

## ANÁLISE ESTRUTURAL DE UMA HIDROXIAPATITA CARBONATADA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

**Elizabeth L. Moreira** – [beth@cbpf.br](mailto:beth@cbpf.br)

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, MCT  
CEP: 22290-180 Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

**Jorge C. de Araújo** – [jcaraujo@iprj.uerj.br](mailto:jcaraujo@iprj.uerj.br)

Universidade do Estado do Rio de Janeiro, FFP  
CEP 24435-000 São Gonçalo, RJ, Brasil.

**Valéria Conde Alves Moraes** – [conde@cbpf.br](mailto:conde@cbpf.br)

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, MCT  
CEP: 22290-180 Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

**Ana Paula Duarte Moreira** – [duarteap@hotmail.com](mailto:duarteap@hotmail.com)

Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química  
CEP: 24020-150 Centro, Niterói, RJ, Brasil.

**Resumo.** A estrutura da hidroxiapatita (HAP) é conhecida por permitir substituições aniônicas e catiônicas. Dentre essas substituições, a inserção do íon  $\text{CO}_3^{2-}$  se destaca por sua importância. Nesse trabalho uma amostra sintética de hidroxiapatita carbonatada nanoestruturada (CHA) foi submetida a um tratamento térmico a 500 °C por seis horas e analisada por difração de Raios-X. A análise estrutural da CHA foi determinada pelo refinamento de Rietveld utilizando o programa FULLPROF. Os fatores ocupacionais atômicos resultantes do refinamento indicaram uma distribuição dos íons  $\text{CO}_3^{2-}$  entre os sítios do  $\text{PO}_4^{3-}$  e da OH, ocorrendo uma maior inserção no sítio do fosfato. Os valores obtidos para os parâmetros da célula unitária quando comparados a HAP padrão, mostraram uma contração nos eixos **a** e **b** e expansão no eixo **c**. Para a modelagem do perfil de difração da CHA foi utilizada uma função Pearson VII, equipada com modelo fenomenológico para descrever os alargamentos anisotrópicos decorrentes das microdeformações causadas na rede. O método de Rietveld de refinamento se mostrou eficaz na quantificação de substituintes na estrutura da HAP.

**Palavras-Chave:** Hidroxiapatita carbonatada, Refinamento Rietveld, Difração de Raios-X, Modelo fenomenológico de deformação, Análise microestrutural.

## 1. INTRODUÇÃO

A estrutura da hidroxiapatita,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  por ser aberta e hospedeira permite a substituição de todos os seus íons,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{OH}^-$ , mantendo a eletroneutralidade. Segundo Fumiaki, Yoshitem e Yoko (2004) a substituição desses íons causa alterações notáveis em sua estrutura. A substituição dos íons  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{OH}^-$  pelo íon  $\text{CO}_3^{2-}$  provoca a contração do eixo  $a$  e  $b$  e expansão do eixo  $c$ ; diminuição da cristalinidade; aumento da solubilidade; variação nas posições atômicas e mudança na morfologia dos cristalitos. Alguns estudos têm evidenciado que as condições de síntese influenciam o conteúdo de carbonato estrutural e a cristalinidade das CHA (Baig *et al.*, 1998). Featherstone *et al.* (1983) mostraram que as CHA precipitadas em baixa temperatura possuem elevados teores de carbonato e baixa cristalinidade. A difração de raios-X é uma técnica importante na caracterização de materiais cristalinos. O emprego do método de Rietveld (1967) em conjunto com um modelo funcional apropriado para descrever os alargamentos das linhas de difração, permitem obter informações estruturais e microestruturais, como parâmetros de rede, coordenadas atômicas, densidade ocupacional, (Young, 1993). Este trabalho teve como objetivo estudar uma hidroxiapatita carbonatada nanoestruturada tratada termicamente; estimar a distribuição dos íons carbonatos inseridos na estrutura e modificações decorrentes dessa substituição através do refinamento de Rietveld pelo programa FULLPROF (Rodríguez-Carvajal, 1997).

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Preparação da Hidroxiapatita Carbonatada Nanoestruturada

A hidroxiapatita carbonatada nanoestruturada foi sintetizada por precipitação utilizando soluções aquosas de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , 0,21 mol/L;  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , 0,09mol/L e  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , 0,033 mol/L. A solução fosfato/carbonato foi adicionada sob fluxo de 4 mL/min à solução de cálcio. A temperatura e o pH foram rigorosamente controlados em 3 °C e 12, respectivamente. Depois da adição, a suspensão ficou em agitação por 2 horas. O precipitado foi lavado, filtrado a vácuo e liofilizado. A amostra obtida foi submetida a um tratamento térmico " *in situ*" com taxa de 10 °C.min<sup>-1</sup> a 500 °C durante 6 horas. A amostra foi denominada HC13C5006h.

Através da técnica de desorção termo programada (DTP) foi determinado em 12,8% em peso o teor de íons  $\text{CO}_3^{2-}$  na amostra descrita por (Moreira, 2006).

### 2.2 Difração de raios-X

Os dados da difração de raios-X para a HC13C5006h foram obtidos no Instituto de Física da USP de São Carlos com o difratômetro de pó Rigaku Rotaflex usando radiação de  $\text{CuK}\alpha$ , com monocromador de grafite. A medida de  $2\theta$  foi de 10° a 100°, passo 0,02° com tempo de 5 s. O material padrão usado para modelar a resolução instrumental no refinamento da estrutura da amostra HC13C5006h foi o hexaboreto de lantânio ( $\text{LaB}_6$ , pó < 10µm, e pureza 99%, Aldrich<sup>TM</sup>). Os dados do padrão  $\text{LaB}_6$  foram obtidos no mesmo instrumento de difração, variando a medida de 25° a 130°, passo de 0,02° e com tempo de 5 s.

### 2.3 Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld

No refinamento estrutural da HC13C5006h foi excluída a região de 10° a 14°. No caso do material de referência foram excluídas visando obter parâmetros de melhor qualidade, as seguintes

regiões para:  $27,10^\circ$  a  $27,70^\circ$ ;  $33,50^\circ$  a  $34,00^\circ$  e  $38,90^\circ$  a  $39,30^\circ$ . A análise de Rietveld é realizada através do ajuste dos dados de difração por um modelo matemático fenomenológico (Eq. 1), que utiliza o método dos mínimos quadrados visando a minimização do resíduo  $R_Y$ , dado por:

$$R_Y(x) = \sum w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (1)$$

onde  $y_i$  e  $y_{ci}$  são respectivamente as intensidades observadas e calculadas no  $i$ -ésimo passo (na escala  $2\theta$ ),  $w_i$  é um fator de peso da distribuição e  $x$  é o vetor  $n$  – dimensional cujas coordenadas são os parâmetros a serem refinados. O programa FULLPROF (Rodrigues-Carvajal, 1997, versão 2005) utiliza o algoritmo de Gauss-Newton para a minimização do resíduo  $R_Y(x)$ . O modelo fenomenológico usado para descrever o perfil de uma amostra policristalina, corrigido o “background”, é baseado na expressão:

$$y_i = \sum w_{ik} S_k^2 \quad (2)$$

$S_k$  contém as informações estruturais e  $w_{ik}$  descreve o perfil da  $k$ -ésima reflexão que contribui para a intensidade no ponto  $i$ . O termo não estrutural da Eq.(2) é dado pela expressão (Thompson *et al*, 1987):

$$w_{ik} = t j_k L_k f_{ik} \Delta_{ik} 2\theta \quad (3)$$

Nessa expressão  $t$  é o passo do intervalo,  $j_k$  é o fator de multiplicidade,  $L_k$  é o fator Lorentz de polarização e  $f_{ik}(\Delta_{ik})$  é a função que descreve a forma do perfil de difração.

Para o refinamento do perfil das linhas de reflexões do padrão foi utilizada nesse estudo a função pseudo-Voigt modificada por Thompson *et al*, também conhecida como TCHZ e definida por:

$$TCHZ(x) = nL(x) + (1 - n)G(x) \quad 0 \leq n \leq 1 \quad (4)$$

Sendo que  $L(x)$  e  $G(x)$  são as funções Lorentziana e Gaussiana já normalizadas na unidade de área. O parâmetro de forma de perfil  $\eta$  é calculado pelo programa (Young, 1993 – Tabela 1.2) indica a proporção das contribuições da Eq.(4) para a largura a meia altura ( $2w$ ). A largura  $2w$  da linha experimental do perfil da difração é calculada por meio de um polinômio do quinto grau nas variáveis  $2w_L$  e  $2w_G$  (Young, 1993 – Tabela 1.2) onde os alargamentos Gaussianos e Lorentzianos são dados por:

$$2w_G^2 = U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W + I_G \left( \frac{1}{\cos^2(\theta)} \right) \quad (5)$$

$$2w_L = X \tan(\theta) + \frac{Y}{\cos(\theta)} \quad (6)$$

Os parâmetros  $U$  e  $X$  contribuem para a medida dos alargamentos isotrópicos das linhas de reflexão se devido aos efeitos das microdeformações. Analogamente os parâmetros  $I_G$  e  $Y$  dão a contribuição decorrentes do efeito dos tamanhos dos cristalitos. Os parâmetros  $V$  e  $W$  indicam as medidas das contribuições dos efeitos instrumentais. Todos esses parâmetros são refináveis. Uma

vez obtida a largura  $2w$  e o parâmetro  $\eta$  no arquivo de saída, as larguras integrais  $\beta$  são calculadas (em rad) pela expressão:

$$\beta^{TCHZ} = \frac{\pi w}{\left[ (\eta + (1-\eta)(\pi \ln 2)^{1/2} (\cos^{-1} \theta)) \left( \frac{\pi}{180} \right) \right]} \quad (7)$$

A função *Pearson VII* ( $P7$ ) foi utilizada para o ajuste das linhas de difrações da amostra HC13 C500 6h e é definida por:

$$\beta^{P7} = w 2^{2(1-m)} \Gamma(2m-1) / \left( 2^{1(m-1)0.5} \Gamma(m)^2 \right) \quad (8)$$

onde  $w$  é a metade da largura a meia-altura da linha experimental de difração,  $\Gamma$  é a função gama e  $m$  é o parâmetro que regula o decaimento da forma do pico. Neste modelo, as larguras experimentais a meia-altura são dadas pela expressão:

$$\left( 2w^{P7} \right)^2 = (U + D_{ST}^2) \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W + \frac{I_G}{\cos(\theta)^2} \quad (9)$$

A função  $D_{ST}(\alpha_D)$  tem diferentes expressões dependendo do modelo usado para acomodar as contribuições dos alargamentos decorrentes das deformações anisotrópicos do reticulado. Nesse estudo foi utilizado um modelo fenomenológico para ajustar as deformações de rede, baseado em uma forma quártica generalizada, em função dos índices de Miller ( $hkl$ ), no espaço recíproco (Stephens, 1999). Os demais parâmetros da equação (9) têm o mesmo significado descrito anteriormente. O parâmetro mais usado para avaliar o ajuste entre  $y_i$  e  $y_{ci}$  em cada passo, é o índice numérico  $R_{WP}$  definido pela Eq. 10.

$$R_{WP} = \left( \frac{\sum (w_i (y_i - y_{ci})^2)}{\sum (w_i y_i^2)} \right)^{0.5} \quad (10)$$

## 2.4 Correção dos Efeitos Instrumentais

As larguras a meia, ( $2w_g$ ) e as larguras integrais ( $\beta_g$ ) calculadas indicam os alargamentos dos picos de difração do padrão. Adotou-se o  $K_\alpha$  médio durante o refinamento, prática essa considerada comum. Os efeitos da radiação  $\alpha_2$  parecem negligenciáveis tendo em vista a modelagem dos alargamentos instrumentais pela equação de Caglioti *et al.* (1957), conforme mostra a Fig. 2. Os valores dos parâmetros adimensionais  $U$ ,  $V$  e  $W$  (em rad) foram descritos pela Eq. (11):

$$2w_g^2, \beta_g^2 = U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W \quad (11)$$

## 2.5 Separação dos Parâmetros dos Alargamentos das Linhas (00l) e (h00)

O programa quando acionado o modelo  $P7$  traz um arquivo de saída contendo as larguras  $2w_h^{P7}$  e os parâmetros  $m$  das reflexões. Entretanto, não disponibiliza os alargamentos integrais  $\beta_h^{P7}$ . Foram calculados os alargamentos das linhas (00l), (h00) pela Eq.(8). Usando o parâmetro de Voigt  $\Phi = w_h^{P7} / \beta_h^{P7}$  e uma interpolação de dados da Tabela 1 de Langford (1988) foram calculadas as frações  $\beta_{hl}^{P7} / \beta_h^{P7}$  e  $\beta_{hg}^{P7} / \beta_h^{P7}$ . Os alargamentos  $\beta_{gL}^{TCHZ}$  e  $\beta_{gG}^{TCHZ}$  do padrão nos mesmos ângulos das linhas múltiplas da HC13 C500 6h foram obtidos usando a mesma metodologia. As equações para o cálculo dos alargamentos físicos  $\beta_{fL}^{P7}$  e  $\beta_{fG}^{P7}$  são dadas por.

$$\beta_{fL}^{P7} = \beta_{hl}^{P7} - \beta_{gL}^{TCHZ} \quad (12)$$

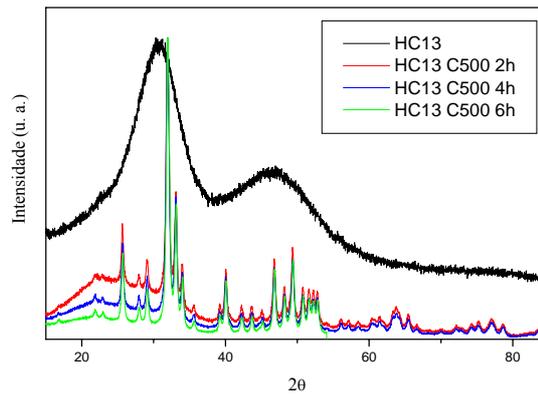
$$\beta_{fG}^{P7} = \{ [\beta_{hg}^{P7}]^2 - [\beta_{gG}^{TCHZ}]^2 \}^{0.5} \quad (13)$$

Com os pares  $(\beta_{fL}^{P7}, \beta_{fG}^{P7})$ , as larguras intrínsecas  $\beta_F^{P7}$  foram estimadas por meio da aproximação de Keijser *et al.* (1982, equação 6).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Análise Estrutural

A Figura 1 mostra o DRX da amostra HC13 em diferentes tempos de permanência à temperatura de 500 °C. Observa-se uma mudança notável no perfil de difração devido à organização da rede cristalina e diminuição da fase amorfa pelo tratamento térmico.



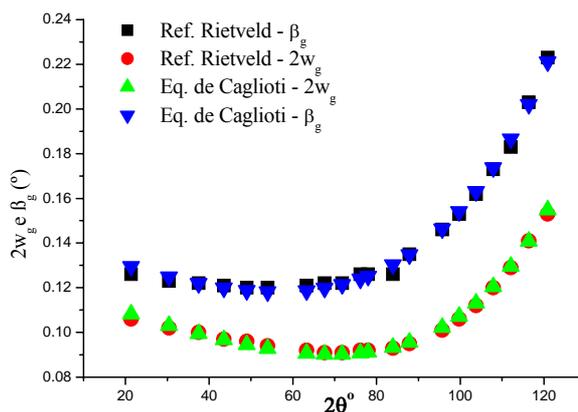
**Figura 1: Difração Raios-X da amostra HC13.**

Na Tabela 1 são mostrados os valores dos parâmetros da função de resolução instrumental. Os números entre os parênteses indicam os desvios padrão estimados. Os resultados desses alargamentos foram comparados com boa concordância com os obtidos pelo modelo TCHZ (Fig. 2)

**Tabela 1. Parâmetros da função de resolução instrumental do padrão  $LaB_6$ .**

$U \times 10^4$	$-V \times 10^4$	$W \times 10^4$	$X \times 10^4$	$Y \times 10^4$	Z	$R_Y$ (%)
79,1(52)	157,4(93)	105,3(38)	315,7(48)	254,9(19)	0,0	16,6

Os valores dos parâmetros adimensionais  $U$ ,  $V$  e  $W$  (em rad) descritos na Eq. (11) são dados na Tabela 2.



**Figura 2: Alargamentos  $2w_g$  e  $\beta_g$  em função de  $2\theta$  para o  $LaB_6$  ajustados pelas funções P7 e Caglioti.**

**Tabela 2. Parâmetros  $2w_g$  e  $\beta_g$  do padrão  $LaB_6$  obtidos pelo método do refinamento de Rietveld.**

Largura	U	V	W
$2w_g$	0,01395	-0,0194	0,01487
$\beta_g$	0,02335	-0,0251	0,02069

Os resultados do refinamento da amostra HC13C5006h indicaram contrações dos parâmetros  $a$  e  $b$  e expansão do parâmetro  $c$ , devido à presença dos íons  $CO_3^{2-}$  nos sítios do  $PO_4^{3-}$  (sítio B) e  $OH^-$  (sítio A) com conseqüente diminuição do volume da célula unitária, conforme consta na Tabela 3. Verificou-se que após tratamento térmico em torno de 24% das posições do P (sítio B) e 12% do O4 (sítio A) passaram a ser ocupadas pelo carbono pertencente ao íon  $CO_3^{2-}$ . Os fatores ocupacionais (F.O.) (Tabela 3) apresentam razoável concordância com os da fase cristalina identificada como hidroxiapatita (JCPDS-PDF 9-432). Os desvios posicionais mais acentuados ocorreram no sítio do P decorrentes da substituição pelo carbonato estrutural. De acordo com a Fig. 1, observa-se no padrão de DRX que a região de  $2\theta$  entre  $14^\circ$  e  $22^\circ$  apresenta um alargamento típico de fase amorfa. Esta região expressa a falta de periodicidade a longo alcance, em decorrência das deformações. Assim, para o ajuste da radiação de fundo adotou-se o modelo de interpolação linear a partir de 11 pontos fixados arbitrariamente com valores de espalhamento variável  $2\theta$  e a intensidade do "background" correspondente, seguido do refinamento individual destes pontos. Foram refinados todos os parâmetros atômicos exceto a coordenada  $z$  do  $Ca1$ , cuja variação produziu instabilidade no

refinamento. Os fatores ocupacionais dos átomos *P* e *C* (sítio B) e *O4* e *C* (sítio A) foram refinados de forma complementar atendendo aos valores teóricos do *P* e da *OH*. O teor em peso de íons  $\text{CO}_3^{2-}$  estimado a partir do refinamento foi de 10,7 %, estando em concordância com o resultado obtido na DTP. Os parâmetros de deslocamentos térmicos foram ajustados isotropicamente. Quatro parâmetros de perfil variaram durante o refinamento, *U*, *W*, *S*<sub>002</sub> e *S*<sub>004</sub>. Na Tabela 5 encontram-se os alargamentos (em graus) das linhas puras,  $\beta_F^{P7}$  da amostra e os alargamentos das componentes Lorentzianas e Gaussianas do perfil experimental e puro do padrão (LaB<sub>6</sub>) e da HC13C5006h para as linhas múltiplas selecionadas.

**Tabela 3. Parâmetros estruturais da HAP e HC13C5006h.**

<i>HAP</i>				
$a(\text{Å}) = 9,424(4)$		$c(\text{Å}) = 6,879(4)$		$V(\text{Å}^3) = 529,1$
Átomo	x	y	z	F.O
O1	0,3284(2)	0,4848(2)	0,2500	0,5
O2	0,5873(2)	0,4651(2)	0,2500	0,5
O3	0,3437(2)	0,2579(1)	0,0702 (2)	1,0
P	0,3987(2)	0,3658(1)	0,2500	0,5
Ca1	0,3333	0,6666	0,0015(1)	0,3333
Ca2	0,2468(2)	0,9934(1)	0,2500	0,5
O4	0,0	0,0	0,1950(7)	0,1666
<i>HC13C5006h</i>				
$a(\text{Å}) = 9,358(5)$		$c(\text{Å}) = 6,923(1)$		$V(\text{Å}^3) = 525,1$ $R_{wp} = 9,40\%$ $R_B = 3,9$ $R_{wp} = 9,40\%$
Átomo	x	y	z	F.O
O1	0.32387(54)	0.47330(65)	0.25000(0)	0.500(0)
O2	0.58324(68)	0.45589(67)	0.25000(0)	0.500(0)
O3	0.34496(47)	0.26192(48)	0.06390(45)	0.875(0)
P	0.40139(35)	0.37363(34)	0.25000(0)	0.402(1)
C(B)	0.39566(437)	0.53115(472)	0.25000(0)	0.125(1)
Ca1	0.33330(0)	0.66670(0)	0.00200(0)	0.333(0)
Ca2	0.24430(24)	0.98849(28)	0.25000(0)	0.500(0)
O4	0.00000(0)	0.00000(0)	0.16576(102)	0.157(8)
C(A)	0.00000(0)	0.00000(0)	0.16576(102)	0.020(8)

### 3.2 Separação dos Parâmetros da Estrutura Fina das Linhas (002) e (300)

A Tabela 4 mostra os alargamentos integrais calculados e o parâmetro de Voigt (Langford, 1986) próximo ao limite Lorentziano.

**Tabela 4. Parâmetros calculados para as linhas múltiplas (k00) e (00l).**

$hkl$	$2\theta^\circ$	$2W_h^{P7}(2\theta^\circ)$	$m$	$\beta_h^{P7}(2\theta^\circ)$	$\Phi$
002	25.714	0.316	1.114	0.464	0.681
300	33.131	0.349	1.114	0.512	0.680
004	52.851	0.423	1.114	0.621	0.683
600	69.532	0.561	1.114	0.824	0.684

**Tabela 5. Parâmetros dos alargamentos integrais das famílias (002) e (300) calculados com o modelo para o ajuste do perfil Pearson VII.**

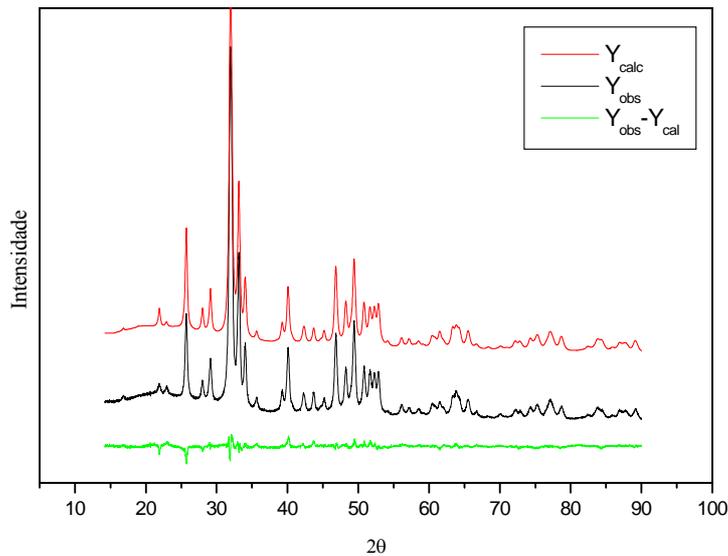
$hkl$	$2\theta^\circ$	$\beta_{hL}^{P7}(2\theta^\circ)$	$\beta_{hG}^{P7}(2\theta^\circ)$	$\beta_{gL}^{TCHZ}(2\theta^\circ)$	$\beta_{gG}^{TCHZ}(2\theta^\circ)$	$\beta_{fL}^{P7}(2\theta^\circ)$	$\beta_{fG}^{P7}(2\theta^\circ)$	$\beta_F^{P7}(2\theta^\circ)$
002	25.714	0.402	0.142	0.091	0.057	0.309	0.126	0.370
300	33.131	0.447	0.155	0.074	0.057	0.372	0.137	0.434
004	52.851	0.534	0.195	0.074	0.057	0.460	0.183	0.548
600	69.532	0.705	0.261	0.074	0.057	0.630	0.252	0.750

Os dados da microestrutura da HC13C5006h das reflexões (002) e (300) foram obtidos através da técnica de Halder-Wagner (1966) para a análise de linhas múltiplas. Essa técnica consiste da linearização do gráfico  $\beta_F^{P7}(2\theta)/(\tan(\theta)\text{sen}(\theta))$  contra  $\left(\beta_F^{P7}(2\theta)/\tan(\theta)\right)^2$ . A interseção da reta com o eixo vertical é igualada ao produto  $16e_{hkl}^2$  para dar uma estimativa do valor da microdeformação aparente  $e_{hkl}$ . A inclinação da reta é igualada a fração  $K = \lambda/L$ , onde  $K = 0,9$ ,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ , para obter uma estimativa para o tamanho aparente  $L$ .

**Tabela 6. Tamanho aparente dos cristalitos e microdeformações de rede.**

$L_{002} = L_{004}$	$e_{002} = e_{004}$	$L_{300} = L_{600}$	$e_{300} = e_{600}$
195 Å	0.0028	200 Å	0.0030

Com os dados da Tabela 6 foi possível calcular o índice de anisotropia da HC13C5006h,  $L_{002}/L_{300} \approx 0.97$ , que é indicativo de morfologia equiaxial compatível com o tratamento térmico à que a amostra foi submetida. A Figura 3 mostra comparativamente o perfil de difração observado e calculado obtido pelo refinamento da amostra HC13C5006h.



**Figura 3: Intensidades observadas  $Y_{obs}$ , calculadas pelo modelo,  $Y_{calc}$  e a diferença do perfil,  $Y_{obs} - Y_{calc}$ .**

#### 4. CONCLUSÕES

As modificações nas condições de precipitação de nanocristais de hidroxiapatitas carbonatadas e o aumento expressivo de íons carbonato disponíveis à substituição estrutural resultaram na formação de um sólido aparentemente amorfo, que após o tratamento térmico, apresentou elevada cristalinidade verificada pela análise de DRX. A fase amorfa ainda presente foi ajustada satisfatoriamente com o uso da interpolação linear para o "background". O refinamento dos parâmetros ocupacionais indicou a presença de carbonato nos sítios A e B, havendo maior incidência no sítio do fosfato. Portanto, o método de Rietveld pode ser usado para obter estimativas razoáveis na quantificação de substituintes na estrutura da HAP. Os parâmetros  $a$  e  $b$  obtidos para a célula unitária no material calcinado contendo 12,8% em peso de carbonato concordam com dados da literatura referente à hidroxiapatita carbonatada do tipo B. O pequeno desvio encontrado em relação ao parâmetro  $c$  para a mesma referência foi de aproximadamente 0,2%, o que deve ser atribuído à presença deste íon no sítio A. O cálculo dos parâmetros dos tamanhos dos cristalitos nas direções ortogonais aos planos (002) e (300) indicou morfologia compatível com forma equiaxial. Variações posicionais foram verificadas notadamente na coordenada  $z$  do  $O4$  e na coordenada  $y$  do  $C$  (Sítio A), o que pode ser atribuído às deformações na rede provocadas pela presença do íon carbonato nos sítios A e B. O emprego de apenas quatro parâmetros para descrever o perfil de difração, confirmou a flexibilidade da função Pearson VII em acomodar os alargamentos das reflexões.

#### REFERÊNCIAS

- Caglioti, G., Paoletti, A., Ricci, F. P., 1957. Introduction to the Rietveld method. In: Young, R. A.. The Rietveld Method. Oxford : University Press, 1993. p.8.
- De Keijser, Th. H., Langford, J. I., Mittemeijer, E. J., Vogels, A. B. P., 1982, Use of the Voigt function in a single-line method for the analysis of x-ray diffraction line

- broadening. *Journal of Applied Crystallography*, v. 15, n.3, p. 308–314
- Featherstone JDB, Shields CP, Khaderazad B. Oldershaw MD, 1983, Acid reactivity of carbonated apatites with strontium and fluoride substitutions. *J Dent Res*, 62, pp.1049-063
- Halder, N. C. & Wagner, N. J, 1966, Separation of particle size and lattice strain in integral breadth measurements, *Acta Cryst*, v. 20, pp.312.
- Langford, J. I., Delhez, R., De Keijser, ThH., Mittemeijer, E. J., 1988, The Analysis for Microcrystalline Properties by the Fourier and Other Methods, *Aust. J. Phys.*, v.41, pp. 173-87.
- Moreira, A. P. D., 2006, *Síntese e Caracterização de Carbonato Apatitas Nanoestruturadas*, Mestrado, tese, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, R. J Brasil.
- Rietveld, H.M., 1967, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Cryst*, 22, pp. 65-71
- Rodríguez-Carvajal, J., 1997, Short Reference Guide of the Program FULLPROF. Available electronically by anonymous ftp in the directory pub/divers/fullp on the computer bali.saclay.cea.fr
- Stephens, P. W., 1999, Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder Diffraction. *J. Appl. Cryst*. 32, pp. 281-289
- Thompson, P., Cox, D. E., Hasting, J. M., 1987, Rietveld Refinement of Debye-Scherrer X-ray Data from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Appl. Crystallogr.* 20, p.79-83, 1987.
- Young R. A., 1993, Introduction to the Rietveld method. In: R. A., Young, eds, *The Rietveld Method*. Oxford, *University Press*, London.

## ABSTRACT

The crystal structure of hydroxyapatite (HAP) is known to permit a great variety of substitutions, both anionic and cationic. Among these substitutions, the insertion of CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> group is emphasized for its importance in biomaterial applications. In this work, a synthetic sample of nanostructure carbonated hydroxyapatite (CHA) with carbonate content 12.8 wt.% was submitted to thermal treatment at 500°C for 6 h and analyzed for X- ray diffraction. The structural analysis on CHA was determined by the Rietveld method using the program FULLPROF. The atomic occupancy factors resulted of the refinement indicated a distribution of CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ions between the PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> and OH<sup>-</sup> sites, with higher substitution in the PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> site. The unit cell parameters of CHA compared to HAP pattern showed a decrease in the *a*-*b* parameter and an increase in the *c* parameter. The CHA diffraction peaks were fitting by a Pearson VII function with a phenomenological model to describe the strain anisotropic broadening. The Rietveld refinement method was used for to estimate quantitatively the inclusion of foreign ions in the HAP structure.

**Key Words:** Carbonated hydroxyapatite, Rietveld refinement, X-Ray diffraction, Strain phenomenological model, Microstructural analysis.

**Tabela 3. Estimativa da distribuição do CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>**

Sítios	Átomos	FO	% FO	Nº de átomos
<b>B</b> <b>6 átomos</b>	<b>P</b>	<b>0,402</b>	<b>76,260</b>	<b>4,580</b>
	<b>C</b>	<b>0,125</b>	<b>23,736</b>	<b>1,420</b>
<b>A</b> <b>2 átomos</b>	<b>O4</b>	<b>0,157</b>	<b>88,384</b>	<b>1,770</b>
	<b>C</b>	<b>0,021</b>	<b>11,616</b>	<b>0,232</b>

**Tabela 3. Estimativa da distribuição do CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>**

<b>Sítios</b>	<b>Átomos</b>	<b>FO</b>	<b>% FO</b>	<b>Nº de átomos</b>
<b>B</b> <b>6 átomos</b>	<b>P</b>	<b>0,402</b>	<b>76,260</b>	<b>4,580</b>
	<b>C</b>	<b>0,125</b>	<b>23,736</b>	<b>1,420</b>
<b>A</b> <b>2 átomos</b>	<b>O4</b>	<b>0,157</b>	<b>88,384</b>	<b>1,770</b>
	<b>C</b>	<b>0,021</b>	<b>11,616</b>	<b>0,232</b>