, e a outra ortorrômbica e desprovida de rotação. A espécie axial é a única presente nas amostras aquecidas.

O abaixamento da temperatura não altera o espectro da amostra MUI indicando que as linhas do espectro pertencem a uma espécie ortorrômbica bloqueada. Nesta amostra não ocorre a formação da espécie com movimento de rotação.

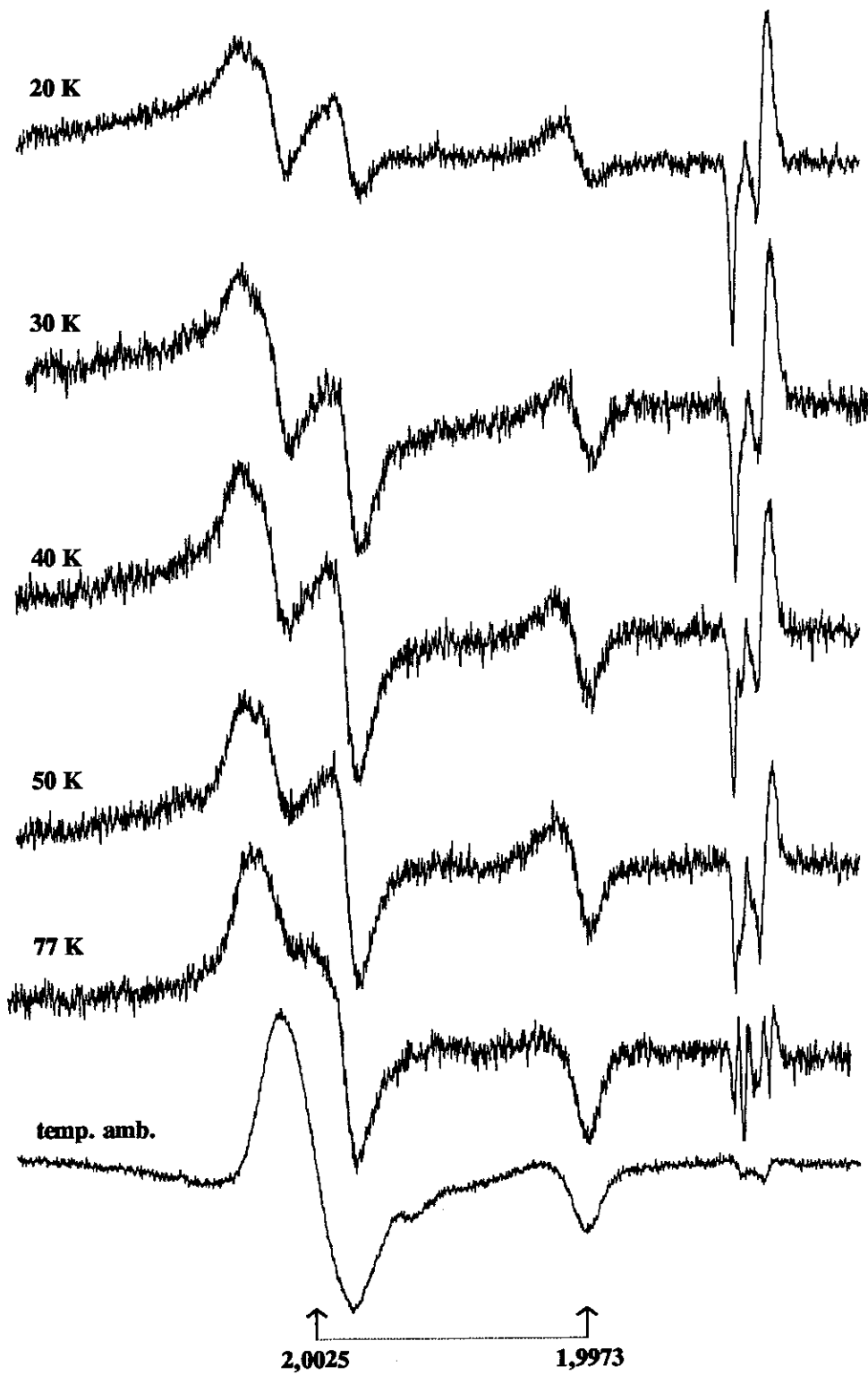


Figura 4.18: Espectros em banda-Q do fragmento LUI na posição $\theta = 90^\circ$ (veja fig. 4.8) à temperatura ambiente e à baixa temperatura.

4.4 Aquecimentos Isotérmicos nas Amostras LUI e MUI: A Reorientação da Espécie

Nesta parte do trabalho, investiga-se as modificações produzidas por aquecimentos isotérmicos nas espécies paramagnéticas criadas por irradiação nas amostras LUI e MUI. Com este estudo procura-se obter informações mais detalhadas sobre a natureza e estabilidade térmica destas espécies, assim como explicar o estreitamento do sinal em $g = 2,0024$ e o aumento da intensidade da linha em $g = 1,9973$, após o tratamento térmico da amostra.

4.4.1 Aquecimentos isotérmicos em fragmentos de esmalte LUI e MUI

Fragmentos LUI foram aquecidos a 200°C por intervalos de tempo variados até 850 minutos. Após cada aquecimento obtinha-se o espectro de RPE (à temperatura ambiente) da amostra e determinava-se então a área total do espectro e as áreas das linhas em $g = 2,0024$ e $g = 1,9973$. As medidas de RPE foram realizadas com o campo magnético paralelo à direção dos primas (posição $\theta = 0^{\circ}$).

Observa-se (fig. 4.19 e 4.20) um aumento da área do sinal em $g = 1,9973$ e uma diminuição da área do sinal em $g = 2,0024$, nos minutos iniciais do aquecimento, assim como o estreitamento desta última linha, conforme mencionado no item 4.3.2. Entretanto, a área total do espectro permanece praticamente constante durante o aquecimento, visto que o pequeno aumento (10 %) observado na fase inicial é devido ao crescimento do sinal em $g = 2,0007$ que se encontra parcialmente superposto à linha em $2,0024$. Deve-se considerar também o surgimento da linha em $g = 2,0033$ que é atribuída a uma espécie orgânica [47].

Este resultado indica que o número de centros com g_1 orientados na direção do eixo de simetria da HAp aumenta com o aquecimento, sugerindo, com isto, a existência de um processo de redistribuição dos radicais em torno de c , que se traduz em um aumento da concentração de centros com g_1 orientado segundo a direção de c .

Aquecimentos isotérmicos a 210°C foram realizados com fragmentos da amostra MUI orientados na posição $\theta = 60^\circ$ (fig. 4.21). A observação da reorientação das espécies é mais difícil de ser acompanhada no esmalte MUI, pois a espécie ortorrômbica é instável e decai rapidamente com aquecimentos a 210°C . Por outro lado observa-se um aumento da intensidade da linha isotrópica com o aquecimento, interferindo na medida da área sobre as linhas em $g = 2,0024$ e $g = 1,9973$. Mesmo assim pode-se verificar que a razão de intensidade entre g_1 e g_3 nas amostras aquecidas a 900 minutos é muito menor que na amostra não aquecida, indicando com isso a ocorrência do processo de reorientação dos centros paramagnéticos.

Pode-se observar um comportamento das linhas na região de $g = 2,0020$ e $g = 1,9979$ semelhante ao verificado na amostra LUI; a intensidade da linha em $g = 2,0020$ diminui com aquecimento, enquanto que a intensidade da linha em $g = 1,9979$ aumenta. O sinal da espécie isotrópica ($g = 2,0007$) cresce com o tratamento térmico e impossibilita a determinação das áreas das linhas em $g = 2,0020$ e $g = 1,9979$.

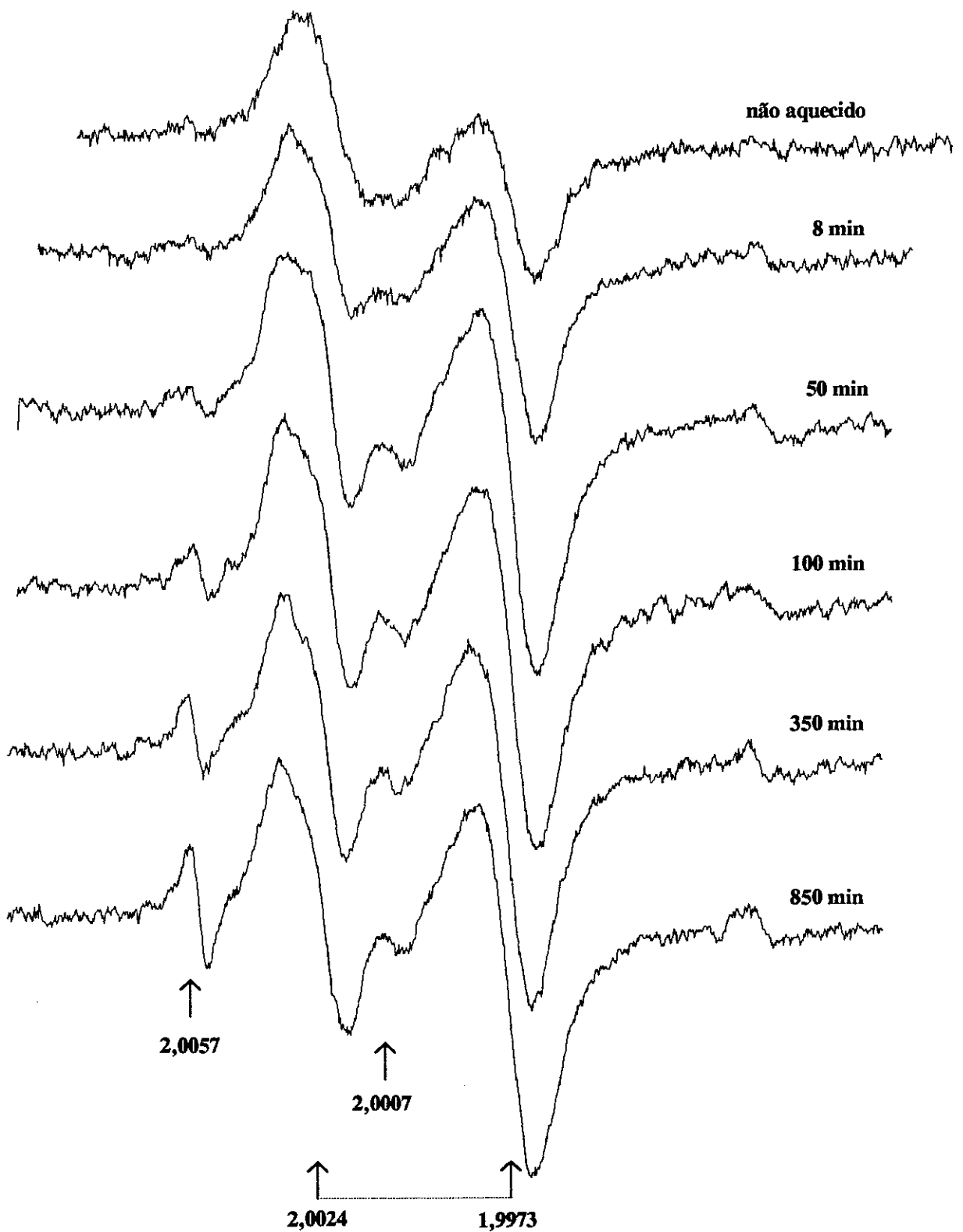


Figura 4.19: Espectros em banda-X do fragmento LUI natural e após aquecimentos a 200°C, na posição $\theta = 0^\circ$ (veja fig. 4.6).

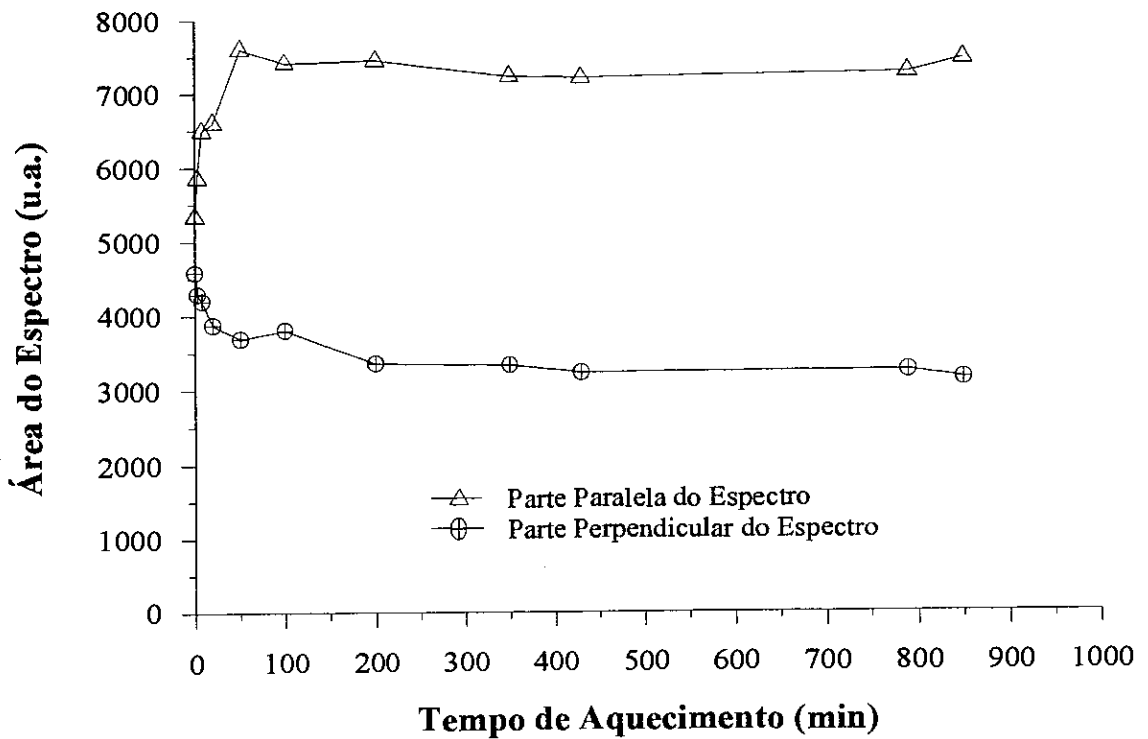
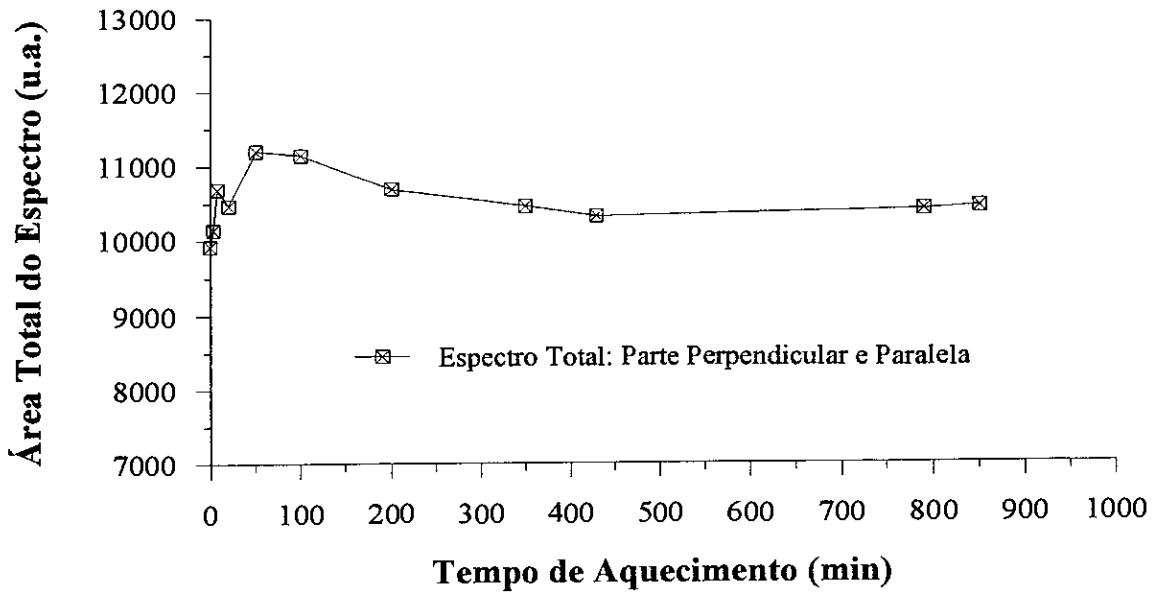


Figura 4.20: Gráficos de área do espectro de RPE do fragmento LUI na posição $\theta = 0^\circ$ (fig. 4.6) aquecido a 200°C . O erro das medidas de área é da ordem de 2,0 %.

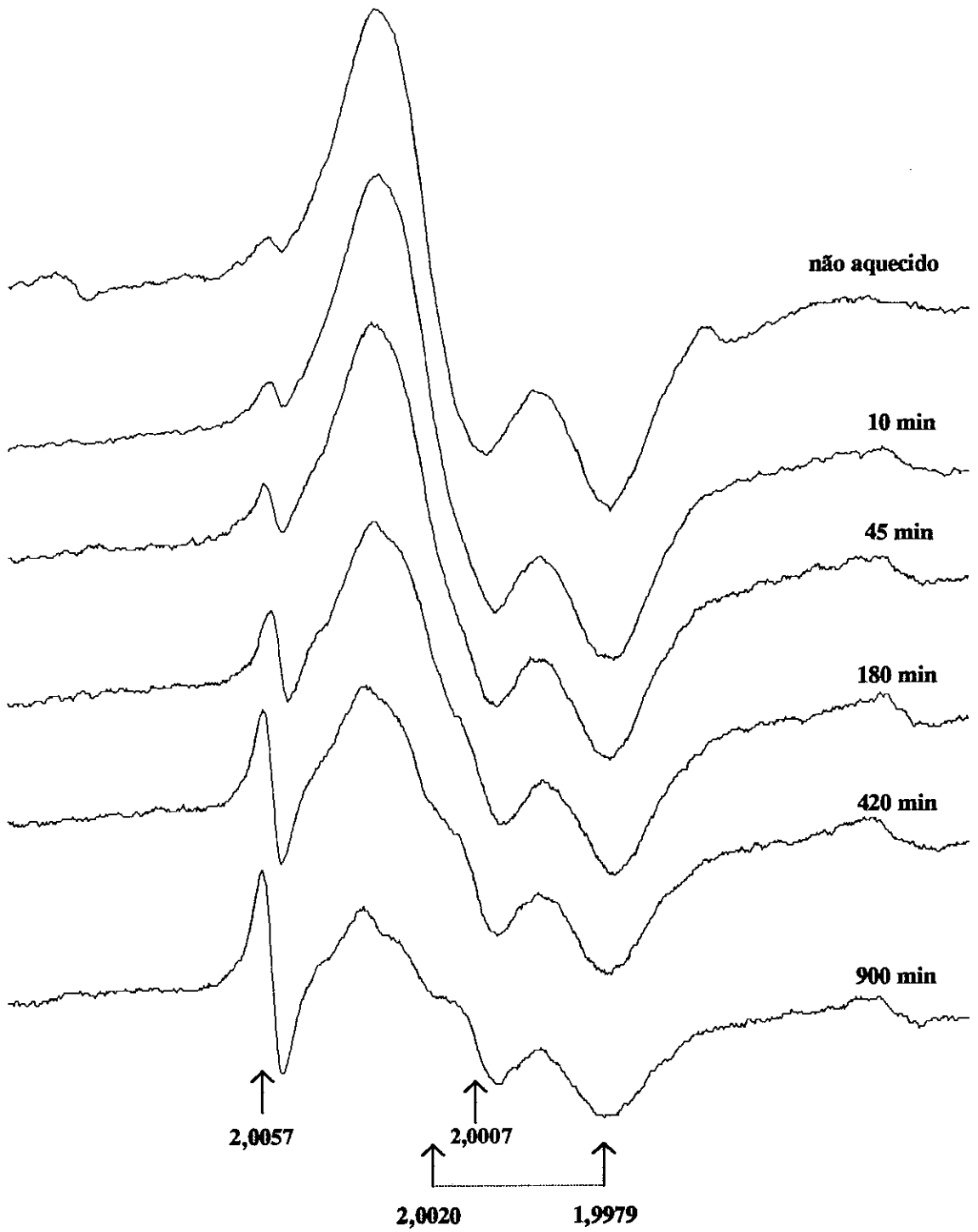


Figura 4.21: Espectros em banda-X do fragmento MUI natural e após aquecimentos a 210°C, na posição $\theta = 60^\circ$.

4.4.2 Aquecimentos isotérmicos com amostras em pó

Os defeitos paramagnéticos associados ao sinal assimétrico do espectro do esmalte apresentam grande estabilidade à temperatura ambiente. Por isso, os processos de redistribuição eletrônica destes defeitos só podem ser observados quando as amostras são aquecidas a temperaturas maiores que 200°C. Nos aquecimentos isotérmicos a 200°C dos fragmentos LUI, descritos anteriormente, verificou-se a reorientação da espécie ortorrômbica, sem perda de elétrons nestes defeitos. Na amostra MUI, a espécie ortorrômbica é mais instável e a reorientação dos radicais é acompanhada pela perda dos elétrons desemparelhados. Neste item procura-se estudar o processo de redistribuição eletrônica que tem como consequência a eliminação dos centros paramagnéticos.

Experiências de aquecimentos isotérmicos nas temperaturas de 310°C à 378°C e 250°C à 300°C foram efetuadas com amostras naturais dos esmaltes LUI e MUI, respectivamente. Alíquotas de esmalte em pó (LUI, 60 mg e MUI, 25 mg) com granulometria entre 125 e 80 μm), foram aquecidas por intervalos de tempo de 5 à 210 minutos. Após cada tratamento térmico obtinha-se os espectros de RPE, das amostras à temperatura ambiente. As curvas de decaimento do sinal com o tempo de aquecimento, em cada temperatura, foram obtidas a partir das medidas das intensidades pico a pico da linha em $g = 2,0020$.

Espectros dos esmaltes LUI e MUI, em pó, não aquecidos e após aquecimentos à temperatura de 310°C e 250°C, são apresentados nas figuras 4.22 e 4.23, respectivamente. Na cinética da amostra LUI observa-se a formação das espécies isotrópicas em $g = 2,0007$ e $g = 2,0057$. Os sinais destas espécies aumentam de intensidade nos primeiros minutos do aquecimento (5 minutos para a espécie 2,0007 e 15 minutos para a espécie 2,0057) para posteriormente decair.

O sinal em $g = 2,0020$, que é constituído pela superposição das linhas g_3 e g_2 da espécie ortorrômbica, apresenta uma diminuição de largura de linha (de $3,9 \pm 0,1$ Gauss para $2,8 \pm 0,1$ Gauss) e aumento da intensidade pico a pico, nos primeiros 5 minutos da cinética. Estas mudanças são devidas à alteração na simetria da espécie, de ortorrômbica para axial, como foi verificada nos item 4.3.3. A axialização da espécie é consequência da rotação do radical paramagnético em torno do eixo c da hidroxiapatita.

A segunda etapa da cinética se caracteriza pela diminuição da intensidade do espectro da espécie axial. Nas figuras 4.24 e 4.25 são apresentadas as curvas de decaimento do sinal na região de $g = 2,0020$ para as temperaturas 310°C , 335°C , 350°C e 378°C . Os resultados experimentais foram simulados com funções cinéticas de primeira e segunda ordem e ordem $3/2$. As curvas de decaimento da espécie axial nas diferentes temperaturas não podem ser simuladas por uma só reação cinética. A melhor simulação dos pontos experimentais (figs. 4.24, 25) foi realizada com uma soma de duas funções cinéticas de primeira ordem, descrita pela expressão:

$$\frac{dS}{dt} = -k_1 S_1 - k_2 S_2 \quad (4.1)$$

$$S(t) = S_1(t_0) \exp(-k_1 t) + S_2(t_0) \exp(-k_2 t) \quad (4.2)$$

onde: $S(t)$ é o número total de centros paramagnéticos presentes após o aquecimento por um tempo t ;

$S_1(t_0)$ e $S_2(t_0)$ são os números de centros que decaem com velocidades k_1 e k_2 , respectivamente, no tempo inicial de decaimento;

k_1 e k_2 são as constantes de velocidade das reações.

Este resultado indica a ocorrência de processos cinéticos de redistribuição eletrônica com diferentes velocidades envolvendo elétrons desemparelhados da espécie ortorrômbica, sugerindo a existência de espécies paramagnéticas com diferentes energias de ligação elétron-defeito. Isto poderia ser explicado por variações na vizinhança dos radicais.

Devido à complexidade do processo não é possível calcular o valor desta energia de ligação e conseqüentemente da vida média dos radicais.

Na cinética realizada com a amostra MUI a 250°C (fig. 4.23) observa-se o crescimento dos sinais isotrópicos em $g = 2,0057$ e $g = 2,0007$, logo no início do aquecimento. A intensidade desta última espécie cresce muito com o tratamento térmico impossibilitando o estabelecimento da curva de decaimento do sinal ortorrômbico. Entretanto, pode-se observar que o decaimento deste sinal é bem mais rápido que na amostra LUI, indicando que a estabilidade deste centro paramagnético pode apresentar grande variação em esmaltes de diferentes animais.

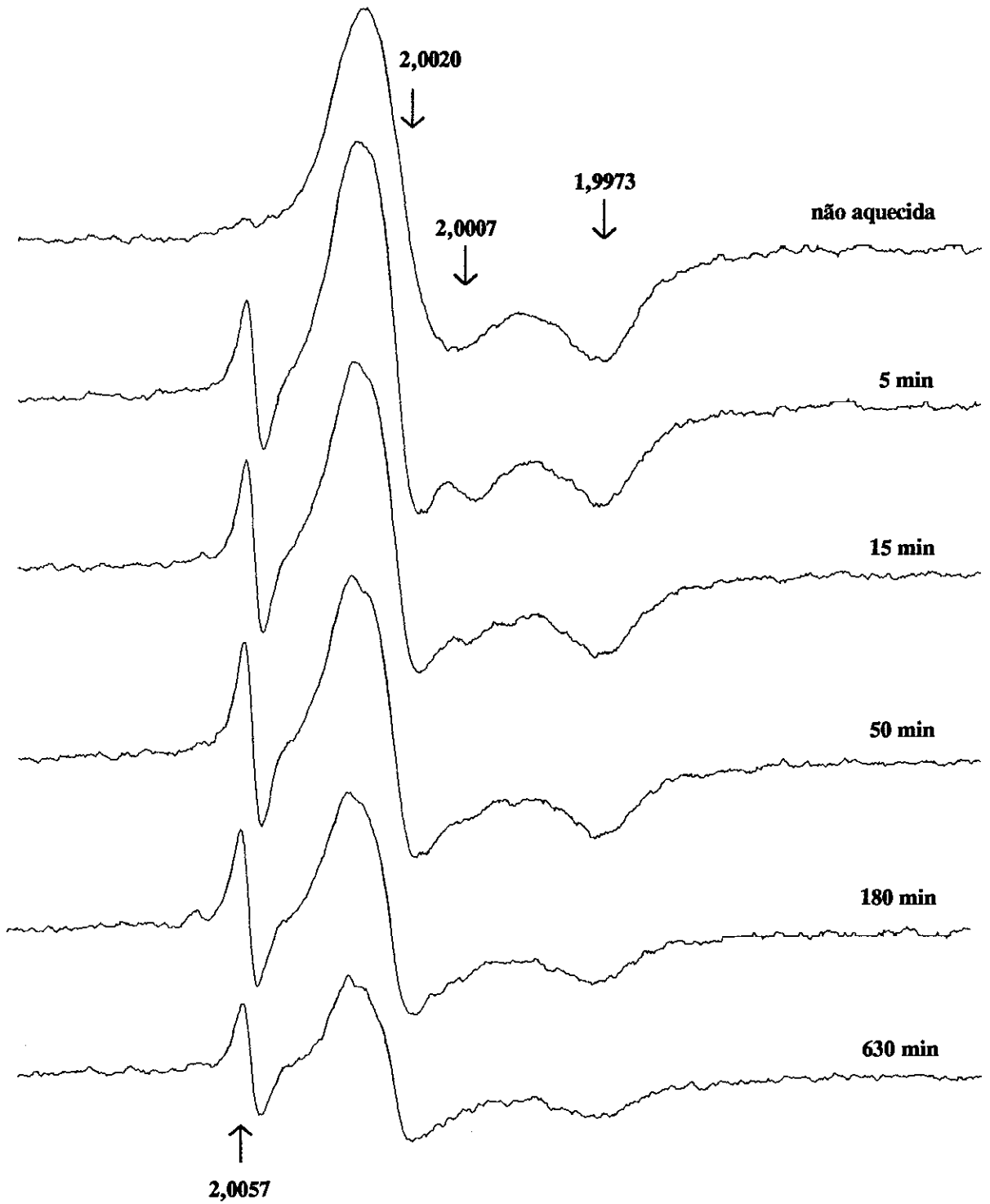


Figura 4.22: Espectros em banda-X da amostra LUI em pó, natural e após aquecimentos a 310°C.

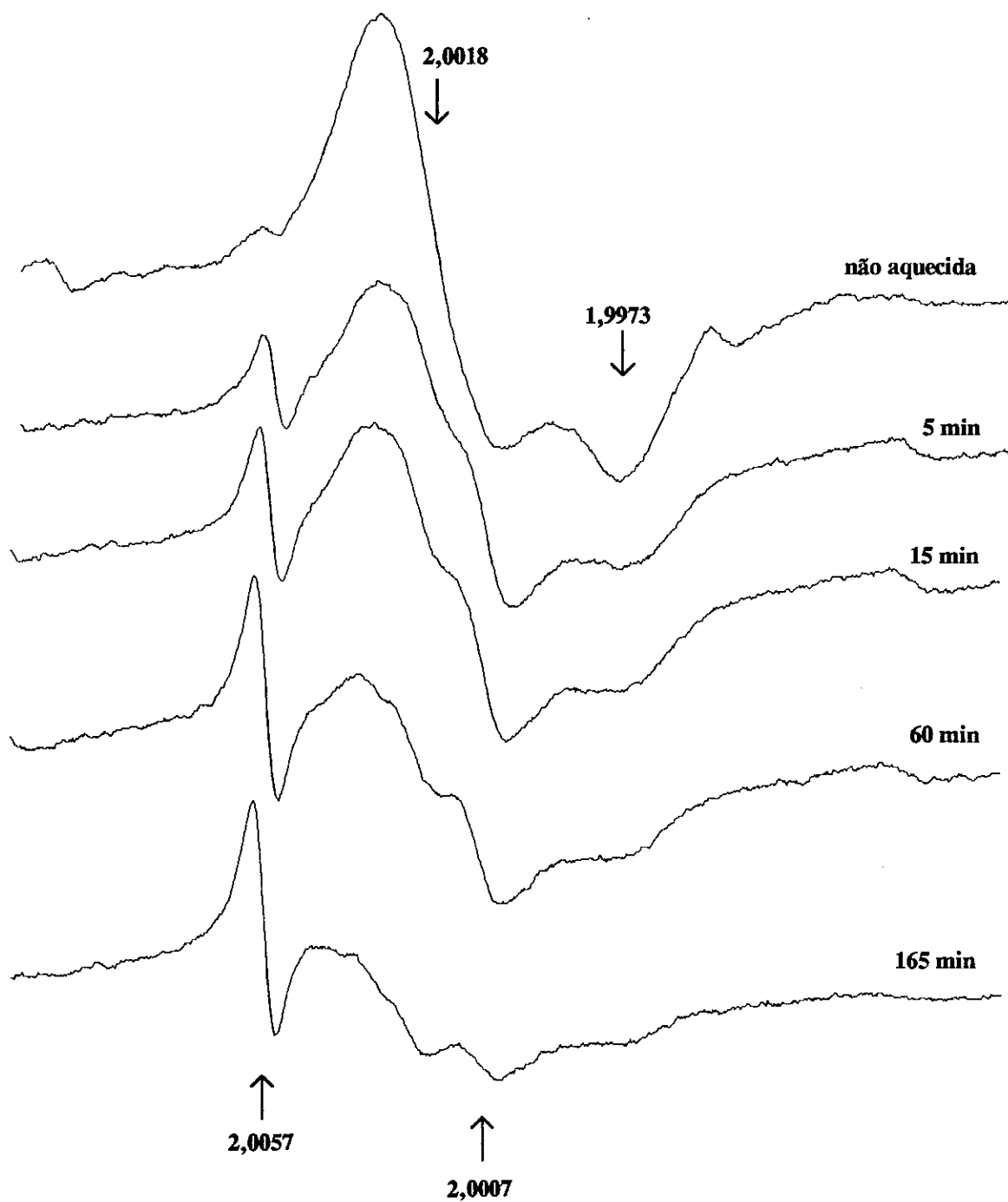


Figura 4.23: Espectros em banda-X da amostra MUI em pó, natural e após aquecimentos a 250°C.

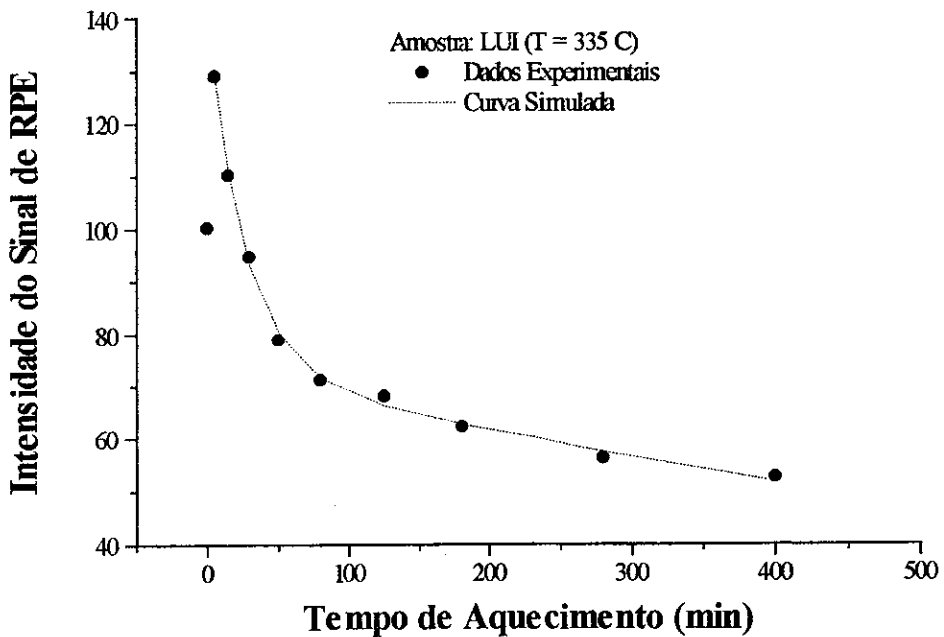
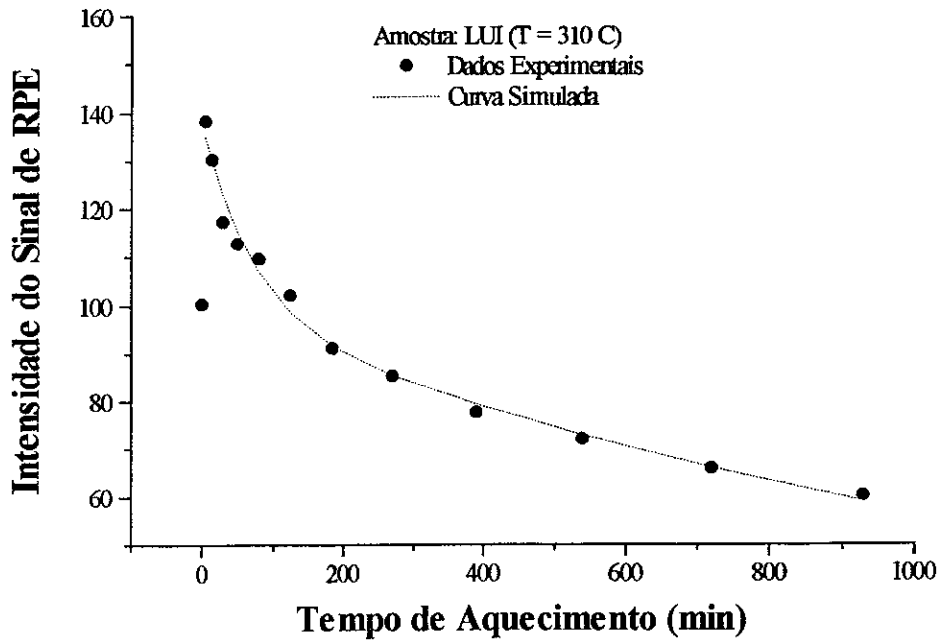


Figura 4.24: Variações de intensidade da linha em $g = 2,0020$ com o tempo de aquecimento, à temperatura de 310°C e 335°C , no esmalte LUI em pó. O erro das medidas de intensidade pico a pico da linha é da ordem de 1% e está contido no símbolo utilizado.

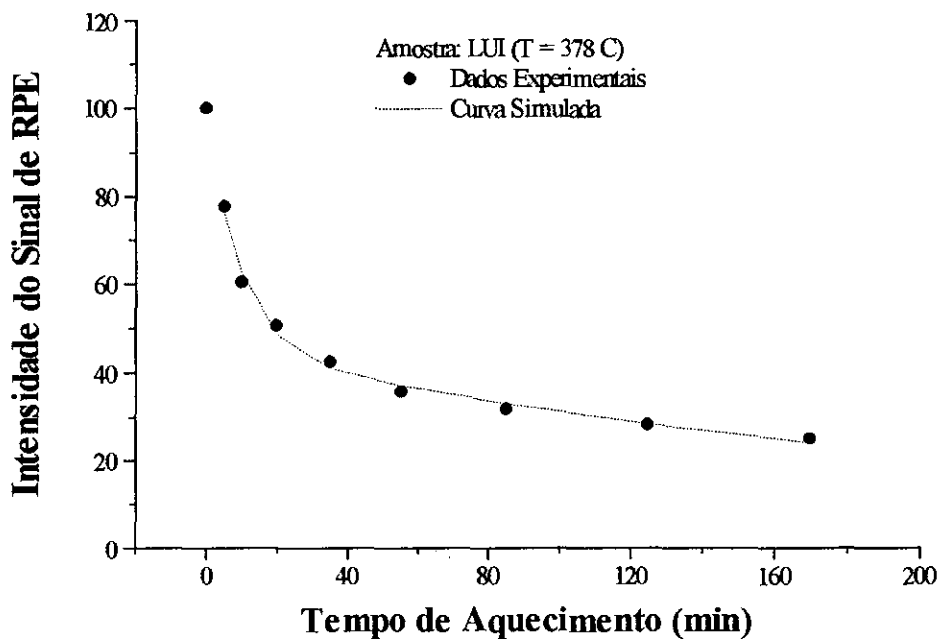
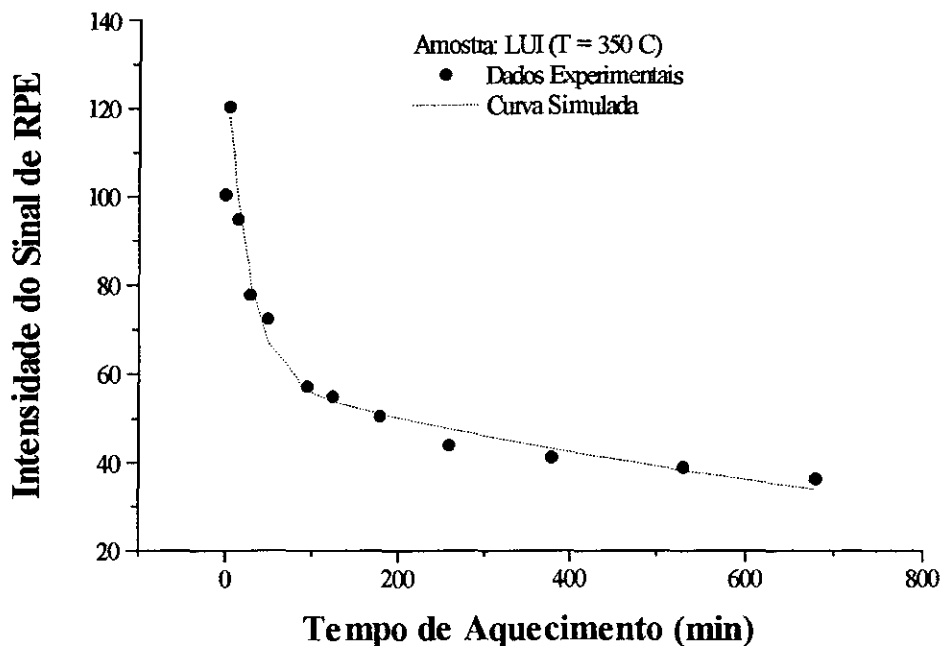


Figura 4.25: Variações de intensidade da linha em $g = 2,0020$ com o tempo de aquecimento, à temperatura de 350°C e 378°C , no esmalte LUI. O erro das medidas de intensidade pico a pico da linha é da ordem de 1% e está contido no símbolo utilizado.

4.5 A Natureza e a Localização das Espécies

A análise dos resultados feita nos itens anteriores revela que os danos de radiação no esmalte dentário são constituídos pelas espécies isotrópicas, em $g = 2,0057$ e $g = 2,0007$ (amostra LUI e MUI), por uma espécie ortorrômbica (LUI: $g_3 = 2,0028$, $g_2 = 2,0020$ e $g_1 = 1,9973$; MUI: $g_3 = 2,0029$, $g_2 = 2,0020$ e $g_1 = 1,9973$) e por uma espécie axial em $g_{\perp} = 2,0024$ e $g_{\parallel} = 1,9973$ (amostra LUI).

Os fatores g da espécie ortorrômbica são semelhantes aos dos grupos carbonato produzidos por irradiação na calcita, aragonita e na hidroxiapatita sintética. Dentre estes centros paramagnéticos é o radical CO_2^- que apresenta fatores g mais próximos aos da espécie estudada. A coincidência entre os fatores g pode ser verificada na tabela 4.2, onde são mostradas as componentes principais do tensor g do radical em carbonatos e em carbohidroxiapatitas sintéticas do tipo A e B.

Nos radicais CO_2^- a ligação O-C-O forma um ângulo de 124° , calculada por Merideau et al. (1975) [57] a partir da interação hiperfina com o ^{13}C . Ovenal et al. (1961) [58] mostraram que a componente g_{yy} , que é igual a g_1 , está alinhada na direção da ligação O-O. As componentes g_{zz} e g_{xx} se alinham na direção da bissetriz da ligação O-C-O e perpendicularmente ao plano da molécula, em g_2 e g_3 , respectivamente.

Na HAp, os radicais CO_2^- podem ser formados a partir de CO_2 existentes como impurezas na rede, ou da decomposição de grupos carbonato. A primeira hipótese, apesar de ser possível de ocorrer, não explica a alta produção destes centros pela dose de radiação, que pode chegar até 10^{17} centros/grama [47]. O intenso sinal na região de $g = 2,00$ deve

ser principalmente produzido pela decomposição de grupos carbonato, presentes na estrutura em até 4% em massa.

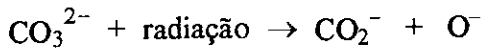
A figura 4.2a mostra a rede cristalina da carbo-hidroxiapatita nas vizinhanças dos sítios A (grupos CO_3^{2-} ocupando posições íons OH^-) e dos sítios B (grupos CO_3^{2-} ocupando posições íons PO_4^{3-}). Duas hipóteses podem ser sugeridas para a localização dos radicais CO_2^- :

- a) os radicais CO_2^- se localizam em sítios de OH^-
- b) os radicais CO_2^- ocupam sítios de grupos fosfato.

As variações angulares das amostras estudadas indicam que a componente $g_1 = 1,9973$ está alinhada com a direção perpendicular à base dos prismas. Considerando que o eixo c dos cristais de Hap se orienta preferencialmente segundo esta direção, pode-se concluir que g_1 é paralelo a c. Deste resultado tira-se que os radicais CO_2^- se orientam preferencialmente, com a direção da ligação O–O paralela ao eixo c da HAp.

Para que os radicais CO_2^- sejam produzidos nos sítios de OH^- o carbono deve ocupar o centro do triângulo de cálcio e os oxigênio devem se localizar fora deste plano com a ligação O–O paralela ao eixo c. Esta hipótese é pouco provável devido à pequena concentração de íons carbonato no sítio A em relação ao sítio B (razão de 1/10).

Os sítios do fosfato são os mais prováveis para a formação da espécie CO_2^- . Estes radicais seriam formados a partir dos grupos CO_3^{2-} localizados em sítios de PO_4^{3-} . Pela figura pode-se verificar que os radicais CO_3^{3-} poderiam ocupar as posições $\text{CO}_{\text{III}}\text{O}_{\text{III}}\text{O}_{\text{III}}''$, $\text{CO}_{\text{III}}\text{O}_{\text{III}}''\text{O}_{\text{III}}''$ e $\text{CO}_{\text{III}}''\text{O}_{\text{III}}''\text{O}_{\text{III}}$. A radiação produziria a decomposição dos grupos CO_3^{3-} segundo a seguinte reação:



Os radicais CO_2^- poderiam ocupar seis posições no sítio do fosfato: $\text{CO}_{\text{III}}\text{O}_{\text{III}}$, $\text{CO}_{\text{III}}'\text{O}_{\text{III}}''$, $\text{CO}_{\text{III}}'''\text{O}_{\text{III}}''''$, $\text{CO}_{\text{III}}''''\text{O}_{\text{III}}$, $\text{CO}_{\text{III}}\text{O}_{\text{III}}''$ e $\text{CO}_{\text{III}}'''\text{O}_{\text{III}}'$. A espécie ortorrômbica “orientada” seria um grupo CO_2^- com o carbono ligado a O_{III} e O_{III}' . Medidas de ENDOR recentes realizadas por Vugman et al. confirmam esta hipótese [59].

O mecanismo de reorientação da espécie com o aquecimento, sugerido no item 4.4, pode então ser revisto: os radicais CO_2^- ocupariam os sítios dos fosfatos mas com diferentes orientações. A energia térmica fornecida pelo aquecimento da amostra reorientaria os radicais de modo a tornar a direção da ligação O–O paralela ao eixo c (figura 4.26). Nas amostras não aquecidas haveria uma distribuição de orientações dos radicais em relação ao eixo c. Parte destes já estariam orientados com a ligação O–O paralela a c. Isto explica as diferentes razões de intensidade entre g_{yy} e g_{zz} e g_{xx} encontradas nas posições de simetria das variações angulares de fragmentos de diferentes esmaltes. Quanto mais intensa a linha g_{yy} em relação a g_{xx} e g_{zz} ($\theta = 90^\circ$), mais orientado os radicais em relação a c.

Em alguns esmaltes como, por exemplo, o esmalte LUI, a reorientação dos centros paramagnéticos é acompanhada por uma axialização da espécie no plano de g_{zz} e g_{xx} . Isto seria produzido pelo movimento de rotação dos radicais CO_2^- em torno da direção da ligação O–O, paralela a c.

A espécie isotrópica em $g = 2,0007$ é também produzida em amostras de carbonatos de cálcio como a calcita e a aragonita. Esta espécie tem grande importância para a datação geológica e para a dosimetria de materiais calcáreos, devido sua grande estabilidade à temperatura ambiente. Estudos de RPE com amostras sintéticas mostram que esta espécie está associada a radicais CO_2^- envolvidos por moléculas de água e com movimento de rotação.

Esta espécie não é produzida em carbonatos onde a água estrutural foi eliminada pelo aquecimento.

Nas amostras estudadas esta espécie é formada por irradiação e, ao contrário dos carbonatos, também pelo aquecimento. Na amostra MUI o aumento da intensidade do sinal da espécie, com o aquecimento, é maior que na amostra LUI. As experiências de aquecimentos isotérmicos mostram que esta espécie não é formada a partir do CO_2^- ortorrômbico e axial, respectivamente. Medidas de ENDOR [59] realizadas com a amostra MUI detectaram a presença de moléculas de água nos “canais” da HAp ocupando sítios de OH^- . No esmalte LUI não se observa água nas proximidades dos radicais CO_2^- .

Considerando que o aquecimento induz o movimento e perda de moléculas de água, que ocorre principalmente nos “canais” da HAp, e que os radicais CO_2^- são produzidos pelo aquecimento, pode-se associar o movimento de água na estrutura com a formação destes centros isotrópicos, e sugerir que estes grupos se localizem também nesta região da estrutura da HAp. A formação desta espécie em amostras aquecidas a 400°C pode ser explicada pela existência de água de cristalização muito ligada a estrutura e/ou pela facilidade da HAp de reabsorver água após aqueciemntos.

TABELA 4.2

Componentes do Tensor g dos radicais CO_2^- , CO_3^- e CO_3^{3-} formados em diversos materiais

COMPOSTO	COMPONENTES DO TENSOR g			REF
CO_2^- no esmalte LUI (natural)	$g_x = 2,0028 \pm 0,0002$	$g_z = 2,0020 \pm 0,0002$	$g_y = 1,9973 \pm 0,0002$	n. t.
CO_2^- no esmalte MUI (natural)	$g_x = 2,0029 \pm 0,0002$	$g_z = 2,0020 \pm 0,0002$	$g_y = 1,9973 \pm 0,0002$	n. t.
CO_2^- na Carbohidroxiapatita tipo-A irradiada com raio-X (T=115 K)	$g_x = 2,0034 \pm 0,0002$	$g_z = 2,0018 \pm 0,0002$	$g_y = 1,9971 \pm 0,0002$	[5]
CO_2^- no esmalte de dente irradiado com raio-X (T=115 K)	$g_x = 2,0032 \pm 0,0003$	$g_z = 2,0018 \pm 0,0003$	$g_y = 1,9972 \pm 0,0002$	[5]
CO_2^- no monocristal de Calcita (T=77 K)	$g_x = 2,0032 \pm 0,00005$	$g_z = 2,0016 \pm 0,00005$	$g_y = 1,9973 \pm 0,00005$	[5]
CO_2^- no monocristal de Calcita (T=300 K)	$g_z = 2,0031$	$g_x = 1,9994$	$g_y = 1,9994$	[60]
CO_2^- no monocristal de Aragonita (T=300 K)	$g_z = 2,0036$	$g_x = 2,0017$	$g_y = 1,9979$	[61]
CO_2^- no MgO	$g_x = 2,0029$	$g_z = 2,0017$	$g_y = 1,9974$	[62]
CO_2^- no Formato de Cálcio	$g_x = 2,0028$	$g_z = 2,0018$	$g_y = 1,9972$	[63]
CO_2^- no NaHCO_2	$g_x = 2,0032$	$g_z = 2,0014$	$g_y = 1,9975$	[52]
CO_3^- no monocristal de Calcita	$g_y = 2,0194$	$g_x = 2,0132$	$g_z = 2,0055$	[64]
CO_3^- no monocristal de Calcita	$g_y = 2,0162$	$g_x = 2,0162$	$g_z = 2,0051$	[65]
CO_3^- no monocristal de Aragonita	$g_y = 2,0175$	$g_x = 2,0119$	$g_z = 2,0053$	[61]
CO_3^{3-} no monocristal de Calcita (T=77 K)	$g_x = 2,0031 \pm 0,001$	$g_y = 2,0031 \pm 0,001$	$g_{//} = 2,0013 \pm 0,001$	[65]
CO_3^{3-} no monocristal de Calcita	$g_x = 2,0035$	$g_y = 2,0035$	$g_z = 2,0021$	[60]

n. t. → Neste trabalho.

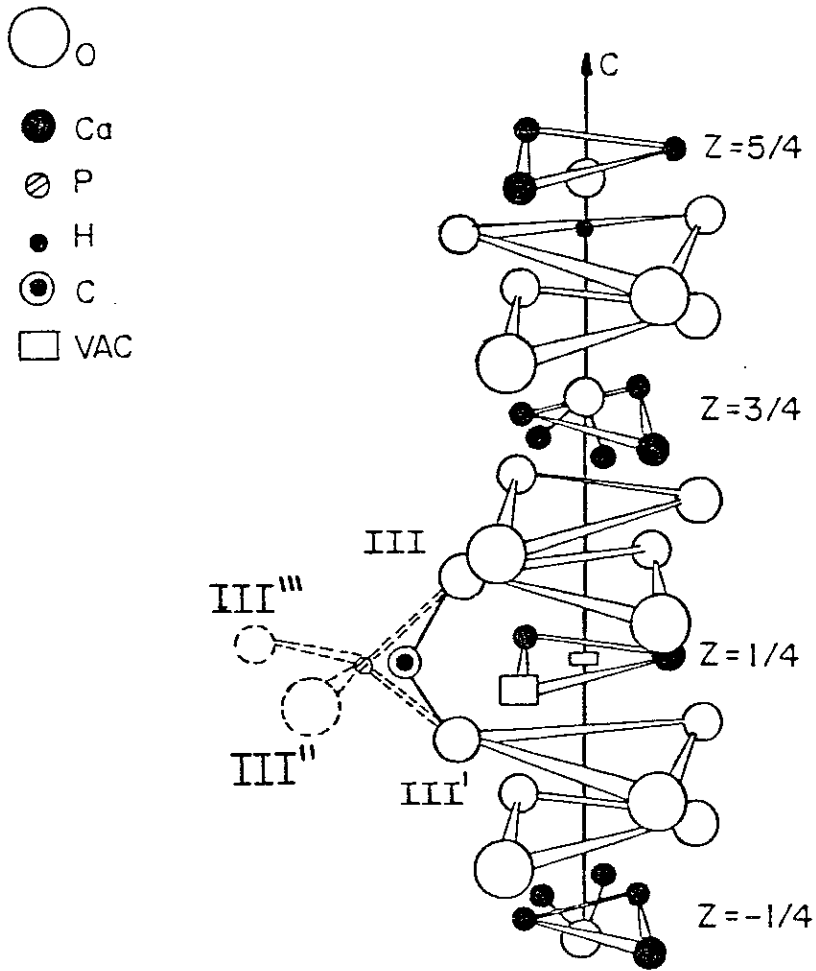


Figura 4.26: Estrutura da carbohidroxiapatita em torno do eixo c, com o grupo CO₂ ocupando o sítio do PO₄.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Estudos das variações angulares, em banda-X e banda-Q, do espectro de fragmentos de esmalte dentário de animais fósseis, permitiram caracterizar as espécies paramagnéticas criadas pela radiação ionizante ambiental em bioapatitas de tecidos calcificados. Deste trabalho conclui-se que:

1) A variabilidade do espectro de RPE de fragmentos de esmalte e a dificuldade de sua interpretação, deve-se à existência de uma estrutura prismática complexa, a uma distribuição de orientações dos microcristais de HAp nos prismas, e a diferentes possibilidades de orientação das espécies paramagnéticas na estrutura.

2) Variações angulares com fragmentos de esmalte de mamífero e de peixe fósseis mostram que o espectro é constituído, na região de $g = 2,00$, pela superposição de linhas de 3 ou 4 espécies paramagnéticas. Duas espécies isotrópicas com $g = 2,0007$ e $g = 2,0057$, uma espécie com simetria ortorrômbica ($g_x = 2,0028$, $g_z = 2,0020$, $g_y = 1,9973$) e, em algumas amostras, uma espécie axial ($g_{\perp} = 2,0024$, $g_{\parallel} = 1,9973$).

3) O “sinal assimétrico” que é utilizado em aplicações dosimétricas e na datação geológica e arqueológica é constituído pelas linhas g_{xx} e g_{zz} da espécie ortorrômbica (amostra de peixe, MUI), ou por g_{xx} e g_{zz} da espécie ortorrômbica e g_{\perp} da espécie axial (amostra de mamífero, LUI).

4) A espécie ortorrômbica, denominada de espécie B por Rossi et al., consiste em

radicais CO_2^- em sítios dos íons fosfato, mas em posições não equivalentes.

5) Aquecimentos isotérmicos nas amostras indicam a existência de um processo de reorientação dos grupos CO_2^- nos sítios dos fosfatos. Estes radicais se reorientam para posições em que a direção da ligação O–O seja paralela ao eixo c da hidroxiapatita.

6) Na amostra LUI, o espectro de uma espécie axial se encontra superposto ao do CO_2^- com simetria ortorrômbica. Esta espécie também consiste em grupos CO_2^- , mas com movimento de rotação em torno do eixo paralelo ao eixo c da HAp.

7) Aquecimentos em amostras LUI mostram a transformação da espécie ortorrômbica em axial. Este resultado indica que os radicais associados a esta espécie são também grupos CO_2^- em sítios de fosfatos, orientados com a ligação O–O paralela ao eixo c, mas com movimento de rotação em torno desta direção.

8) As cinéticas de redistribuição dos elétrons desemparelhados nos radicais CO_2^- são complexas e sugerem a existência de radicais CO_2^- com diferentes energias de ligação elétron-defeito. Diferenças na estrutura das vizinhanças dos sítios dos fosfatos, poderiam ser responsáveis por estas variações da estabilidade dos centros.

9) A espécie isotrópica em $g = 2,0007$, CO_2^- com rotação, é usada como marcador de dose e na datação de carbonatos. No esmalte, esta espécie é produzida por irradiação e, ao contrário dos carbonatos, também pelo aquecimento. Movimentos de moléculas de água nos “canais” da HAp poderiam ser responsáveis pela formação desta espécie.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Eanes E. D., Crystal growth of mineral phases in skeletal tissue. *Prog. Crystal Growth Caract.*, 3 (1980), pág. 3.
- 2) Parris G. E. and Armor J. N., *Appl. Catal.*, 78(1) (1991), pág. 45.
- 3) Nishikawa H. et al., *Shigen Kankyo Taisaku*, 28 (1992), pág. 431.
- 4) Tochon-Danguy H. J., Geoffroy M. and Band C. A., Electron Spin Resonance study of the effects of carbonated substitution in synthetic apatites and apatites from human teeth. *Arch. Oral Biol.*, 25 (1980), No. 5, pág. 357.
- 5) Bacquet G., Quang Truong V., Vignoles M., Trombe J. C. and Bonel G., ESR of CO_2^- in X-irradiated tooth enamel and A-type carbonated apatite. *Calcif. Tissue Int.*, 33 (1981a), pág. 105.
- 6) Callens F. J., Verbeeck M. H., Matthys P. F. A., Martens L. C. and Boesman E. R., The contribution of CO_3^{3-} and CO_2^- to the ESR spectrum near $g = 2$ of powdered human tooth enamel. *Calcif. Tissue Int.*, 41 (1987), pág. 124.
- 7) Grun R., Schwarcz H. P. and Zymela S., Electron Spin Resonance dating of tooth enamel. *Can. J. Earth Sci.*, 24 (1991), pág. 1022.
- 8) Huang P., Jin S., Peng Z., Liang R., Lu Z., Wan Z., Chen J. and Yuan Z., ESR dating of tooth enamel: Comparison with U-series, FT and TL dating at the Peking man site. *Appl. Radiat. Isot.*, 44 (1993), pág. 239.
- 9) Ikeya M. and Miki T., Electron Spin Resonance dating of animal and human bones. *Science*, 207 (1980), pág. 977.
- 10) Doi Y., Aoba T., Okasaki M., Takahashi J. and Moriwaki Y., Analysis of paramagnetic

centers in X-ray irradiated enamel, bone and carbonate containing hydroxyapatite by Electron Spin Resonance spectroscopy. *Calcif. Tissue Int.*, 28(1979), pág. 107.

11) Rossi A. M. and Poupeau G., Radiation Damage in bioapatites: the ESR spectrum of irradiated dental enamel revisited. *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, 17 (1990), No. 4, pág. 537.

12) Marfunin A. S., Spectroscopy, Luminescence and Radiation Centres in Minerals. Springer - Verlag Berlin Heidelberg New York (1979), cap. 3.

13) Wertz J. E. and Bolton J. R., Electron Spin Resonance: Elementary Theory and Practical Applications. McGraw-Hill Book Company (1972), caps. 1, 2, 7.

14) Abragam A. and Bleaney B., Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions. Clarendon Press - Oxford (1970), cap. 1.

15) Slichter C. P., Principles of Magnetic Resonance. Springer - Verlag Berlin Heidelberg New York (1990), cap. 1.

16) A. M. Rossi, Estudo por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) e Termoluminescência (TL) dos defeitos criados pela radiação ionizante em calcitas naturais. Aplicação à Geocronologia. Tese de Doutorado (1987), caps. 1, 9.

17) Renyou L., Zicheng P., Sizhao J. and Peihua H., Estimation of the influence of experimental conditions on ESR dating results. *Appl. Radiat. Isot.*, 40 (1989), Nos. 10-12, pág. 1071.

18) N. V. Vugman, Interpretação Quadrupolar Forte em Ressonância Paramagnética Eletrônica. Estudo do Hexacianeto de Iridio (III) em KCl irradiado com elétrons. Tese de Doutorado (1973), cap. 2.

19) Gantt D. G., New Interpretations of Ape and Human Ancestry. Plenum Press, New York (1983), pág. 254.

20) Grun R. and Schwarcz H., "ESR Dating of Bones". 5th Int. Specialist Seminar on TL

and ESR Dating (1987), Cambridge.

- 21) Eanes E. D., Termine J. D., Nysten M. U., An Electron Microscopic study of the formation of amorphous Calcium phosphate and its transformation to crystalline apatite. *Calcif. Tissue Research*, 12 (1973), pág. 143.
- 22) Little M. F. and Casciani F. S., The nature of water in sound human enamel. *Arch Oral Biol.*, 11 (1966), pág. 565.
- 23) Brudevold F. and Soremark R., Chemistry of the mineral phase of enamel, in structural and chemical organization of teeth, Vol II. New York: Academic Press (1967), pág. 248.
- 24) Young R. A. and Spooner S., Neutron Diffraction studies of human tooth enamel. *Arch Oral Biol*, 15 (1969), pág. 47.
- 25) Bartlett M. L. and Young R. A., Structural OH deficiency in human tooth enamel and hydroxyapatite. *IADR Program and Abstracts of Papers*, No. 125 (1972).
- 26) Kay M. I., Young R. A. and Posner A. S., Crystal structure of hydroxyapatite. *Nature*, 204 (1964), No. 4963, pág. 1050.
- 27) Bonel G., Contribution a l'étude de la carbonation des apatites. *Ann Chim*, 7 (1972), No. 2, pág. 65.
- 28) Elliott J. C., Mackie P. E. and Young R. A., Monoclinic hydroxyapatite. *Science*, 180 (1973), pág. 1055.
- 29) Young R. A., Implications of atomic substitutions and other structural details in apatites. *J. Dent. Res. Supplement*, 53 (1974), No. 2, pág. 193.
- 30) Sudarsanan K., Mackie P. E. and Young R. A., Comparison of synthetic and mineral fluorapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. In *Crystallographic Detail*, *Mat. Res. Bull.*, 7 (1972), pág. 1331.
- 31) Sudarsanan K. and Young R. A., Structure of strontium hydroxide phosphate, $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. *Acta Crystallogr.*, B28 (1972), pág. 3668.

- 32) Legeros R. Z., Trautz O. R., Legeros J. P. and Klein E., Carbonate substitution in the apatite structure (1). Bull. Soc. Chim. Fr., No. Special (1968), pág. 1712.
- 33) Gron P., Spinelli M., Trautz O. and Brudevold F., The effect of carbonate on the solubility of hydroxyapatite. Arch. Oral Biol. 8 (1963), pág. 251.
- 34) Bonel G. and Montel G., Sur une nouvelle apatite carbonatée synthétique. Compt Rend 258 (1964), pág. 923.
- 35) Elliott J. C., The crystallographic structure of dental enamel and related apatites. Ph D thesis, University of London, England (1964).
- 36) Nadal M., Trombe J-C, Bonel G. and Montel G.: Étude par spectrométrie d'Absorption dans L'Infrarouge de quelques substitutions dans les apatites carbonatées. J. Chimie Physique 6 (1970), pág. 1161.
- 37) Bonel G., Contribution a l'étude de la carbonatation des apatites. Ann. Chim., 7 (1972), No. 3, pág. 127.
- 38) Spooner S., Bartlett M. L. and Young R. A., Carbonate \leftrightarrow Hydroxyl exchange in human tooth enamel. Program and Abstracts of Papers, 124 (1970).
- 39) Labarthe J. C., Therasse M., Bonel G. and Montel G., Sur la structure des apatites phosphocalciques carbonatées de type B. C. R. hebd. Séanc, Acad. Sci. Paris C 276 (1973), pág. 1175.
- 40) Bacquet G., Quang Truong V., Vignoles M. and Bonel G., ESR of the F^+ centre in B-type carbonated hydroxyapatite, Phys. Stat. Sol. (a), 68 (1981b), pág. K71.
- 41) Cole, T. and Silver, A., Production of Hydrogen atoms in teeth by X-Irradiation. Nature 200 (1963), pág. 700.
- 42) Gilinskaya L. G., Shcherbakova M. Ya. and Zanin Yu. N., Carbon in the structure of apatite according to Electron Paramagnetic Resonance data. Soviet Phys. Cryst., 15 (1971),

pág. 1016.

- 43) Cervec P., Schara M. and Ravnik C., Electron Paramagnetic Resonance study of irradiation tooth enamel. *Radiat. Res.* 51 (1972), pág. 581.
- 44) Peckauskas R. A. and Pullman I., Radiation induced free radicals as molecular probes in synthetic apatites. *Calcif. Tissue Res.*, 25 (1978), pág. 37.
- 45) Sato K., Study of an asymmetric ESR signal in X-irradiated human tooth enamel. *Calcif. Tissue Int.*, 2 (1979), pág. 95.
- 46) Geoffroy M. and Tochon-Danguy, ESR identification of radiation damage in synthetic apatites: a study of the ^{13}C - hyperfine coupling. *Calcif. Tissue Int.*, 34 (1982), pág. 99.
- 47) Bouchez R., Cox R., Herve A., Lopez-Carranza E., Ma J. L., Pipoule M., Poupeau G. and Rey P., Q-band ESR studies of fossil teeth: consequences for ESR dating. *Quaternary Science Reviews* 7 (1988), pág. 497.
- 48) Bacquet G., Sbit M., Vignoles M. and Bonel G., F^+ centre in (Ca-Sr) carbonated hydroxyapatites. *Radiat. Eff.*, 72 (1983), pág. 299.
- 49) Callens F. J., Verbeeck R. M. H., Matthys P. F. A., Martens L. C., Boesman E. R. and Driessens F. C. M., The ESR spectrum near $g = 2$ of carbonated calciumapatites synthesized at high temperatures. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 95 (1986), pág. 589.
- 50) Callens F. J., Verbeeck R. M. H., Matthys P. F. A., Martens L. C. and Boesman E. R., ^{13}C -hyperfine couplings of carbonate radicals in carbonated calciumapatites synthesized at high temperatures. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 96 (1987), pág. 165.
- 51) Callens F. J., Verbeeck R. M. H., Naessens D. E., Matthys P. F. A. and Boesman E. R., Effect of carbonate content on the ESR spectrum near $g = 2$ of carbonated calciumapatites synthesized from aqueous media. *Calcif. Tissue Int.*, 44 (1989), pág. 114.
- 52) Callens F. J., Verbeeck R. M. H., Naessens D. E., Matthys P. F. A. and Boesman E. R.,

Effect of carbonate content and drying temperature on the ESR spectrum near $g = 2$ of carbonated calciumapatites synthesized from aqueous media. *Calcif. Tissue Int.*, 48 (1991), pág. 249.

53) Rossi A. M., Pinhal N. M. and Vugman N. V., Evidence of rotating CO_2^- radicals in bioapatites of calcified tissue. *Bull. of Mag. Resonance*, 15 (1993), pág. 48.

54) JCPDS - Internacional Centre for Diffraction Data: Mineral Powder Diffraction File, ficha 21 - 145, pág. 183.

55) JCPDS - Internacional Centre for Diffraction Data: Mineral Powder Diffraction File, ficha 9 - 432, pág. 529.

56) JCPDS - Internacional Centre for Diffraction Data: Mineral Powder Diffraction File, ficha 35 - 496, pág. 383.

57) Merideau P., Verrine J. C., Ben Taarit Y. and Naccache C., Electron Paramagnetic Resonance studies of CO_2^- radicals adsorbed on MgO. Identification and structure of the species using ^{13}C and ^{17}O labelling. *J. Chem. Soc. Faraday Tran I*, 71 (1975), pág. 736.

58) Ovenal D. W. and Whiffen D. H., Electron Spin Resonance and structure of the CO_2^- radical ion. *Mol. Phys.*, 4 (1961), pág. 135.

59) Vugman N. and Rossi A. M., EPR dating CO_2^- sites in tooth enamel apatites by ENDOR and Triple Resonance. *Appl. Radiat. and Isotopes*, a ser publicado.

60) Rossi A. M., Poupeau G. and Danon J., On some paramagnetic species induced in natural calcite by β - and γ -rays irradiation. *ESR Dating and Dosimetry*, editado por M. Ikeya e T. Miki, Ionics, Tokyo (1985), pág. 77.

61) Schramm, D. U. S, Defeitos paramagnéticos produzidos pela radiação γ e elétrons em aragonitas naturais: contribuição à dosimetria e à datação por Ressonância Paramagnética

Eletrônica (RPE). Tese de Mestrado (1994), cap. 6.

62) Lundsford J. H. and Jayne J. P., Formation of CO_2^- radical ions when CO_2 is adsorbed on irradiated MgO. *Journal of Phys. Chem.*, 69 (1965), pág. 2182.

63) Reddy M. V. V. S., Lingam K. V. and Gundo Rao T. K., CO_2^- radical in γ -irradiated single-crystal of Ca formate. *J. Molec. Structure*, 73 (1981), pág. 105.

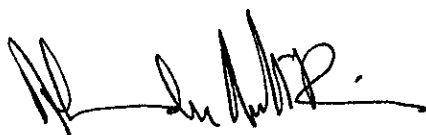
64) Serway R. A. and Marshall S. A., ESR absorption spectrum of orthorhombic CO_3^- molecule-ions in irradiated single-crystal calcite. *J. Chem. Phys.*, 47 (1967), pág. 868.

65) Serway R. A. and Marshall S. A., Electron Spin Resonance absorption spectra of CO_3^- and CO_3^{3-} molecule-ions in irradiated single-crystal calcite. *J. Chem. Phys.*, 46 (1967), No. 5, pág. 1949.

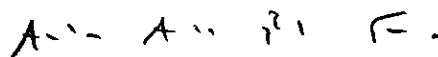
**“ESTUDO POR RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA DE
DEFEITOS INDUZIDOS PELAS RADIAÇÕES IONIZANTES NA
HIDROXIAPATITA DO ESMALTE DENTÁRIO”**

Liana Macedo de Oliveira

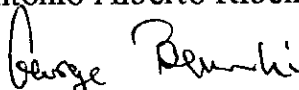
Tese de Mestrado apresentada no Cen-
Brasileiro de Pesquisas Físicas, do Con-
selho Nacional de Desenvolvimento Ci-
entífico e Tecnológico, fazendo parte da
Banca Examinadora os seguintes profes-
sores:



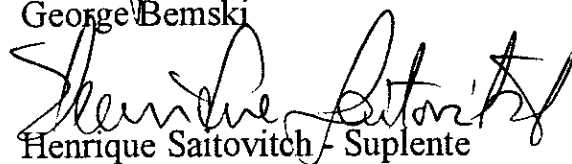
Alexandre Malta Rossi - Presidente



Antonio Alberto Ribeiro Fernandes



George Bemski



Henrique Saitovitch - Suplente

Rio de Janeiro, 03 de fevereiro de 1995