



**CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS**

**ESTUDO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE ALTA  
RESOLUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE HIDROXIAPATITA E  
HIDROXIAPATITA CARBONATADAS EM DIFERENTES ESTÁGIOS DE  
CRISTALIZAÇÃO**

**Rio de Janeiro**

**2010**

**CARLOS ALBERTO OSPINA RAMIREZ**

**ESTUDO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE ALTA  
RESOLUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE HIDROXIAPATITA E  
HIDROXIAPATITA CARBONATADAS EM DIFERENTES ESTÁGIOS DE  
CRISTALIZAÇÃO**

Tese apresentada ao programa de Pós-graduação em Física do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, como requisito para obtenção do título Doutor em Física.

**Orientador: Prof. Dr. Alexandre Malta Rossi**

**Rio de Janeiro**

**2010**

*Ao apoio da minha família.*

## AGRADECIMENTOS

Ao professor Alexandre Malta Rossi por sua orientação e ensinamentos no percurso de todo o meu doutorado.

Ao grupo de Biomateriais do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), especialmente a Elena Mavropoulos, Andréa Machado e Carlos Soriano, pelas colaborações e orientações.

Às colaborações dos professores Marcelo Henrique Prado da Silva, do Instituto Militar de Engenharia (IME); Jean Guillaume Eon, do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ); Joice Pereira Terra, do grupo de Biomateriais e Modelagem Teórica do Departamento de Física Aplicada do CBPF; Donald E. Ellis, do Massachusetts Institute of Technology (MIT).

Ao pessoal do Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), especialmente a Jefferson Bettini e Antonio Ramirez, pelo treinamento, colaborações e discussões.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio econômico sob o processo de número 142892/2005-0.

À minha mãe Gloria Cecília, ao meu pai Campo Elias, aos meus irmãos Whitman Dario e Beatriz Helena, e às minhas sobrinhas Alejandra, Stefania e Sarah, em Medellín, Colômbia!!

Aos meus amigos no Rio de Janeiro e Campinas... graças porque são ótimos!!

À vida, por isto e o resto tudo!!



O essencial é saber ver,  
Saber ver sem estar a pensar,  
Saber ver quando se vê,  
Nem ver quando se pensa. [...]

Alberto Caeiro  
*(heterônimo de Fernando Pessoa)*

## RESUMO

A Hidroxiapatita (HA) é um dos materiais cerâmicos mais importantes usados na regeneração de tecidos ósseos, pois suas propriedades estruturais e químicas são muito semelhantes aos da fase inorgânica dos ossos e dentes. O estudo de modelos sintéticos permite estudar fenômenos físicos e químicos de uma forma mais sistemática. O estudo dos processos de cristalização visam aprimorar os métodos de preparação, que têm como objetivo final, a melhora dos tratamentos de regeneração óssea. Análises desses processos de cristalização, com resoluções espaciais atômicas, podem conduzir à observação direta da formação dos domínios cristalinos, o que permitiria determinar os possíveis mecanismos de cristalização. Nesse sentido, amostras de nano hidroxiapatita e hidroxiapatitas carbonatadas (CHA) foram sintetizadas pelo método de precipitação por via úmida, em condições básicas e a diferentes temperaturas de síntese:  $4 \pm 1$  °C,  $37 \pm 1$  °C e  $90 \pm 1$  °C, obtendo-se nanopartículas com diferentes graus de cristalinidade. Depois do término da adição dos reagentes, foram coletadas alíquotas em diferentes tempos do processo de envelhecimento, e caracterizadas por fluorescência de raios-X (XRF), difração de raios-X (XRD) convencional e radiação síncrotron, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM). Os resultados obtidos pelas técnicas como XRF, FTIR e XRD mostraram que as nanopartículas precipitadas de HA e CHA apresentaram uma composição química e estrutural muito próxima à fase inorgânica biológica, com diferentes graus de cristalinidade, mas não exibiram informações relevantes sobre algum mecanismo de cristalização. As análises das imagens por HRTEM de ambos conjuntos de amostras revelaram seguir a seguinte cinética de cristalização. No estágio inicial, observou-se a precipitação de um fosfato de cálcio amorfo, passando subsequentemente pelo estágio intermediário da formação de uma fase cristalina, identificada como fosfato octacálcico (OCP), para forma-se finalmente os sistemas de HA e CHA. As imagens de alta resolução também permitiram determinar um modelo estrutural para a superfície (010) da HA, paralela ao eixo de crescimento preferencial.

Palavras-chave: Hidroxiapatita, Hidroxiapatita Carbonatada, HRTEM, Processo de Cristalização, Superfície.

## ABSTRACT

Hydroxyapatite (HA) is one of the most important ceramic materials used in bone tissue regeneration, because its structural and chemical properties are very similar to the inorganic phase of bones and teeth. The study of synthetic models allows us to understand physical and chemical phenomena in a more systematic way. The study of crystallization processes aim to improve of the preparation methods, whose ultimate goal is the improvement of the bone regeneration treatments. Analysis of the crystallization processes, with atomic resolution, can lead to the direct observation of the formation of crystalline domains, which would determine the possible mechanisms of crystallization. Accordingly, samples of HA and carbonated hydroxyapatites (CHA) were synthesized by wet chemical methods, in basic conditions and at in different synthesis temperatures:  $4 \pm 1$  °C,  $37 \pm 1$  °C and  $90 \pm 1$  °C, obtaining nanoparticles with different degrees of crystallinity. After the end of the addition of reagents aliquots were collected at different times of the aging process and characterized by X-ray fluorescence (XRF), conventional and synchrotron X-ray diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and High-resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM). The results obtained by techniques such as XRF, XRD and FTIR showed that the HA and CHA precipitated nanoparticles had a structural and chemical composition very close to the biological inorganic phase, with different degrees of crystallinity, but did not exhibit any relevant information about the crystallization mechanisms. The analysis of HRTEM images of both set of samples were found to follow the following crystallization process. At an initial stage, it was observed the precipitation of an amorphous calcium phosphate, and thereafter an intermediate stage the formation of a crystalline phase, identified as octacalcium phosphate (OCP), and finally forming the HA and CHA systems. High-resolution images also allowed to determine a structural model for the (010) HA surface, parallel to the axis of preferential growth.

Keywords: Hydroxyapatite, Carbonated Hydroxyapatite, HRTEM, Crystallization Process, Surface.

## LISTA DE SIGLAS

ABSF	Average Background Subtracted Filter
BF	Bright Field
CELFA	Composition Evaluation by Lattice Fringe Analysis
CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
CCD	Charge-Coupled Device
CHA	hidroxiapatita carbonatada
DF	Dark Field
DM	DigitalMicrograph
EDS	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy
FFT	Fast Fourier Transform
FSR	Focal Series Reconstruction
FTIR	Fourier Transform Infrared
GPA	Geometric Phase Analysis
HA	Hidroxiapatita
HAADF	High-angle Annular Dark Field
HRTEM	High-resolution Transmission Electron Microscopy
JEMS	Java Electron Microscopy Software
LABIOMAT	Laboratório de Biomateriais
LME	Laboratório de Microscopia Eletrônica
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
MS	Mass Spectroscopy
SAED	Selected Area Electron Diffraction
SBF	Simulated Body Fluid
STEM	Scanning Transmission Electron Microscopy
TEM	Transmission Electron Microscopy
TPD	Temperature Programmed Desorption
XRD	X-Ray Diffraction
XRF	X-Ray Fluorescence

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	iv
<b>RESUMO</b> .....	vi
<b>ABSTRACT</b> .....	vii
<b>LISTA DE SIGLAS</b> .....	viii
<b>INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>CAPÍTULO 1</b> .....	3
<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E OBJETIVOS</b> .....	3
<b>1.1 ASPECTOS GERAIS DA HIDROXIAPATITA</b> .....	3
1.1.1 SUBSTITUIÇÕES IÔNICAS .....	3
1.1.2 MECANISMOS DE CRISTALIZAÇÃO: FASES PRECURSORAS .....	7
<b>1.2 CARACTERIZAÇÃO ULTRAESTRUTURAL DE FOSFATOS DE         CÁLCIO POR HRTEM: UM RESUMO DE TRABALHOS         JÁ REALIZADOS</b> .....	9
<b>1.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO</b> .....	16
1.3.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE ALTA RESOLUÇÃO .....	20
1.3.1.1 INTERPRETAÇÃO DAS IMAGENS DE ALTA RESOLUÇÃO .....	23
<b>1.4 OBJETIVOS</b> .....	30
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	31
<b>MÉTODOS EXPERIMENTAIS</b> .....	31
<b>2.1 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS</b> .....	31
<b>2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO</b> .....	32
2.2.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (XRF) .....	32
2.2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (XRD) .....	32
2.2.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) .....	33

2.2.4 DESSORÇÃO TERMO-PROGRAMADA, TPD, ASSOCIADA À ESPECTROSCOPIA DE MASSAS (MS) .....	33
2.2.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE ALTA RESOLUÇÃO (HRTEM) .....	34
2.2.5.1 ESPECIFICAÇÕES DO EQUIPAMENTO E PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS .....	34
2.2.5.2 MÉTODOS DE ANÁLISES .....	35
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	42
<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	42
<b>ESTUDO POR HRTEM DE NANOPARTÍCULAS DE HIDROXIAPATITA</b> .....	42
<b>3.1 HIDROXIAPATITAS SINTETIZADAS A TEMPERATURA FISIOLÓGICA</b> .....	42
3.1.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURAL .....	42
3.1.2 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA .....	44
3.1.2.1 ORIENTAÇÃO DA CÉLULA UNITÁRIA DA HA .....	51
<b>3.2 HIDROXIAPATITA COM BAIXO GRAU DE CRISTALINIDADE</b> .....	53
3.2.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURAL .....	53
3.2.2 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA .....	54
<b>3.3 NANOPARTÍCULAS DE HIDROXIAPATITA: UM MODELO DE SUPERFÍCIE NA DIREÇÃO PREFERENCIAL DE CRISTALIZAÇÃO</b> .....	63
3.3.1 APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE RECONSTRUÇÃO POR SÉRIE FOCAL .....	63
3.3.2 MODELO DE SUPERFÍCIE DA HA .....	65
<b>CAPÍTULO 4</b> .....	69
<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	69
<b>ESTUDO POR HRTEM DE NANOPARTÍCULAS DE CARBONATO HIDROXIAPATITA</b> .....	69
<b>4.1 HIDROXIAPATITA CARBONATADA COM ALTO GRAU DE CRISTALINIDADE</b> .....	69
4.1.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E DE ESTRUTURAL .....	69
4.1.2 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA .....	71
<b>4.2 HIDROXIAPATITA CARBONATADA EM DIFERENTES ETAPAS DO PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO</b> .....	76

4.2.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURAL .....	76
4.2.2 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA .....	80
4.2.2.1 HIDROXIAPATITA CARBONATADA NA FASE ANTERIOR À CRISTALIZAÇÃO .....	80
4.2.2.2 HIDROXIAPATITA CARBONATADA NO INÍCIO DA CRISTALIZAÇÃO ..	82
4.2.2.3 HIDROXIAPATITA CARBONATADA COM 2 HORAS DE ENVELHECIMENTO .....	105
<b>CAPÍTULO 5</b> .....	111
<b>CONCLUSÕES FINAIS</b> .....	111
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	113
<b>APÊNDICE A</b> .....	124
<b>DETALHES SOBRE O PROCESSAMENTO E A INDEXAÇÃO DE IMAGENS</b> .....	124
A.1 PROCESSAMENTO E INDEXAÇÃO .....	124
A.2 PARÂMETROS DAS SIMULAÇÕES DAS IMAGENS DA ALTA RESOLUÇÃO ..	126
<b>APÊNDICE B</b> .....	130
<b>ARQUIVOS DO JEMS CONTENDO OS PARÂMETROS CRISTALOGRAFICOS DAS ESTRUTURAS CRISTALINAS AVALIADAS</b> .....	130
<b>APÊNDICE C</b> .....	147
<b>DISTÂNCIAS INTERPLANARES DE ALGUNS FOSFATOS DE CÁLCIO</b> .....	147

## INTRODUÇÃO

A Hidroxiapatita (HA), de fórmula química  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , é um elemento particular da grande família de fosfatos de cálcio, achado tanto em depósitos geológicos como nos tecidos calcificados do vertebrados como componente principal. No caso biológico, a sua composição química varia dependendo do tipo de tecido calcificado, de sua localização nele assim do seu tempo de duração. Nesse sentido, acham-se substituições iônicas parciais nos sítios cristalográficos dos cálcios, fosfatos e hidroxilas, por vários e diferentes íons e elementos químicos.

A HA, de estrutura cristalográfica hexagonal, pode ser sintetizada por diferentes métodos de preparação. Nesse caso, é classificada como biomaterial quando se aplica com fins funcionais de substituição e regeneração óssea. Os fenômenos físicos, químicos e biológicos que acontecem na formação dessa fase mineral podem ser modelados em experiências que envolvam apatitas sintéticas. O processo de cristalização dessas estruturas ainda não está completamente determinado. Apesar dos trabalhos já efetuados, pouco ainda se conhece sobre as características ultraestruturais desses nanocristais. A razão principal está ligada às limitações das técnicas de caracterização em fornecer informações cristalográficas destas estruturas com dimensões inferiores a 10 nm. A microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM, *High-resolution Transmission Electron Microscopy*) é uma técnica que permite resolver estruturas cristalinas dessas dimensões, mas apresenta várias limitações na análise ultraestrutural da HA.

Este biomaterial é muito sensível à interação com o feixe de elétrons; isto significa que, a estrutura cristalina da HA pode ser danificada e/ou modificada rapidamente pelo mesmo processo de medida. Para diferenciar as fases já presentes nas nanopartículas, daquelas provavelmente induzidas pelo feixe de elétrons, foram avaliadas várias estruturas cristalinas. Esse conjunto abarcou fases precursoras e produtos de reação ou de decomposição estrutural assim como as estruturas finalmente precipitadas.

O objetivo desta tese foi utilizar as vantagens da técnica HRTEM, para estudar os processos de cristalização de nanopartículas de hidroxiapatita e hidroxiapatita carbonatada, sintetizadas com diferentes graus de cristalinidade e a diferentes temperaturas de síntese. Nos concentramos em dar resposta a questões primordiais tanto da técnica como do sistema em si: Podemos determinar a presença ou não de fases precursoras da hidroxiapatita? Qual a natureza dessa fase? Pode-se determinar a evolução de fase amorfa e outras fases cristalinas durante a nucleação da HA? Qual o modelo cristalográfico destas nano-apatitas?



Este tese foi estrutura da seguinte forma: O primeiro capítulo contém informações gerais da hidroxiapatita, assim como os principais resultados da aplicação da HRTEM na análise da HA, e os princípios teóricos básicos da microscopia eletrônica de transmissão, especialmente de alta resolução. No segundo capítulo são descritas as condições de sintetização e de caracterização das diferentes amostras. Nos capítulos três e quatro são expostos os principais resultados obtidos na análise das nanopartículas de hidroxiapatita e hidroxiapatita carbonatada respectivamente. As conclusões deste trabalho são apresentadas no quinto capítulo. Foram anexados diferentes apêndices, onde se mostra de forma esquemática, os processos de análise aplicados no tratamento de dados obtidos por HRTEM. Como convenção, utiliza-se as siglas em inglês para designar tanto as técnicas de caracterização como os métodos e tratamento de dados usados.

# CAPÍTULO 1

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E OBJETIVOS

### 1.1 ASPECTOS GERAIS DA HIDROXIAPATITA

Os tecidos calcificados dos vertebrados, como ossos e dentes, são formados por uma fase orgânica, à base de fibras de colágeno, e uma fase inorgânica, que se deposita nas lacunas ou espaços vazios entre as fibrilas de colágeno (LEGEROS, 1991; ELLIOT, 1994; MURUGAN, 2005). A fase inorgânica, denominada Apatita Biológica, tem uma estrutura cristalográfica e composição química próxima à Hidroxiapatita (HA,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ), apresentando substituições iônicas, em pequenos traços, nos sítios cristalográficos ocupados pelos cálcios, fosfatos e hidroxilas (MURUGAN, 2005). A partir da Apatita sintética, podem ser estudadas e modeladas tanto as influências que têm cada uma das substituições iônicas assim como a influência de diferentes tipos de biomoléculas na nucleação, cristalização e estrutura da HA biológica.

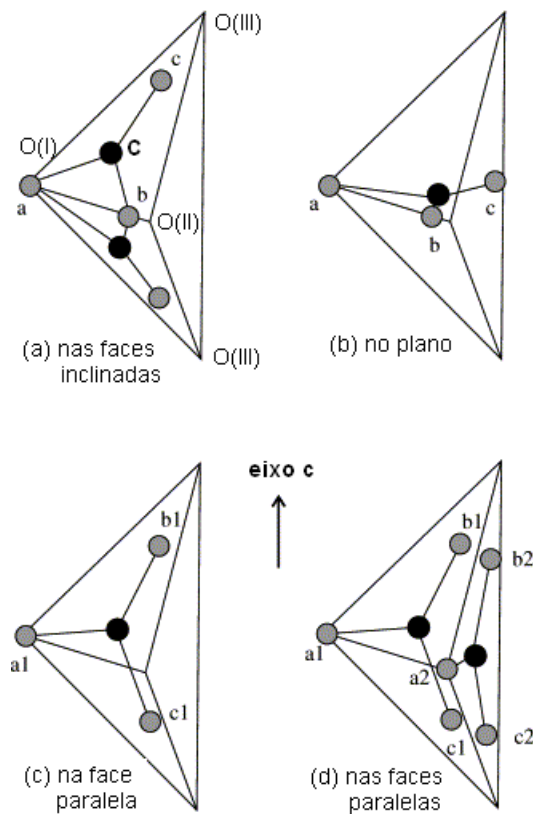
#### 1.1.1 Substituições iônicas

Os cálcios, fosfatos e hidroxilas podem ser substituídos por outros cátions e ânions, que dependendo de suas concentrações e natureza, influenciam diretamente as propriedades do mineral. Nos sítios do  $\text{Ca}^{2+}$  podem ser introduzidos pequenas quantidades de sódio ( $\text{Na}^{2+}$ ), magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), potássio ( $\text{K}^+$ ), estrôncio ( $\text{Sr}^{2+}$ ), chumbo ( $\text{Pb}^{2+}$ ), zinco ( $\text{Zn}^{2+}$ ), ferro ( $\text{Fe}^{2+}$ ), cádmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ), cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ), bário ( $\text{Ba}^{2+}$ ), manganês ( $\text{Mn}^{2+}$ ), cobalto ( $\text{Co}^{2+}$ ), níquel ( $\text{Ni}^{2+}$ ), estanho ( $\text{Sn}^{2+}$ ). No sítio do fosfato observa-se a mais importante substituição iônica da HA biológica em relação ao teor encontrado. O carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) substitui parcialmente o fosfato numa porcentagem da ordem de 13%, que é muito maior que todas as outras substituições iônicas (<1%). No sítio do fosfato podem achar-se também pequenas concentrações de fosfato

de hidrogênio ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ) e vanadato ( $\text{VO}_4^{3-}$ ). Já no sítio da hidroxila acham-se flúor ( $\text{F}^-$ ), cloro ( $\text{Cl}^-$ ), bromo ( $\text{Br}^-$ ) e também  $\text{CO}_3^{2-}$ . A substituição da hidroxila pelo carbonato é conhecida como Tipo A, e a do fosfato pelo carbonato como Tipo B.

As hidroxiapatitas carbonatadas do tipo A são preparadas em condições secas e altas temperaturas ( $\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ ), com fluxo de  $\text{CO}_2$  que reage com a HA, para dar como produto final  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-2x}(\text{CO}_3)_x$  (LEGEROS, 1991; ELLIOT, 1994). A substituição do tipo B acontece facilmente a baixas temperaturas ( $<100\text{ }^\circ\text{C}$ ) e em condições úmidas. Esse tipo de substituição induz a vacâncias nos sítios do  $\text{Ca}^{2+}$  e da  $\text{OH}^-$ , para compensar a carga eletrônica total da célula unitária. Isto expressa-se como  $\text{Ca}_{10-x}[(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x](\text{OH})_{2-x}$ , com  $0 \leq x \leq 2$  (REY, 2007).

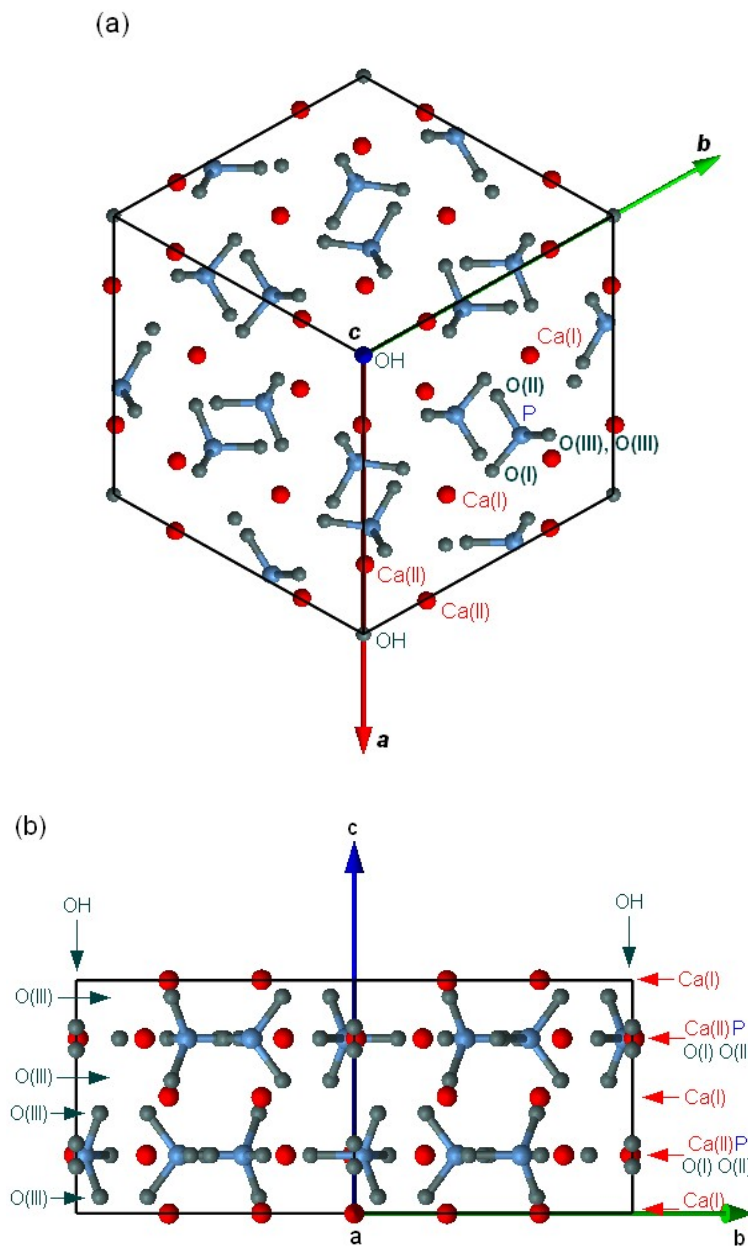
O carbonato do Tipo B pode localizar-se em quatro sítios do fosfato (ver Figuras 1.1a – 1.1d). O carbonato é formado um carbono, indicado nas figuras pela letra C, e por três oxigênios, indicados como *a*, *b* e *c*; os subíndices são usados para diferenciar oxigênios equivalentes de dois carbonatos localizados em posições cristalográficas diferentes. Resultados de refinamentos Rietveld de difração de raios-X e de nêutrons, assim como por caracterizações utilizando luz infravermelho polarizada, indicam que o  $\text{CO}_3$  tem uma alta probabilidade de ocupar os sítios das faces inclinadas (Figura 1.1a) e as duas faces paralelas ao eixo *c* (Figura 1.1d) (WILSON, 2004). As outras duas configurações, com o carbonato posicionado no plano de reflexão da apatita e em uma das faces inclinadas do fosfato, Figura 1.1b e 1.1c respectivamente, apresentam as mais baixas probabilidade.



**Figura 1.1** Desenhos das possíveis posições do  $\text{CO}_3$  no tetraedro do fosfato: (a) nas faces inclinadas, (b) no plano perpendicular ao eixo  $c$ , (c) em uma das faces paralelas ao eixo  $c$ , (d) nas duas caras paralelas ao eixo  $c$ . Figura adaptada de (WILSON, 2004).

A estrutura cristalina da HA sintética tem simetria hexagonal, descrita pelo grupo espacial  $P6_3/m$  (ou 176), com parâmetros de rede  $a=9,432 \text{ \AA}$  e  $c=6,881 \text{ \AA}$  (Kay, 1964). A HA representa-se melhor como  $\text{Ca(I)}_4^{2+}\text{Ca(II)}_6^{2+}[\text{PO(I)O(II)O(III)}_2]_6^{3-}(\text{OH})_2^-$ ; onde quatro cálcios alinham-se ao longo do eixo  $c$ , conhecido como canal I, e seis ficam dispostos formando dois triângulos perpendiculares ao eixo  $c$  em  $1/4$  e  $3/4$ , e cuja projeção no plano  $ab$  formam figuras hexagonais, definindo um espaço cristalográfico conhecido como canal II, onde localizam-se as hidroxilas (ver Figura 1.2a e 1.2b). As posições fracionais dos elementos químicos da HA, assim como suas multiplicidades e fator de ocupação são descritos na Tabela 1.1:<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Dados obtidos do refinamento Rietveld da difração de nêutrons (KAY, 1964).



**Figura 1.2** (a) Célula unitária da HA vista ao longo da direção [001], mostrando as posições relativas dos diferentes elementos químicos. Os átomos de cálcio aparecem em vermelho, os fósforos em azul e os oxigênios em cinza. (b) Célula unitária da HA vista ao longo da direção [100].

**Tabela 1.1** Posições atômicas fracionais  $x$ ,  $y$ ,  $z$  dos diferentes elementos que compõem a estrutura cristalina da HA, mostrando as posições de Wyckoff e o fator de ocupação.

Simbolo	Wyckoff	x	y	z	Ocupação
Ca(I)	4f	1/3	2/3	0,0014	1/3
Ca(II)	6h	0,2466	0,9931	1/4	1/2
O(I)	6h	0,3283	0,4846	1/4	1/2
O(II)	6h	0,5876	0,4652	1/4	1/2
O(III)	12i	0,3433	0,2579	0,0705	1
P	6h	0,3982	0,3682	1/4	1/2
O	4e	0,0	0,0	0,2008	0,1667
H	4e	0,0	0,0	0,0617	0,1667

A célula unitária da HA tem os seguintes elementos de simetria:

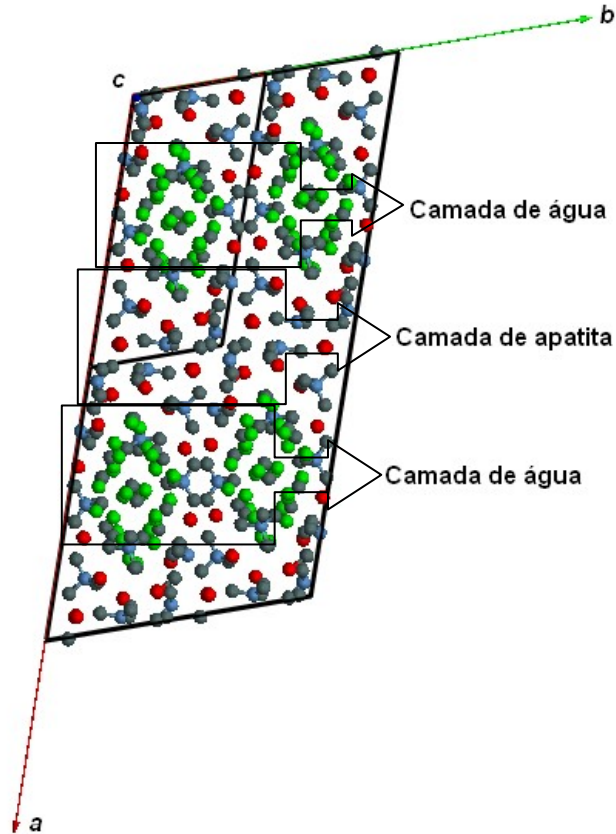
- Um plano imagem em  $z=1/4$ ,
- um eixo de parafuso na origem da cela unitária,
- três eixos de parafuso,
- dois eixos de rotação imprópria a  $(1/3, 2/3, z)$  e  $(2/3, 1/3, z)$ .

### 1.1.2 Mecanismos de cristalização: Fases precursoras

Os mecanismos de cristalização da HA ainda não estão completamente desvendados. Nesta linha, são propostas duas possibilidades para a formação da fase da HA. De um lado, a HA pode-se cristalizar diretamente de uma fase amorfa de fosfato de cálcio (ACP, *Amorphous Calcium Phosphate*) (LEGEROS, 1991; ELLIOT, 1994). Alguns autores propõem que essa fase ACP tem por estrutura básica  $Ca_9(PO_4)_6$ , conhecida como *Agregado de Posner (Posner's cluster)* (POSNER, 1975; BOSKEY, 1997; KANZAKI, 2001; WANG, 2008), unidade de crescimento da HA (ONUMA, 1998; YIN, 2003). Do outro lado, a HA seria uma fase final de conformação cristalina, mais estável, devida à saída da água da estrutura do fosfato octacálcico (OCP,  $Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$ ), que se formaria nos instantes iniciais de cristalização e que teria como produto de reação a HA (BROWN, 1987; ELLIOT, 1994; GRAHAM, 1996). A formação ou não de uma fase cristalina precursora depende muito das condições de mineralização, principalmente do valor do pH do meio reacional (JOHNSSON, 1992). Assim, outros fosfatos de cálcios, à parte do OCP, como a Brushita ( $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ ) e o  $\beta$  – fosfato tricálcico ( $\beta$ -TCP,  $Ca_3(PO_4)_2$ ) podem ser achados como precursores da fase HA,

principalmente na formação de calcificações patológicas, onde o pH do meio é muito ácido.

O OCP tem simetria triclinica, descrita pelo grupo de simetria P -1 (ou 2), e parâmetros de rede  $a=19,69 \text{ \AA}$ ,  $b=9,523 \text{ \AA}$ ,  $c=6,835 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=90,15^\circ$ ,  $\beta=92,54^\circ$ , e  $\gamma=108,65^\circ$  (PCPDF 79-0423). A estrutura do OCP está formada pela alternância de camadas de estrutura apatita e camadas de água, como se observa na Figura 1.3.

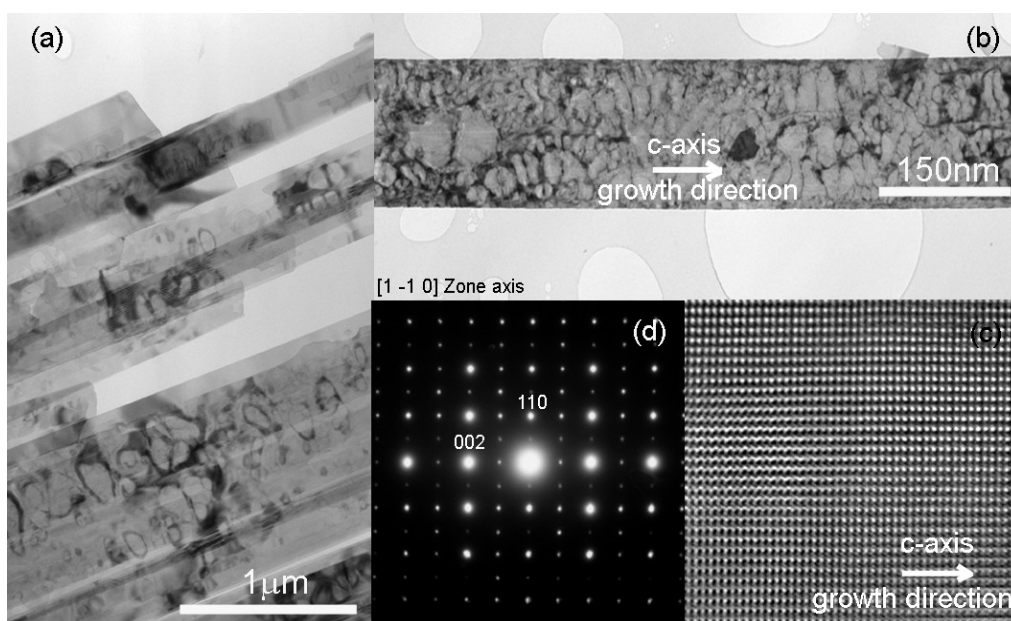


**Figura 1.3** Estrutura cristalina do OCP, mostrando a alternância das camadas de água e apatita. Os átomos de cálcio aparecem em vermelho, os fósforos em azul, os oxigênios em cinza, e os hidrogênios em verde. São mostradas quatro células unitárias.

## 1.2 CARACTERIZAÇÃO ULTRAESTRUTURAL DE FOSFATOS DE CÁLCIO POR HRTEM: UM RESUMO DE TRABALHOS JÁ REALIZADOS

A estrutura cristalina de alguns fosfatos de cálcio tem sido já acessada por HRTEM (as siglas TEM e HRTEM são usadas nesta tese tanto para referir-se à técnica como ao equipamento). A hidroxiapatita, por ser a estrutura mais similar à fase inorgânica dos tecidos calcificados, sua análise por HRTEM é mais predominante. A Tabela 1.2 mostra uma classificação do tipo de estruturas que tem sido avaliadas por HRTEM até a presente data. Estas estruturas foram divididas segundo sua origem e sua aplicação em biológicas, sintéticas, compósitos e filmes finos, com substituições iônicas e precipitadas in vivo e in vitro.

O tamanho das partículas observadas por microscopia eletrônica é um fator físico que influi no tipo de imagem obtida por HRTEM. No estudo de partículas com tamanhos micrométricos ou monocristais, observam-se facilmente eixos de zona de alta simetria (ver Figura 1.4) (TOHDA, 1995; JOKIĆ, 2010; ZHANG, J., 2010), em quanto que com partículas menores, a imagem dos domínios cristalinos apresenta-se geralmente em condição de dois feixes (ver seção 1.3.1). Esta condição permite só determinar os espaçamentos interplanares dos planos da rede cristalina.



**Figura 1.4** Imagens de TEM de hastes de HA obtidos por método hidrotérmico (a-b), com sua respectiva imagem por HRTEM (c), e SAED ao longo do eixo de zona  $[1\bar{1}0]$  (d). Figura adaptada de (JOKIĆ, 2010).



**Tabela 1.2** Tipos de aplicações e estruturas avaliadas por HRTEM.

Aplicações da HRTEM no estudo de fosfatos de cálcio	Referências
<p>a) Avaliação ultraestrutural de fosfatos de cálcio:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Biológicos</li>   <li>- Sintéticos (após a síntese): <ul style="list-style-type: none"> <li>• OCP</li>   <li>• HA</li> </ul> </li>   <li>- Compósitos: <ul style="list-style-type: none"> <li>• nanotubos de carbono</li>   <li>• surfactantes</li>   <li>• Biomoléculas</li> </ul> </li>   <li>- Revestimentos ou filmes finos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- (FEATHERSTONE, 1979; BODIER-HOULLÉ, 1997; BODIER-HOULLÉ, 1998; BARRY, 2007; JANTOU-MORRIS, 2009; OKUDA, 2009)</li>   <li>- (XIN, 2006; SUVOROVA, 1999a; SUVOROVA, 2001a)</li>   <li>- (McLEAN, 1969; SUVOROVA, 1999b; SUVOROVA, 2000; SUVOROVA, 2001a; SUVOROVA, 2001b; SUVOROVA, 2004; SUVOROVA, 2006; REYES-GASGA, 2009; JOKIĆ, 2010; ZHANG, H., 2010)</li>   <li>- (CHEN, 2006; LAHIRI, 2010)</li>   <li>- (ZHANG, J., 2010; LI, 2008)</li>   <li>- (HU, 2006; PALAZZO, 2009; KLINKAEWNARONG, 2010)</li>   <li>- (NISTOR, 2004; CHENG, 2005; HU, 2006; CHEN, 2006; PANG, 2007; YANG, 2009)</li> </ul>
<p>b) Avaliação dos efeitos das substituições iônicas (especificamente na HA):</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Ga</li> <li>- F</li> <li>- Zn</li>   <li>- Si</li> <li>- Mg</li> <li>- CO<sub>3</sub></li>   <li>- Eu e Gd</li> <li>- Al</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- (CUISINIER, 1992)</li> <li>- (TOHDA, 1995; CHENG, 2005)</li> <li>- (CUISINIER, 1995; REN, 2009; OKAZAKI, 1999)</li>   <li>- (PORTER, 2004; PORTER, 2006)</li> <li>- (REN, 2010)</li> <li>- (NELSON, 1981; NELSON, 1983; CUISINIER, 1992; CUISINIER, 1995)</li>   <li>- (ASHOKAN, 2010)</li> <li>- (LAYANI, 2000)</li> </ul>
<p>c) Aplicações <i>in vivo</i>:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Precipitados sobre implantes de fosfatos de cálcio</li>   <li>- Testes de atividade: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Demineralização do implante.</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- (HEMMERLÉ, 1997; CHEN, 2004; PORTER, 2004; SAHAI, 2005; XIN, 2008)</li>   <li>- (PORTER, 2003; CHEN, 2004; PORTER, 2006)</li> </ul>
<p>d) Estruturas precipitadas <i>in vitro</i>:</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>(HU, 2006; WANG, 2006; ARCOS, 2010; DONG, 2010)</li> </ul>

As primeiras aplicações da HRTEM no estudo de fosfatos de cálcio humanos se remontam ao estudo de apatitas biológicas no final dos anos 70, fazendo uma comparação direta com apatitas sintéticas. Distinguiu-se, já nessa época, a estrutura destes materiais por HRTEM (FEATHERSTONE, 1979). As estruturas sintéticas puras (sem substituições iônicas) e mais cristalinas que suas análogas biológicas são excelentes modelos estruturais. É por isso que é de grande importância biológica, química e estrutural o estudo de substituições iônicas na estrutura da HA sintética e as análises por HRTEM. Posteriores estudos, analisando HA sintéticas, cálculos teóricos e testes *in vivo*, mostraram que o aumento do teor de uma substituição iônica reduz o grau de cristalinidade e assim como o tamanho das partículas (REN, 2009; REN, 2010), modificam tanto os parâmetros de rede como a morfologia, induzem e aumentam os defeitos estruturais, o que leva a um incremento do grau de dissolução do implante, favorecendo a concentração de íons por volta do implante para a formação de novo osso (PORTER, 2004; PORTER, 2006). Mas na década de 1980 foi proposto uma situação contrária que diz que o cálcio dissolvido no osso pelos osteoclastos não é o mesmo que participa na formação de um novo osso. De qualquer forma, a dissolução do biomaterial daria espaço à formação do novo tecido calcificado.

Outra aplicação importante dos fosfatos de cálcio são os revestimentos ou filmes finos, aumentando a funcionalidade dos materiais para aplicações de carga. As interfaces entre as fases depositadas e os substratos, depois da preparação assim como em aplicações *in vivo* e *in vitro*, são tipicamente analisadas por HRTEM, para determinar as propriedades ultraestruturais das fases depositadas e precipitadas, avaliando-se a morfologia e as orientações relativas entre as fases, e complementada com a análise da distribuição composicional ao longo da seção transversal, que determina a forma como essas fases cristalizam e crescem.

A observação com resolução nanométrica do processo de mineralização, em aplicações *in vivo*, permite determinar a estrutura da fase precipitada sobre os enxertos. As imagens de alta resolução mostram que as novas estruturas precipitadas crescem epitaxialmente, exibindo o mesmo eixo de zona que do substrato, indicando que o enxerto serve de guia e orientador estrutural das novas estruturas biomineralizadas (HEMMERLÉ, 1997).

A HRTEM tem sido aplicada também no estudo de estruturas sintetizadas em presença de biomoléculas como colágeno (HU, 2006), assim como diferentes tipos de amino ácidos (PALAZZO, 2009), e outros compósitos, determinando a orientação relativa entre as diferentes fases (LAHIRI, 2010). Os compósitos tornam-se cada vez mais complexos graças à implementação de novos métodos de preparação de materiais. É o caso de revestimentos de

ligas metálicas com materiais bifásicos de fosfato de cálcio e moléculas naturais (HU, 2006).

Uma grande quantidade dos trabalhos observados na literatura (ver Tabela 1.3, itens *a*, *b* e *c*) utilizam a HRTEM como técnica complementar às caracterizações convencionais dos fosfatos de cálcio por XRD, FTIR, análise química, espectroscopia de Raman, etc. Assim, nesses casos, a informação que é obtida e a interpretação das imagens de alta resolução não é muito profunda. Existem exceções para as quais a obtenção e a interpretação das imagens por HRTEM chega até os seus limites, como técnica, na avaliação deste sistema. A Tabela 1.3 mostra o tipo de informação e o tipo de métodos que são aplicados na análise dos fosfatos de cálcio de forma geral.

O processamento de imagens de alta resolução de fosfatos de cálcio, em muitos trabalhos, centra-se na determinação dos espaçamentos interplanares ou franjas de intensidade, determinando-se por este método a direção do crescimento preferencial das partículas biológicas e sintéticas.

Uma consequência da própria técnica é a observação direta do grau de cristalinidade do sistema. Isto é permite identificar defeitos estruturais (BODIER-HOULLÉ, 1997; WANG, 2006; PORTER, 2006; ASHOKAN, 2010), assim como a influência do feixe de elétrons com o tempo de exposição (XIN, 2006; REYES-GASGA, 2009). A superfície das nanopartículas pode também ser observada e estudada; só que os trabalhos nesse sentidos são realmente escassos (SATO, 2002). Pelas análises de imagens de monocristais de HA por HRTEM foram indicados os PO<sub>4</sub> e os Ca (II) como as posições atômicas mais externas da face (100) da HA (Figura 7 no trabalho de Sato *et al.*, 2002). Complementarmente, com a microscopia de força atômica, foram determinadas as posições atômicas dos vértices dos triângulos, como superfície mais externa da mesma face (SATO, 2000).

A diferenciação de fases cristalinas estruturalmente muito semelhantes como o OCP e a HA, coexistentes numa região de alguns nanômetros, é facilmente observada por imagens de HRTEM. A determinação das orientações relativas entre elas, dá ideias sobre os mecanismos de nucleação e crescimento de cristais (CHEN, 2007), mas os métodos que se aplicam para a observação de um precursor da HA como ACP e OCP, ainda são escassos e reduzem-se à avaliação dos primeiros estágios de formação óssea em aplicações in vivo (XIN, 2008) e em processos da formação da dentina humana (BODIER-HOULLÉ, 1998). Fases precursoras como o OCP são mais facilmente identificados em grandes cristais do que em pequenos cristais (XIN, 2008; BODIER-HOULLÉ, 1998), devido principalmente às suas cinéticas de transformação diferentes (BODIER-HOULLÉ, 1998), onde cristais grandes apresentam cinéticas mais lentas. A análise ultraestrutural da fase remineralizada sobre substratos de

vidros bioativos imersos em SBF (*Simulated Body Fluid*), mostra uma evolução estrutural ao longo do tempo de imersão, ACP → OCP → CHA deficiente em cálcio (ARCOS, 2010). Cinéticas similares foram identificadas primeiramente usando técnicas analíticas avaliando outros processo de síntese assim como por meio de cálculos teóricos (JOHNSSON, 1992; TSENG, 2006; WANG, 2008).

O fosfato de cálcio amorfo (ACP) é um *forte* candidato para ser uma fase precursora à formação da hidroxiapatita (MAHAMID, 2008). Mahamid *et al.* demonstram, estudando ossos imaturo extraídos de peixes zebra, que o ACP transforma-se em uma apatita, ainda estando por fora do ambiente favorável à formação cristalina de apatitas.

O desafio é completar as evidências experimentais já expostas na literatura, a partir de estudos com sistemas sintéticos, que servem de modelos simples e aproximados, com suas propriedades estruturais facilmente modificadas, através da manipulação de seus parâmetros de síntese.

Existem vários métodos de análises quantitativas para tratar as imagens de alta resolução (TIZIE, 2008) (ver Tabela 1.4). Estes baseiam-se na implementação de algoritmos que permitem obter informações de grandezas que estão diretamente relacionadas com as imagens de alta resolução. Como veremos na seção 2.2.5 e 3.3.1, a reconstrução por série focal baseia-se na reconstrução de uma função de onda complexa, com fase e amplitude, na superfície do amostra, a partir de um conjunto de imagens obtidas a diferentes *defocus* (optase por utilizar a palavra *defocus*, que é em inglês e que significa que a lente objetiva tem um valor de foco fora do foco Gaussiano (WILLIAMS, 2009)), sem fazer a convolução com a função de transferência de contraste, corrigindo a aberração da objetiva, melhorando a resolução e aumentando o limite de informação do microscópio. Foi demonstrado por primeira vez por Biggemann *et al.* a aplicação da FSR na análise da HA (BIGGEMANN, 2008). Já por CELFA e GPA é possível relacionar mudanças dos parâmetros de rede quantificados com a composição química do material. Já por *Chemical Mapping* e QUANTITEM é possível quantificar variações na distribuição de intensidades e relacioná-las com mudanças na composição química, estrutura, espessura e tensões internas. A aplicação destes métodos é bastante restrita, já que as análises feitas com os programas (CELFA, GPA) apresentam muitas limitações para sistemas cujos parâmetros de rede têm uma dependência muito forte com a composição química das estruturas.

**Tabela 1.3** Aspectos gerais obtidos nas aplicações da HRTEM na avaliação de fosfatos de cálcio.

<b>Aspectos determinados na aplicação da HRTEM na caracterização de fosfatos de cálcio.</b>	<b>Referências</b>
a) Medição das franjas de intensidade ou espaçamentos interplanares da rede cristalina.	(TOHDA, 1995; CHENG, 2005; NISTOR, 2005; SAHAI, 2005; CHEN, 2006; HU, 2006; WANG, 2006; BARRY, 2007; JANTOU-MORRIS, 2009; PALAZZO, 2009; YANG, 2009; KLINKAEWNARONG, 2010; REN, 2009; REN, 2010; ZHANG, H.; ZHANG, J., 2010)
b) Comprovação do crescimento preferencial de partículas e determinação de orientações relativas entre fases cristalinas: <ul style="list-style-type: none"> <li>- sintéticas</li> <li>- biológicas</li> <li>- em aplicações in vivo</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- (SUVOROVA, 1999 b; SUVOROVA, 2000; WANG, 2006; CHEN, 2007; ZHANG, J., 2010; JOKIĆ, 2010; ZHANG, H., 2010)</li> <li>- (BARRY, 2007)</li> <li>- (HEMMERLÉ, 1997; CHEN, 2004)</li> </ul>
c) Observação do grau de cristalinidade.	(PORTER, 2003; REN, 2009; REN, 2010; OKUDA, 2009)
d) Descrição de defeitos estruturais.	(BODIER-HOULLÉ, 1997; WANG, 2006; PORTER, 2006; ASHOKAN, 2010)
e) Indexação das FFT.	A maioria.
f) Diferenciação de fases cristalinas coexistentes numa região de alguns quantos nanômetros. <ul style="list-style-type: none"> <li>- OCP e HA.</li> </ul>	- (SUVOROVA, 1999a; SUVOROVA, 2001a; XIN, 2006; XIN, 2008)
g) Influência do feixe de elétrons: <ul style="list-style-type: none"> <li>- Transformações de fase in situ (OCP em HA)</li> <li>- Dano estrutural</li> <li>- Recristalização in situ</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- (XIN, 2006)</li> <li>- (XIN, 2006; REYES-GASGA, 2009)</li> <li>- (REYES-GASGA, 2009)</li> </ul>
h) Fases precursoras. <ul style="list-style-type: none"> <li>- Resumo da presença de fases precursoras (OCP): <ul style="list-style-type: none"> <li>• Em material biológico</li> <li>• Em aplicações in vivo</li> <li>• Em aplicações in vitro</li> <li>• Em material sintético</li> </ul> </li> <li>- Estudo das fases precursoras</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- (BODIER-HOULLÉ, 1998)</li> <li>- (XIN, 2008)</li> <li>- (ARCOS, 2010)</li> <li>- — (O símbolo — indica que não há trabalhos desenvolvidos nessa área).</li> <li>- —</li> </ul>
i) Simulação das imagens de alta resolução.	(McLEAN, 1969; BODIER-HOULLÉ, 1997; HEMMERLÉ, 1997; SUVOROVA, 1999b; SUVOROVA, 2000; SUVOROVA, 2001a; SUVOROVA, 2001b; NISTOR, 2005; XIN, 2006; SUVOROVA, 2004; SUVOROVA, 2006; BIGGEMANN, 2008)

**Tabela 1.4** Métodos quantitativos aplicados na análise de imagens de alta resolução de fosfatos de cálcio.

<b>Análises quantitativas de imagens de HRTEM de fosfatos de cálcio (HA)</b>	<b>Referências</b>
a) Reconstrução por série focal.	- (BIGGEMANN, 2008)
b) CELFA ( <i>Composition Evaluation by Lattice Fringe Analysis</i> )	- —
c) Análise da fase geométrica (GPA, <i>Geometric Phase Analysis</i> )	- —
d) <i>Chemical Mapping</i> e QUANTITEM	- —

Os estudos ainda são limitados no que se refere à avaliação do processo de cristalização, ao estudo das fases precursoras, a caracterização da superfície com resolução atômica e à aplicação de técnicas de microscopia eletrônica quantitativa como o GPA. Adicionalmente, os estudos já conduzidos, tratam com materiais com alto grau de cristalinidade, o que faz preciso de estudos de fases em processo de cristalização.

### 1.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM, *Transmission Electron Microscopy*) é uma técnica de caracterização de materiais única, já que combina diferentes técnicas de análise cristalográfica e espectroscópica, assim como de geração de imagens, da mesma região de uma amostra (<100 nm de espessura) ao ser bombardeada com elétrons sobre uma área de alguns poucos nanômetros e/ou micrômetros.

Na TEM é utilizado um feixe de elétrons para analisar estruturas de dimensões nanométricas, devido as suas propriedades particulares como: i) carga e massa, que lhes permite interagir facilmente com a matéria, induzindo a geração de diferentes tipos de sinais como elétrons secundários, raios-X característicos, luz visível, pares elétrons-buracos, raios-X de Bremsstrahlung, elétrons dispersados elástica e inelasticamente, elétrons Auger, elétrons backscattered, e ii) sua dualidade quântica, que lhes atribui um comprimento de onda ( $\lambda$ ) muito pequeno, comparado com o  $\lambda$  da luz visível. Portanto, as propriedades de um feixe de elétrons possibilitam o estudo de características cristalográficas e químicas dos materiais a níveis nanoscópicos.

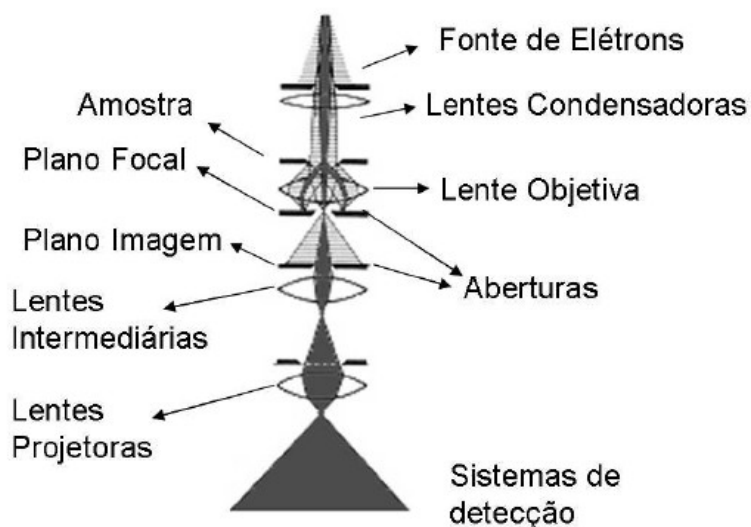
Os elétrons são obtidos a partir de fontes na forma de pontas muito finas, fabricadas com materiais com baixa função trabalho (quantidade de energia mínima necessária para extraí-los do material), como tungstênio ou hexaboreto de lantânio (LaB<sub>6</sub>), e acelerados a altas energias (100 – 300 kV) para fazê-los interagir com as amostras a serem analisadas.

O poder de resolução para um sistema de geração de imagens está definido pela capacidade que tem de distinguir dois pontos de um objeto formando uma imagem deles, onde seus centros de intensidade não se superponham mais do que a metade de seus diâmetros (Notas de curso de microscopia eletrônica de transmissão, Unicamp 2009). O TEM melhorou numa ordem de 1000 vezes a resolução espacial que se atinge com os microscópios ópticos convencionais, ao utilizar elétrons como irradiação para observar materiais. Nos microscópios ópticos o poder de resolução é da ordem de 300 nm, quando utiliza-se um  $\lambda = 550$  nm, que corresponde à luz verde. O espectro visível compreende comprimentos de onda de 700 a 400 nm. Já num TEM atingem-se valores muito menores para os  $\lambda$  dos elétrons, por exemplo 0,0025 nm, a partir de uma voltagem de aceleração de 200 kV, dando um poder de resolução da ordem de 0.1 nm (1 Å). O valor de  $\lambda$  dos elétrons tem uma dependência inversamente proporcional ao valor da energia utilizada para obtê-los e acelerá-los; assim, quanto a maior voltagem de aceleração, menor seu comprimento de onda, o que melhora o poder de resolução.

As imagens geradas pelos elétrons, depois de interagirem e atravessarem a amostra, podem ser observados numa tela constituída de um material com propriedades de fluorescência, e registradas em negativos fotográficos especiais para TEM, ou utilizando uma câmara CCD (*Charge-Coupled Device*) e digitalizadas. As imagens dos objetos são constituídas por diferentes intensidades ou tons monocromáticos; onde a diferença de intensidades entre duas regiões da mesma imagem, normalizada respeito a uma dessas intensidades, é o que se define como *contraste* (WILLIAMS, 2009), que é muito importante porque traz informações diretas das propriedades cristalográficas do material.

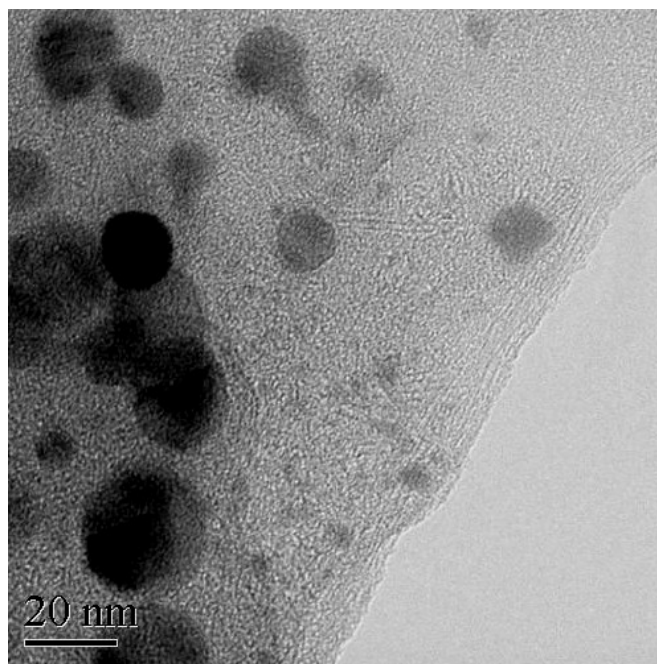
Diferentes imagens são obtidas por microscopia eletrônica de transmissão no modo de imagem. O método que é usado para obtê-las determina o tipo de imagem vai ser gerada. Existem quatro tipos de contrastes para a formação das imagens na microscopia eletrônica de transmissão: contraste de massa-espessura, contraste por difração, contraste por número atômico (Z), e contraste de fase (HRTEM). Em alguns casos, uma imagem de TEM pode ser formada por diferentes tipos de contrastes (WILLIAMS, 2009).

Na formação de imagens por *contraste de massa-espessura*, coloca-se uma abertura da objetiva no plano focal da lente objetiva (ver Figura 1.5), para obstruir os feixes que foram espalhados a ângulos maiores pelas partes da amostra mais grossas ou de maior densidade de massa; aparecendo estas regiões menos intensas ou um pouco mais escuras no perfil de intensidades, que aquelas regiões mais finas ou de menor densidade de massa, que espalharam menos ou tiveram menos interações com o feixe de elétrons, graças a um menor caminho livre médio. Um exemplo deste tipo de imagem é mostrado na Figura 1.6.



**Figura 1.5** Diagrama mostrando os principais componentes de um TEM; adaptada de (TIZEI, 2008).

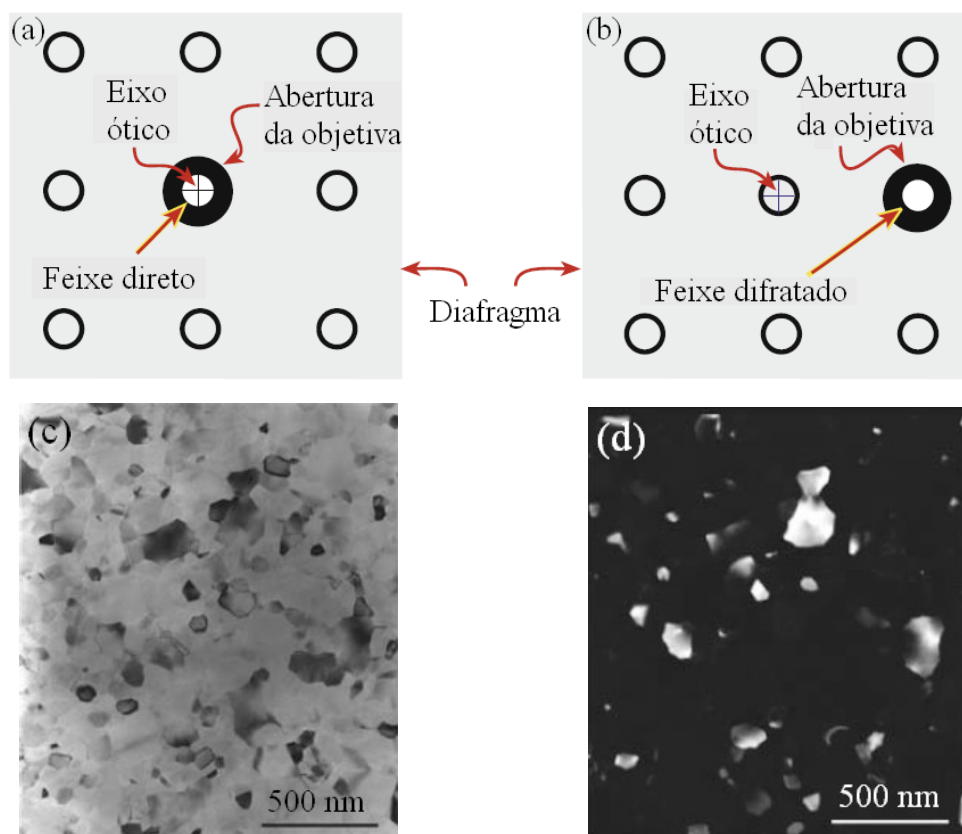




**Figura 1.6** Imagem obtida por TEM mostrando o contraste por massa-espessura. Imagem adaptada das notas do III curso de verão de TEM, Campinas, SP (III TEM / STEM summer course LME-LNLS, 2010).

Em uma imagem formada pelo *contraste de difração* observam-se mudanças de intensidades em diferentes regiões da imagem, devido a que a intensidade dos feixes difratados é diferente em diferentes regiões da amostra. Essas mudanças na intensidade dos feixes difratados são causadas por alterações nas condições de difração ou por variação na espessura da amostra (WILLIAMS, 2009).

Existem dois modos básicos de operar o TEM para obter imagens a partir da imagem de difração, que se localiza no plano focal da lente objetiva. Ao filtrar o feixe transmitido central, do padrão de difração, usando uma abertura da objetiva, são formadas imagens de campo claro (BF, *bright field*) (Figura 1.7a). Filtrando um feixe difratado, gera-se as imagens de campo escuro (DF, *dark field*) (Figura 1.7b). As Figuras 1.7c e 1.7d são exemplos de imagens de BF e DF para um filme de alumínio usando a reflexão (220) (imagem de difração não mostrada), respectivamente, apresentando grãos com diferentes intensidades de difração. Este tipo de imagem tem maior aplicabilidade no estudo de discordâncias e defeitos estruturais. O contraste de massa-espessura também é visto nas imagens de BF e DF (WILLIAMS, 2009).

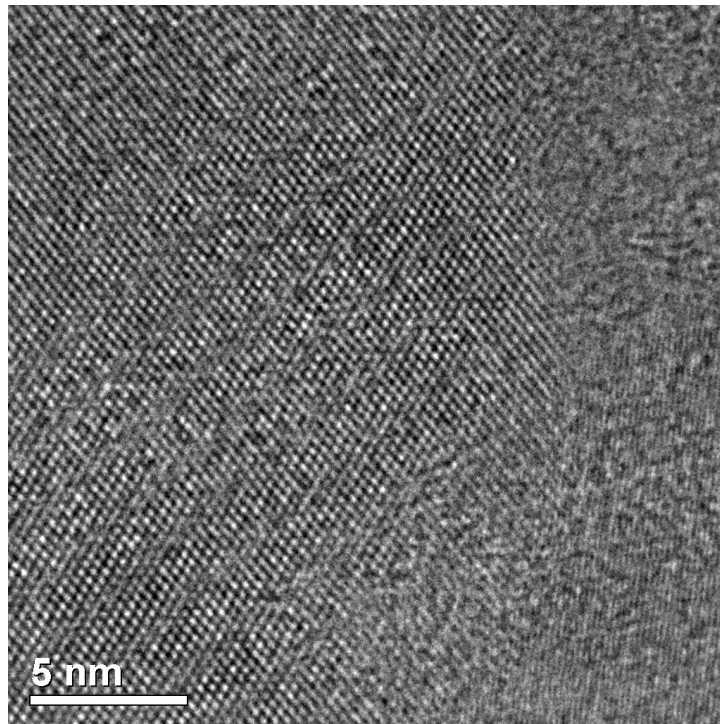


**Figura 1.7** a) Diagrama de como gerar as imagens de campo claro, b) diagrama de como gerar as imagens de campo escuro, c) imagem de campo claro de um filme de alumínio, d) imagem de campo escuro do respectivo filme de alumínio formada pela reflexão do plano (220). Imagens adaptadas de (WILLIAMS, 2009).

O *contraste de Z* gera-se usando um detector que coleta os elétrons espalhamentos elasticamente a ângulos grandes ( $>3^\circ$ ). Nessas condições, a coerência das ondas vai se perdendo e o efeito de difração diminui. Regiões com átomos de peso atômico maior, isto é, fator de espalhamento atômico maior, vão espalhar a ângulos maiores. Assim, o sinal coletado é proporcional ao número atômico, podendo-se até quantificar e determinar o número de átomos por coluna atômica. Tanto a técnica como o detector utilizado para coletar os elétrons são chamados de HAADF (*High Angular Anular Dark Field*). No modo STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy), as imagens por contraste do número atômico podem ter resoluções atômicas (WILLIAMS, 2009).

### 1.3.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução

A microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM, *High-Resolution Transmission Electron Microscopy*) é uma técnica específica do TEM, dedicada à formação de imagens com resoluções espaciais da ordem de 1 Å, mostrando diretamente a rede cristalina do material. Essas imagens são formadas por fenômenos de interferência das funções de onda dos elétrons quando interagem com a rede cristalina do material. A Figura 1.8 mostra o tipo de imagem típica de alta resolução. Nesta imagem, a estrutura cristalina do material é projetada em duas dimensões e reconhecida como o padrão de interferência de máximos e mínimos, franjas brancas e escuras, ou pontos brancos e escuros, que representam cristalograficamente colunas atômicas e não átomos. Este tipo de imagem gera-se a partir de um *contraste de fase*.



**Figura 1.8** Imagem de alta resolução obtida no TEM-HR (JEOL 3010) de uma hidroxiapatita carbonatada sintetizada a 4 °C e com 2 horas de tempo de envelhecimento.

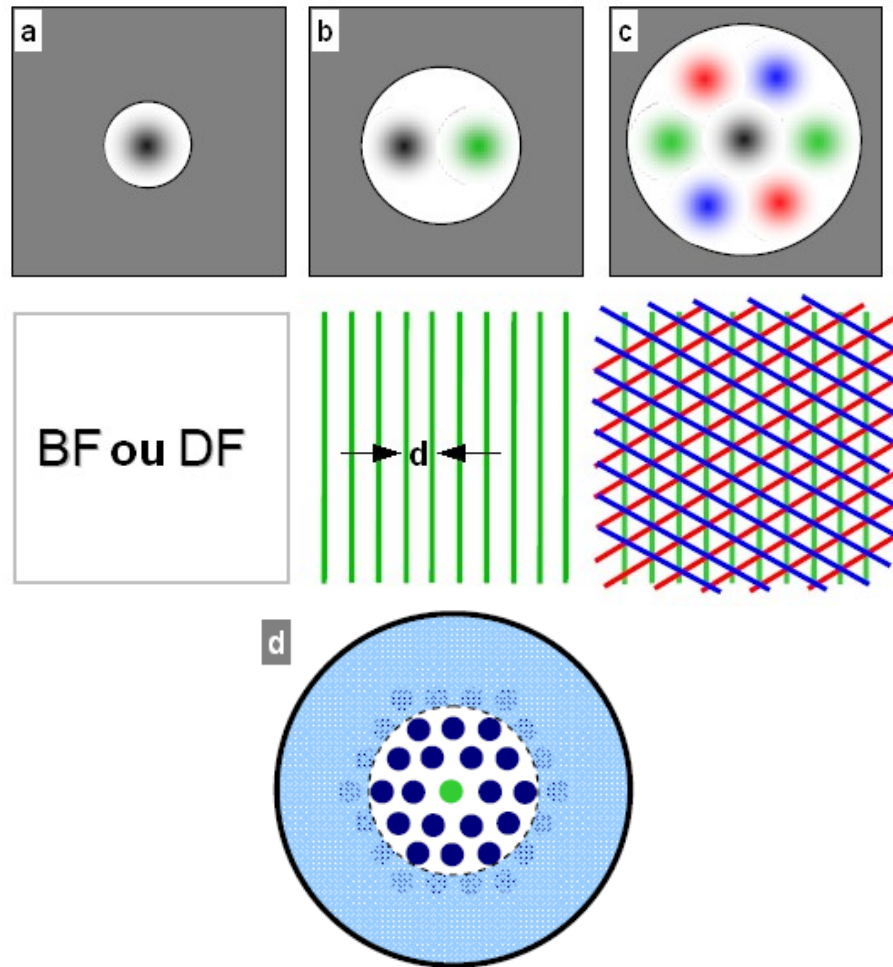
O *contraste de fase* seria aquele tipo de contraste observado nas imagens de alta resolução; onde diferentes feixes difratados, com uma diferença de fase relativa entre eles, interferem de forma construtiva e destrutiva, formando um padrão de interferência, que seria propriamente a imagem de alta resolução. As ondas são difratadas pela rede cristalina do

material, orientada ao longo de um eixo de zona particular. Um eixo de zona [uvw] é uma direção cristalográfica, paralela a um conjunto de planos interplanares na condição de Bragg. No microscópio de transmissão, o eixo de zona é antiparalelo ao sentido do feixe de elétrons. Nem todo microscópio eletrônico de transmissão gera imagens de alta resolução. Para gerar imagens em alta resolução, o TEM precisa ter uma lente objetiva, com peça polar, que gere campos magnéticos mais uniformes. Isto conseguiu-se diminuindo o espaço onde vai ser gerado o campo magnético, confinando-o o suficiente para que o porta-amostra possa ficar próxima da lente e possa ser também inclinada até certo valor máximo ( $\sim 15^\circ$ ).

A diferença de fase entre as onda deve-se ao fato de uma amostra fina criar uma distribuição de potencial  $V(x,y,z)$ . Este potencial é diferente em cada ponto do espaço, no percurso dos elétrons através da coluna do microscópio, fazendo com que o comprimento de onda dos elétrons seja modificado durante o trajeto.

De forma geral, quando uma onda passa de um meio para outro o seu comprimento de onda é modificado. No caso do TEM, os elétrons do feixe, que inicialmente viajam pelo vácuo da coluna do microscópio, experimentaram uma mudança no seu comprimento de onda ao passarem pela amostra. Esta variação depende do potencial do meio  $V(x,y,z)$ . Assim, se tivermos dois elétrons viajando dentro da amostra por duas trajetórias diferentes, o comprimento de onda de um deles vai ser modificado por um potencial  $V_1(x_1, y_1, z_1)$ , e o outro vai ser modificado pelo potencial  $V_2(x_2, y_2, z_2)$ . As fases das ondas dependem de  $\lambda$ , que por sua vez depende de  $V$ . Então, essa diferença no potencial muda as fases das ondas dos elétrons de forma diferente, que vão interferir de forma construtiva ou destrutiva quando saírem da amostra, gerando o padrão de interferência ou contraste de fase ou imagens de alta resolução.

Para o caso em que se observam só franjas brilhantes e escuras (ver Figura 1.9b), significa que a rede cristalina está difratando só dois feixes (conhecido como *condição de dois feixes*), porque ela não está perfeitamente orientada ao longo de um eixo de zona determinado. A distância entre duas linhas (neste caso exemplificadas pela cor verde) dá o valor da distância interplanar  $d$  dos planos cristalinos que difrataram. Isto não é alta resolução, que requer mais de dois feixes difratados como se observa na Figura 1.9c. Embaixo desta figura observa-se um reticulado com diferentes cores, que correspondem aos feixes difratados, de fases diferentes, filtrados pela abertura da objetiva (em cinza), representando assim uma imagem de alta resolução. A resolução do microscópio aumenta pela filtragem de feixes difratados com frequências espaciais maiores (ver Figura 1.9d).



**Figura 1.9** Tipo de imagens formadas pela abertura da objetiva posicionada no plano focal: a) campo claro ou campo escuro, b) condição de dois feixes e c) alta resolução. d) Abertura da objetiva filtrando frequências espaciais maiores. Figuras adaptada das notas do III curso de verão de TEM, Campinas, SP (III TEM / STEM summer course LME-LNLS, 2010).

De forma análoga ao experimento de geração de padrões de interferência e difração por uma rede de difração iluminada com luz coerente, as amostras finas em um TEM atuam como redes de difração. Uma das funções da lente objetiva é trazer a difração do infinito para o plano focal do microscópio (condição de difração de Fraunhofer). A lente faz uma transformada de Fourier da função de onda do feixe de elétrons que sai da amostra, criando o espaço recíproco no plano focal, e consecutivamente uma segunda transformada de Fourier (inversa), para gerar as imagens no espaço real. Mas essa formação de imagens não é completamente perfeita; alguma informação se perde ao longo do caminho, devido principalmente aos i) tamanhos finitos das lentes e das aberturas que filtram frequências

espaciais e ii) às aberrações das lentes que causam as distorções nas imagens.

A melhor condição ótica para obter uma imagem de alta resolução curiosamente não é no foco da lente objetiva, já que esta condição apresenta pouco contraste. Desfocalizando ligeiramente a lente objetiva um certo valor, chamado de *defocus*, se entra na condição de difração de Fresnel, o que permite observar as franjas de Fresnel brilhantes e escuras alternadas incrementando o contraste da imagem (SCHERZER, 1949).

Na microscopia eletrônica é indispensável compreender as causas e consequências das aberrações na formação das imagens. Elas derivam principalmente de pequenas imperfeições de fabricação das lentes. Predominam quatro tipos de aberrações: a aberração esférica, a aberração cromática, o astigmatismo e o erro de difração. A aberração esférica tem um peso de importância maior que as outras aberrações, e ocorre porque os elétrons mais afastados do eixo ótico são defletidos mais fortemente pelas lentes, sendo focalizados antes do plano focal. A aberração cromática dá-se porque os elétrons com diferentes energias são defletidos de forma diferente pelas lentes, onde por exemplo os menos energéticos seriam focados antes do plano focal. O astigmatismo é devido à assimetria dos campos gerados pelas lentes. Neste caso, os elétrons são focados de forma diferente no plano vertical e no plano horizontal de uma lente. Já o erro por difração acontece pelo uso de pequenas aberturas que produzem franjas de Fresnel não desejadas nas imagens. Essas aberrações podem ser corrigidas ou minimizadas no processo de alinhamento do microscópio, pelo uso de outras lentes que compensam os efeitos dos campos magnéticos e pela escolha do tamanho adequado (não muito pequenas) das aberturas. Também podem ser corrigidas digitalmente como veremos mais adiante.

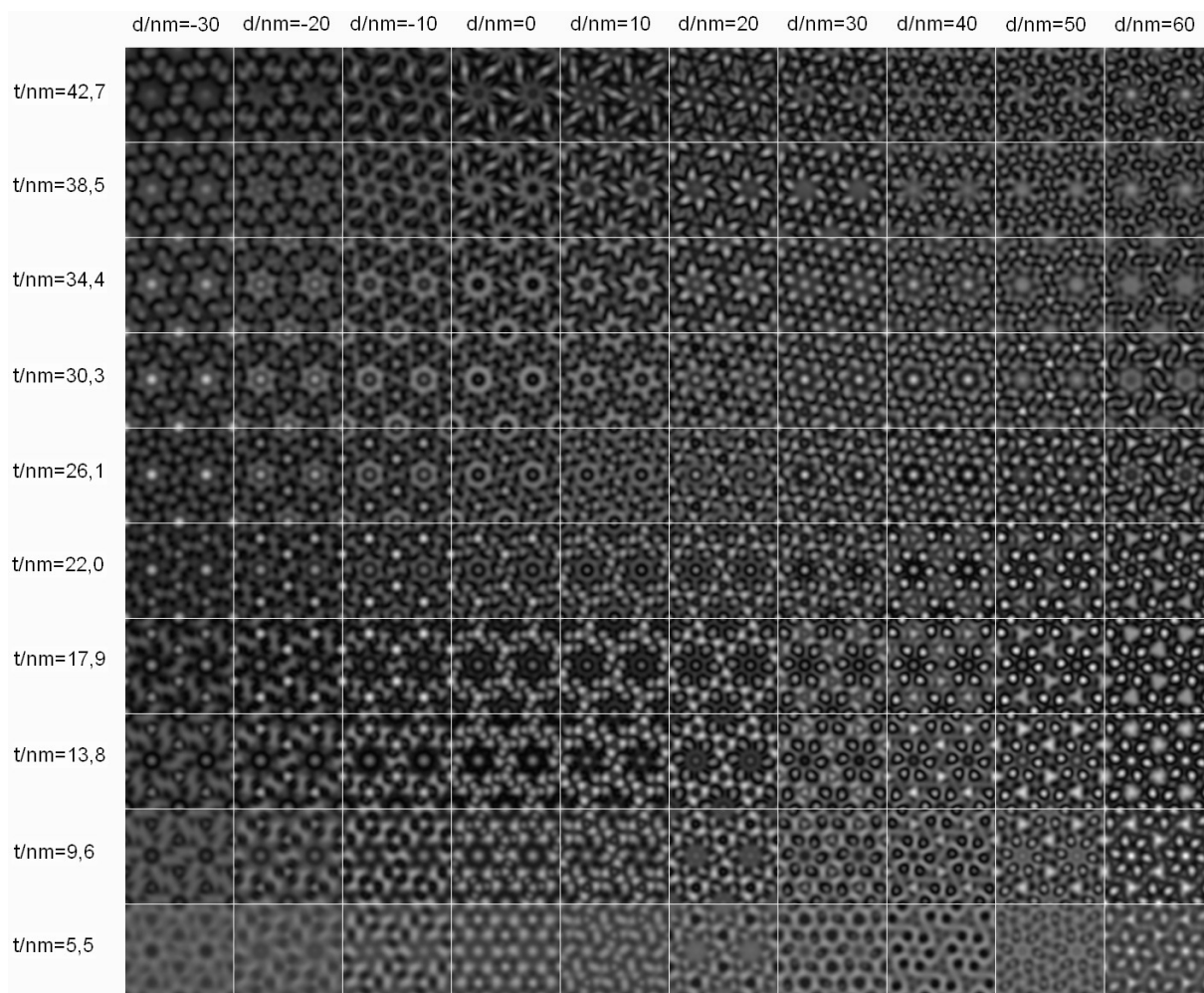
### 1.3.1.1 Interpretação das Imagens de Alta Resolução

Os máximos e mínimos do padrão de interferência, a imagem de alta resolução, precisam ser entendidos como uma consequência direta da estrutura cristalina que os gerou. O método mais rápido para extrair a periodicidade que traz uma imagem é através do processamento da imagem pela aplicação de uma Transformada de Fourier ou Transformada de Fourier Rápida (FFT, *Fast Fourier Transform*). Com ela consegue-se acessar o espaço recíproco ou espaço de frequências espaciais da imagem, representando-o como um *difratograma*, que seria semelhante a uma difração de elétrons real. Esta difração virtual é uma representação no espaço de frequências, de uma imagem bidimensional da estrutura

cristalina de um material, portanto, os efeitos cinemáticos ou dinâmicos da difração real de elétrons, poderiam ou não se ver num FFT. Os difratogramas permitem verificar rapidamente a estrutura cristalina da imagem que representam, pela indexação de seu padrão virtual de difração e determinação do eixo de zona ao realizar-se uma correspondência com os padrões de difração simulados a partir dos dados cristalográficos de várias estruturas cristalinas.

Ao determinar-se o eixo de zona comprova-se o tipo de estrutura cristalina avaliada. A ideia agora seria relacionar as colunas atômicas do material com a imagem de alta resolução que é gerada. As simulações das imagens de alta resolução permitem obter essa relação. Existem vários programas dedicados à simulação de imagens por HRTEM (ver lista e descrição detalhada de cada programa no (WILLIAMS, 2009)), onde os dados cristalográficos da amostra e os parâmetros operacionais do microscópio são dados de entrada, para simular a imagem da estrutura cristalina a diferentes defocus e com diferentes espessuras, ao longo dos eixos de zona determinados pela indexação, e fazer a correspondência com a imagem real até achar as condições de defocus e espessura da amostra que melhor simulem uma imagem.

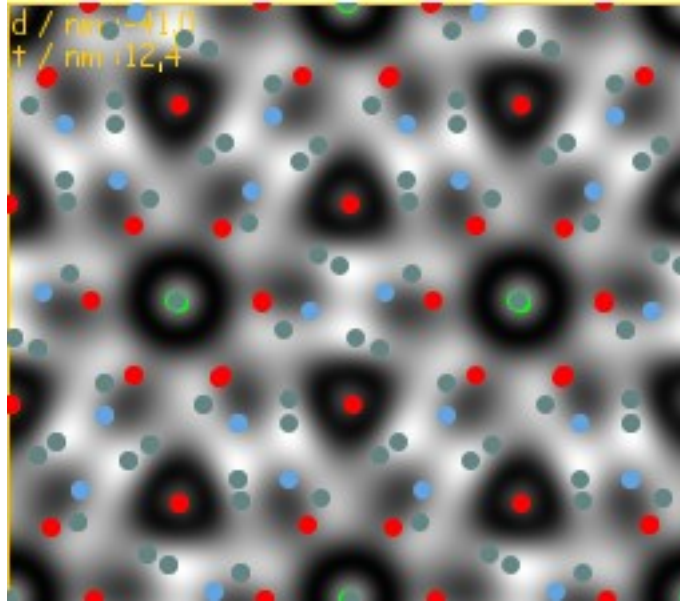
O programa Java Electron Microscopy Software (JEMS), utilizado nas simulações feitas para esta tese, exibe o resultado da simulação como um *mapa de alta resolução* (ver Figura 1.10), onde as colunas apresentam variação do defocus da lente objetiva e as linhas a variação da espessura da amostra. Nesse exemplo, mostra-se um mosaico de imagens de alta resolução simuladas da estrutura da hidroxiapatita ao longo do eixo de zona [001], de diferentes defocus, começando em -30 nm na esquerda do diagrama, com um passo de defocus de 10 nm até 60 nm, e espessuras de 5,5 nm até 42,7 nm. As imagens foram calculadas sem ruído, sem vibrações e sem deslocamento da imagem (*drift*). Como se observa, o padrão de interferência é diferente para cada espessura e para cada defocus, isto é, a imagem da estrutura depende fortemente desses parâmetros.



**Figura 1.10** Mapa de imagens de alta resolução simulando a estrutura da hidroxiapatita ao longo do eixo de zona [001] quando observada num microscópio de 300 kV; iniciando com defocus -30 nm, passo de defocus de 10 nm, e espessura inicial do cristal de 5,5 nm e final de 42,7 nm.

Depois de determinar qual seria a imagem calculada que melhor simule a imagem experimental, o programa calcula e mostra sobre a imagem simulada as posições das colunas atômicas que geram a distribuição de intensidades. A Figura 1.11 mostra um exemplo para uma HA ao longo do eixo de zona [001], de espessura 12,4 nm, e observada num defocus de -41 nm. Distinguem-se os átomos de cálcio como esferas de cor vermelho, os fósforos em azul, os oxigênios em cinza e os hidrogênios em verde.





**Figura 1.11** Imagem de alta resolução simulada da estrutura da HA ao longo do eixo de zona [001], com uma espessura de 12,4 nm e defocus -41 nm, com um microscópio de 300 kV. Os átomos de cálcio são indicados como esferas de cor vermelho, os fósforos em azul, os oxigênios em cinza e os hidrogênios em verde

Por trás de tudo isto, está a forma como o contraste de fase é transferido à imagem. Uma imagem de HRTEM é a convolução da função de onda de saída do feixe de elétrons ao atravessarem a amostra com a Função de Transferência de Contraste (CTF, *Contrast Transfer Function*), que depende dos parâmetros físicos do microscópio.

Ao calcular a densidade de probabilidade da função de onda dos feixes difratados, observa-se que a intensidade do padrão de interferência oscila entre máximos e mínimos, e que depende da espessura da amostra, assim como do valor do vetor de onda do feixe difratado e do defocus da lente objetiva. A mudança de algum desses parâmetros modifica a forma como intensidade é observada na imagem. Um exemplo disso é a mudança de defocus, onde as intensidades da imagem se modificam porque para cada condição de defocus as aberrações das lentes misturam as fases das ondas de forma diferente.

A forma como o contraste de fase é transferido na imagem é descrito pela forma da função de transferência de contraste, descrita como

$$T(u)=A(u)E(u)2sen\chi(u),$$

onde  $A(u)$  é a função de abertura, que dá conta do tamanho da abertura da objetiva;  $E(u)$  é a função envelope da onda, que dá conta da aberração cromática, a coerência do feixe, o

deslocamento e vibração da amostra; e  $\chi(u)$  é a função de distorção da fase dada por

$$\chi(u) = \pi \Delta f \lambda u^2 + \frac{1}{2} \pi C_s \lambda^3 u^4,$$

onde  $\Delta f$  é o valor de defocus da lente objetiva,  $\lambda$  o comprimento de onda do feixe de elétrons,  $C_s$  o coeficiente de aberração esférica do microscópio e  $u$  é a frequência espacial.

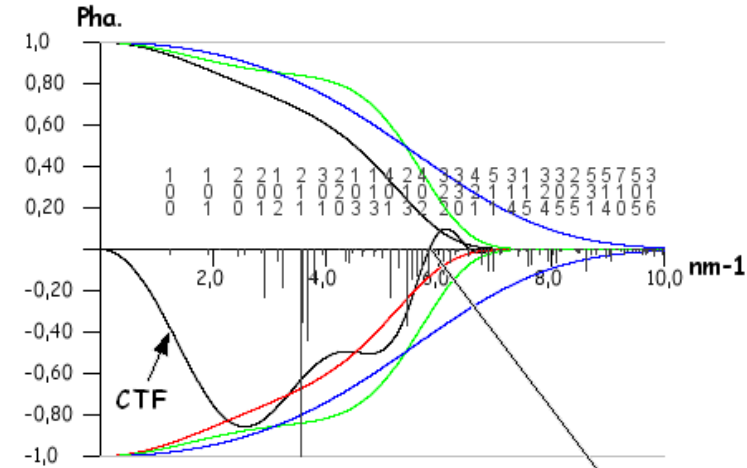
Para  $T(u) < 0$ , o contraste de fase é positivo, isto é, a coluna de átomos observar-se-á branca, e para  $T(u) > 0$  o contraste de fase é negativo e a coluna atômica ver-se-á preta. Existe uma condição em cada microscópio de alta resolução que maximiza essa função. A condição é um valor de defocus conhecido como *foco de Scherzer* dado por

$$\Delta f_{\text{Sch}} = -1,2 (C_s \lambda)^{1/2}.$$

A Figura 1.12a mostra a forma de uma CTF para o TEM-HR (JEOL 3010), para um foco de Scherzer de 45,5 nm, calculada usando o JEMS. Este programa usa um sinal positivo na relação do foco de Scherzer. No gráfico, o eixo  $x$  representa o eixo das frequências espaciais, e o eixo  $y$  a intensidade da distribuição de intensidades. Nele mostram-se, ao longo do eixo  $x$ , os planos cristalográficos de reflexão da HA. São mostras também as funções envelopes espacial e temporal, em verde e azul respectivamente, assim como o seu produto, em vermelho. A curva preta, simétrica com a curva vermelha, representa o mesmo produto das envolventes. Uma das setas indica um dos zeros da função de transferência (CTF), isto é, de intensidade zero, que também está indicada pela outra seta.

**Phase contrast transfer function**  
**Partial spatial and temporal envelopes included**  
**Crystal : hap**

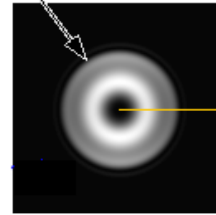
Acc. Voltage / kV : 300,0 | Defocus / nm : 45,5 | Cs / mm: 0,70  
 Defocus spread / nm : 6,40 | Beam half conv / mrad : 1,00  
 Vibration amplitude / nm: 0,01 | Specimen drift / nm/s: 0,08



Product of envelopes

Spatial envelope

Temporal envelope



**Figura 1.12 a)** Função de transferência de contraste de fase calculadas pelo JEMS, com os parâmetros físicos de um TEM-HR (JEOL 3010) para um foco de Scherzer de 45,5 nm. A curva preta indica a forma da CTF; a curva vermelha o produto das funções envelopes; a verde a função envelope espacial; e a azul a função envelope temporal.



Figura 1.12b, onde se gera hipoteticamente uma imagem num defocus de 30 nm. Neste caso, o primeiro zero da CTF se dá para uma frequência espacial menor que no caso do defocus de 45,5 nm, assim, aqueles planos com frequências espaciais entre 4,7 e 5,8 nm<sup>-1</sup> que apareciam brancos (contraste de fase positivo ou  $T(u)<0$ ) vão ser transferidos agora como intensidades escuras (contraste de fase negativo ou  $T(u)>0$ ).

Sempre é recomendável simular as imagens de alta resolução de uma estrutura cristalina, ao longo de eixos de zona principalmente de alta simetria, antes de observá-la no microscópio. A ideia é conhecer os valores de defocus que aprimorem a transferência de contraste em diferentes condições, estudar a cristalografia do material através das difrações de elétrons (paralelos e convergentes) e ter uma visão prévia das imagens em eixos de zona particulares.

Tendo em consideração as limitações dos estudos sobre hidroxiapatita por HRTEM, anteriormente apresentadas, assim como as vantagens dessa técnica de caracterização, foram pensados os seguintes objetivos.

#### **1.4 OBJETIVOS**

- Geral:

Aplicar a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, no estudo de nanopartículas de hidroxiapatita e hidroxiapatita carbonatada, visando determinar, a nível nanométrico, os possíveis mecanismos de cristalização.

- Específicos:

- 1) Estudo da ultraestrutura de nanopartículas em diferentes estados de cristalização, obtidos a partir do controle da temperatura de síntese, evidenciando-se as primeiras fases de cristalização do sistema.

- 2) Identificação de fases precursoras, assim como a evolução das fases amorfas e cristalinas.

- 3) Definir um modelo de cristalização destas nanopartículas e aspectos ultraestruturais da superfície da hidroxiapatita.

# CAPÍTULO 2

## MÉTODOS EXPERIMENTAIS

### 2.1 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

Amostras de hidroxiapatita, com e sem substituição iônica parcial do carbonato no sítio do fosfato, foram sintetizadas pelo método de precipitação por via aquosa seguindo as condições de sínteses determinadas por MOREIRA (MOREIRA, 2006). A rota de síntese usada, em condições básicas, garante uma precipitação da HA com uma substituição iônica predominante do tipo B (JOHNSSON, 1992; MOREIRA, 2007). Quatro diferentes amostras foram sintetizadas, variando principalmente a temperatura de síntese, para obter nanopartículas com diferentes graus de cristalinidade (WANG, 2010). A cristalinidade das partículas foi reduzida em sínteses a baixas temperaturas, em comparação com aquelas sintetizadas a temperaturas fisiológicas e a altas temperaturas. Esta redução da temperatura de síntese, e como consequência, do grau de cristalinidade, levou o sistema a um estado próximo do início da cristalização. Esta hipótese é provada nos dois próximos capítulos. As condições de preparo são detalhadas a seguir:

1) Nanopartículas de hidroxiapatita foram sintetizadas a  $4 \pm 1$  °C e  $37 \pm 1$  °C, com uma razão Ca/P de 1,67, pela adição de uma solução aquosa de 0,125 mols de fosfato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) a uma solução de 0,209 mols de nitrato de cálcio tetra hidratado (Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O), ambos reagentes com uma pureza de 99% (Merck), a uma taxa de adição de 5 ml/min usando bombas de Masterflex®, sob agitação magnética constante de 120 rpm e pH mantido entre 11-12 pela adição de 10 M de hidróxido de potássio (KOH). Uma vez que a adição dos reagentes foi concluída, foram coletadas alíquotas com 2 horas de tempo de envelhecimento ou tempo de digestão. Este tempo contabiliza-se depois de finalizar a adição dos reagentes, e é o período no qual, ainda sob agitação magnética, deixa-se a solução completar sua precipitação. Os sólidos precipitados, rotulados como HA4 e HA37, foram filtrados, usando papel de filtro, e lavados com água deionizada, liofilizados durante uma

noite usando um FreeZone 1 da Labconco, macerados e peneirados numa malha de 0,210 mm mesh para processos de caracterização.

2) Hidroxiapatitas carbonatadas do tipo B foram sintetizadas a  $4 \pm 1$  °C e  $90 \pm 1$  °C, adicionando 0,125 M de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  e 0,0263 M de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  a uma solução aquosa de 0,21 M de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , sob agitação magnética constante de 120 rpm ao longo do tempo de adição e digestão. Todos os reagentes têm uma pureza de 99% (Merck). A taxa de adição dos reagentes foi fixa em 5 ml/min, usando bombas de Masterflex®. A razão teórica Ca/P foi de 1,71, 6% wt  $\text{CO}_3$  e  $\text{Ca}/(\text{CO}_3+\text{P})$  de 1,41. O nível do pH dos precipitados foram mantidos entre 11 – 12 pela adição de 10 M de KOH. Alíquotas do precipitado sintetizado a 4 °C foram coletadas a 0 h, 1 h e 2 h de tempo de envelhecimento (ou digestão), filtradas, lavadas com água deionizada, posteriormente liofilizadas ao longo de uma noite utilizando um FreeZone 1 da Labconco, maceradas, peneiradas numa malha de 0,210 mm e rotuladas como nCHA-0, nCHA-1 e nCHA-2, respectivamente. Alíquotas do precipitado sintetizado a 90 °C foram colhidas com 2 h de tempo de envelhecimento, secas em forno a 80 °C ao longo de uma noite, consequentemente maceradas, peneiradas numa malha de 0,210 mm e rotuladas como CHA90 para processos de caracterização.

## **2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO**

### **2.2.1 Fluorescência de raios-X (XRF)**

A identificação e quantificação dos elementos químicos das diferentes amostras foi determinada pela análise química utilizando um espectrômetro de fluorescência de raios-X, modelo PW 2400 – sequencial, marca Philips, do Laboratório de Geologia da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), operando a 40 kV e 50 mA, utilizando um cristal de germânio crescido na direção [111], e colimador de 550  $\mu\text{m}$  e detector de fluxo para a detecção das linhas  $K\alpha$  do P e do Ca. Para as linhas do C o espectrômetro foi operado em 24kV e 70 mA, com um cristal PX4 e colimador de 4000  $\mu\text{m}$ .

### **2.2.2 Difração de raios-X (XRD)**

A caracterização das fases foi realizada com um difratômetro PANalytical X'Pert PRO X-Ray, do Laboratório de Cristalografia e Difração de Raio-X do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), operando a 40 kV e 40 mA, usando radiação  $\text{CuK}\alpha_1$ , com  $1^\circ$  para as fendas incidente e divergente e 0.3 mm para a fenda programável. Os padrões de difração foram coletados usando o X'pert Data Collector Software (PANalytical BV), entre  $10^\circ$  e  $100^\circ$  na varredura de  $2\theta$ , com um passo de  $0,05^\circ$ .

As amostras também foram caracterizadas utilizando radiação síncrotron, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), na linha XPD (difração de raios X em policristais), operando a 9 keV, com comprimento de onda  $\lambda = 1,377 \text{ \AA}$ , fazendo uma varredura de  $8 - 80^\circ$  em  $2\theta$ , e passo de  $0,05^\circ$ . A calibração dos espectros foi realizada com uma amostra de hexaboreto de lantânio (LaB6).

### **2.2.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)**

A identificação dos grupos funcionais e seus modos vibracionais, na região do espectro eletromagnético entre  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ , foi feita com um espectrofotômetro de infravermelho por Transformada de Fourier IRPrestige-21 Series, do Laboratório de Biomateriais (Labiomat) do CBPF, utilizando pastilhas de Kbr, para uma razão de 1000 para 1 de amostra. A aquisição e análise dos dados foi realizada com o programa Shimadzu IRsolution 1,30, com  $4 \text{ cm}^{-1}$  de resolução, 64 varreduras no modo de transmissão, usando a função de Happ-Genzel para efeitos de apodização (diminuição da intensidade dos anéis externos numa figura de difração).

### **2.2.4 Dessorção termo-programada (TPD) associada à Espectroscopia de Massas (MS)**

Os sítios dos íons carbonatos nas amostras de hidroxiapatita carbonatada foram investigados pela técnica de dessorção termo-programada. As amostras foram colocadas em um reator de quartzo sob fluxo do gás hélio, do Labiomat do CBPF, e aquecidas em um forno vertical de  $25^\circ\text{C}$  até  $900^\circ\text{C}$  em uma taxa de  $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$ . Os produtos de decomposição da hidroxiapatita carbonatadas eram arrastados pelo fluxo de He até um espectrômetro de massas Bauzer Omni Star, onde eram analisados. A concentração de  $\text{CO}_3$  da amostra foi determinada a partir da medida do  $\text{CO}_2$  produzido pela decomposição térmica do  $\text{CO}_3$  com auxílio de uma

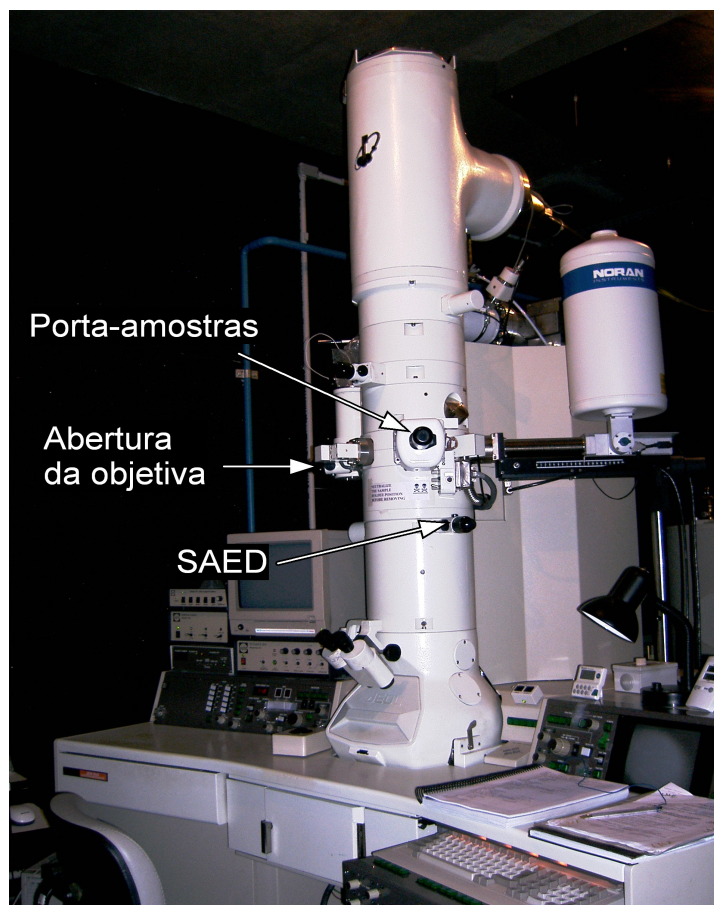


curva de calibração previamente construída. A medida de TPD permitiu a identificação dos diferentes sítios de  $\text{CO}_3$  na estrutura da HA carbonatada pois íons  $\text{CO}_3$  com diferentes energias de ligação com a estrutura da HA eram liberados em diferentes temperaturas.

## 2.2.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)

### 2.2.5.1 Especificações do Equipamento e Preparação de Amostras

As análises por microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas no TEM-HR (JEOL 3010) do Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do LNLS (ver Figura 2.1), com um canhão termiônico de hexaboreto de lantânio (LaB6), operando em 300,00 kV, com resolução ponto a ponto de 0,17 nm. Os coeficientes de aberração esférica e cromática são 0,7 mm e 1,2 mm, respectivamente, foco de Scherzer de -42 nm e largura de energia ( $\Delta E$ ) de 1,6 eV.



**Figura 2.1** Microscópio TEM-HR (JEOL 3010), do Laboratório de Microscopia Eletrônica, Campinas, SP.

As amostras de HA e CHA, para serem observadas no HRTEM, foram diluídas em acetona e submetidas a ultra-sonicação, utilizando um Maxsonic modelo D-40XAE, por um período de 5 – 10 minutos, para desaglomeração de nanopartículas. Uma gota do líquido sobrenadante foi pingada sobre grades de cobre de 3 mm de diâmetro e 300 mesh, com lacey carbon e filme de carbono amorfo de 2 nm de espessura. Nesse processo, foram preparadas várias grades por cada amostra, contendo diferentes concentrações dos precipitados em relação à acetona, assim como diferentes tempo de ultra-sonicação, procurando a melhor condição de desaglomeração. O porta-amostra usado foi de uma inclinação (*Single-Tilt*). A razão principal é que resulta difícil inclinar nanopartículas observadas em alta resolução usando um sistema mecânico e não piezoelétrico.

As imagens foram adquiridas a intermediárias ( $50 - 100 \times 10^3$ ) e altas magnificações ( $600 - 1000 \times 10^3$ ), com uma câmera digital CCD (*charge-coupled device*) Gatan 794SC multiscan, termo-eletricamente resfriada, de  $1024 \times 1024$  pixels, registradas e analisadas utilizando o DigitalMicrograph™ (DM), versão 1.71.38 (Gatan Inc., Pleasanton, CA, USA).

Análises por espectroscopia por energia dispersiva de raios-X (EDS, *Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*) foram feitas para comprovação da composição química das amostras, utilizando o espectrômetro Noram Voyager acoplado ao TEM-HR; com detector de Si(Li) de  $30 \text{ mm}^2$ , resolução em energia de 143 eV e janela ultra-fina de Nozar. Os espectros mostraram os picos característicos do cálcio (Ca), fósforo (P), carbono (C) e oxigênio (O). Durante a aquisição dos espectros, a razão Ca/P variava, consequência do fenômeno de sputtering do fósforo causado pelo feixe de elétrons focalizado neste tipo de material (BIGGEMANN, 2008). Difrações de elétrons de área selecionada (SAED, *Selected Area Electron Diffraction*) foram analisados e registrados sobre negativos de filmes fotográficos Kodak SO-163 de tamanho  $3\text{-}1/4 \times 4$ ", para evitar dano irreversível na câmera CCD devido à intensidade dos planos de difração.

#### 2.2.5.2 Métodos de Análises

As amostras de HA e CHA apresentam sensibilidade à interação com o feixe de elétrons. Para minimizar qualquer mudança estrutural causado pelo feixe, foi usado um tempo de exposição de poucos segundos na obtenção das imagens de alta resolução, como a análise de um grande número de partículas ao longo de várias regiões da grade, e aquisição de imagens em diferentes tempos, ao longo da análise, para identificar fases induzidas pelo feixe de elétrons. Para diferenciar as fases cristalinas por alta resolução, próprias do sistema,

daquelas induzidas pelo feixe de elétrons, foi aplicado um *método de correspondência* entre as transformadas de Fourier rápida (FFT, *Fast Fourier Transform*) e os difratogramas de vários fosfatos de cálcio, listados na Tabela 2.1.

Nessa lista estão incluídas fases precursoras da HA como fosfato octacálcico (OCP) (LEGEROS, 1991), assim como outros fosfatos de cálcio, produtos de decomposição, como  $\beta$ -fosfato tricálcico ( $\beta$ -TCP), pirofosfato de cálcio, brushita, monetita, e óxido de cálcio (CaO). O método de preparação por via úmida em condições de meio básico, usado neste trabalho, evita a precipitação das fases  $\beta$ -TCP,  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , brushita e monetita. Elas são consideradas como produtos de decomposição do OCP e da HA (ELLIOT, 1994); e sua identificação nas análises por HRTEM foi também um passo importante na caracterização da fase original do precipitado.

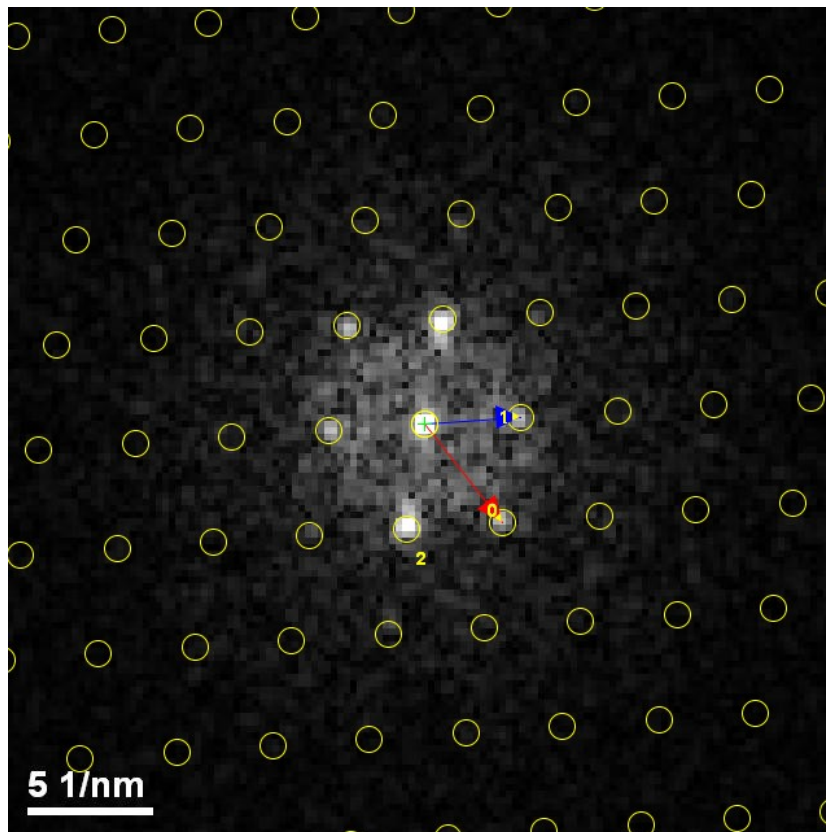
Testou-se também as estruturas da hidroxiapatita com simetria monoclinica, a hidroxiapatita carbonatada de tipo A e dois modelos cristalinos para a estrutura da hidroxiapatita carbonatada de tipo B. O modelo 1 refere-se à posição do carbonato nas faces inclinadas do fosfato, relacionadas ao plano de reflexão da apatita (WILSON, 2004), e o modelo 2 refere-se à posição do carbonato nas faces do fosfato paralelas ao eixo *c* (IVANOVA, 2001).

O método de correspondência entre as FFT e os difratogramas das estruturas cristalinas foi feito utilizando o Java Electron Microscopy Software (JEMS). Neste programa, calibravam-se as imagens das FFT com os parâmetros cristalográficos obtidos no DM, para determinar automaticamente a orientação mais provável, segundo uma determinada estrutura cristalina, dentro de um erro de 5%. Estabelecido o eixo de zona, utilizou-se o método de multislice, para fazer as simulações das imagens de alta resolução, que permitiram resolver, com uma boa aproximação, o valor da espessura da amostra e relacionar as posições atômicas com a distribuição de intensidades da imagem experimental. Alguns detalhes sobre o processo de indexação e simulação são apresentados no Apêndice A. No Apêndice B são mostrados os arquivos do JEMS das diferentes estruturas cristalinas com seus correspondentes parâmetros cristalográficos.

**Tabela 2.1** Fosfatos de cálcio e outras estruturas cristalinas avaliadas no processo de correspondência como os parâmetros cristalográficos das FFT, assim como para as simulações das imagens de alta resolução. Os dados cristalográficos das diferentes estruturas foram obtidos da Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) ou do respectivo trabalho publicado.

<b>Estrutura</b>	<b>Fórmula química</b>	<b>Simetria</b>	<b>Tipo</b>	<b>Referência</b>
HA	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	hexagonal	Fase precipitada	<i>Kay</i>
OCP	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	triclínica	Fase precursora	ICSD 65347
				ICSD 27050
HA	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	monoclínica	Fase precipitada	ICSD 34457
B-CHA	$\text{Ca}_{10-x}[(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x](\text{OH})_{2-x}$	hexagonal	Fase precipitada	<i>Modelo 1</i>
				<i>Modelo 2</i>
A-CHA	$\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}[(\text{OH})_{2-x}(\text{CO}_3)_x]$	trigonal	Fase precipitada	ICSD 97440
Brushita	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	monoclínica	Produto de decomposição	ICSD 16132
Monetita	$\text{CaHPO}_4$	triclínica	Produto de decomposição	ICSD 31046
				ICSD 10503
$\beta$ -TCP	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	romboédrica	Produto de decomposição	ICSD 6191
Pirofosfato	$\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	monoclínica	Produto de decomposição	ICSD 22225
	$\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	tetragonal	Produto de decomposição	ICSD 73712
CaO	CaO	FCC	Produto de decomposição	ICSD 163628

O método de correspondência inicia-se com a calibração da FFT no JEMS, usando as medidas obtidas no DM. A Figura 2.2 mostra a FFT da região cristalina 1 da Figura 4.18 sendo calibrada. As setas 0 e 1 determinam a máscara (círculos amarelos), e suas magnitudes calibram o espaço recíproco. Outra referência utilizada para a indexação das FFT é o plano de número 2 (sem seta). Os dados cristalográficos obtidos no DM, espaçamentos interplanares e ângulos relativos entre os diferentes planos de difração, são mostrados na Tabela 2.2.



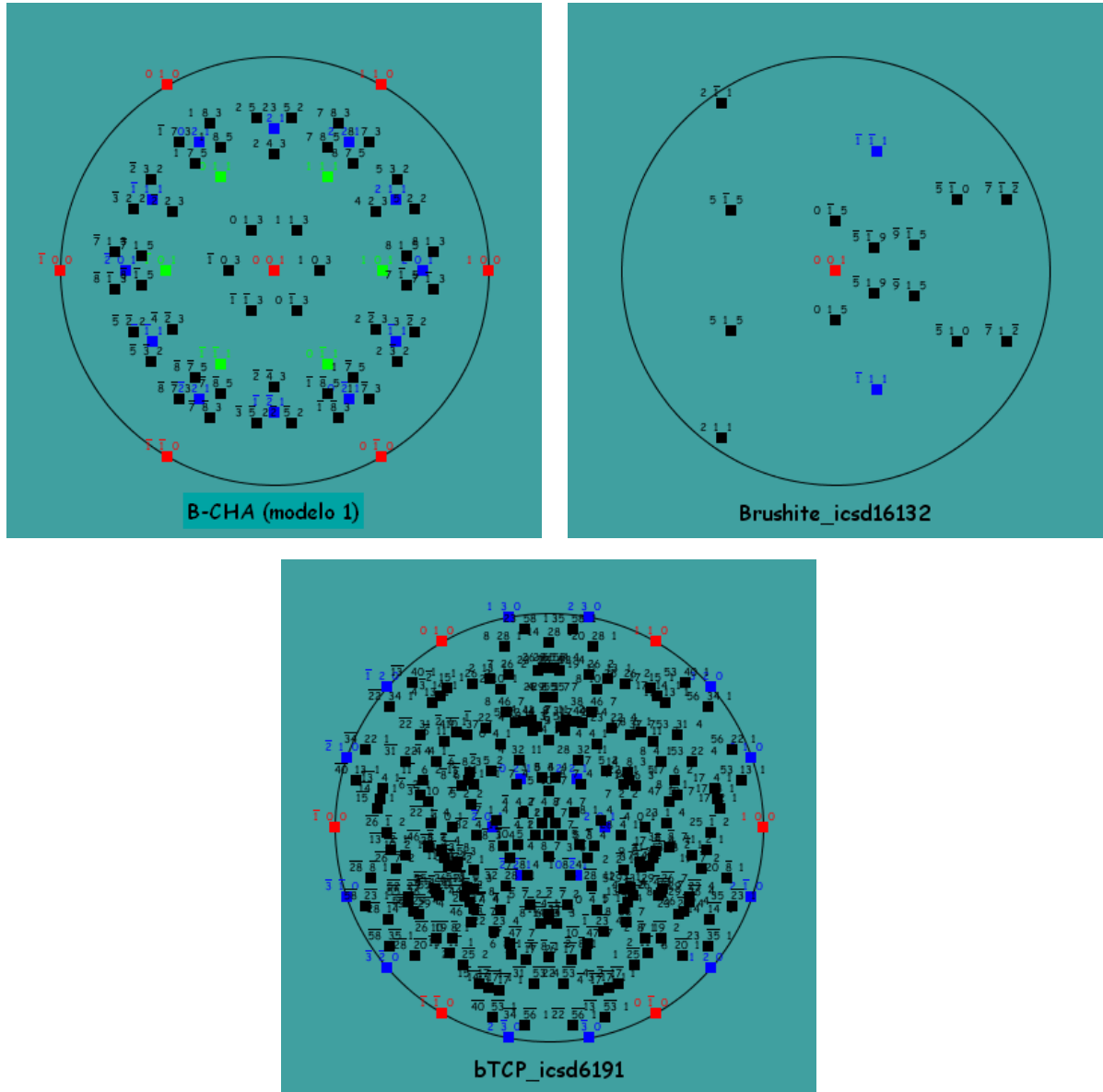
**Figura 2.2** FFT obtida da região 1 indicada na Figura 4.18. As setas 0 e 1 determinam a máscara (círculos amarelos) que calibra o espaço recíproco. Outra referência utilizada para a indexação é o plano de número 2 (sem seta).

**Tabela 2.2** Tabela de exemplo que exibe como são mostrados os dados cristalográficos das FFT obtidos no DM.

Ponto	Distância ( $\text{nm}^{-1}$ )	Ângulo relativo à horizontal ( $^\circ$ )	Ângulo relativo a 0 ( $^\circ$ )
0			
1			
2			

O JEMS procura dentro das estruturas cristalinas em avaliação aqueles eixos de zona que apresentem os mesmos valores cristalográficos da FFT dentro do erro experimental de %5. Se uma estrutura apresenta um ou vários eixos de zona, esses eixos de zona são mostrados na projeção estereográfica da estrutura, e são interpretados como possíveis soluções para a indexação da FFT. Como exemplo, a Figura 2.3 mostra três projeções

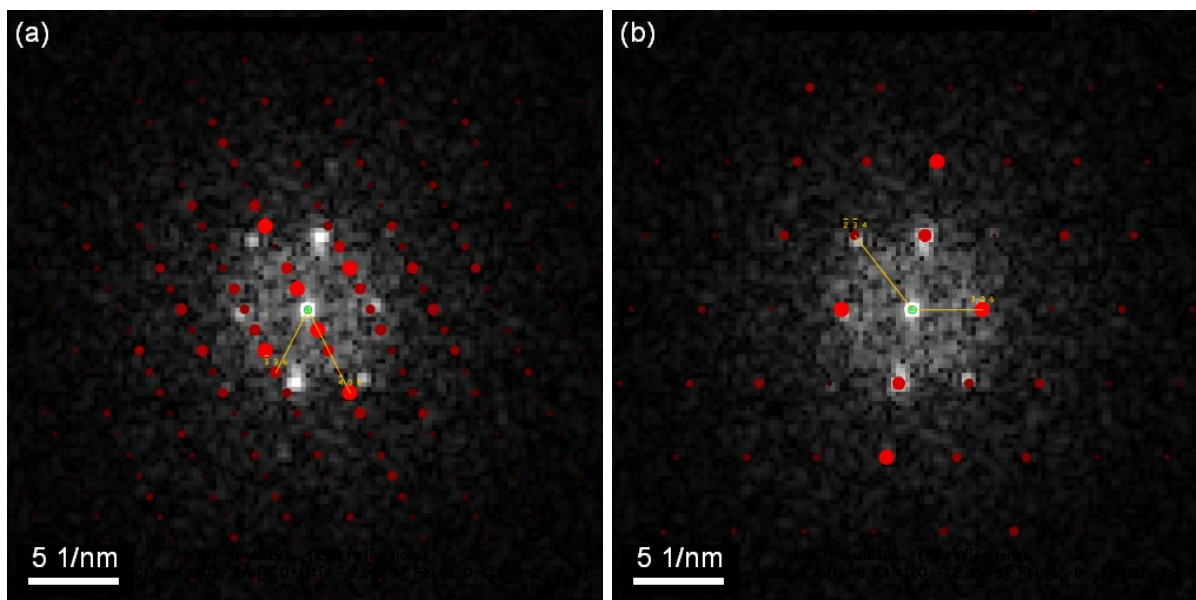
estereográficas de três estruturas cristalinas diferentes; a B-CHA, brushita e  $\beta$ -TCP, para o caso da análise da FFT da Figura 2.2. Como se observa nesses exemplos, em alguns casos, mais de duzentos eixos de zona podem corresponder à FFT.



**Figura 2.3** Resultados da correspondência entre os dados da FFT da Figura 2.2 e os eixos de zona de três estruturas cristalinas: modelo 1 da hidroxiapatita carbonatada, brushita e  $\beta$ -TCP.

Cada solução da projeção estereográfica pode ser visualizada individualmente, permitindo determinar o grau de correspondência com a FFT. Alguns eixos de zona são excluídos do conjunto das soluções, já que, embora apresentem os mesmos valores dos espaçamentos interplanares e ângulos que a FFT, dentro do 5% do erro, não apresentam o

mesmo padrão de difração. Esse tipo de caso se mostra na Figura 2.3a, com a simulação em vermelho superposta à FFT. A simulação mostrada na Figura 2.3b, apresenta uma boa correspondência, podendo ser considerada solução.



**Figura 2.3** Comparação entre dois difratogramas simulados (círculos vermelhos) e a FFT da região 1 observada na Figura 4.18, (a) sem e (b) com boa concordância.

Os resultados do método de correspondência são mostrados na forma exibida na Tabela 2.3.

**Tabela 2.3** Tabela que mostra como os resultados do método de correspondência são apresentados.

Estrutura	Número de eixos de zona	Eixo de zona	Distâncias (nm <sup>-1</sup> )	Ângulos (°)	$a \times c \div b$
X (referência)	$a \rightarrow b$	$c$	X'	X''	Y

A primeira coluna lista os nomes das estruturas cristalinas avaliadas (X), assim como seus respectivos números ICSD ou referências bibliográficas de onde foram obtidos os dados cristalográficos. A segunda coluna mostra dois números. A letra  $a$  indica o número total de eixos de zona de uma estrutura com parâmetros cristalográficos próximos aos valores da FFT,

dentro do 5% do erro experimental, reunindo tanto aqueles os eixos de zona que apresentam a mesma distribuição espacial de planos de difração no espaço recíproco como aqueles que não. A letra  $b$  indica o número de eixos de zona que apresentam o mesmo padrão de difração que a FFT, isto é, a mesma distribuição espacial dos planos de reflexão que a FFT. Dentre estes eixos de zona foram escolhidos aqueles que apresentaram um desvio menor que 5% em relação ao resultado experimental, mostrando-os na terceira coluna. A letra  $c$  então, é o número total desses eixos de zona. A quarta e quinta colunas mostram os valores das distâncias ( $X'$ ) e ângulos ( $X''$ ) desses eixos de zona, que seriam as soluções prováveis para a indexação da FFT.

Para determinar qual seria a estrutura cristalina mais provável que corresponda aos dados experimentais obtidos através da FFT usamos a relação  $a \times c \div b$ . O valor ( $Y$ ) mais alto obtido a partir dessa relação dá a probabilidade mais alta para que uma estrutura seja considerada como solução a uma determina FFT. Se  $a$ ,  $b$  ou  $c$  têm valor zero, o valor da relação  $a \times c \div b$  define-se como zero.

Para a análise da amostra sintetizada a temperatura fisiológica (HA37) foi possível aplicar a técnica de Reconstrução de Série Focal (FSR, *Focal Series Reconstruction*), que consiste em adquirir um conjunto de (vinte) imagens de alta resolução em diferentes defocus da objetiva, com as quais se reconstrói só uma imagem, sem aberração esférica ( $C_s = 0$  mm), estendendo a resolução espacial do microscópio e reduzindo os efeitos eletrônicos de ruído próprios do registro de imagens. Para estes fins, foram utilizados dois programas: um para o registro das imagens da série focal, e o outro, baseado no algoritmo desenvolvido por Meyer *et al.*, para a análise das imagens (MEYER, 2002).



# CAPÍTULO 3

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### ESTUDO POR HRTEM DE NANOPARTÍCULAS DE HIDROXIAPATITA

Neste capítulo apresenta-se os resultados das análises de HRTEM realizadas em amostras de hidroxiapatita sintetizadas em temperatura fisiológica (37 °C) e em 4 °C. Veremos que, o material sintetizado a 37 °C apresenta simultaneamente característica cristalina e uma fase desordenada. Do outro lado, a amostra sintetizada a 4 °C possui alto grau de desordem e encontra-se no estágio inicial da cristalização da hidroxiapatita. As observações por microscopia eletrônica evidenciaram características estruturais destes materiais a níveis atômicos, que pelas limitações das técnicas convencionais não poderiam ser determinadas. As análise por HRTEM trouxeram luz sobre os mecanismos de cristalização dessas nanoestruturas.

Por ultimo, este capítulo descreve os resultados da aplicação da técnica de reconstrução por série focal na análise de nanopartículas com alto grau de cristalinidade e com crescimento preferencial ao longo da direção *c* da HA. A partir de uma imagem detalhada da superfície cristalina da HA, adquirida pela técnica de reconstrução por série focal, propõe-se um modelo para a superfície da HA.

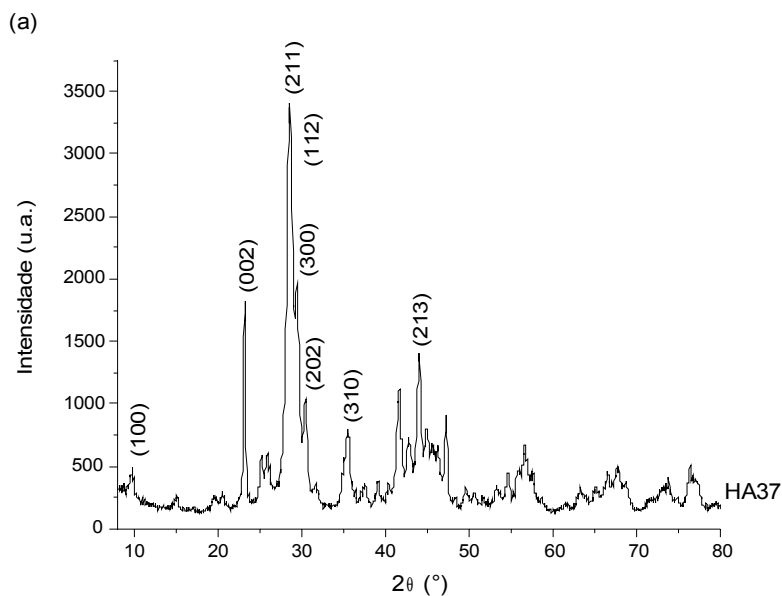
### 3.1 HIDROXIAPATITAS SINTETIZADAS A TEMPERATURA FISIOLÓGICA

#### 3.1.1 Caracterização química e estrutural

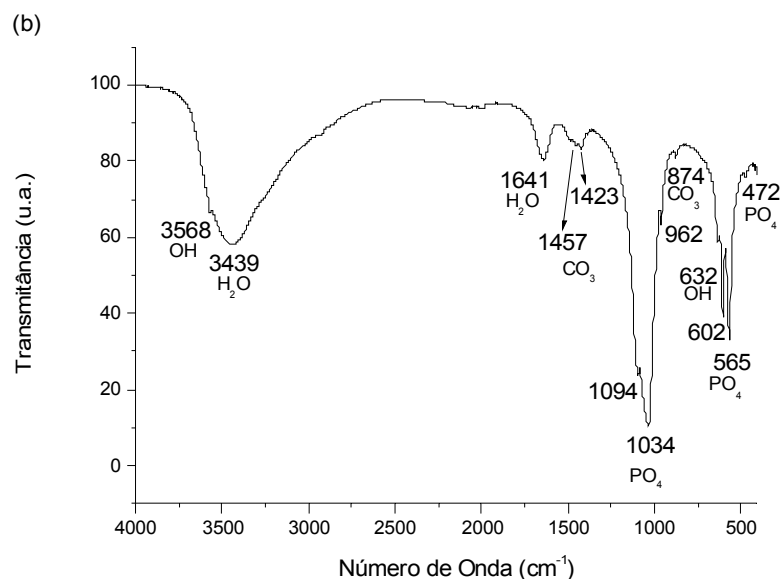
A análise química da amostra HA37 por fluorescência de raios-X mostrou que a porcentagem em massa de cálcio e fósforo é de  $40,40 \pm 1,01$  e  $18,96 \pm 0,61$  respectivamente, assim como uma razão Ca/P molar de  $1,65 \pm 0,02$ . Esta razão é muito próxima do valor de

1,67 da hidroxiapatita estequiométrica (LEGEROS, 1991). Isto indica que a fase precipitada é uma hidroxiapatita com a estequiometria muito próxima à ideal.

As fases precipitadas no processo de síntese a 37 °C foram também caracterizadas por XRD de radiação síncrotron e por FTIR. O padrão de difração mostra reflexões correspondentes a uma única fase cristalina, identificada como hidroxiapatita (LEGEROS, 1991; ELLIOT, 1994), como mostra a Figura 3.1a. O espectro de infravermelho, mostrado na Figura 3.1b, confirma esta caracterização já que apresenta os modos vibracionais da OH em 3568  $\text{cm}^{-1}$  e 632  $\text{cm}^{-1}$  assim como os diferentes modos vibracionais do  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\nu_3$  (1094  $\text{cm}^{-1}$  e 1034  $\text{cm}^{-1}$  e),  $\nu_1$  (962  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu_4$  (602  $\text{cm}^{-1}$  e 565  $\text{cm}^{-1}$ ) e  $\nu_2$  (472  $\text{cm}^{-1}$ ), que são característicos de uma hidroxiapatita (LEGEROS, 1991; ELLIOT, 1994; KOUTSOPOULOS, 2002). Os modos vibracionais em 1641  $\text{cm}^{-1}$  e 3439  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídos à presença de água estrutural assim como absorvida na superfície, respectivamente. São ainda observadas pequenas bandas em 1457 e 1423  $\text{cm}^{-1}$ , devido a impurezas do  $\text{CO}_3$  – nos sítios estruturais do  $\text{PO}_4^{3-}$  e OH – incorporadas à estrutura durante a síntese do material.



**Figura 3.1** (a) Padrão de XRD da HA37 por radiação síncrotron, exibindo uma única fase caracterizada como hidroxiapatita.



**Figura 3.1** (b) Espectro de FTIR mostrando as bandas vibracionais dos grupos funcionais da hidroxiapatita.

### 3.1.2 Caracterização por microscopia eletrônica

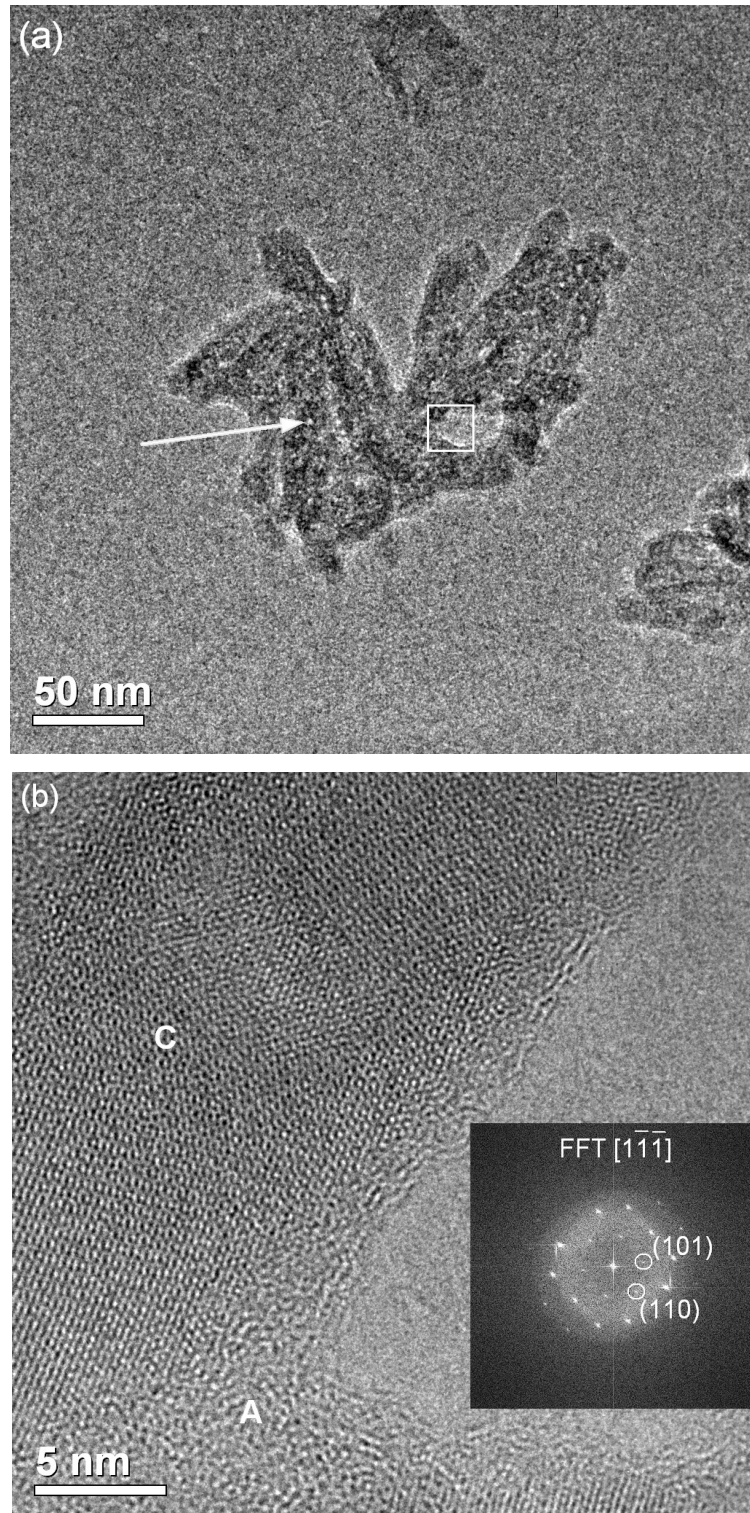
Análises por microscopia eletrônica de transmissão da amostra HA37 foram feitas em aumentos de  $50 - 100 \times 10^3$  vezes para poder caracterizar a morfologia geral das partículas. Estas imagens, mostradas nas Figuras 3.2a, 3.2c e 3.2e, obtidas em diferentes regiões da grade de transmissão, revelaram que a amostra era constituída por aglomerados de nanopartículas exibindo uma morfologia de tipo acicular, com pontas arredondadas, de dimensões de 100 – 150 nm de comprimento e 8 – 25 nm de largura. As difrações de elétrons obtidas a partir de amplas regiões desses aglomerados mostraram ser tipicamente de um material cristalino. Essas difrações não são mostradas nessa tese já que foram perdidas no processo de revelação dos negativos.

As imagens por TEM mostram nanoestruturas em forma de bolha no interior das partículas, observadas pelo contraste de massa-espessura. As setas nas Figuras 3.2a, 3.2c e 3.2e apontam para algumas delas. A caracterização dessas estruturas ainda é controvertida. De acordo com Xin *et al.* (XIN, 2006), esse tipo de estrutura, em forma de bolha, seria produzida pela liberação de água induzida pelo feixe de elétrons.

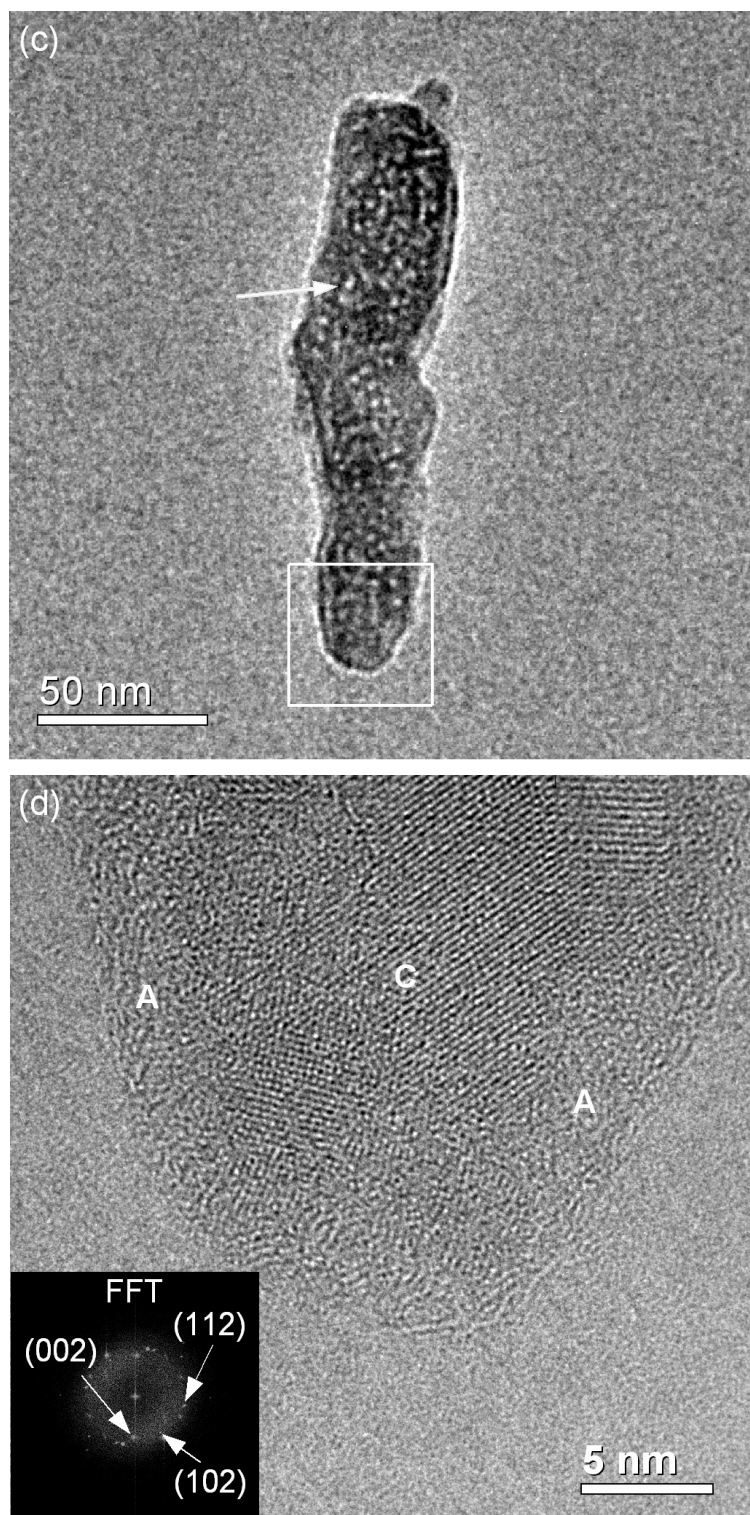
As imagens de alta resolução das áreas enquadradas nas Figuras 3.2a, 3.2c e 3.2e são

mostradas nas Figuras 3.2b, 3.2d e 3.2f, respectivamente. Uma característica importante observada nessas imagens é a cristalinidade variável das partículas, em pequenas regiões da partícula. Algumas partículas são cristalinas em toda sua extensão, enquanto outras apresentam domínios cristalinos (C) e amorfos (A) de tamanhos diferentes. Este fato sinaliza que o processo de cristalização de algumas partículas não foi concluído sob as condições de síntese utilizadas, considerando também que a fase precipitada seja HA. Assim, ao final do processo de envelhecimento, o precipitado é constituído por nanopartículas em diferentes estágios de cristalização.

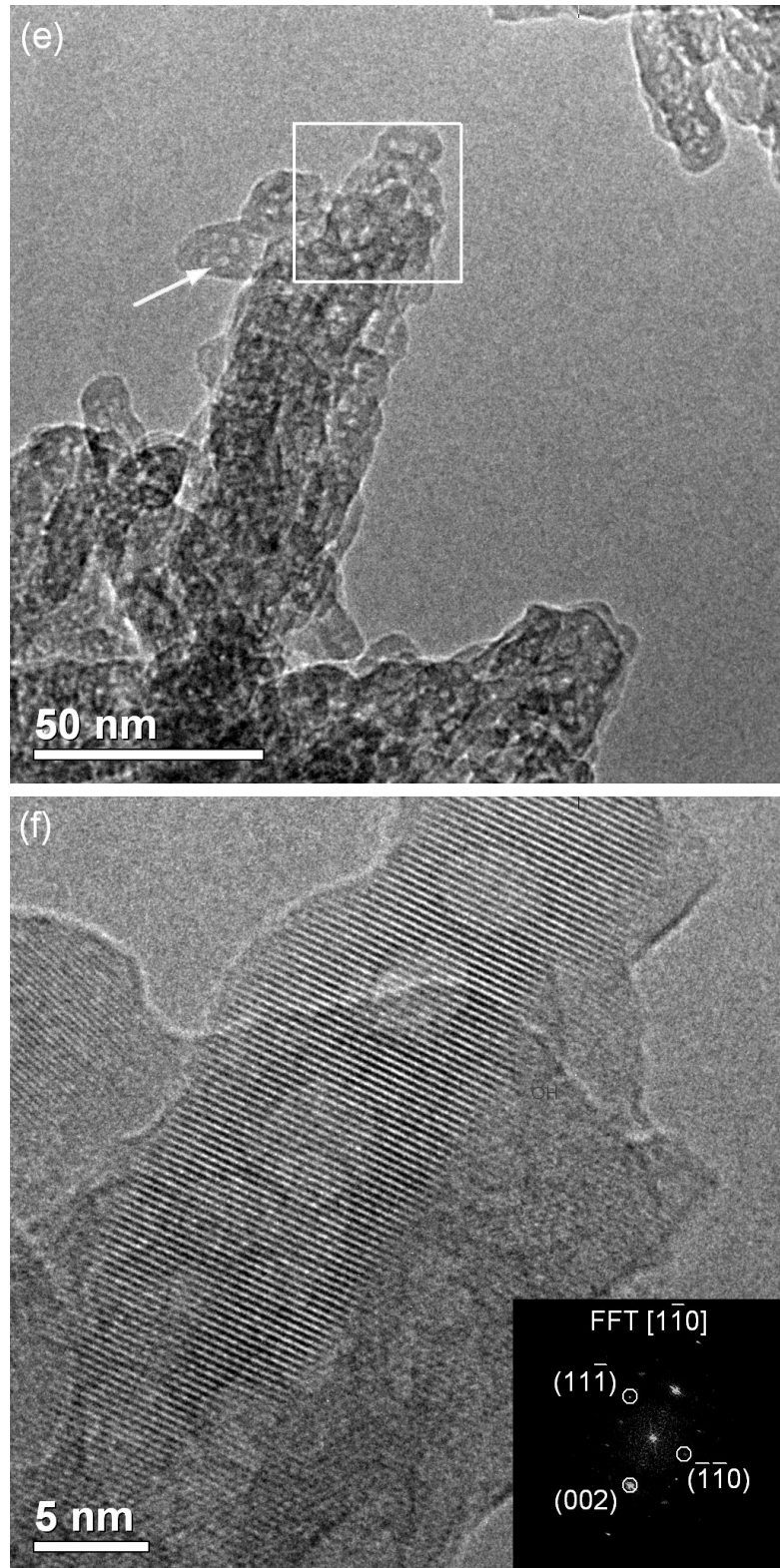
As orientações mais prováveis dos domínios cristalinos foram estimadas por correspondência entre as Transformadas de Fourier Rápida (FFT) e os parâmetros das estruturas listadas na Tabela 2.1. Dentre todas as estruturas cristalinas avaliadas, a hidroxiapatita ajustou mais apropriadamente a todos os difratogramas experimentais. As regiões cristalinas ficaram orientadas próximas aos eixos de zona  $[1\bar{1}\bar{1}]$  e  $[1\bar{1}0]$ , conforme mostram a Figura 3.2b e Figura 3.2f, respectivamente. Eles constituem eixos de zona de alta simetria da HA. Nenhuma região da Figura 3.2d ficou orientada ao longo de um eixo de zona particular, mais sua FFT mostrou o padrão de anéis com espaçamentos interplanares correspondentes aos planos (002), (102) e (112) da fase da HA, segundo os dados cristalográficos da PCPDF 09-0432.



**Figura 3.2** (a) Imagem por TEM de uma partícula da amostra HA37. A seta indica a presença de uma bolha no interior da partícula. (b) Imagem por HRTEM da região enquadrada em (a), com a sua respectiva imagem FFT ao longo do eixo de zona  $[1\bar{1}\bar{1}]$  da HA. A letra *A* indica uma região *Amorfa*, e a letra *C* uma região *Cristalina*.



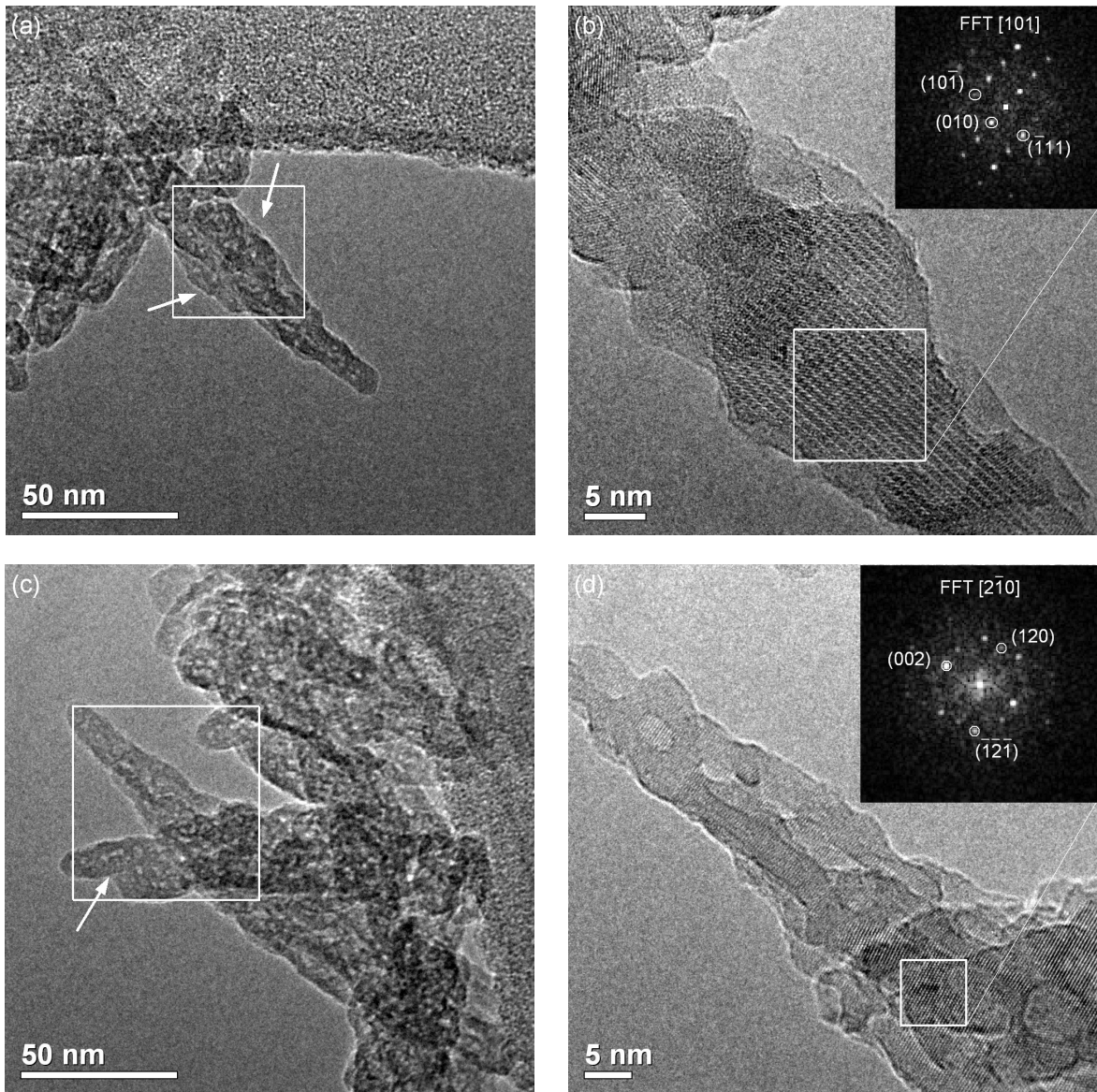
**Figura 3.2** (c) Imagem por TEM de uma outra partícula da amostra HA37. A seta indica a presença de uma bolha no interior da partícula. (d) Imagem por HRTEM da região enquadrada em (c), com a sua respectiva imagem FFT de padrão de anéis, de espaçamentos interplanares pertencentes à estrutura da HA (PCPDF 09-0432). A letra *A* indica uma região *Amorfa*, e a letra *C* uma região *Cristalina*.



**Figura 3.2** (e) Imagem por TEM de uma outra partícula da amostra HA37. A seta indica a presença de uma bolha no interior da partícula. (f) Imagem de HRTEM da região enquadrada em (e), com a sua respectiva imagem FFT ao longo do eixo de zona  $[1\bar{1}0]$  da HA.

Foram observadas pronunciadas mudanças morfológicas devidas à ação do feixe de elétrons durante a análise das partículas, observadas em diferentes regiões da grade de transmissão (ver Figuras 3.3a – 3.3d). Essas mudanças foram observadas durante o processo do aumento da magnificação para atingir a alta resolução. As setas nas figuras de baixa magnificação (Figuras 3.3a e 3.3c) apontam para regiões que sofreram mudanças nos seus contornos ou que sumiram, como mostram as Figuras 3.3b e 3.3d respectivamente. O processo de correspondência com os eixos de zona calculados para as distintas estruturas deu como resultado dois importantes eixos zona da estrutura da HA,  $[101]$  (Figura 3.3b) e  $[2\bar{1}0]$  (Figura 3.3d). Apesar das mudanças morfológicas, a estrutura cristalina da HA não foi danificada, como demonstra estes resultados e o trabalho de Biggemann *et al.* (BIGGEMANN, 2008). Nesse trabalho observou-se também estabilidade morfológica das nanopartículas, já que a amostra passou por um processo de sinterização prévio à observação por HRTEM.





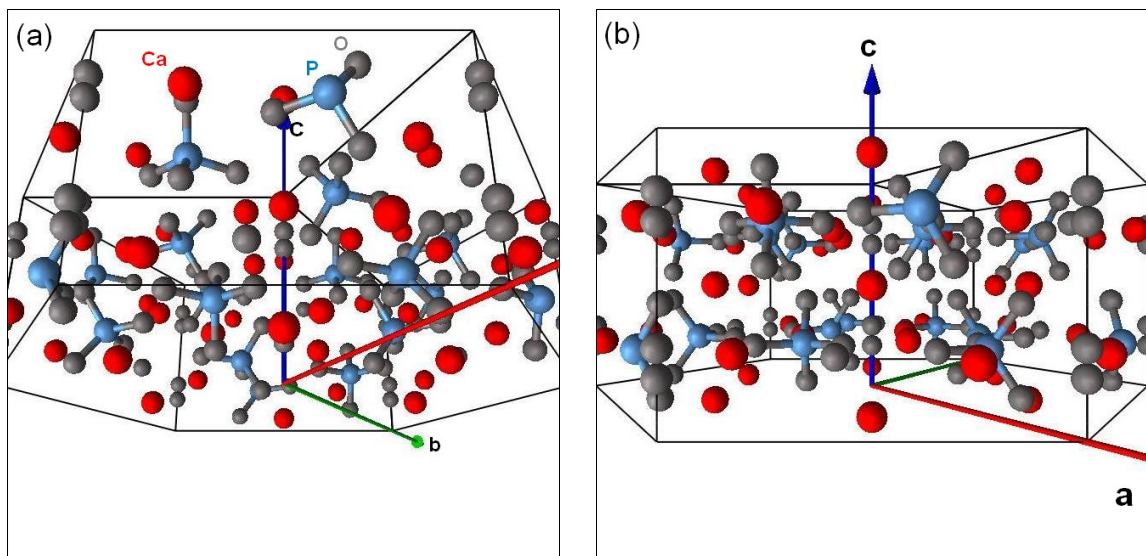
**Figura 3.3** (a) Imagem por TEM de uma partícula da amostra HA37. (b) Imagem por HRTEM da região enquadrada em (a), mostrando uma imagem por FFT, da região indicada, indexada ao longo do eixo de zona da HA [101]. (c) Imagem por TEM de uma outra partícula da amostra HA37 observada em outra região da grade de transmissão. (d) Imagem por HRTEM da região enquadrada em (c), mostrando uma imagem por FFT, indexada ao longo do eixo de zona da HA [210]. As setas indicam regiões que sofreram modificações morfológica, ou sumiram, no aumento de magnificação para atingir a alta resolução.

Os parâmetros de síntese usados para sintetizar esta amostra, em especial, a temperatura de síntese e o tempo de envelhecimento de duas horas, não conduziram à

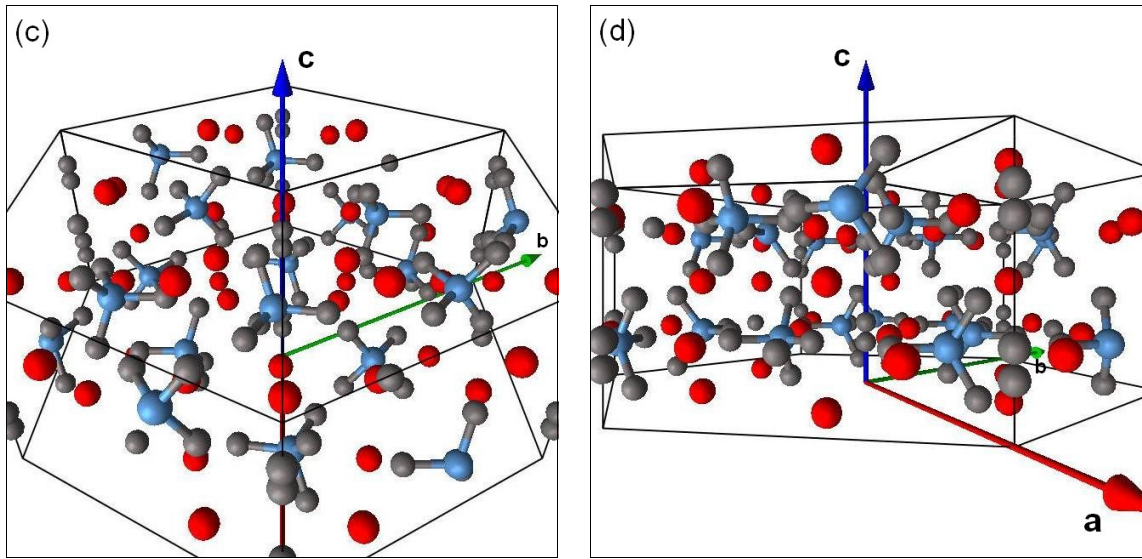
observação de alguma fase precursora. O grau de cristalinidade destas nanopartículas depende da temperatura de síntese (VALLET-REGÍ, 2004). A estabilidade estrutural dessa amostra à interação com o feixe de elétrons também não permitiu a observação de nenhuma fase de decomposição que desse alguma ideia das fases precursoras.

### 3.1.2.1 Orientação da célula unitária da HA

As Figuras 3.4a – 3.4e mostram a célula unitária da HA orientada ao longo dos eixos de zona  $[1\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[1\bar{1}0]$ ,  $[101]$  e  $[2\bar{1}0]$  observados na análise da amostra HA37 por HRTEM. Exibem-se os átomos de cálcio em vermelho, os fósforos em azul, e os oxigênios em cinza, assim como os eixos  $a$ ,  $b$  e  $c$  da HA.



**Figura 3.4** Célula unitária da HA, orientada ao longo dos eixos de zona (a)  $[1\bar{1}\bar{1}]$  e (b)  $[1\bar{1}0]$ . Os átomos de cálcio, fósforo e oxigênio são diferenciados pelas cores vermelho, azul e cinza respectivamente.



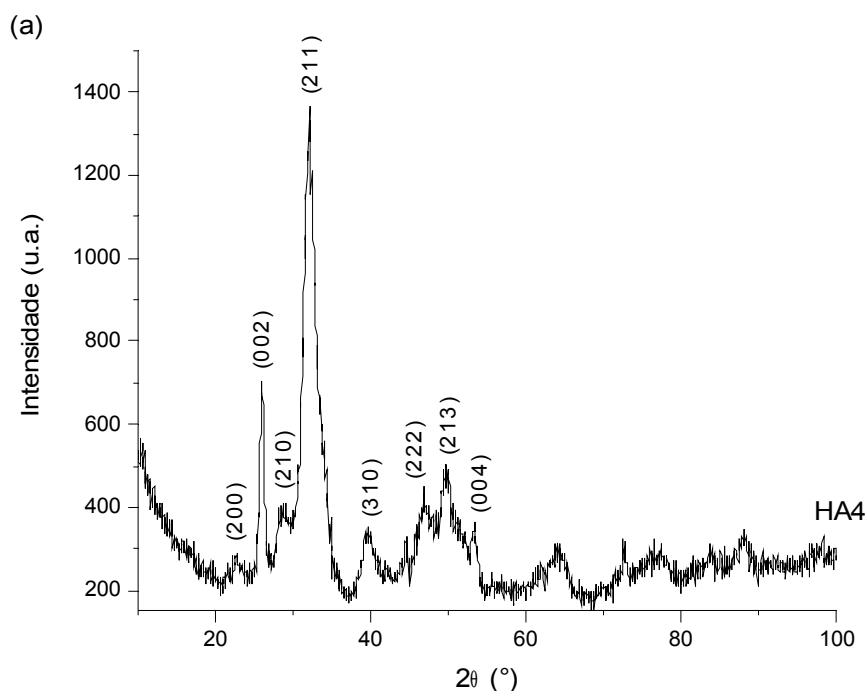
**Figura 3.4** Célula unitária da HA orientada ao longo dos eixos de zona (c)  $[101]$  e (d)  $[2\bar{1}0]$ . Os átomos de cálcio, fósforo e oxigênio são diferenciados pelas cores vermelho, azul e cinza respectivamente.

## 3.2 HIDROXIAPATITA COM BAIXO GRAU DE CRISTALINDADE

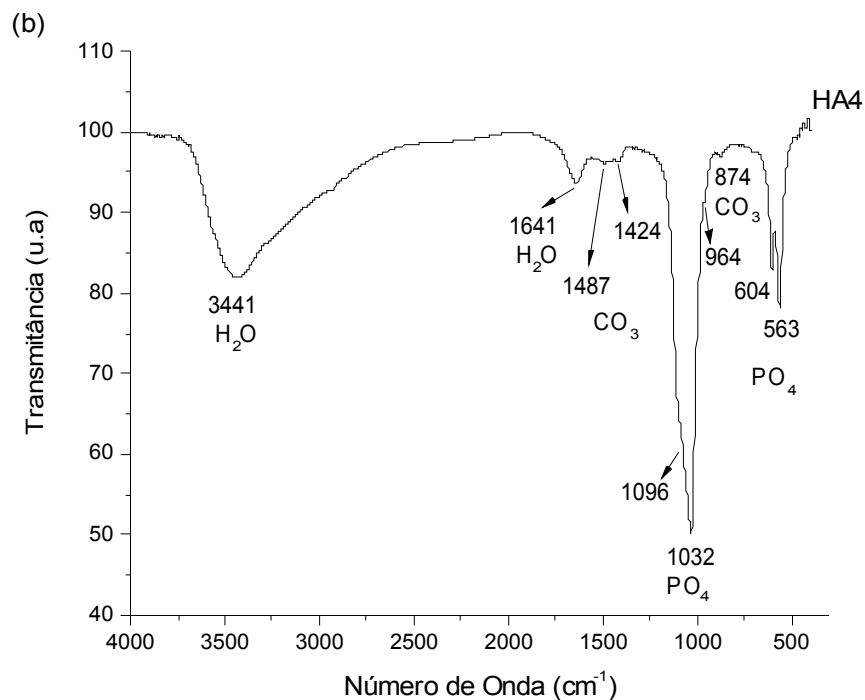
### 3.2.1 Caracterização química e estrutural

A determinação das fases cristalinas por difração de raios-X mostrou que a síntese da amostra HA4, com 2 horas de tempo de envelhecimento, precipitou uma única fase caracterizada como hidroxiapatita (LEGEROS, 1991; ELLIOT, 1994). A Figura 3.5a mostra o respectivo padrão de XRD, indicando-se nele alguns dos planos cristalográficos principais da HA.

O espectro de infravermelho por transformada de Fourier da amostra HA4 é exibido na Figura 3.5b. Este espectro é característico de uma HA pouco cristalina (WANG, 2010), devido a uma grande quantidade de água superficial ( $\nu_1(3441 \text{ cm}^{-1})$ ) e estrutural ( $\nu_3(1641 \text{ cm}^{-1})$ ), causando uma perda na resolução das bandas vibracionais do fosfato ( $\nu_3(1032 \text{ cm}^{-1})$ ,  $\nu_1(964 \text{ cm}^{-1})$ ,  $\nu_4(604 \text{ cm}^{-1}$  e  $563 \text{ cm}^{-1})$ ). Observa-se também bandas vibracionais de pequena intensidade em  $1487 \text{ cm}^{-1}$  e  $1424 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CO}_3$  do Tipo B), devido à entrada do  $\text{CO}_2$ , proveniente da atmosfera, que reage com a solução aquosa da síntese.



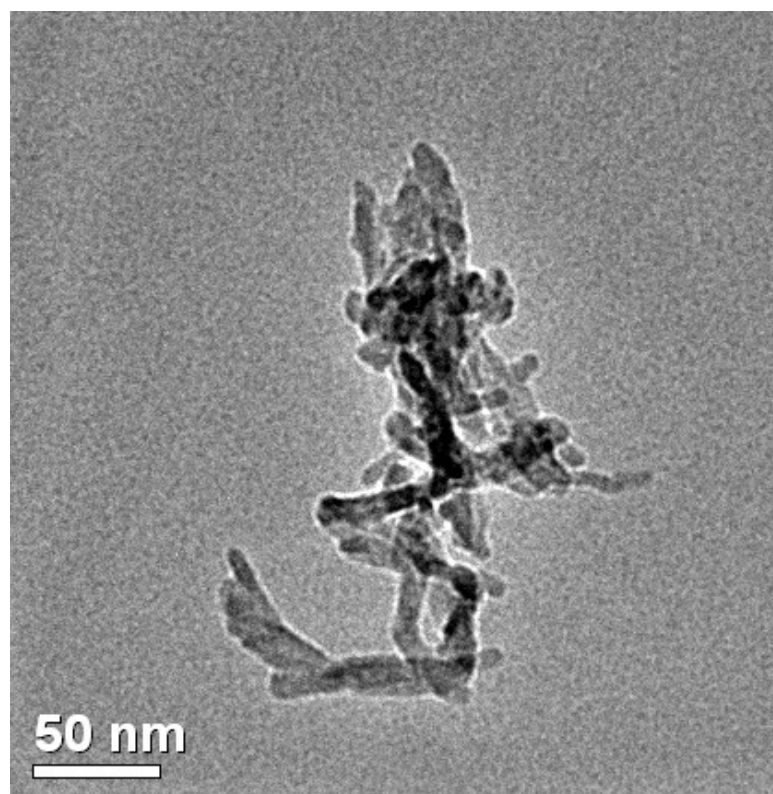
**Figura 3.5** (a) Padrão de XRD usando radiação síncrotron da amostra HA4 com 2 horas de tempo de envelhecimento.



**Figura 3.5 (b)** Espectro de FTIR da amostra HA4, indicando-se as posições dos modos vibracionais.

### 3.2.2 Caracterização por microscopia eletrônica

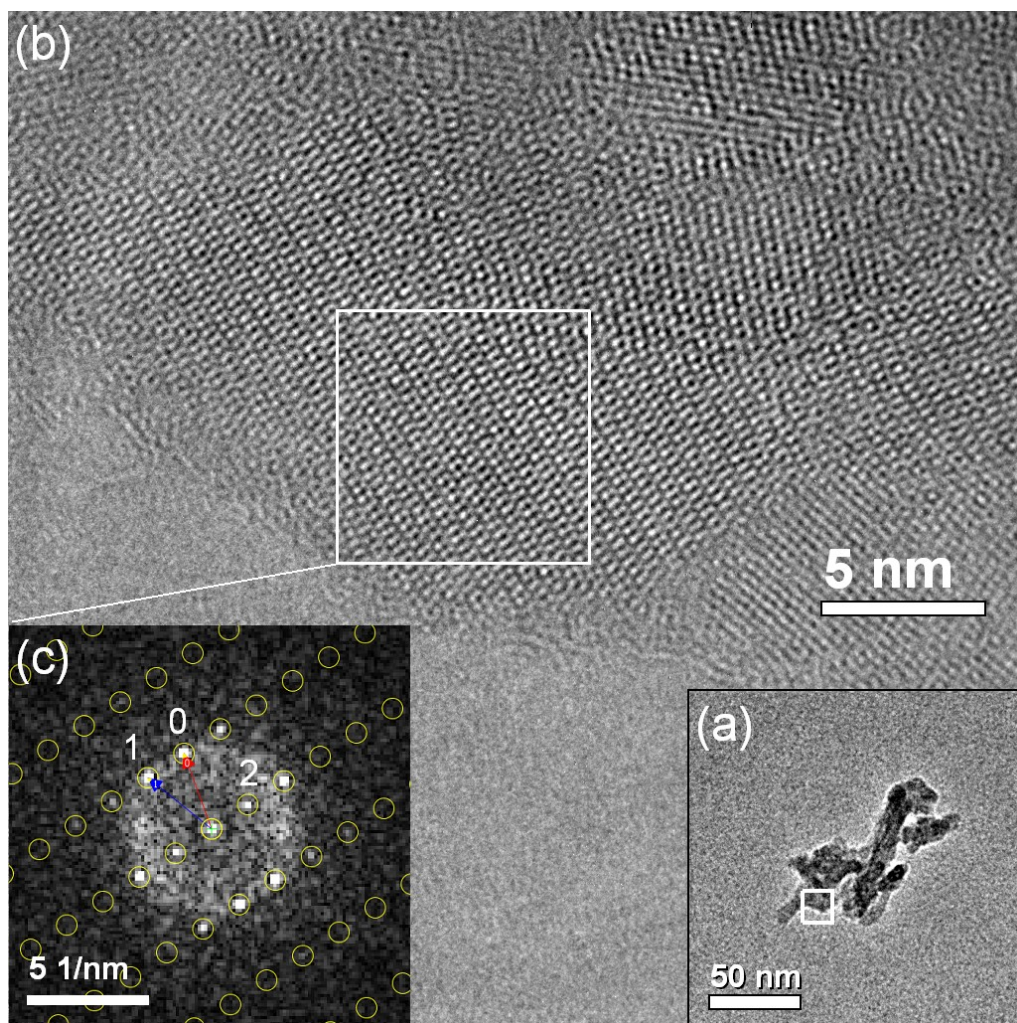
A Observação da amostra HA4 por TEM a baixas magnificações ( $\times 50.000$ ) permitiu determinar a morfologia das partículas que a compõem. A Figura 3.6 mostra um aglomerado de nanopartículas típicas em forma de bastões, com dimensões que variam de 50 a 100 nm de comprimento e de 10 a 30 nm de largura.



**Figura 3.6** Imagem por TEM mostrando a forma de bastão das nanopartículas que compõem a amostra HA4.

A diminuição do grau de cristalinidade das nanopartículas, devida à redução da temperatura de síntese, pode-se comprovar também por TEM (VALLET-REGÍ, 2004). A análise das imagens de alta resolução da amostra HA4 forneceram informações relevantes sobre a estrutura destas partículas a nível nanométrico. A Figura 3.7a mostra um pequeno aglomerado característico da amostra HA4, onde o quadrado branco indica a região que foi observada em alta resolução, mostrada na Figura 3.7b. Observa-se que a distribuição de intensidades nesta imagem não é completamente uniforme, destacando-se uma região monocristalina relativamente grande, de aproximadamente 20 nm de comprimento por 10 nm de largura. A FFT da região indicada é mostrada na Figura 3.7c, e seus dados cristalográficos, espaçamentos interplanares e ângulos relativos entre os diferentes planos de difração, indicados como 0, 1, e 2, são mostrados na Tabela 3.1. Os resultados do método de correspondência são mostrados na Tabela 3.2.





**Figura 3.7** (a) Imagem por TEM de um aglomerado da amostra HA4. (b) Imagem por HRTEM da área indicada em (a). (c) FFT da região cristalina enquadrada, mostrando a máscara de círculos amarelos, definida pela calibração dos vetores 0 e 1.

**Tabela 3.1** Dados cristalográficos da FFT mostrada na Figura 3.7c.

Ponto	Distância (nm <sup>-1</sup> )	Ângulo relativo à horizontal (°)	Ângulo relativo a 0 (°)
0	3,26	109,99	--
1	3,32	140,98	30,99
2	1,75	33,11	-76,87

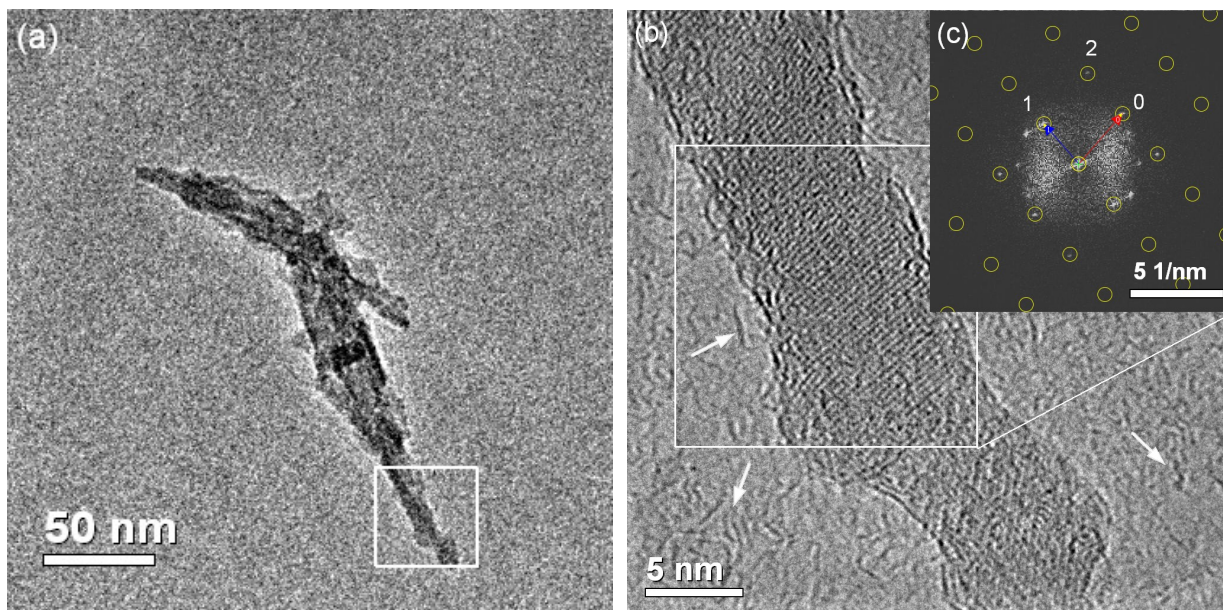
**Tabela 3.2** Resultados do método de correspondência entre os dados do difratograma mostrado na Figura 3.7c e as diferentes estruturas cristalinas avaliadas, usando-se o programa JEMS.

Estrutura	Número de eixos de zona	Eixo de Zona	Distâncias (nm <sup>-1</sup> )	Ângulos (°)	$a \times c \div b$
HA (hex, Kay)	0	-	-	-	0
HA (mon, icsd34457)	10 → 6	[415]	3,24267 3,39118 1,799545	31,38 -78,87	0,6
OCP (icsd65347)	26 → 12	[346]	3,33073 3,47746 1,85658	31,30 -78,58	0,46
OCP (icsd27050)	36 → 22	[346]	3,29121 3,42226 1,83482	31,65 -78,12	1,22
		[356]	3,45461 3,49934 1,83482	30,59 -76,05	
Brushite (icsd16132)	0	-	-	-	0
Monetite (icsd31046)	3 → 3	[212]	3,22134 3,36826 1,8338	32,22 -78,31	1
Monetite (icsd10503)	3 → 3	[212]	3,24329 3,38895 1,84014	32,12 -78,30	1
β-TCP (icsd6191)	6 → 3	[501]	3,21784 3,31842 1,73587	30,75 -77,83	0,5
α-Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (icsd22225)	8 → 0	-	-	-	0
β-Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (icsd73712)	31 → 22	-	-	-	0
CaO (icsd163628)	0	-	-	-	0

Da tabela anterior observa-se que nenhum eixo de zona da estrutura hexagonal da HA apresenta os valores próximos ao difratograma experimental. A estrutura correspondente ao fosfato octacálcico, OCP (icsd27050), foi a que apresentou mais soluções. As estruturas correspondentes a HA monoclinica, a monetita e o β-TCP apresentaram poucas soluções possíveis. Deve-se considerar que a HA monoclinica não é estável e que a monetita e o β-TCP não são fases cristalinas precipitadas nas condições de síntese utilizada na preparação do material (pH de 12 e temperatura de 4 °C). As fases monetita e β-TCP são produtos de decomposição do OCP. Assim, o difratograma analisado deve corresponder à fase precursora OCP da HA.



A Figura 3.8a mostra um segundo aglomerado típico da amostra HA4. Nela é indicada a região observada em alta resolução, cuja imagem (com um pouco de astigmatismo) é mostrada na Figura 3.8b. A Figura 3.8c corresponde à FFT da região cristalina indicada. Os dados cristalográficos desta FFT são mostrados na Tabela 3.3 e os resultados do processo de correspondência na Tabela 3.4. Observa-se na imagem de alta resolução o início do dano causado pelo feixe ao filme de carbono, indicado pelas setas.



**Figura 3.8** (a) Imagem por TEM de um aglomerado típico de nanopartículas da amostra HA4. (b) Imagem por HRTEM da região indicada em (a). (c) Imagem da FFT da região cristalina indicada em (b).

**Tabela 3.3** Dados cristalográficos da FFT mostrada na Figura 3.8c.

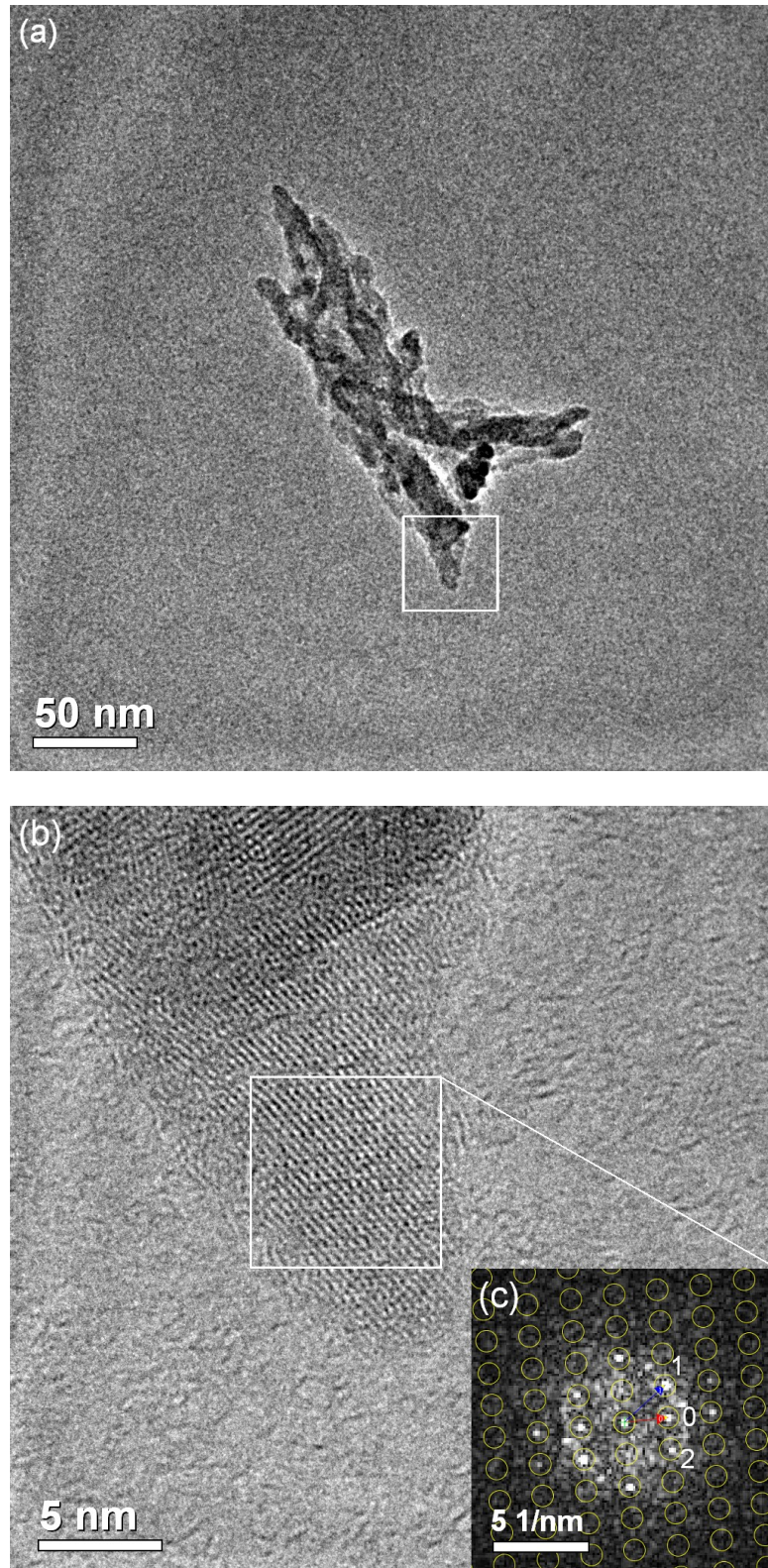
Ponto	Distância ( $\text{nm}^{-1}$ )	Ângulo relativo à horizontal ( $^{\circ}$ )	Ângulo relativo a 0 ( $^{\circ}$ )
0	3,64	48,94	--
1	2,91	130,8	81,86
2	5,00	84,41	35,46

**Tabela 3.4** Resultados do método de correspondência entre as diferentes estruturas avaliadas e o difratograma da Figura 3.8c, usando-se o programa JEMS.

<b>Estrutura</b>	<b>Número de eixos de zona</b>	<b>Eixo de Zona</b>	<b>Distâncias (nm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Ângulos (°)</b>	<b><math>a \times c \div b</math></b>
HA (hex, Kay)	6 → 6	-	-	-	0
HA (mon, icsd34457)	39 → 18	-	-	-	0
OCP (icsd65347)	86 → 56	-	-	-	0
Brushite (icsd16132)	0	-	-	-	0
Monetite (icsd31046)	6 → 2	-	-	-	0
β-TCP (icsd6191)	42 → 21	-	-	-	0
α-Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (icsd22225)	8 → 6	-	-	-	0
β-Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (icsd73712)	30 → 16	-	-	-	0
CaO (icsd163628)	0	-	-	-	0

A Tabela 3.4 mostra as possíveis soluções de cada uma das estruturas cristalográficas, para a imagem FFT da HRTEM desta partícula. Neste caso, o OCP apresentou um número maior de orientações próximas à FFT. As outras fases, tanto a fase da HA hexagonal, a fase da HA com simetria monoclinica aparecem como soluções menos prováveis, tal como os produtos de decomposição do OCP, o β-TCP e a monetita. Além disto, observa-se que o pirofosfato de cálcio do tipo β também aparece como estrutura menos provável provável. Esta fase é também um produto da decomposição do OCP e da HA. Nenhum eixo de zona, pertencente a alguma das estruturas avaliadas, ficou dentro da faixa de um erro menor que o 5%.

A Figura 3.9a mostra um terceiro aglomerado, típico da amostra HA4. A Figura 3.9b mostra a respectiva imagem de alta resolução obtida da região indicada na Figura 3.9a. Nesta imagem não se observa um estado avançado de danificação do filme de carbono. A Figura 3.9c exibe a FFT da região cristalina enquadrada na Figura 3.9b. Seus dados cristalográficos estão listados na Tabela 3.5 e os resultados da correspondência na Tabela 3.6.



**Figura 3.9** (a) Imagem por TEM de um aglomerado da amostra HA4. (b) Imagem por HRTEM da região indicada em (a). (c) FFT da região cristalina indicada em (b).

**Tabela 3.5** Dados cristalográficos da FFT mostrada na Figura 3.9c.

Ponto	Distância (nm <sup>-1</sup> )	Ângulo relativo à horizontal (°)	Ângulos relativo a 0 (°)
0	2,38	6,52	--
1	2,99	42,1	35,58
2	2,95	-29,7	-36,22

**Tabela 3.6** Resultados do método de correspondência entre as diferentes estruturas avaliadas e o difratograma da Figura 3.9c, usando-se o programa JEMS.

Estrutura	Número de eixos de zona	Eixo de Zona	Distâncias (nm <sup>-1</sup> )	Ângulos (°)	$a \times c \div b$
HAp (hex)	0	-	-	-	0
HAp (mon, icsd34457)	1,5 → 0	-	-	-	0
OCP (icsd65347)	6 → 2	[16 $\bar{2}$ ]	2,49299 3,0509 3,16477	35,89 -37,47	0,33
OCP (icsd27050)	7 → 5	[16 $\bar{2}$ ]	2,473 3,02251 3,13513	35,79 -37,34	0,71
Brushite (icsd16132)	0	-	-	-	0
Monetite (icsd31046)	2 → 1	-	-	-	0
Monetite (icsd10503)	2 → 1	-	-	-	0
β-TCP (icsd6191)	9 → 1,5	-	-	-	0
α-Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (icsd22225)	8 → 6	[210]	2,47103 3,10329 3,1083	37,25 -37,32	0,75
β-Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (icsd73712)	0	-	-	-	0
CaO (icsd163628)	0	-	-	-	0

A Tabela 3.6 mostra que o fosfato octacálcico aparece como a solução mais provável à indexação da FFT da região cristalina (Figura 3.9b) observada em alta resolução. A fase HA com simetria hexagonal e monoclinica não aparecem como soluções e os produtos de decomposição do OCP, como a monetita e o TCP são fortemente minoritários. Por outro lado o pirofosfato de cálcio também aparece como estrutura provável. Esta fase é também um produto da decomposição do OCP e da HA.

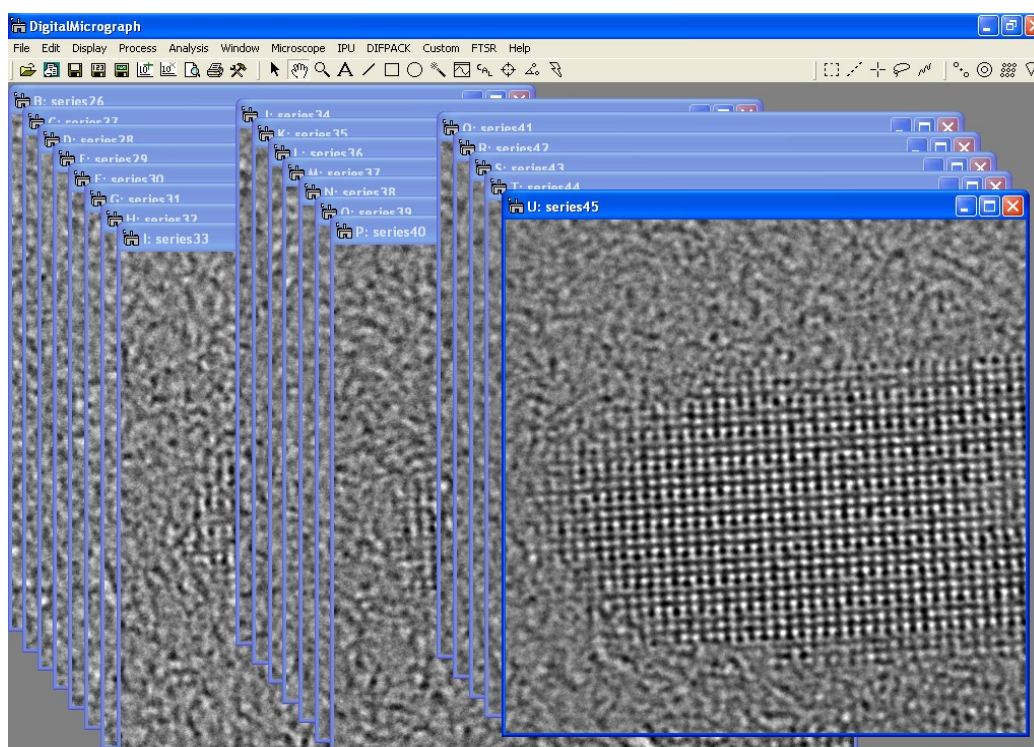
Todas essa diferenciações achadas neste capítulo estão de acordo com o fato que estruturas cristalinas muito similares como o OCP e a HA podem-se diferenciar a partir da indexação da FFT de uma imagem de alta resolução (SUVOROVA, 199A; SUVOROVA, 2001; XIN, 2006; XIN, 2008).



### 3.3 NANOPARTÍCULAS DE HIDOXIAPATITA: UM MODELO DE SUPERFÍCIE PERPENDICULAR À DIREÇÃO PREFERENCIAL DE CRISTALIZAÇÃO

#### 3.3.1 Aplicação da técnica de reconstrução por série focal

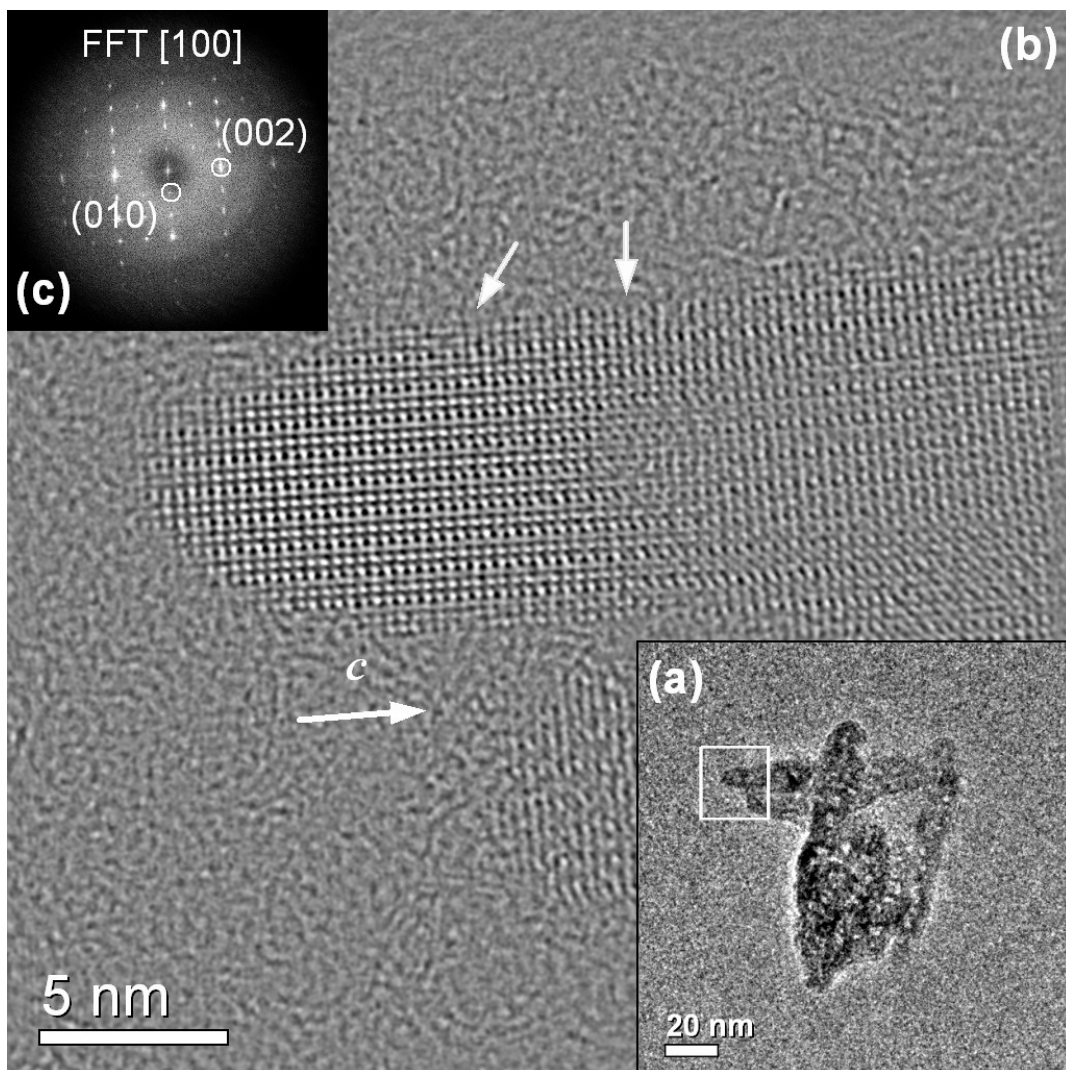
A amostra HA37 apresentou uma boa estabilidade estrutural, apropriada para a aplicação da reconstrução por série focal (FSR, *Focal Series Reconstruction*), como foi demonstrado anteriormente também por Biggemann *et al.* (BIGGEMANN, 2008). Começando no foco Gaussiano ou de mínimo contraste, em 0 nm, adquiriram-se um conjunto de 20 imagens, com um passo de -7 nm, como mostra explicitamente a Figura 3.10.



**Figura 3.10** Conjunto de 20 imagens adquiridas por série focal.

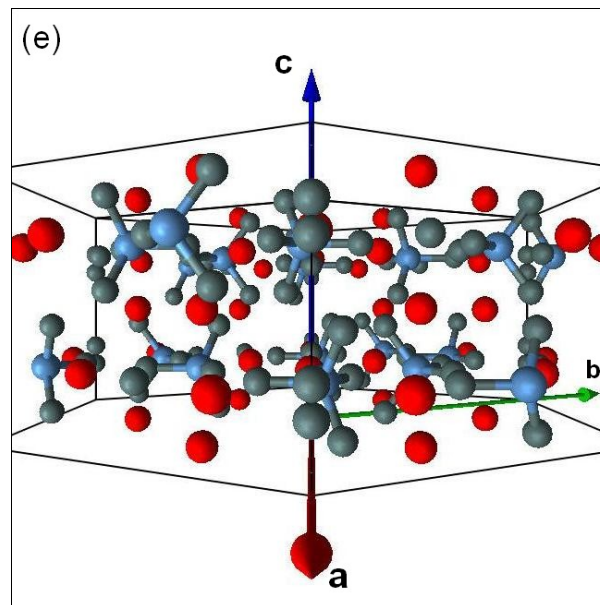
Esta série focal foi adquirida de um típico aglomerado de nanopartículas da HA37, altamente cristalinas, depois de observar vários aglomerados em diferentes regiões da grade de transmissão, de 80 – 100 nm de comprimento e 8,5 – 10 nm de largura, como mostra a Figura 3.11a. A área enquadrada nesta figura indica a região onde a FSR foi realizada. Já, a Figura 3.11b mostra a função de onda restaurada, com correção de aberração esférica ( $C_s = 0$  nm), depois de ter selecionado as melhores imagens do conjunto das 20 e ter aplicado o procedimento de análise. Escolheram-se aquelas imagens que apresentaram o menor

deslocamento relativo assim como aquelas que não apresentassem astigmatismo. A indexação da FFT mostrou uma orientação ao longo do eixo de zona [100] da HA. O crescimento preferencial das partículas se dá ao longo do eixo  $c$  da hidroxiapatita, como é indicado pela seta, com o plano (01-10) paralelo à borda da partícula. Os espaçamentos interplanares paralelos e perpendiculares à direção do eixo  $c$  não variam ao longo da extensão da partícula. Observa-se claramente que as bordas da partícula são cristalinas, com uma aparente rugosidade de 0,2 nm (indicada pelas setas que apontam para uma das borda da partícula), que combina com o espaçamento interplanar (400) da HA.



**Figura 3.11** (a) Imagem de TEM de um aglomerado de nanopartículas representativas da HA37. (b) Imagem da função de onda eletrônica restaurada, com  $C_s = 0$  mm. (c) FFT ao longo do eixo de zona [100] da HA.

A Figura 3.12 mostra a célula unitária da HA orientada ao longo do eixo de zona [100] observado na análise da borda da amostra HA37 por HRTEM. Exibem-se os átomos de cálcio em vermelho, os fósforos em azul, e os oxigênios em cinza, assim como os eixos  $a$ ,  $b$  e  $c$  da HA.



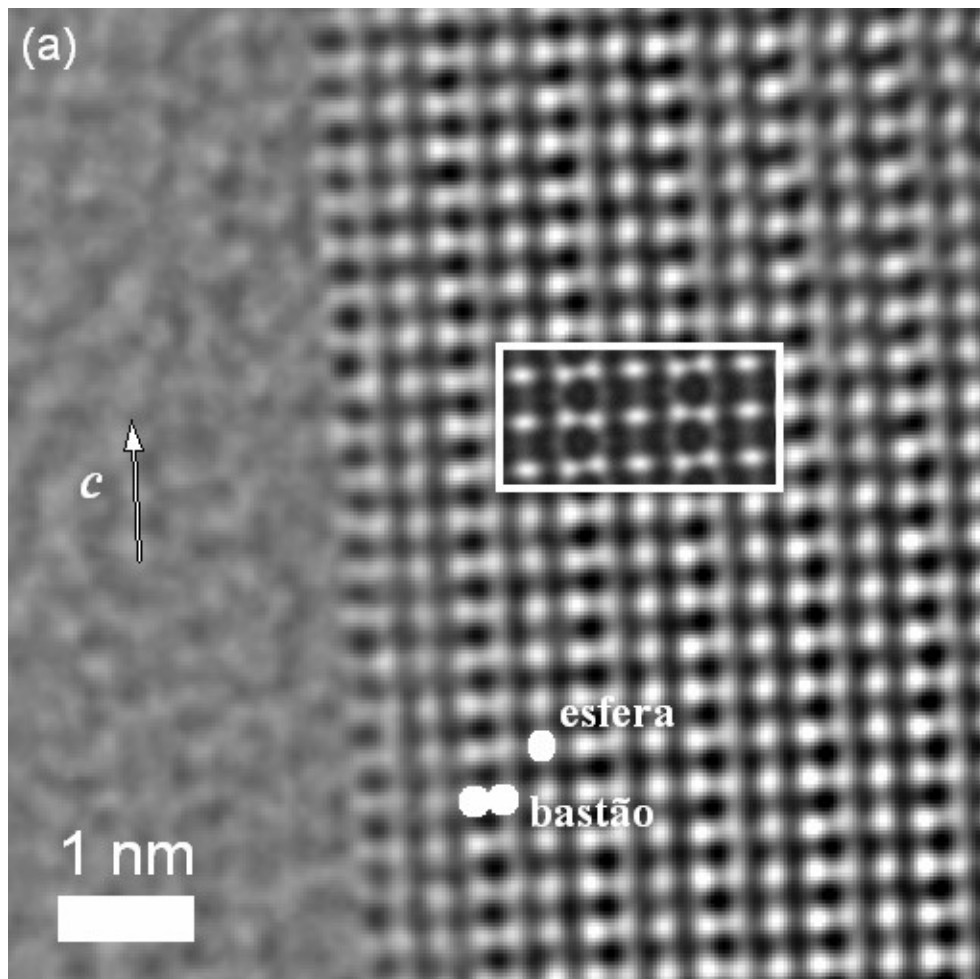
**Figura 3.12** Célula unitária da hidroxiapatita orientada ao longo do eixo de zona [100] obtida usando o JEMS.

### 3.3.2 Modelo de superfície da HA

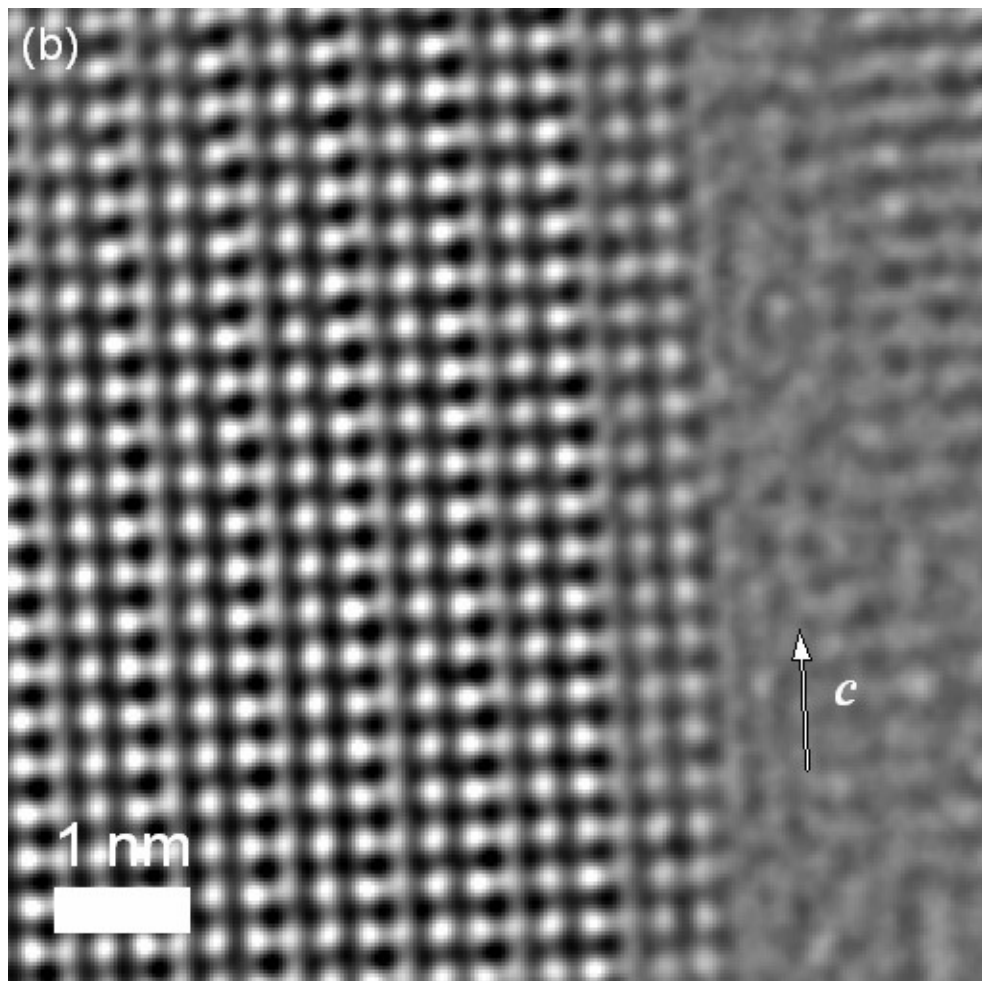
As Figuras 3.13a e 3.13b são imagens ampliadas de uma imagem escolhida do conjunto da série focal da seção 3.3.1, e rotacionadas 90 ° em sentido anti-horário, mostrando as duas bordas da partícula observada na Figura 3.11b. Estas imagens foram processadas aplicando um filtro para a subtração do ruído de fundo médio (ABSF, *Average Background Subtraction Filter*), baseado no trabalho de Kilaas (KILAAS, 1998), otimizando os detalhes das colunas atômicas. Com esse filtro são separados os espectros devidos às fases cristalinas daqueles devidos às fases amorfas, removendo de forma iterativa (~ 20 ciclos) a componente amorfa da imagem de alta resolução. Nestas condições, os perfis das duas bordas podem ser analisadas facilmente. O processo de filtragem foi aplicado tanto à imagem reconstruída como a cada uma das imagens obtidas por série focal. A melhor imagem filtrada foi obtida a partir de uma das imagens da série focal (sem a aplicação do processo de reconstrução). Observa-se



que as bordas apresentam terminações com perfis diferentes. A distribuição de intensidades formam figuras caracterizadas por esferas e bastões brancos, como é indicado na Figura 3.13a. A superfície observada na Figura 3.13a tem como limite uma coluna de bastões brancos, chamando este tipo de borda como Terminação 1. É observada também, nesta figura, a boa correspondência entre o padrão de intensidades da imagem experimental e da imagem simulada, demarcada pelo quadrado branco, e que foi calculada ao longo do eixo de zona [100] da HA, com 40 nm de defocus da objetiva e com uma espessura da amostra de 7,5 nm. Já a borda observada na Figura 3.13b finaliza na metade dos bastões, chamada Terminação 2. A periodicidade que se observa no topo do canto direito desta imagem corresponde à rede cristalina da partícula que se observa em baixo do encarte dado pela da Figura 3.11a

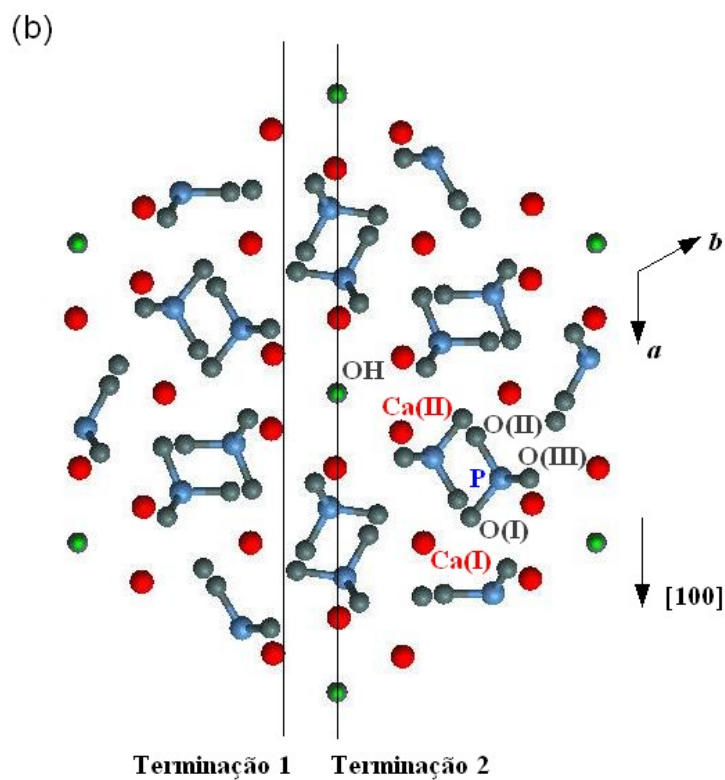
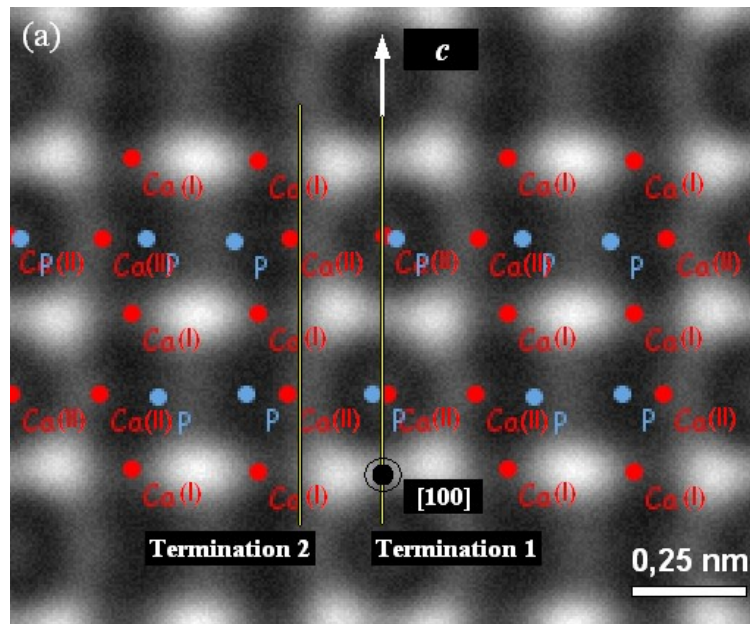


**Figura 3.13** (a) Imagem ampliada da borda da partícula, mostrando em detalhes a distribuição de intensidades em forma de esferas e bastões. A imagem inserida corresponde à simulação da estrutura da HA ao longo do eixo de zona [100], com um defocus de 40 nm e uma espessura da amostra de 7,5 nm.



**Figura 3.13 (b)** Imagem ampliada da outra borda da partícula. A borda termina cortando a metade dos bastões brancos.

A simulação da imagem de alta resolução permitiu determinar as posições atômicas que geram a distribuição de intensidades. A Figura 3.14a mostra a imagem simulada com 40 nm de defocus da objetiva e com uma espessura da amostra de 7,5 nm ao longo do eixo de zona da HA [100]. Nela são exibidas as posições atômicas do Ca(I), Ca(II) e P, assim como duas linhas retas amarelas que indicam as terminações das bordas da partícula. A Terminação 1 corta, a uma distância de 0,204 nm das hidroxilas, os vértices dos triângulos formados pelos Ca(II), expondo os Ca(II) e os O(III) como superfície mais externa. A Terminação 2 corta as colunas da hidroxila, expondo como superfície mais externa os fosfatos e o Ca(II). A Figura 3.14b mostra um desenho da célula unitária da HA, vista ao longo da direção [001], para uma melhor visualização do tipo de superfície que definem tanto a terminação 1 como a terminação 2.



**Figura 3.14** (a) Imagem de alta resolução simulada, ao longo do eixo de zona [100], para um defocus da objetiva de 40 nm e espessura da amostra de 7,5 nm. b) Célula unitária da HA projetada no plano ab. Mostram-se as posições atômicas dos elementos que compõem a HA. Os átomos Ca(I) e Ca(II) são exibidos em cor vermelha, os P em azul e os O em cinza. As linhas retas indicam as terminações 1 e 2 observadas nas Figuras 3.13a e 3.13b respectivamente.

# **CAPÍTULO 4**

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **ESTUDO POR HRTEM DE NANOPARTÍCULAS DE HIDROXIAPATITA CARBONATADA**

O estudo das características estruturais e morfológicas de nanopartículas de hidroxiapatita carbonatada foi realizado utilizando-se como referência o material sintetizado em condições de alta temperatura (90 °C) e longa etapa de envelhecimento do precipitado (2 horas). Nestas condições de preparação, assegura-se que o precipitado possuirá alta cristalinidade.

O outro grupo de amostras analisadas foram hidroxiapatitas carbonatadas sintetizadas a baixas temperaturas (4 °C). Nesta temperatura, o material produzido possui baixa cristalinidade, com forte presença de fase amorfa. No processo de síntese por via úmida, a nucleação do material começa desde o início da adição dos reagentes, onde a fase sólida continua estruturando-se até a etapa final de envelhecimento, que inicia logo da finalização da adição dos reagentes. A passagem da fase amorfa para a fase cristalina, assim como o grau de cristalinidade das partículas, dependem da duração dessa etapa. Neste trabalho foram analisadas partículas retiradas do meio reacional em diferentes estágios do processo de cristalização: i) logo após a finalização da adição dos reagentes, ii) após uma hora de envelhecimento e iii) após duas horas de envelhecimento.

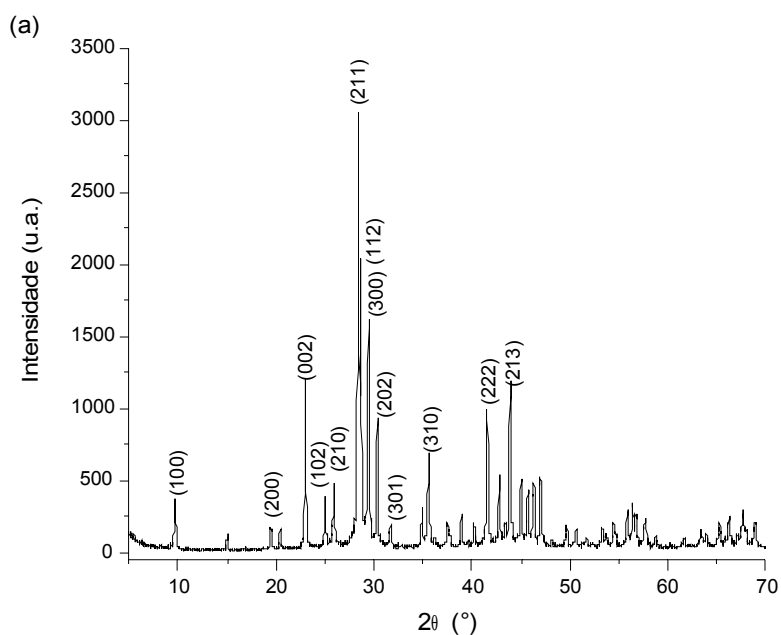
#### **4.1 HIDROXIAPATITA CARBONATADA COM ALTO GRAU DE CRISTALINIDADE**

##### **4.1.1 Caracterização química e estrutural**

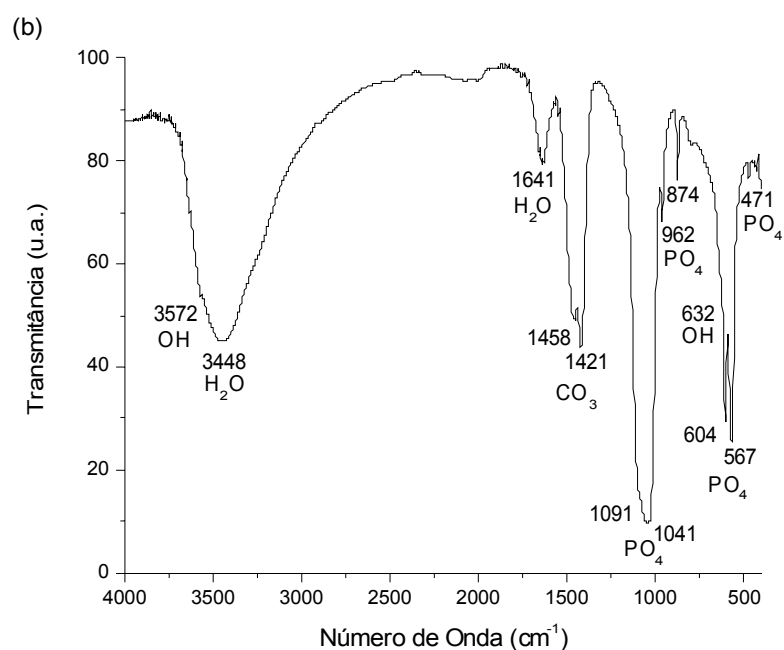
A fluorescência de raios-X da amostra CHA90 mostrou uma razão molar

Ca/P=1,95±0,02, e a espectroscopia no infravermelho um teor de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (em %wt) de 13,5. Estes resultados indicam que a substituição dos grupos fosfatos por carbonatos foi próxima ao valor teórico máximo permitido de 14,62 wt% (ELLIOT, 1994).

A Figura 4.1a mostra o padrão de difração de raios-X da amostra CHA90. Todas as reflexões são características de uma hidroxiapatita cristalina, tendo a incorporação do carbonato na estrutura da HA (WILSON, 2004; WILSON 2006). Nenhum outro pico associado a outras fases cristalinas foi detetado. O espectro de infravermelho da amostra, Figura 4.1b, mostra as bandas vibracionais características de uma hidroxiapatita com grupos carbonatos em sítios substitucionais na estrutura (ANTONAKOS, 2007; FLEET, 2009). Os modos vibracionais do PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> são detectados em 1091 cm<sup>-1</sup> e 1041 cm<sup>-1</sup> (v<sub>3</sub>), 962 cm<sup>-1</sup> (v<sub>1</sub>), 604 cm<sup>-1</sup> e 567 cm<sup>-1</sup> (v<sub>4</sub>) e 471 cm<sup>-1</sup> (v<sub>2</sub>). Observa-se intensas bandas em 1458 cm<sup>-1</sup>, 1421 cm<sup>-1</sup> e 874 cm<sup>-1</sup>, correspondentes à substituição total permitida, do PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> pelo CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, com um teor de porcentagem em peso de 13.5 segundo medidas obtidas por espectroscopia de massas. As bandas largas com grande intensidade em 3448cm<sup>-1</sup> e 1641 cm<sup>-1</sup>, correspondem à água estrutural e absorvida, respectivamente. Observa-se uma pequena porcentagem de substituição de OH<sup>-</sup> pelo CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, pela presença de uma banda fraca em 1547 cm<sup>-1</sup>. A ausência bandas de OH<sup>-</sup> em 3572 cm<sup>-1</sup> e 631 cm<sup>-1</sup> confirmam a forte substituição do PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> pelo CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.



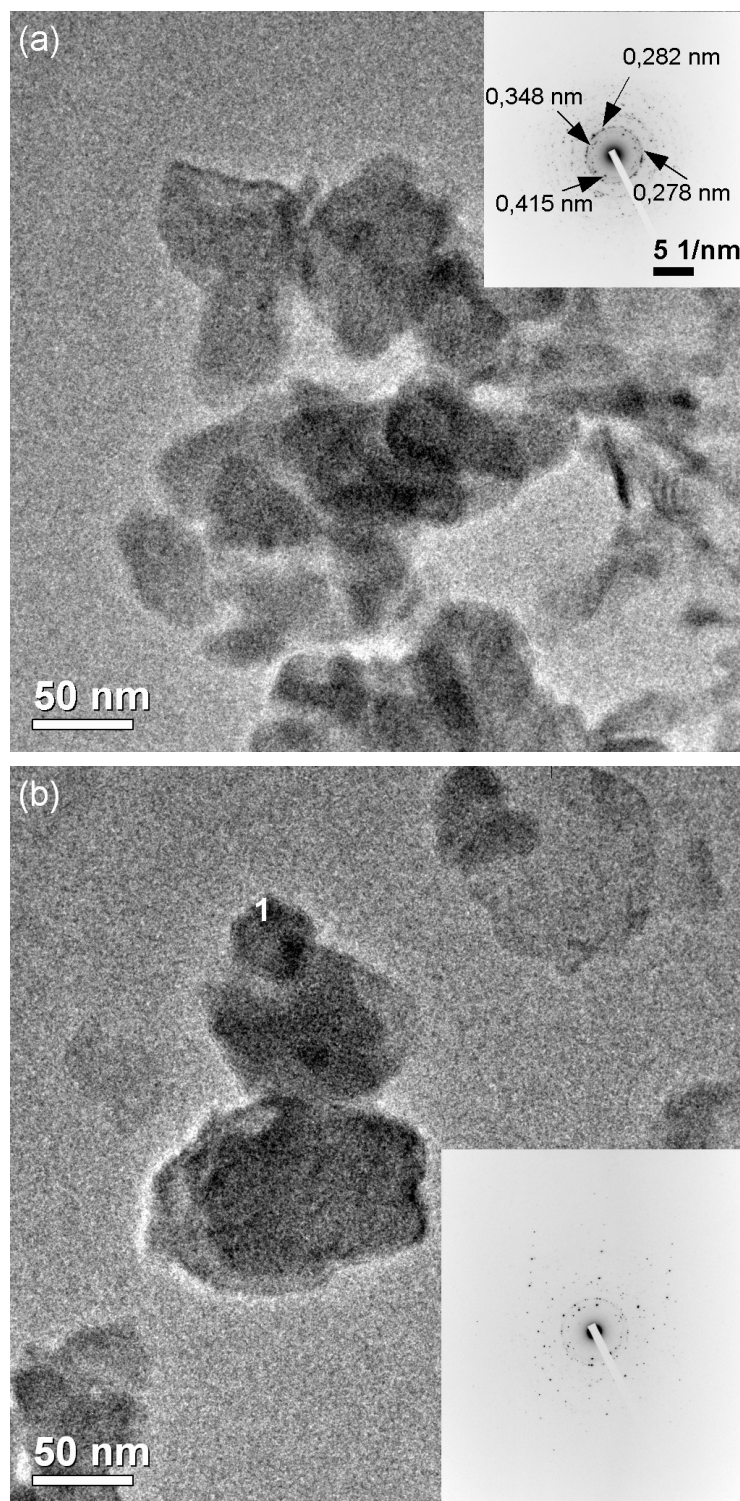
**Figura 4.1** (a) Padrão de XRD da CHA90 por radiação síncrotron, exibindo uma única fase caracterizada como hidroxiapatita.



**Figura 4.1** (b) Espectro de FTIR da CHA90 mostrando as bandas vibracionais dos grupos funcionais da hidroxiapatita carbonatada.

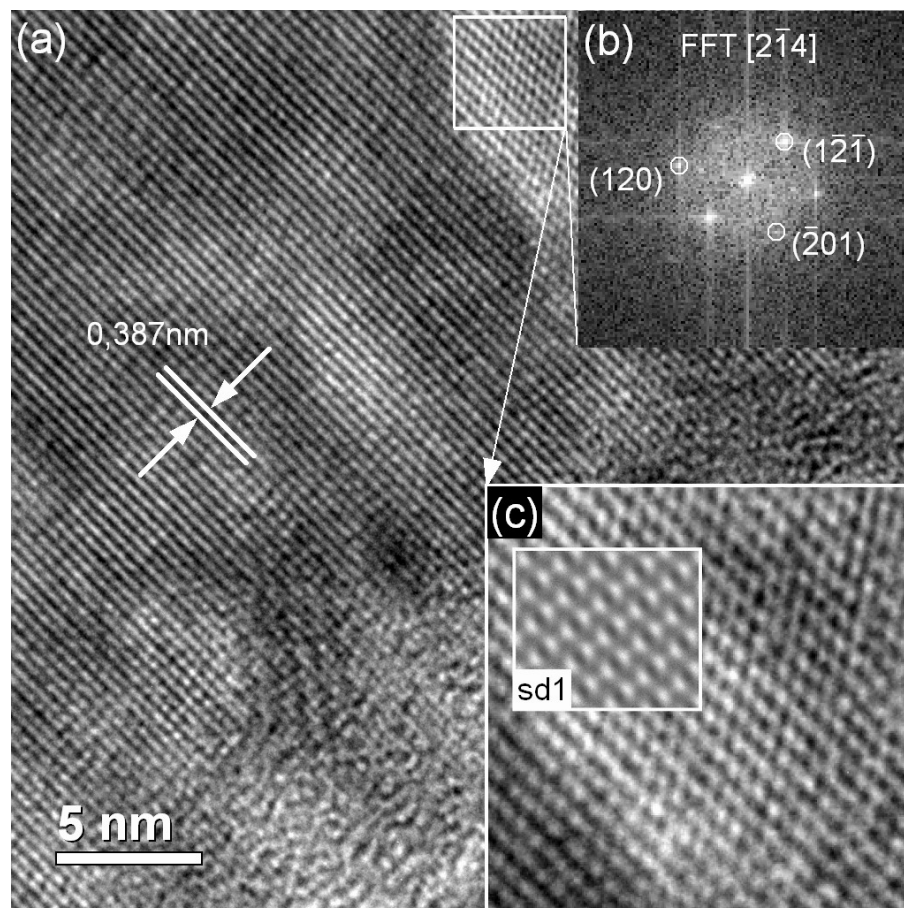
#### 4.1.2 Caracterização por microscopia eletrônica

Observações de TEM em baixas magnificações ( $\times 50.000$ ) mostram que a amostra CHA90 é constituída por grandes aglomerados de nanopartículas de morfologia indeterminada. As Figuras 4.2a e 4.2b mostram dois aglomerados típicos da CHA90 formados por partículas de 50nm a 100nm. As difrações de elétrons de área selecionada (SAED, *Selected Area Electron Diffraction*) contendo este tipo de aglomerados, que estão inseridas nessas figuras, mostraram padrões de anéis de um material policristalino, com os espaçamentos interplanares de 0,820 nm, 0,410 nm, 0,382 nm, 0,359 nm, 0,348 nm, 0,313 nm, 0,298 nm, 0,284 nm, 0,278 nm, 0,275 nm, 0,261 nm. Esses valores são média das distâncias interplanares obtidas a partir de vários planos de reflexão. Alguns destes valores são mostrados na Figura 4.2a. Levando-se em conta o erro experimental da ordem de 5% nas medidas por microscopia eletrônica, estas distâncias correspondem aos planos de reflexão (100), (200), (111), (201), (002), (102), (210), (211), (112), (300), (202) de uma hidroxiapatita carbonatada, respectivamente (HA: PCPDF 09-0432; CHA: PCPDF 19-0272).



**Figura 4.2** (a) Imagem por TEM da amostra CHA90, mostrando um aglomerado de nanopartículas de formas indefinidas. A SAED mostra padrões de material policristalino, com espaçamentos interplanares da hidroxiapatita carbonatada. (b) Imagem por TEM da amostra CHA90, mostrando outro aglomerado de nanopartículas em forma de flocos. A SAED mostra padrões de material policristalino. O número 1 indica uma região da partícula observada em alta resolução (ver Figura 4.4).

Uma região pertencente ao aglomerado observado na Figura 4.2a, que não é observada nessa figura, foi analisada em alta resolução (Figura 4.3a). Observa-se que grande parte dessa região ficou na condição de dois feixes, mostrando um espaçamento interplanar 0,387 nm, correspondente ao plano (111) da CHA. Uma pequena região (enquadrada na figura) ficou orientada quase paralela ao eixo de zona  $[2\bar{1}4]$  da hidroxiapatita carbonatada (ver Figura 4.3b). A Figura 4.3c mostra uma imagem ampliada desta região. Nela observa-se a boa correspondência da imagem simulada (sd1), calculada ao longo do  $[2\bar{1}4]$ , com um defocus da objetiva de 10 nm e uma espessura da amostra de 7,4 nm.



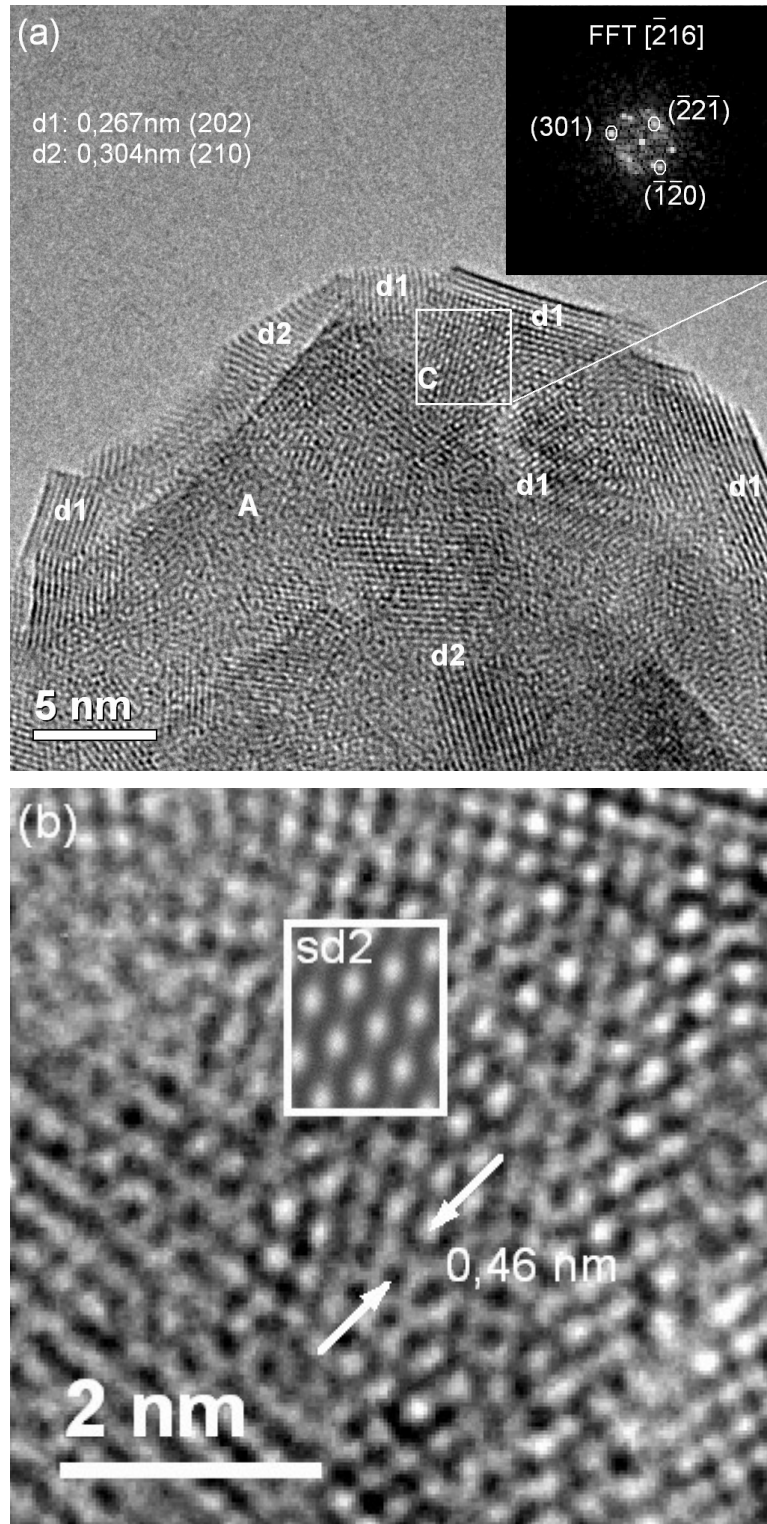
**Figura 4.3** (a) Imagem de alta resolução de uma região do aglomerado da Figura 4.2a. (b)

FFT da área enquadrada, indexada ao longo do eixo de zona  $[2\bar{1}4]$  da CHA. (c) Região ampliada mostrando a boa correspondência da imagem simulada (sd1), com um defocus de 10 nm e espessura de 7,4 nm, com a imagem da rede cristalina.



A Figura 4.4a mostra a imagem de alta resolução da região 1 observada na Figura 4.2b. Esta imagem revela que a partícula possui um o carácter policristalino, a nível nanométrico, com domínios cristalinos de 2 – 5 nm. Isto está associado com a incorporação do carbonato na estrutura da HA, que aumenta a desordem cristalina, como demonstram também estudos anteriores (NELSON, 1981). A partícula possui faces cristalinas bem definidas. As bordas e algumas regiões do interior da partícula possuem espaçamentos interplanares de 0,267 nm e 0,304 nm, correspondentes aos planos de difração (202) e (210) de hidroxiapatita carbonatada, respectivamente. Observa-se também uma pequena região amorfa A. Toda esta configuração não segue modelo *core / shell* proposto na literatura (REY, 2007), onde o interior das nanopartículas seriam cristalinos e a superfície seria amorfa.

O difratograma inserido nesta figura mostra a FFT de uma região cristalina da partícula indicada pela letra C, próxima ao eixo de zona  $[\bar{2}16]$  da hidroxiapatita carbonatada. Uma análise mais rigorosa dessa região mostra que o contraste na imagem muda de um ponto branco para um negro em menos de um parâmetro de rede  $c$  (0.46 nm), como se observa na imagem ampliada da Figura 4.4b. Este tipo de mudanças são observadas nas imagens que geram as *anti-phase boundaries* (WILLIAMS, 2009). Como o seu nome sugere, é um defeito planar que define uma fronteira entre duas fases cristalinas, química e/ou estruturalmente diferentes, cujas redes cristalinas estão fora de fase, isto é, fora de período, produzida por uma translação e/ou uma rotação de uma fase cristalina respeito à outra. Para entender nosso caso, recorreremos à simulação de imagens. Elas mostraram que essas mudanças acontecem para uma variação de defocus de 45 nm, entre -60 nm e -15 nm, ou para uma variação na espessura da amostra de mais de 8 nm. No caso da hidroxiapatita carbonatada estas alteração locais no contraste ou defeitos estruturais poderiam estar ligadas a defeitos locais na estrutura da HA produzidos pela substituição do  $\text{PO}_4^{3-}$  pelo  $\text{CO}_3^{2-}$  (CUISINIER, 1995). A Figura 4.4b mostra uma imagem simulada (sd2), com um defocus de -15 nm e uma espessura da amostra de 9,7 nm.



**Figura 4.4** (a) Imagem por HRTEM da região 1 indicada na Figura 4.2b. A figura inserida mostra a indexação da FFT da área enquadada indica que essa região está próxima ao eixo de zona  $[\bar{2}16]$  da CHA. As regiões amorfas são identificadas por *A*. (b) Imagem ampliada mostrando a boa correspondência da imagem simulada (*sd2*), com um defocus de -15 nm e uma espessura da amostra de 9,7 nm.

## 4.2 HIDROXIAPATITA CARBONATADA EM DIFERENTES ETAPAS DO PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO

### 4.2.1 Caracterização química e estrutural

As amostras de B-CHA sintetizadas a 4 °C foram obtidas após 0, 1 e 2 horas de tempo de envelhecimento. Elas apresentaram um alto teor de carbonato, entre 8 e 10 % wt, mas uma razão Ca/P mais baixa que a esperada para uma carbonato apatita do tipo B, como mostra a Tabela 4.1. A substituição do fosfato pelo carbonato tem como resultado um aumento da razão Ca/P para valores maiores que 1.67 (LEGEROS, 1991).

**Tabela 4.1** Resultados da análise química por fluorescência e espectroscopia de massas.

Amostra	Ca/P $\pm$ 0,02 <sup>a</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (%wt.) <sup>b</sup>
nCHA-0	1,68	9,8
nCHA-1	1,69	8,4
nCHA-2	1,69	8,6

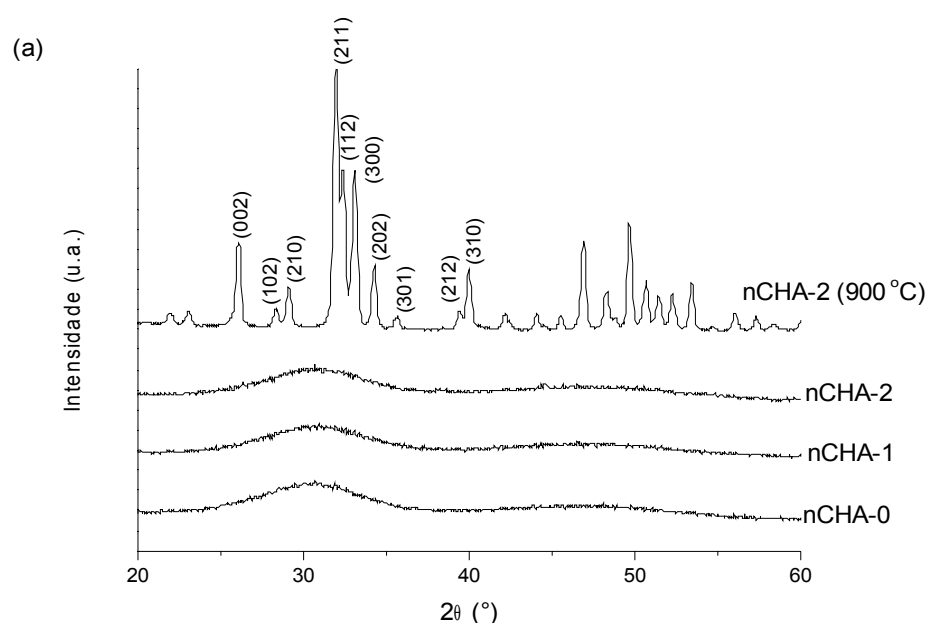
<sup>a</sup> Valores obtidos por análise química.

<sup>b</sup> Valores obtidos por espectroscopia de massas.

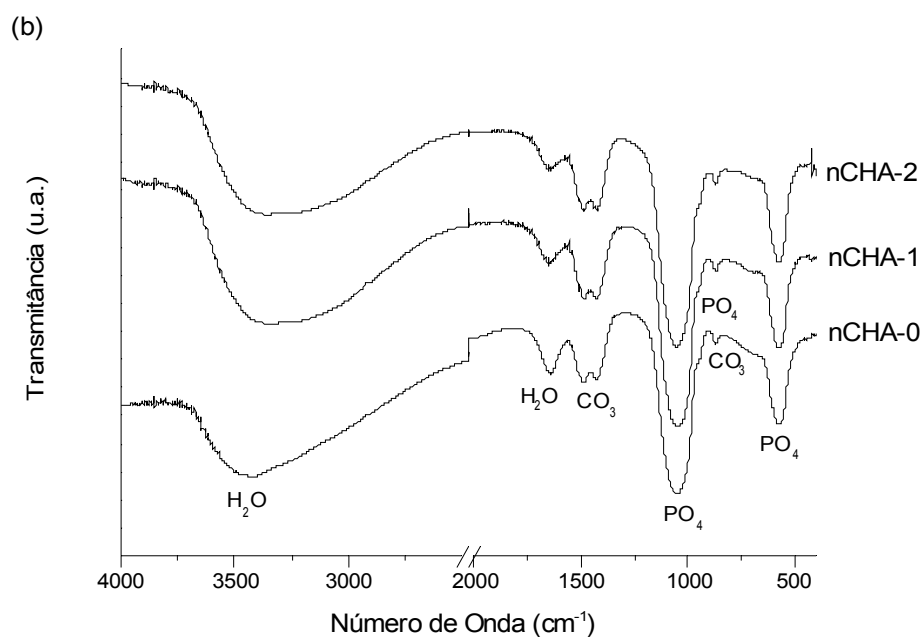
Ver-se-á que a redução da temperatura de síntese diminuiu a cristalinidade do sistema, o que permitiu a observação do início do processo de cristalização da hidroxiapatita carbonatada por HRTEM. A Figura 4.5a mostra os padrões de difração de raios-X dos três tipos amostras, nCHA-0, nCHA-1, nCHA-2, mais uma delas (nCHA-2) submetida a tratamento térmico a 900 °C por uma hora. As amostras não tratadas possuem padrão de difração amorfo, devido à diminuição da temperatura de síntese e pela incorporação dos íons de carbonato na estrutura da HA (MOREIRA, 2006). Através dos padrões de difração não é possível observar diferenças estruturais entre as amostras nCHA-0, nCHA-1, nCHA-2. A amostra nCHA-2 submetida a tratamento térmico a 900 °C mostrou um padrão de difração cristalino, típico de uma hidroxiapatita, tendo o carbonato incorporado na sua estrutura (WILSON, 2004; WILSON 2006). Isto indicou que a amostra nCHA-2 já possuía uma estequiometria de uma hidroxiapatita ou de um de seus precursores, antes do tratamento térmico.

A Figura 4.5b mostra os espectros de infravermelho por transformada de Fourier das

amostras nCHA-0, nCHA-1 e nCHA-2, e a Tabela 4.2 lista os modos vibracionais, comparando-os com os modos observados nas amostras sintetizadas a 4 e 37 °C (hidroxiapatita) e 90 °C (hidroxiapatita carbonatada). A análise por FTIR mostra as posições características das bandas vibracionais de íons carbonatos na região 1400 a 1500  $\text{cm}^{-1}$  típicas de uma hidroxiapatita dopada com íons carbonatos substituindo grupos  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{OH}^-$  (ANTONAKOS, 2007; FLEET, 2009). Entretanto, as bandas dos fosfatos apresentam alargamento, devido principalmente pela incorporação do  $\text{CO}_3^{2-}$  na estrutura (LEGEROS, 1991), e que aumenta com a redução do tempo de envelhecimento da amostra, como foi demonstrado anteriormente em outros trabalhos (KOUTSOPOULOS, 2002). Este alargamento está provavelmente relacionado a uma forte desordem local que é bem superior à observada na amostra sintetizada em 90 °C, onde a desordem estrutural é somente causada pela substituição de grupos  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{OH}^-$  por  $\text{CO}_3^{2-}$ . No caso das amostras sintetizadas em baixas temperaturas outros fatores devem ser responsáveis pela desordem na estrutura. Entretanto, poucas informações podem ser obtidas dos espectros de FTIR das amostras, devido ao alargamento das bandas vibracionais. Estas informações se restringem à identificação de bandas de carbonato com forte intensidade indicando a substituição do  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  e a de bandas largas 1630  $\text{cm}^{-1}$  e em 3310  $\text{cm}^{-1}$  devido à água de cristalização e ligada a estrutura da HA, respectivamente.



**Figura 4.5** (a) Padrão de XRD da nCHA-0, nCHA-1, nCHA-2 e nCHA-2 com tratamento térmico a 900 °C.



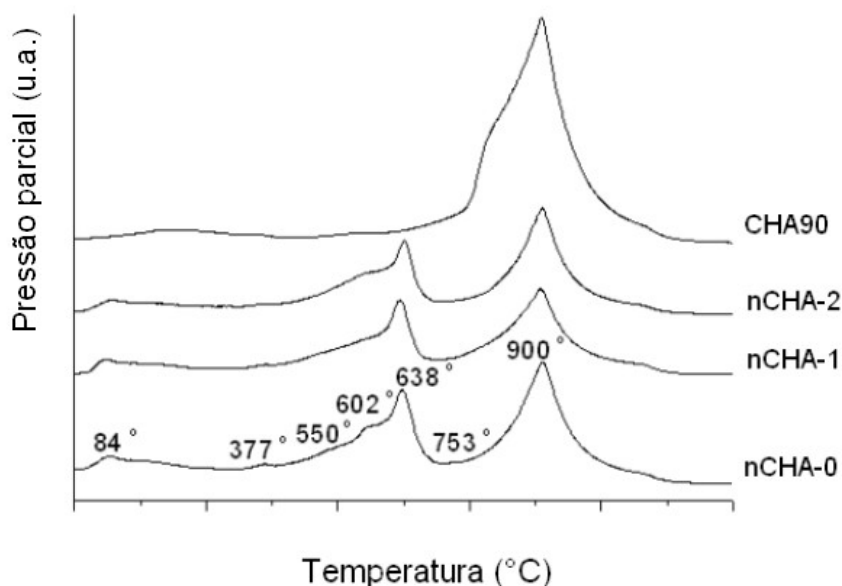
**Figura 4.5 (b)** Espectro de FTIR mostrando as bandas vibracionais dos grupos funcionais da hidroxiapatita carbonatada.

**Tabela 4.2** Modos vibracionais das diferentes amostras analisadas.

Modo vibracional <sup>a</sup>	HA37	HA4	CHA90	nCHA-0	nCHA-1	nCHA-2
$\nu_5(\text{OH})$	3568	--	3572	--	--	--
$\nu_1(\text{H}_2\text{O})$	3439	3441	3448	3429	3318	3304
$\nu_3(\text{H}_2\text{O})$	1641	1641	1641	1641	1647	1647
$\nu_3(\text{A-CO}_3)$	-	-	1547	1545	1544	1545
$\nu_3(\text{B-CO}_3)$	1457 1423	1487 1424	1458 1421	1489 1425	1489 1423	1490 1425
$\nu_3(\text{PO}_4)$	1094 1034	1096 1032	1091 1041	1051	1047	1051
$\nu_1(\text{PO}_4)$	962	964	962	947	947	947
$\nu_2(\text{CO}_3)$	874	874	874	870	870	870
OH	632	--	632	--	--	--
$\nu_4(\text{PO}_4)$	602 565	604 563	604 567	572	572	602 567
$\nu_2(\text{PO}_4)$	472	--	471	--	--	--

<sup>a</sup> Unidades de  $\text{cm}^{-1}$ . As posições das bandas têm um erro de  $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$ , dado pela resolução do equipamento.

A técnica da Dessorção Termo-programada associada a espectroscopia de massas foi utilizada para caracterizar os sítios ocupados pelos grupos carbonato na estrutura da HA. A medida foi realizada a partir da quantificação da concentração de  $\text{CO}_2$  liberada pela amostra durante o tratamento térmico de 25 a 900 °C. A Figura 4.6 mostra os espectros das amostras de hidroxiapatita carbonatada sintetizadas a 4 °C e o espectro da amostra sintetizada a 90 °C. Observa-se que na amostra sintetizada em alta temperatura a liberação do carbonato ocorre principalmente em altas temperaturas de aquecimento, correspondendo a sítios fortemente ligados à estrutura da HA. Para esta amostra, a dessorção do carbonato só acontece a temperaturas de 750 a 1050 °C, o que corresponde a ocupações do  $\text{CO}_3^{2-}$  nos sítios da hidroxila (Tipo A) e do fosfato (Tipo B) (LEGEROS, 1991). Esta situação muda drasticamente quando baixamos a temperatura de síntese para 4 °C. Para estas amostras, observa-se dessorção do  $\text{CO}_3^{2-}$  a baixas temperaturas, 377 °C, 550 °C, 602 °C e 638 °C; o que significa que os carbonatos localizam-se em sítios estruturais nos quais a ligação à estrutura da HA é muito menor ou mais fraca.



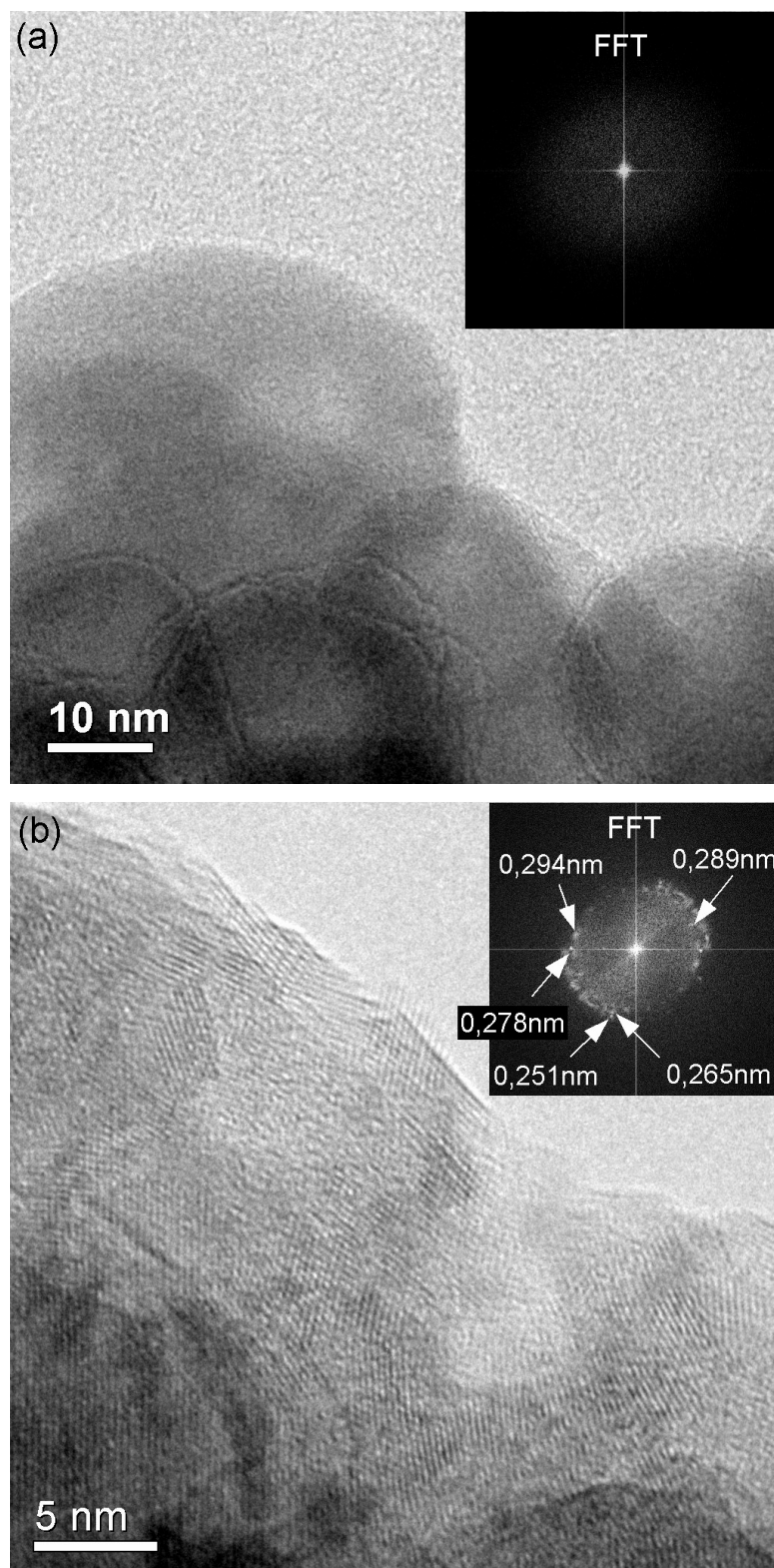
**Figura 4.6** Resultados da caracterização por espectroscopia de massas das hidroxiapatitas carbonatadas sintetizadas a 4 °C com 0, 1 e 2 horas de tempo de envelhecimento, e a 90 °C com 2 horas de tempo de envelhecimento, submetidas a dessorção termo-programada.

## 4.2.2 Caracterização por microscopia eletrônica

Como é revelado pelas análises de XRD, FTIR, as hidroxiapatitas carbonatadas sintetizadas em baixa temperatura são parcialmente hidratadas e constituídas principalmente por uma fase desordenada/amorfa. Estas características tornam o sistema muito sensível e instável sob a ação do feixe de elétrons, introduzindo, assim, grandes dificuldades para a sua investigação por HRTEM. É importante ressaltar que as partículas ao serem analisadas mantinham-se estáveis sob a incidência do feixe de elétrons somente por poucos minutos, ou mesmo segundos. Por isto, um procedimento especial, muito cuidadoso, foi então aplicado para discriminar estruturas cristalinas induzidas (produtos de decomposição) e não induzidas (fases precursoras e fases final de conformação) pela alta energia do feixe de elétrons. Primeiro, micrografias foram registradas em diferentes tempos de observação: no instante inicial da análise, segundos depois de ter dado início à análise, e alguns minutos depois, encerrando a análise. Segundo, analisava-se através da FFT diferentes regiões nanométricas de cada uma das imagens. Fazia-se, então, a correspondência sistemática com os difratogramas calculados de todas as estruturas listadas na Tabela 2.1.

### 4.2.2.1 Hidroxiapatita carbonatada na fase anterior à cristalização

A Figura 4.7a mostra uma imagem de alta resolução de um aglomerado de nanopartículas da amostra retirada do meio reacional logo após o final da etapa de adição dos reagentes e liofilizada (nCHA-0). Claramente observamos na imagem de alta de resolução e na sua correspondente FFT nanopartículas arredondadas amorfas de 20 – 50 nm de tamanho. A fase amorfa começa a se cristalizar segundos depois pela interação com o feixe de elétrons como mostra a Figura 4.7b, observando-se uma fase cristalina com espaçamentos interplanares de 0.251 nm, 0.265 nm, 0.278 nm, 0.289 nm e 0.294 nm próprios de uma estrutura apatita. Isto sugere que o material amorfo possui uma estequiometria apropriada para a cristalização da apatita. Nos duas imagens não se observa o modelo cristalino de *core/shell* sugerido na literatura (REY, 2007).

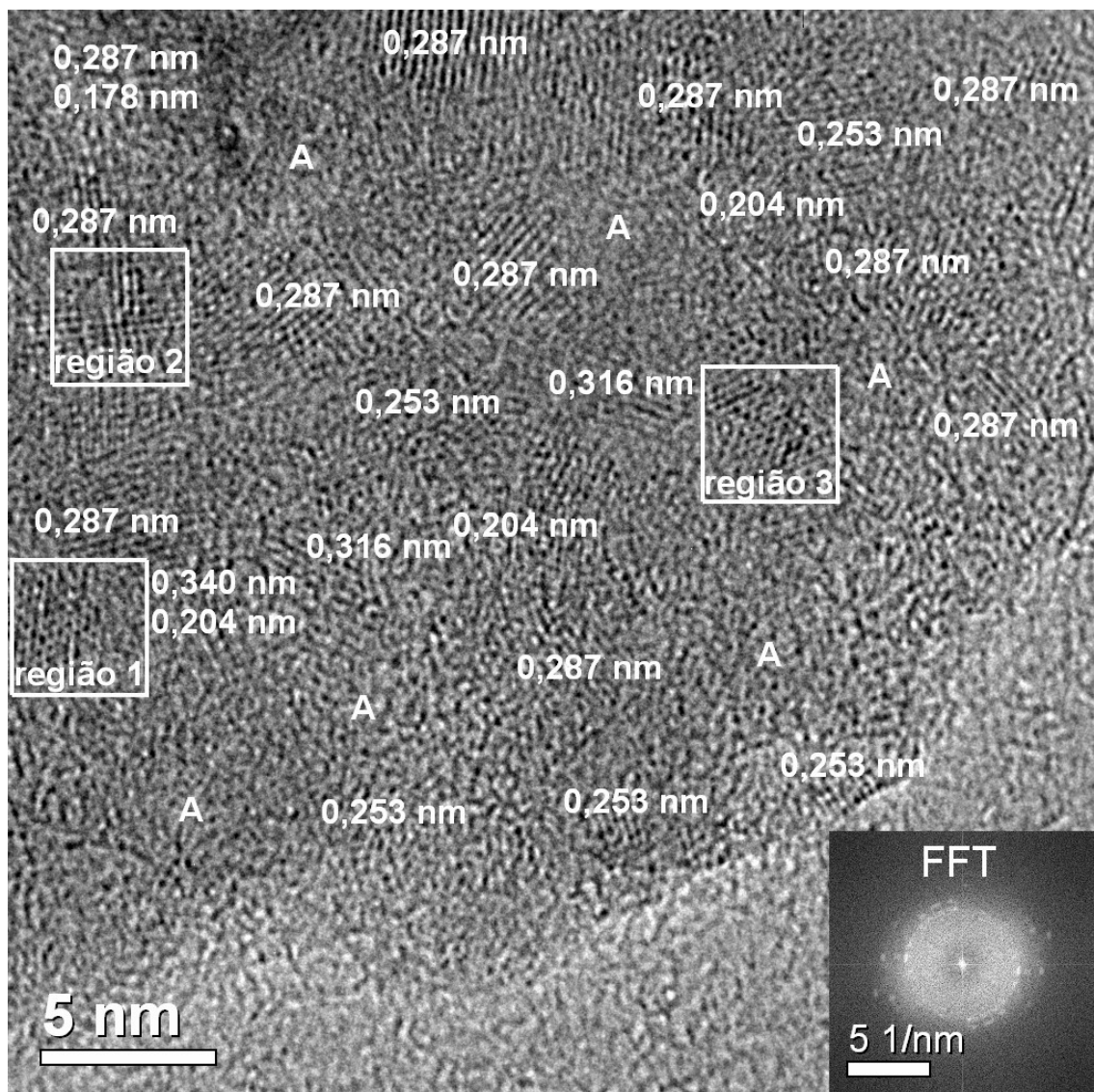


**Figura 4.7** (a) Imagem por HRTEM da amostra nCHA-0 no instante inicial da observação. O difratogramas inserido mostra uma fase amorfa. (b) Imagem obtida segundos depois do início às observações, exibindo a cristalização induzida pelo feixe de elétrons.



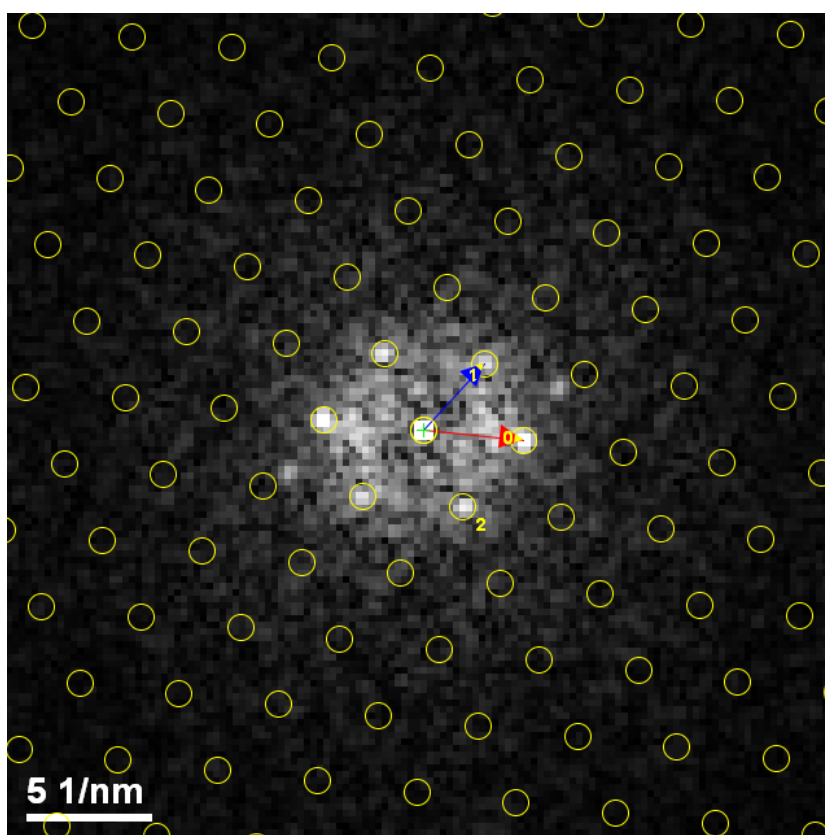
#### 4.2.2.2 Hidroxiapatita carbonatada no início da cristalização

As imagens por HRTEM da amostra retirada do meio reacional após 1 hora de envelhecimento e submetida a liofilização, nCHA-1, mostrou a coexistência de grandes regiões amorfas com domínios cristalinos pequenos, nucleados randomicamente e em processo de formação. A Figura 4.8 mostra a imagem de alta resolução da amostra nCHA-1 no instante inicial de observação, exibindo a mistura de regiões amorfas (A) com regiões cristalinas, de distâncias interplanares médias de 0,340, 0,316, 0,287, 0,253, 0,204 e 0,178 nm. Nessa figura destacam-se três regiões cristalinas identificadas como região 1, 2 e 3, e analisadas pela interpretação das FFT.



**Figura 4.8** Imagem por HRTEM da amostra n-CHA1 no início das observações.

A Figura 4.9 mostra a FFT da região 1 indicada na Figura 4.8. Dessa FFT foram obtidos os dados cristalográficos dos planos de difração 0, 1 e 2, e são mostrados na Tabela 4.3. Com esses valores a imagem FFT foi calibrada no JEMS, e consecutivamente comparada com os eixos de zona das estruturas cristalinas listadas na Tabela 2.1 do Capítulo 2, dentro de um erro de 5%. Esta calibração é observada de forma didática, como a máscara de círculos amarelos, definida pelas coordenadas dos vetores 0 e 1. A Tabela 4.4 mostra os resultados da análise do processo de correspondência entre a FFT, mostrada na Figura 4.9 e as diferentes estruturas cristalinas avaliadas.



**Figura 4.9** FFT obtida da região 1 indicada na Figura 4.8. As setas 0 e 1 determinam a máscara (círculos amarelos) que calibra o espaço recíproco. Outra referência utilizada para a indexação é o plano de número 2 (sem seta).

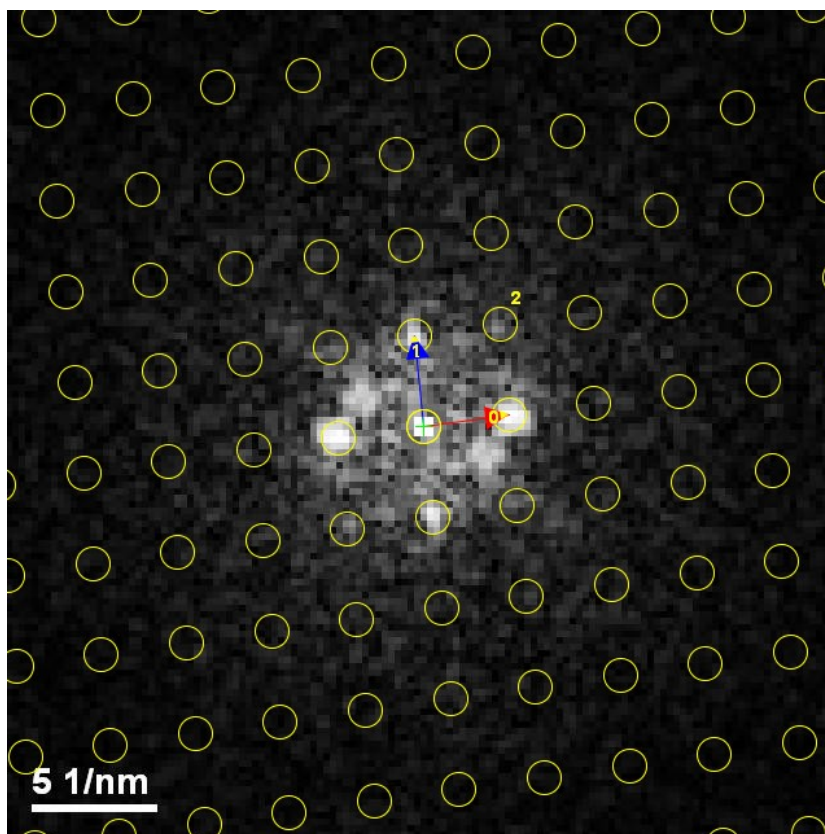
**Tabela 4.3** Dados cristalográficos da FFT mostrada na Figura 4.9.

Ponto	Distância ( $\text{nm}^{-1}$ )	Ângulo referente a 0 ( $^{\circ}$ )
0	3,999	--
1	3,578	53,26
2	3,423	-55,54

**Tabela 4.4** Resultados obtidos da correspondência entre os dados cristalográficos da região 1 na Figura 4.8 com diferentes estruturas cristalinas.

Estrutura	Número de eixos de zona	Eixo de Zona	Distâncias (nm <sup>-1</sup> )	Ângulos (°)	$a \times c \div b$
HA (hex, Kay)	12 → 0	-	-	-	0
HA (mon, icsd34457)	39.5 → 24	[7,3,15]	4,018445 3,55341 3,39118	52,78 -56,55	1,22
		[5,3,16]	4,0936 3,55341 3,411965	52,42 -55,62	
B-CHA (modelo1)	18 → 0	-	-	-	0
B-CHA (modelo2)	6 → 0	-	-	-	0
A-CHA (icsd97440)	0	-	-	-	0
OCP (icsd65347)	96 → 46	[2,5,17]	3,99019 3,52798 3,3259	52,07 -56,79	1,92
		[2,5,17]	3,99019 3,50012 3,4417	54,23 -55,6	
		[2,14,9]	4,04554 3,55949 3,48406	54,08 -55,82	
		[5,8,14]	4,08107 3,63157 3,47746	53,21 -56,76	
OCP (icsd27050)	105 → 54	[2,5,17]	3,96286 3,48851 3,40518	53,93 -55,90	2,06
		[619]	4,06108 3,48851 3,37166	52,39 -55,04	
		[2,14,9]	4,00288 3,52731 3,4353	53,59 -55,83	
		[3,7,18]	4,09552 3,559 3,47223	53,39 -55,37	
Brushite (icsd16132)	11 → 6	-	-	-	0
Monetite (icsd31046)	11 → 7	[124]	4,00502 3,51012 3,34132	52,3 -56,21	0,64
Monetite (icsd10503)	10 → 6	[124]	3,99327 3,52131 3,34795	52,45 -56,51	0,6
β-TCP (icsd6191)	36 → 15	-	-	-	0
α-Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (icsd22225)	7 → 4	-	-	-	0
β-Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (icsd73712)	69.5 → 43.5	[9,16,1]	4,00225 3,55754 3,36408	52,44 -56,97	0,63
CaO (icsd163628)	0	-	-	-	0

A Figura 4.10 mostra a FFT da região 2 indicada na Figura 4.8. A Tabela 4.5 mostra seus respectivos dados cristalográficos, e a Tabela 4.6 os resultados do método de correspondência aplicado.



**Figura 4.10** FFT obtida da região 2 indicada na Figura 4.8. As setas 0 e 1 determinam a máscara (círculos amarelos) que calibra o espaço recíproco. Outra referência utilizada para a indexação é o plano de número 2 (sem seta).

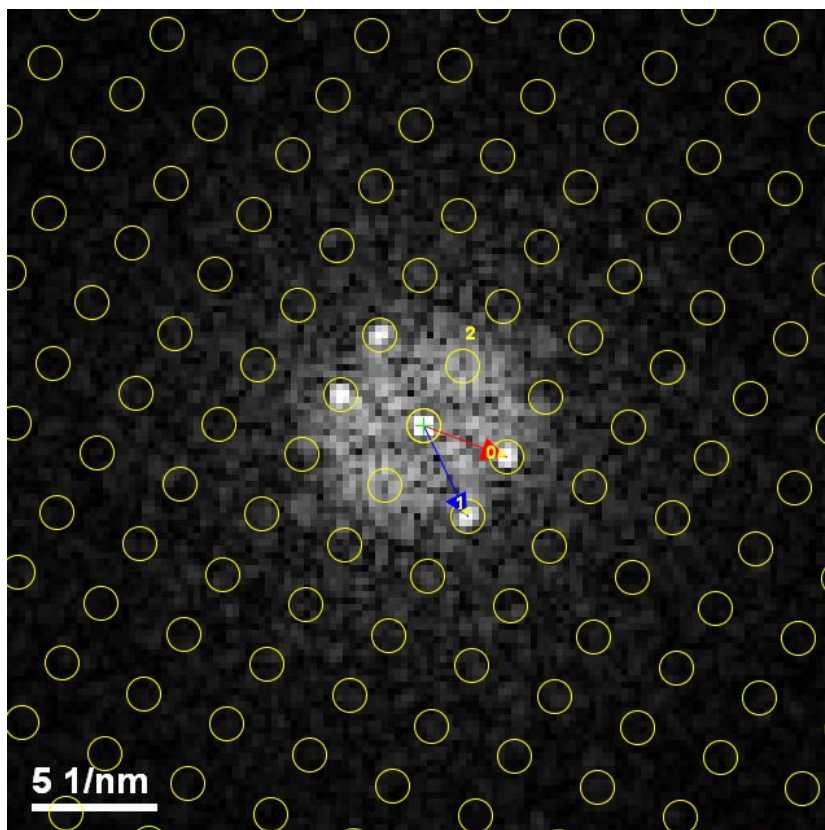
**Tabela 4.5** Dados cristalográficos da FFT mostrada na Figura 4.10.

Ponto	Distância (nm <sup>-1</sup> )	Ângulo referente a 0 (°)
0	3,247	--
1	3,448	87,79
2	4,736	44,07

**Tabela 4.6** Resultados obtidos da correspondência entre os dados cristalográficos da região 2 na Figura 4.8 com diferentes estruturas cristalinas.

Estrutura	Número de eixos de zona	Eixo de Zona	Distâncias (nm <sup>-1</sup> )	Ângulos (°)	$a \times c \div b$
HA (hex, Kay)	0	-	-	-	0
HA (mon, icsd34457)	34 → 18	-	-	-	0
B-CHA (modelo1)	6 → 0	-	-	-	0
B-CHA (modelo2)	6 → 0	-	-	-	0
A-CHA (icsd97440)	24 → 1	-	-	-	0
OCP (icsd65347)	87 → 53	[5,13,1]	3,27233 3,30524 4,69697	44,71 88,86	1,83
		[5,13,1̄]	3,19209 3,40487 4,78691	45,26 87,02	
		[5̄71]	3,27784 3,40542 4,78054	45,41 88,68	
OCP (icsd27050)	95 → 58	[5,13,1̄]	3,15442 3,38158 4,7393	45,45 87,11	1,83
		[783̄]	3,20676 3,45461 4,82143	45,70 87,34	
		[496̄]	3,26901 3,45536 4,88794	44,89 86,79	
Brushite (icsd16132)	1 → 0	-	-	-	0
Monetite (icsd31046)	11 → 7	[243]	3,19653 3,34132 4,74142	44,73 87,05	0,64
Monetite (icsd10503)	12 → 8	[243]	3,21758 3,34795 4,74599	44,81 87,44	1,33
		[342̄]	3,28532 3,48393	89,29 90,71	
β-TCP (icsd6191)	16.5 → 9	[11,1,1]	3,144145 3,41412 4,75352	45,84 87,19	1,09
		[343̄]	3,21784 3,41412 4,85116	44,59 86,03	
α-Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (icsd22225)	9 → 8	[416̄]	3,1083 3,39837 4,7489	45,58 86,36	0,88
β-Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (icsd73712)	75 → 48	[14,92̄]	3,24498 3,36408 4,73251	45,29 88,56	1,28
		[435̄]	3,28672 3,36408 4,77552	44,76 88,22	
CaO (icsd163628)	0	-	-	-	0

Analogamente, a Figura 4.11 mostra a FFT da região 3 indicada na Figura 4.8. A Tabela 4.7 mostra seus respectivos dados cristalográficos, e a Tabela 4.8 os resultados do método de correspondência aplicado.



**Figura 4.11** FFT obtida da região 3 indicada na Figura 4.8. As setas 0 e 1 determinam a máscara (círculos amarelos) que calibra o espaço recíproco. Outra referência utilizada para a indexação é o plano de número 2 (sem seta).

**Tabela 4.7** Dados cristalográficos da FFT mostrada na Figura 4.11.

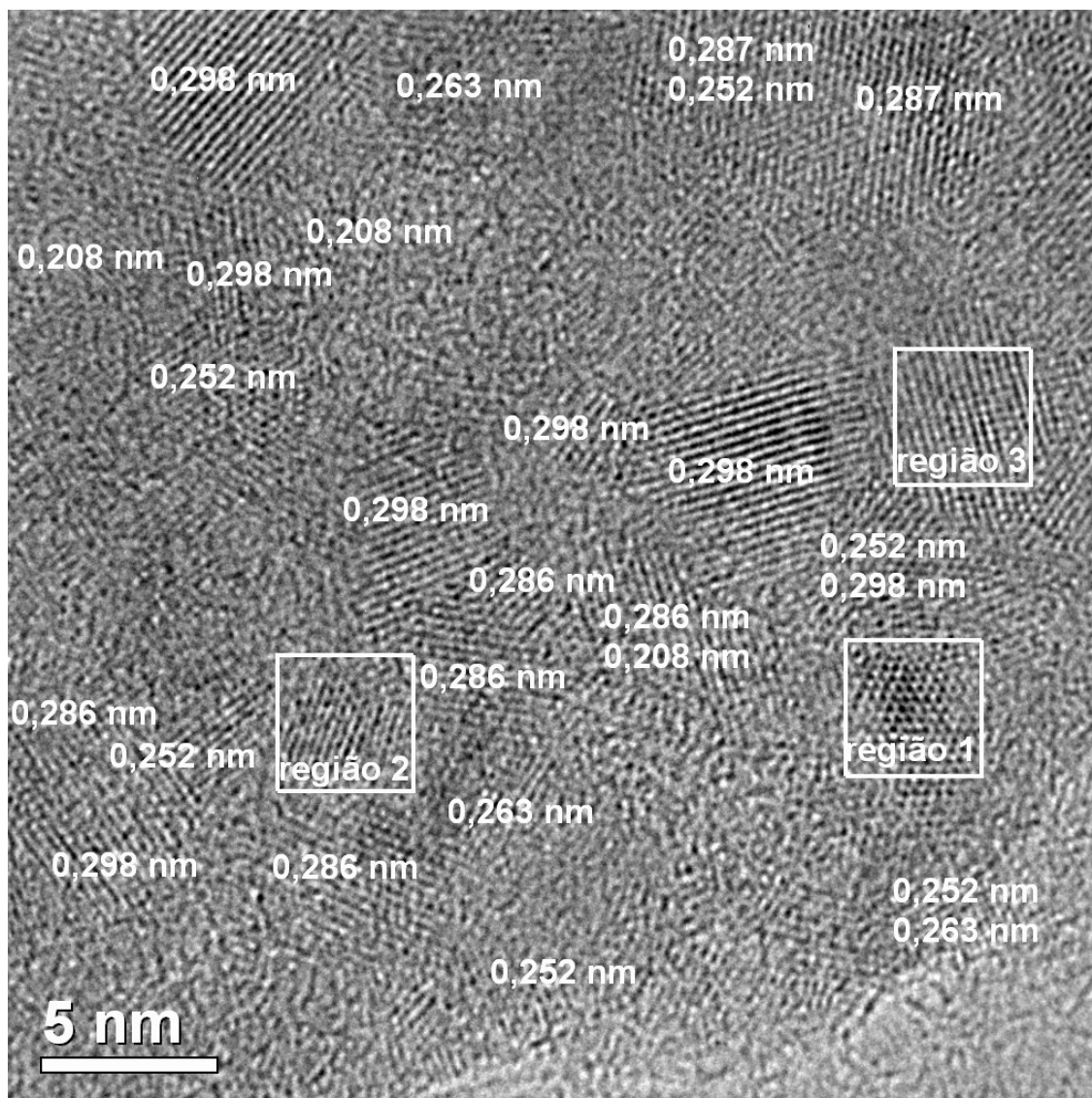
Ponto	Distância (nm <sup>-1</sup> )	Ângulo referente a 0 (°)
0	3,471	--
1	3,944	-43,93
2	2,870	79,35

**Tabela 4.8** Resultados obtidos da correspondência entre os dados cristalográficos da região 3 na Figura 4.8 com diferentes estruturas cristalinas.

Estrutura	Número de eixos de zona	Eixo de Zona	Distâncias (nm <sup>-1</sup> )	Ângulos (°)	$a \times c \div b$
HA (hex, Kay)	6 → 6	-	-	-	0
HA (mon, icsd34457)	49.5 → 38	$[5, \bar{2}, 10]$	3,39118 4,04144 2,84961	-44,01 80,21	1,54
		$[\bar{3}46]$	3,43902 4,00081 2,84961	-44,24 78,40	
B-CHA (modelo1)	12 → 0	-	-	-	0
B-CHA (modelo2)	6 → 0	-	-	-	0
A-CHA (icsd97440)	9 → 6	-	-	-	0
OCP (icsd65347)	129 → 82	$[2, \bar{7}, 12]$	3,47286 4,04554 2,88097	-44,25 78,49	1,27
		$[1, 12, \bar{7}]$	3,48406 4,09603 2,8897	-43,90 79,38	
OCP (icsd27050)	132 → 81	$[4, 11, \bar{6}]$	3,37166 3,98981 2,86607	-44,86 79,07	1,84
		$[2, \bar{7}, 12]$	3,46191 4,00288 2,83548	-43,91 78,24	
		$[1, 12, \bar{7}]$	3,4353 4,05082 2,869	-44,12 79,41	
Brushite (icsd16132)	7 → 4	-	-	-	0
Monetite (icsd31046)	12 → 5	-	-	-	0
Monetite (icsd10503)	11 → 5	-	-	-	0
β-TCP (icsd6191)	78 → 45	-	-	-	0
α-Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (icsd22225)	17 → 12	-	-	-	0
β-Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (icsd73712)	31 → 16	-	-	-	0
CaO (icsd163628)	0	-	-	-	0

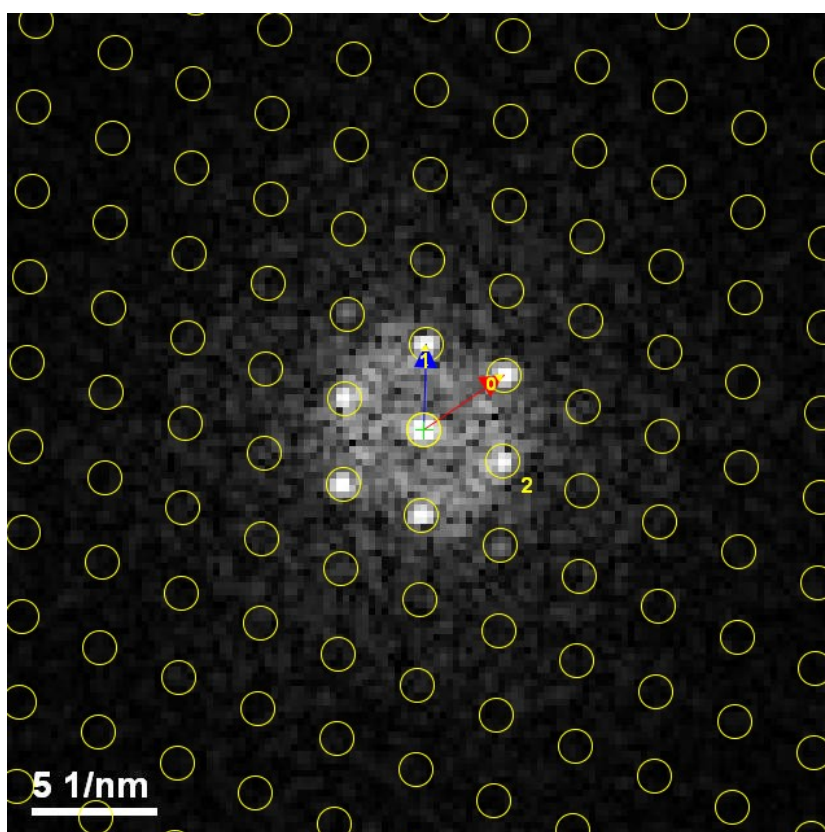


A Figura 4.12 mostra a mesma região observada na Figura 4.8, segundos depois do início das observações (instante intermediário). Para esse instante, os domínios cristalinos cresceram devido à influência do feixe de elétrons. As Figuras 4.13, 4.14 e 4.15 mostram as FFT das regiões cristalinas 1, 2 e 3 indicadas respectivamente. As Tabelas 4.9 – 4.13 mostram tanto os dados cristalográficos das FFT como os resultados obtidos pelo método de correspondência.



**Figura 4.12** Imagem de HRTEM da n-CHA1 segundos depois de ter dado início às observações.





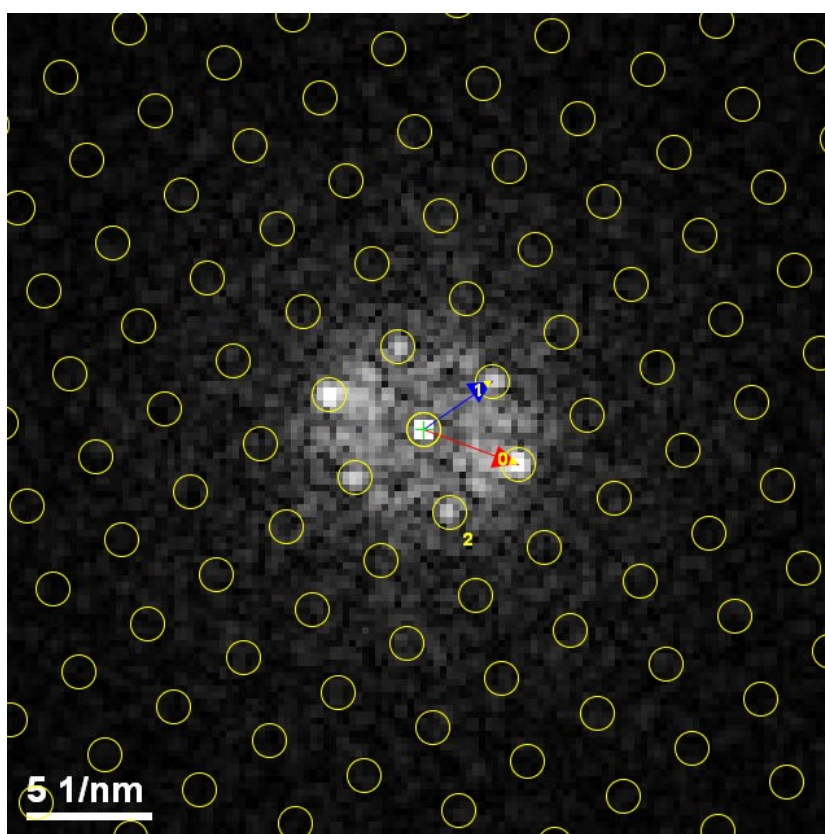
**Figura 4.13** FFT obtida da região 1 indicada na Figura 4.12. As setas 0 e 1 determinam a máscara (círculos amarelos) que calibra o espaço recíproco. Outra referência utilizada para a indexação é o plano de número 2 (sem seta).

**Tabela 4.9** Dados cristalográficos da FFT mostrada na Figura 4.13.

Ponto	Distância ( $\text{nm}^{-1}$ )	Ângulo referente a 0 ( $^{\circ}$ )
0	3,876	--
1	3,375	54,64
2	3,368	-56,04

**Tabela 4.10** Resultados obtidos da correspondência entre os dados da região 1 na Figura 4.12 com diferentes estruturas cristalinas.

Estrutura	Número de eixos de zona	Eixo de Zona	Distâncias (nm <sup>-1</sup> )	Ângulos (°)	$a \times c \div b$
HA (hex, Kay)	6 → 0	-	-	-	0
HA (mon, icsd34457)	40.5 → 24	-	-	-	0
B-CHA (modelo1)	6 → 0	-	-	-	0
B-CHA (modelo2)	6 → 0	-	-	-	0
A-CHA (icsd97440)	6 → 0	-	-	-	0
OCP (icsd65347)	108 → 57	[3,4,17]	3,78796 3,40542 3,33073	54,86 -56,72	2,11
		[3,4,17]	3,90924 3,50382 3,33073	53,06 -57,22	
		[619]	3,85771 3,47085 3,40916	55,14 -56,66	
		[679]	3,85868 3,47746 3,40916	55,08 -56,77	
OCP (icsd27050)	124 → 65	[3,4,17]	3,86761 3,45536 3,29121	53,05 -57,04	1,05
		[679]	3,82729 3,42226 3,37166	55,09 -56,34	
Brushite (icsd16132)	13 → 8	-	-	-	0
Monetite (icsd31046)	12 → 9	[423]	3,84837 3,48144 3,38049	54,65 -57,14	0,75
Monetite (icsd10503)	10 → 7	[423]	3,85785 3,502 3,37994	54,42 -57,42	0,7
β-TCP (icsd6191)	30 → 6	-	-	-	0
α-Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (icsd22225)	25 → 9	-	-	-	0
β-Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (icsd73712)	40 → 24	-	-	-	0
CaO (icsd163628)	0	-	-	-	0



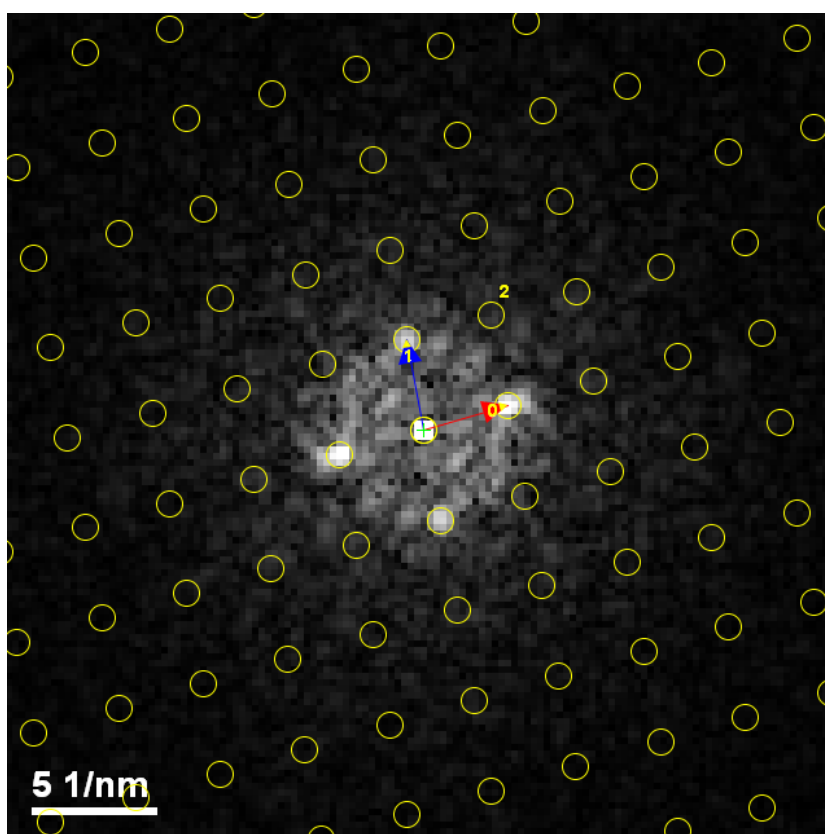
**Figura 4.14** FFT obtida da região 2 indicada na Figura 4.12. As setas 0 e 1 determinam a máscara (círculos amarelos) que calibra o espaço recíproco. Outra referência utilizada para a indexação é o plano de número 2 (sem seta).

**Tabela 4.11** Dados cristalográficos da FFT mostrada na Figura 4.14.

Ponto	Distância ( $\text{nm}^{-1}$ )	Ângulo referente a 0 ( $^{\circ}$ )
0	3,983	--
1	3,324	55,14
2	3,355	-53,50

**Tabela 4.12** Resultados obtidos da correspondência entre os dados da região 2 na Figura 4.12 com diferentes estruturas cristalinas.

Estrutura	Número de eixos de zona	Eixo de Zona	Distâncias (nm <sup>-1</sup> )	Ângulos (°)	$a \times c \div b$
HA (hex, Kay)	6 → 0	-	-	-	0
HA (mon, icsd34457)	46.5 → 24	[1,3, $\bar{15}$ ]	3,9536 3,39118 3,411965	-54,23 54,71	0,52
B-CHA (modelo1)	12 → 6	-	-	-	0
B-CHA (modelo2)	12 → 6	-	-	-	0
A-CHA (icsd97440)	12 → 6	-	-	-	0
OCP (icsd65347)	112 → 55	[3,4,18]	4,03956 3,33073 3,47286	-51,97 55,22	0,98
		[2, $\bar{5}$ ,17]	3,99019 3,3259 3,52798	-52,07 56,79	
OCP (icsd27050)	110 → 54	[2, $\bar{5}$ ,17]	3,96286 3,30359 3,47223	-52,25 56,21	0,49
Brushite (icsd16132)	11 → 6	[531]	3,96908 3,28903 3,4195	-52,22 55,26	0,54
Monetite (icsd31046)	11 → 8	[124]	4,00502 3,34132 3,51012	-52,3 56,21	0,72
Monetite (icsd10503)	11 → 7	[124]	3,8816 3,24329 3,33882	-52,73 55,01	0,63
$\beta$ -TCP (icsd6191)	24 → 12	-	-	-	0
$\alpha$ -Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (icsd22225)	29 → 24	-	-	-	0
$\beta$ -Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (icsd73712)	72 → 44	-	-	-	0
CaO (icsd163628)	0	-	-	-	0



**Figura 4.15** FFT obtida da região 3 indicada na Figura 4.12. As setas 0 e 1 determinam a máscara (círculos amarelos) que calibra o espaço recíproco. Outra referência utilizada para a indexação é o plano de número 2 (sem seta).

**Tabela 4.13** Dados cristalográficos da FFT mostrada na Figura 4.15.

Ponto	Distância (nm <sup>-1</sup> )	Ângulo referente a 0 (°)
0	3,404	--
1	3,542	84,55
2	5,110	43,29

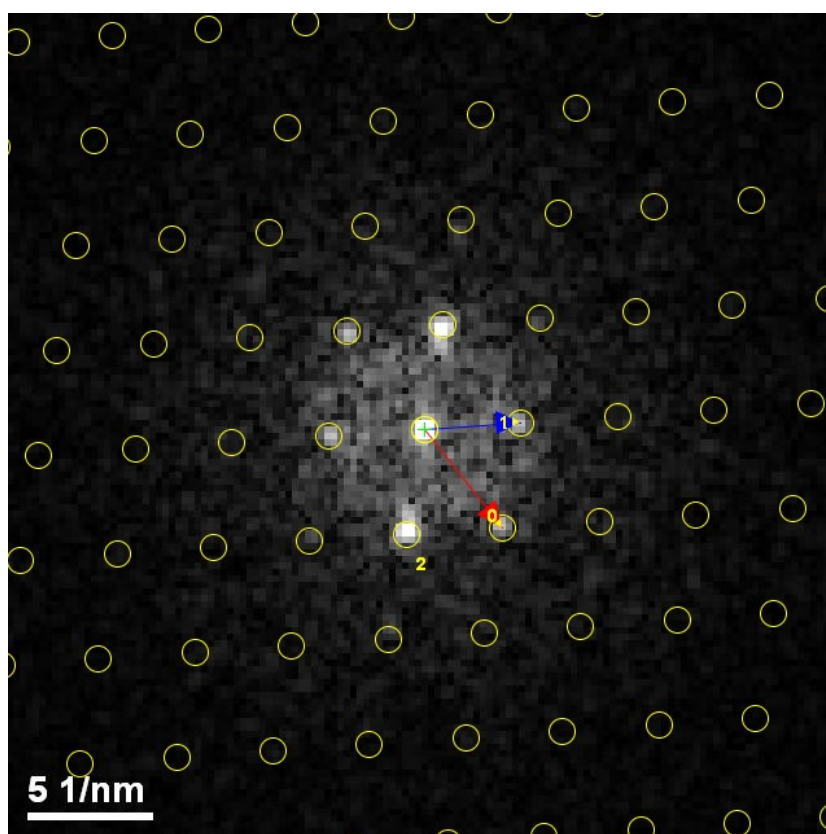
**Tabela 4.14** Resultados obtidos da correspondência entre os dados da região 3 na Figura 4.12 com diferentes estruturas.

Estrutura	Número de eixos de zona	Eixo de Zona	Distâncias (nm <sup>-1</sup> )	Ângulos (°)	$a \times c \div b$
HA (hex, Kay)	24 → 18	-	-	-	0
HA (mon, icsd34457)	73 → 50	[12, $\bar{1}$ , 5]	3,39118 3,59909 5,222305	43,20 83,37	2,05
		[11, $\bar{2}$ , 3]	3,43902 3,55341 5,222305	42,52 83,38	
		[2, 6, 11]	3,411965 3,59909 5,18152	43,76 84,74	
B-CHA (modelo1)	6 → 6	-	-	-	0
B-CHA (modelo2)	24 → 18	-	-	-	0
A-CHA (icsd97440)	18 → 12	-	-	-	0
OCP (icsd65347)	147 → 85	[5, 14, 3]	3,27233 3,52267 5,0733	43,62 83,47	6,36
		[728]	3,36289 3,47746 5,0229	43,65 85,52	
		[3, $\bar{1}$ , 19]	3,3259 3,53395 5,08537	43,75 84,36	
		[ $\bar{5}$ 81]	3,36289 3,50382 5,05645	43,67 85,18	
		[ $\bar{1}$ , 13, 8]	3,40487 3,47049 5,10919	42,50 84,01	
		[ $\bar{2}$ , 13, 3]	3,40916 3,47049 5,05021	43,25 85,55	
		[6, 10, $\bar{11}$ ]	3,36289 3,5415 5,12343	43,45 84,22	
		[6, 8, 13]	3,33073 3,60273 5,16662	43,88 83,73	
		[ $\bar{7}$ 28]	3,47085 3,48406 5,13188	42,55 84,90	
		[3, $\bar{1}$ , $\bar{19}$ ]	3,4417 3,53395 5,20962	42,36 83,38	
		[4, $\bar{3}$ , $\bar{17}$ ]	3,47085 3,59285 5,17891	43,77 85,71	
OCP (icsd27050)	182 → 105	[3, $\bar{1}$ , 19]	3,30359 3,50298 5,07422	43,32 83,64	6,92

		$\bar{[581]}$	3,36848 3,45536 5,04613	42,98 84,63	
		$\bar{[1,13,8]}$	3,38158 3,46778 5,11883	42,28 83,29	
		$[6,10,11]$	3,36848 3,49934 5,10896	42,93 83,89	
		$[4, \bar{3}, 17]$	3,42226 3,46778 5,13732	42,13 83,58	
		$\bar{[728]}$	3,4353 3,45525 5,10626	42,33 84,36	
		$[3, \bar{1}, \bar{19}]$	3,40518 3,50298 5,152	42,50 83,56	
		$[7,8,10]$	3,45525 3,49932 5,11883	42,94 85,21	
		$[1,7, \bar{20}]$	3,47223 3,52731 5,19182	42,53 84,24	
		$[4, \bar{3}, \bar{17}]$	3,45525 3,54875 5,13732	43,53 85,65	
		$[4, \bar{9}, 11]$	3,46778 3,5649 5,21375	42,87 84,32	
		$[7,8, \bar{10}]$	3,42226 3,62683 5,18504	44,20 85,33	
Brushite (icsd16132)	2 → 2	-	-	-	0
Monetite (icsd31046)	15 → 13	-	-	-	0
Monetite (icsd10503)	16 → 13	$\bar{[215]}$	3,37994 3,43434 5,06223	42,44 84,05	0,81
β-TCP (icsd6191)	40.5 → 14	-	-	-	0
α-Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (icsd22225)	11 → 4	-	-	-	0
β-Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (icsd73712)	89 → 60	$\bar{[745]}$	3,36408 3,48921 5,05466	43,94 83,60	0,67
CaO (icsd163628)	0	-	-	-	0







**Figura 4.17** FFT obtida da região 1 indicada na Figura 4.16. As setas 0 e 1 determinam a máscara (círculos amarelos) que calibra o espaço recíproco. Outra referência utilizada para a indexação é o plano de número 2 (sem seta).

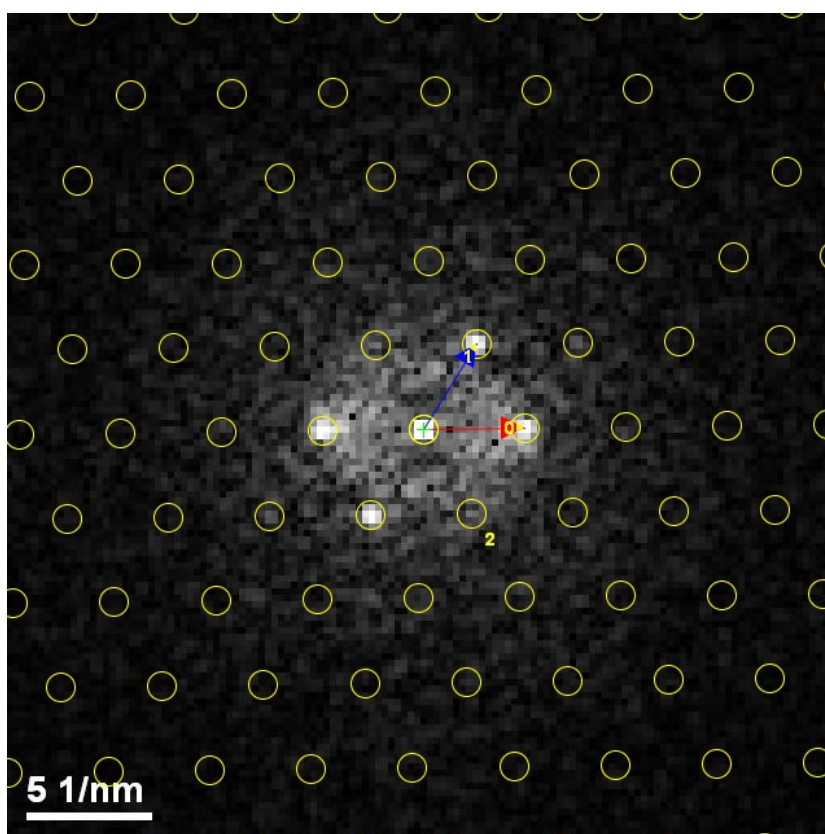
**Tabela 4.15** Dados cristalográficos da FFT mostrada na Figura 4.17.

Ponto	Distância ( $\text{nm}^{-1}$ )	Ângulo referente a 0 ( $^{\circ}$ )
0	4,811	--
1	3,698	55,32
2	4,031	-48,12

**Tabela 4.16** Resultados obtidos da correspondência entre os dados da região 1 na Figura 4.16 com diferentes estruturas.

Estrutura	Número de eixos de zona	Eixo de Zona	Distâncias (nm <sup>-1</sup> )	Ângulos (°)	$a \times c \div b$
HA (hex, Kay)	33,5 → 12	-	-	-	0
HA (mon, icsd34457)	133,5 → 70	-	-	-	0
B-CHA (modelo1)	35 → 12	-	-	-	0
B-CHA (modelo2)	33,5 → 12	-	-	-	0
A-CHA (icsd97440)	33,5 → 12	-	-	-	0
OCP (icsd65347)	353 → 209	$[2, \bar{5}, 23]$	4,75921 3,6211 3,99019	-47,9 54,86	3,55
		$[2, \bar{16}, \bar{5}]$	4,76469 3,60273 4,06554	-47,34 56,09	
		$[1, \bar{8}, 22]$	4,76469 3,63157 4,03956	-47,85 55,56	
		$[5, \bar{8}, 14]$	4,7498 3,65751 4,03956	-48,35 55,62	
		$[1, \bar{8}, 23]$	4,76469 3,79296 4,03041	-50,25 54,78	
		$[4, \bar{13}, \bar{10}]$	4,86095 3,78143 4,06554	-49,14 54,40	
Brushite (icsd16132)	17 → 10	$[915]$	4,80249 3,74872 4,11103	-48,99 55,84	0,59
Monetite (icsd31046)	22 → 15	$[135]$	4,72114 3,66755 4,00502	-48,86 55,33	2,72
		[614]	4,72161 3,66755 4,01678	-48,82 55,51	
		$[\bar{3}15]$	4,78488 3,69089 4,00502	-48,66 54,57	
		$[162]$	4,84475 3,63643 4,08306	-47,12 55,37	
Monetite (icsd10503)	22 → 14	$[135]$	4,72336 3,68703 3,99327	-49,17 55,04	2,54
		[614]	4,74851 3,68703 4,04044	-48,79 55,53	
		$[\bar{3}15]$	4,79117 3,7175 3,99327	-49,04 54,22	
		$[162]$	4,87012 3,6328	-46,81 55,40	

			4,10179		
$\beta$ -TCP (icsd6191)	115,5 $\rightarrow$ 51	$\bar{[953]}$	4,82897 3,6258 4,100065	-47,04 55,86	2,65
		$\bar{[11, 6, 2]}$	4,85116 3,681885 4,100065	-47,67 55,41	
		$\bar{[13, 40, 1]}$	4,75352 3,64991 3,99721	-48,35 54,93	
		$\bar{[13, 31, 8]}$	4,80259 3,681885 3,99721	-48,41 54,29	
		$\bar{[38, 8, 7]}$	4,80259 3,73888 4,02399	-49,15 54,51	
		$\bar{[23, 35, 1]}$	4,82897 3,73888 4,15053	-48,49 56,23	
$\alpha$ -Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (icsd22225)	61 $\rightarrow$ 34	$\bar{[3, 4, 12]}$	4,72415 3,6689 3,98429	-48,93 54,96	1,11
		$\bar{[3, 4, 12]}$	4,72415 3,68583 3,98429	-49,18 54,89	
$\beta$ -Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (icsd73712)	134 $\rightarrow$ 92	$\bar{[7, 22, 2]}$	4,78311 3,6572 4,11199	-47,82 56,43	1,37
		$\bar{[7, 10, 6]}$	4,83978 3,6572 4,14501	-47,26 56,35	
CaO (icsd163628)	0	-	-	-	0



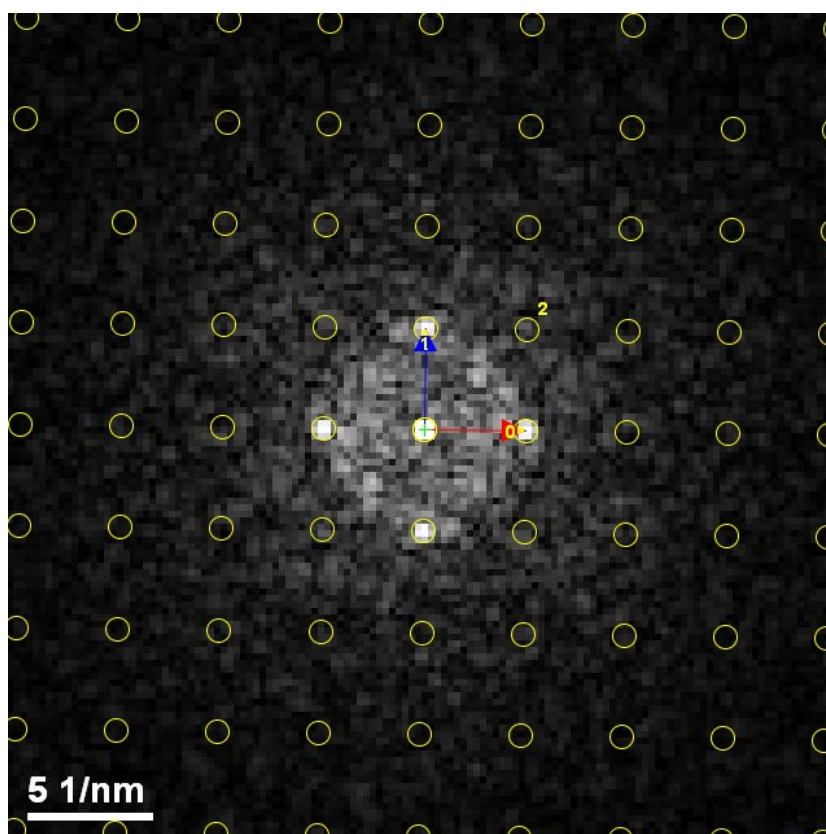
**Figura 4.18** FFT obtida da região 2 indicada na Figura 4.16. As setas 0 e 1 determinam a máscara (círculos amarelos) que calibra o espaço recíproco. Outra referência utilizada para a indexação é o plano de número 2 (sem seta).

**Tabela 4.17** Dados cristalográficos da FFT mostrada na Figura 4.18.

Ponto	Distância (nm <sup>-1</sup> )	Ângulo referente a 0 (°)
0	4,017	--
1	3,995	57,94
2	3,960	-60,50

**Tabela 4.18** Resultados obtidos da correspondência entre os dados da região 2 na Figura 4.16 com diferentes estruturas.

Estrutura	Número de eixos de zona	Eixo de Zona	Distâncias (nm <sup>-1</sup> )	Ângulos (°)	$a \times c \div b$
HA (hex, Kay)	9 → 0	-	-	-	0
HA (mon, icsd34457)	28 → 12	-	-	-	0
B-CHA (modelo1)	9 → 0	-	-	-	0
B-CHA (modelo2)	9 → 0	-	-	-	0
A-CHA (icsd97440)	9 → 0	-	-	-	0
OCP (icsd65347)	58 → 22	-	-	-	0
OCP (icsd27050)	53 → 18	-	-	-	0
Brushite (icsd16132)	9 → 3	-	-	-	0
Monetite (icsd31046)	2 → 0	-	-	-	0
Monetite (icsd10503)	2 → 0	-	-	-	0
β-TCP (icsd6191)	92 → 69	$\bar{[493]}$	4,100065 3,99721 3,9653	58,63 -59,39	1,5
		$\bar{[5, 2, 13]}$	4,02399 3,99721 3,99721	59,78 -59,78	
α-Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (icsd22225)	30 → 16	-	-	-	0
β-Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (icsd73712)	11 → 4	-	-	-	0
CaO (icsd163628)	0	-	-	-	0



**Figura 4.19** FFT obtida da região 3 indicada na Figura 4.16. As setas 0 e 1 determinam a máscara (círculos amarelos) que calibra o espaço recíproco. Outra referência utilizada para a indexação é o plano de número 2 (sem seta).

**Tabela 4.19** Dados cristalográficos da FFT mostrada na Figura 4.19.

Ponto	Distância (nm <sup>-1</sup> )	Ângulo referente a 0 (°)
0	4,008	--
1	3,989	89,85
2	5,740	44,76

**Tabela 4.20** Resultados obtidos da correspondência entre os dados da região 3 na Figura 4.16 com diferentes estruturas.

Estrutura	Número de eixos de zona	Eixo de Zona	Distâncias (1/nm)	Ângulos (°)	$a \times c \div b$
HA (hex, Kay)	6 → 0	-	-	-	0
HA (mon, icsd34457)	19 → 10	-	-	-	0
B-CHA (modelo1)	6 → 0	-	-	-	0
B-CHA (modelo2)	6 → 0	-	-	-	0
A-CHA (icsd97440)	0	-	-	-	0
OCP (icsd65347)	48 → 10	$\bar{[2, 5, 27]}$	4,05405 3,99019 5,76671	44,65 88,41	0,21
OCP (icsd27050)	43 → 16	$\bar{[2, 5, 27]}$	4,0005 3,96286 5,72991	44,25 87,97	0,37
Brushite (icsd16132)	10 → 8	$\bar{[1, 3, 11]}$	4,11103 3,96908 5,80174	45,09 88,23	0,8
Monetite (icsd31046)	3 → 3	$\bar{[164]}$	4,08306 4,00502 5,79875	44,74 88,40	1
Monetite (icsd10503)	2 → 2	$\bar{[164]}$	4,10179 3,99327 5,78664	45,13 88,75	1
$\beta$ -TCP (icsd6191)	81 → 42	$\bar{[28, 13, 11]}$	3,99721 3,9653 5,64885	45,04 89,62	0,52
$\alpha$ -Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (icsd22225)	32 → 20	-	-	-	0
$\beta$ -Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (icsd73712)	32,5 → 8	-	-	-	0
CaO (icsd163628)	1 → 1	[001]	4,15738 4,15738 5,87943	45,00 90,00	1

O processo de correspondência entre os valores cristalográficos das FFT das regiões destacadas no instante inicial e intermediário das observações e os difratogramas calculados das estruturas avaliadas mostrou a estrutura do OCP como solução mais provável. Pelo método de correspondência e usando a relação  $a \times c \div b$  mostrou ter um peso maior como solução que as outras estruturas consideradas. A estrutura hexagonal da hidroxiapatita assim como os dois modelos para a hidroxiapatita carbonatada do tipo B não apareceram como soluções para este estado inicial de cristalização devido a sua pobre estatística. Os produtos de decomposição tiveram um baixo peso, destacando-se dentre delas a monetita. No caso do pirofosfato, apesar de exibir um número total de soluções maior que o resto dos produtos de decomposição, a probabilidade de encontrar dentre essas soluções um eixo de zona com distâncias interplanares o mais próximos dos experimentais ( $<\pm 2\%$ ) é muito menor que no caso dos outros produtos. Por outro lado, a relativa alta probabilidade da hidroxiapatita monoclinica de ser solução pode significar a ser testada que é energeticamente mais favorável para este sistema cristalizar alternando as direções das hidroxilas numa área de alguns poucos parâmetros de rede que para uma extensão maior que 15 nm. Isto é uma ideia a ser testada a futuro por outras técnicas como EXAFS.

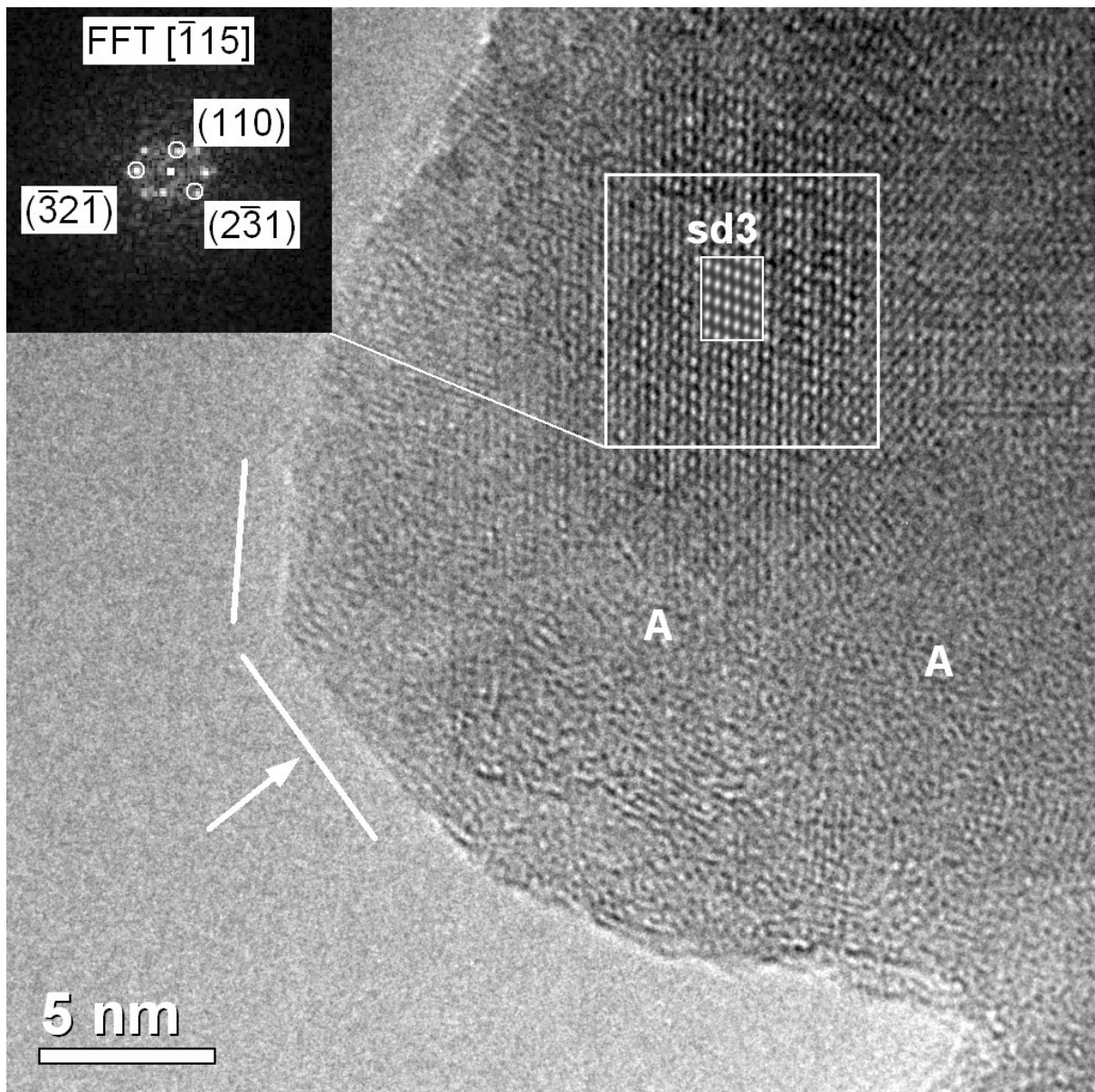
Para o instante final das observações, a hidroxiapatita monoclinica não mostrou uma importância significativa como solução. Os resultados apontam unanimemente à estrutura do  $\beta$ -TCP, seguido da monetita e o pirofosfato.

Cada fosfato de cálcio apresenta uma quantidade bastante grande de planos de reflexão, com espaçamentos interplanares muito próximos e muito similares de uma estrutura para outra (ver Apêndice C); e isto, à sua vez somado ao 5% do erro experimental nas medidas por microscopia de transmissão, dificultou um pouco o trabalho na identificação das orientações mais prováveis para um determinado difratograma experimental. Mas, foi assim que por meio dessa incerteza, ganhamos a possibilidade de fazer uma aproximação estatística pelo método de correspondência, observando a regularidade e a quantidade com que uma estrutura surge como solução para a indexação de um determinado difratograma.

#### *4.2.2.3 Hidroxiapatita carbonatada com 2 horas de envelhecimento*

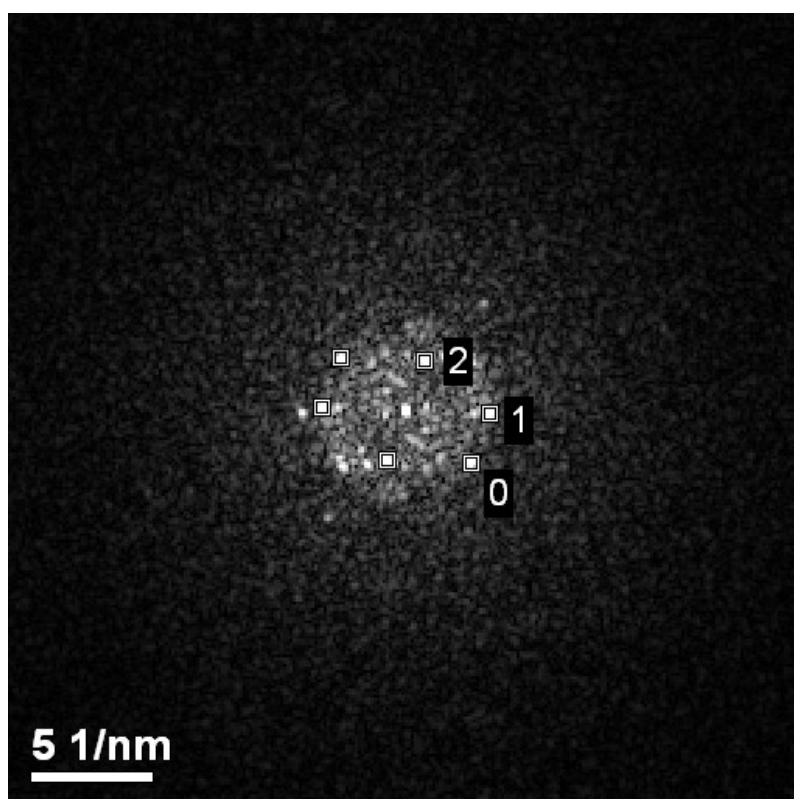
Depois de 2 horas de tempo de envelhecimento, puderam ser identificadas nanopartículas com regiões cristalinas relativamente grandes ( $> 5$  nm). A Figura 4.20 mostra um exemplo deste tipo de cristalografia.





**Figura 4.20** Imagem de HRTEM da nCHA-2 mostrando uma região cristalina próxima do eixo de zona  $[\bar{1}15]$ , própria da hidroxiapatita carbonatada. A imagem simulada (sd3), com defocus -35 nm e espessura da amostra de 11,5 nm mostra uma boa concordância com a experimental.

A análise da FFT da Figura 4.20 é mostrado a seguir. Na Figura 4.21 destacam-se três planos de reflexão, cujos dados são mostrados na Tabela 4.20. A Tabela 4.21 mostra os resultados da análise avaliando as diferentes estruturas cristalinas.



**Figura 4.21** FFT obtida da região indicada na Figura 4.20.

**Tabela 4.21** Dados cristalográficos da FFT mostrada na Figura 4.21.

Ponto	Distância (nm <sup>-1</sup> )	Ângulo referente a 0 (°)
0	3,42	--
1	3,44	37,53
2	2,22	71,98

**Tabela 4.22** Resultados obtidos da correspondência entre os dados da Figura 4.21 e as diferentes estruturas cristalinas avaliadas.

Estrutura	Número de eixos de zona	Eixo de Zona	Distâncias (nm <sup>-1</sup> )	Ângulos (°)	$a \times c \div b$
HA (hex, Kay)	2 → 2	$\bar{[115]}$	2,12044 3,55011 3,55011	34,75 72,62	2
		$[215]$	2,12044 3,55011 3,55011	34,75 72,62	
HA (mon, icsd34457)	12 → 10	$\bar{[2,1,10]}$	2,12283 3,55341 3,55341	34,76 72,62	1,6
		$[4,1,10]$	2,12283 3,55341 3,55341	34,76 72,62	
B-CHA (modelo1)	2 → 2	$\bar{[115]}$	2,14027 3,57447 3,57447	34,84 72,58	2
		$[215]$	2,14027 3,57447 3,57447	34,84 72,58	
B-CHA (modelo2)	2 → 2	$\bar{[115]}$	2,11927 3,54787 3,54787	34,76 72,62	2
		$[215]$	2,11927 3,54787 3,54787	34,76 72,62	
A-CHA (icsd97440)	3 → 0	-	-	-	0
OCP (icsd65347)	16 → 12	$[193]$	2,12412 3,40487 3,4417	36,14 72,87	0,75
OCP (icsd27050)	23 → 17	$\bar{[359]}$	2,20023 3,49934 3,49934	37,05 73,38	0,74
Brushite (icsd16132)	1 → 1	-	-	-	0
Monetite (icsd31046)	7 → 5	-	-	-	0
Monetite (icsd10503)	8 → 6	-	-	-	0
$\beta$ -TCP (icsd6191)	10 → 3	-	-	-	0
$\alpha$ -Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (icsd22225)	7 → 6	$[233]$	2,21597 3,23718 3,33129	39,40 72,59	0,86
$\beta$ -Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (icsd73712)	29 → 14	$\bar{[592]}$	2,2226 3,55754 3,57665	36,30 72,32	0,48
CaO (icsd163628)	0	-	-	-	0

O difratograma da região enquadrada exibiu a orientação da região cristalina próxima ao eixo de zona  $\bar{[115]}$ , própria da hidroxiapatita carbonatada. Observa-se também a

coexistência regiões amorfas *A*, próximas à estrutura cristalina, assim como o início da formação de faces da partícula, como indica a flecha. A simulação da imagem de alta resolução, sd3, ao longo do eixo de zona  $[\bar{1}15]$  da hidroxiapatita carbonatada (modelo 1), mostrou uma melhor concordância com a imagem experimental, para um defocus da objetiva de -35 nm e uma espessura da amostra de 11,5 nm.

O estado intermediário, entre uma estrutura amorfa e uma estrutura cristalina hexagonal, foi observado no estágio de 1 hora de tempo de digestão. Podemos afirmar a partir das observações diretas por HRTEM da ultraestrutura do processo de cristalização, que existe uma alta probabilidade do OCP ser uma fase cristalina precursora da hidroxiapatita (com íons de carbonato nos sítios do fosfato) pelos seguintes motivos: A frequência com que aparece o OCP como solução, e seu alto peso probabilísticos em relação às outras estruturas cristalinas; a hidroxiapatita hexagonal e hidroxiapatita carbonatada do tipo B não aparecem como soluções, já que têm umas das probabilidades mais baixas de serem soluções; a presença de monetita com uma probabilidade intermédia, já que esta estrutura é um produto de decomposição própria do OCP ( $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} + 3\text{CaHPO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ ), assim como o  $\beta$ -TCP e o pirofosfato que aparecem com uma probabilidade um pouco menor, para os instantes finais da análise ( $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$ ). Essas equações de decomposição térmica fazem referência a estudos de monocristais de OCP submetidos a tratamento térmico; primeiro, acima de 220 °C, e depois de 650 a 900 °C (equações 1.4 e 1.7 de (ELLIOT, 1994)).

A sequência da transformação de fase determinada pelas análises de HRTEM foi ACP  $\rightarrow$  OCP  $\rightarrow$  CHA. Essa sequência está em concordância com estudos anteriormente feitos usando cálculos teóricos e outras técnicas de caracterização diferentes à microscopia eletrônica de alta resolução (JOHNSSON, 1992; TSENG, 2006; WANG, 2008). A morfologia esférica observada e o grau de cristalinidade das nanopartículas no estágio anterior à cristalização está de acordo com modelo Agregado de Posner (BOSKEY, 1997; WANG, 2008). A alta probabilidade do OCP de corresponder a próxima fase de formação, está em concordância com a reação  $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6 + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$  (JOHNSSON, 1992; WANG, 2008). Esse achado foi um elemento chave na determinação do nosso modelo.

Na literatura é extensamente reportado a transformação do OCP em HA, em diferentes experiências tanto *in situ* (HRTEM), *in vitro* e *in vivo*. Nossa rota de síntese foi planejada para que o carbonato entrasse parcialmente nos sítios ocupados pelos fosfatos. Os resultados

mostraram que o carbonato se liga à estrutura da HA com uma força de ligação menos intensa nos primeiros instantes da cristalização, para a síntese a baixa temperatura (ver Figura 4.6, correspondente à espectroscopia de massas com dessorção termo-programada). Por isto, tanto para o estado inicial (a formação do ACP), como para o intermediário (OCP), os íons de carbonato podem não se observar diretamente a partir da informação cristalográfica da nanopartículas.

# CAPÍTULO 5

## CONCLUSÕES FINAIS

- 1) A HRTEM permitiu a caracterização ultraestrutural de nanopartículas de hidroxiapatita e hidroxiapatita carbonatada em diferentes etapas do processo de cristalização e com diferentes graus de cristalinidade.
- 2) Um método de correspondência entre os dados cristalográficos das imagens de alta resolução e diferentes estruturas cristalinas permitiu diferenciar as fases cristalinas pré-existentes no material das fases cristalinas induzidas pelo feixe de elétrons.
- 3) A hidroxiapatita com simetria hexagonal é a estrutura mais provável das nanopartículas que constituem as amostras sintetizadas a 37 °C. Essas amostras mostraram diferentes graus de cristalinidade e direção preferencial de crescimento ao longo do eixo *c*.
- 4) A aplicação da técnica da reconstrução por série focal permitiu determinar modelos de superfícies para a hidroxiapatita. Essas superfícies são paralelas à direção preferencial de crescimento. As análises mostraram a existência de dois tipos diferentes de superfície, expondo os átomos de Ca(II) como suas camadas atômicas mais externas.
- 5) O OCP é o precursor mais provável das nanopartículas que constituem a hidroxiapatita sintetizada a 4 °C.
- 6) As partículas que compõem a hidroxiapatita sintetizada a 4 e 37 °C são constituídas por regiões amorfas e cristalinas.
- 7) A hidroxiapatita carbonatada sintetizada a 90 °C mostrou alta cristalinidade, desordem estrutural e diminuição dos domínios cristalinos, devido à substituição iônica. Nenhuma fase precursora foi identificada além da hidroxiapatita carbonatada.
- 8) A síntese da hidroxiapatita carbonatada a 4 °C permitiu determinar um modelo de cristalização para essas nanopartículas. Das análises por HRTEM concluiu-se a seguinte rota de cristalização: ACP → OCP → CHA.
- 9) A formação dos domínios cristalinos ocorre de forma aleatória no interior/superfície

das nanopartículas.

- 10) A hipótese sugerida na literatura de cristalização segundo um modelo *core/shell* não foi confirmado pelas análises realizadas neste trabalho.

#### **Trabalhos em andamento:**

- 1) Aplicação do Mega-Cell, programa criado pelo grupo de LME usando Matlab, para simular imagens de alta resolução no JEMS, simulando cristais com dimensões finitas (nanométricas). Essa aproximação é diferente do método de multislice, no qual simula-se um cristal com dimensões infinitas nos eixos  $x$  e  $y$ .
- 2) Análise quantitativa usando GPA (mudanças nos parâmetros de rede, stress, strain).
- 3) Análise de imagens de alta resolução de hidroxiapatitas sintetizadas em presença de biomoléculas.

#### **Trabalhos Futuros:**

- 1) Uso de porta-amostra com controle de temperatura, na faixa de 400 – 1200 °C, para realizar observações *in situ*, e analisar a influência da temperatura na estrutura da hidroxiapatita com resoluções atômicas.
- 2) Fazer microanálises, com resoluções espaciais da ordem de alguns poucos nanômetros, usando a espectroscopia por perda de energia de elétrons (EELS) (GREGORI, 2006), no estudo das substituições metálicas na estrutura de hidroxiapatita.

## REFERÊNCIAS

- ANTONAKOS, A., LIAROKAPIS, E., LEVENTOURI, T. (2007). “Micro-Raman and FTIR studies of synthetic and natural apatites”. *Biomaterials* **28** (19): 3043–3054
- ARCOS, D. & VALLET-REGÍ, M. (2010). “Sol–gel silica-based biomaterials and bone tissue regeneration”. *Acta Biomater*, doi:10.1016/j.actbio.2010.02.012
- ASHOKAN, A., MENON, D., NAIR, S. & KOYAKUTTY, M. (2010). “A molecular receptor targeted, hydroxyapatite nanocrystal based multi-modal contrast agent”. *Biomaterials* **31** (9): 2606-2616.
- BARRY, J. C. & KEMP, A. (2007). “High resolution transmission electron microscopy of developing enamel in the Australian lungfish, *Neoceratodus forsteri* (Osteichthyes: Dipnoi)”. *Tissue and Cell* **39** (6): 387-398.
- BETTINI, J., RODRIGUES, V., GONZÁLEZ, J.C. & UGARTE, D. (2005). “Real-time atomic resolution study of metal nanowires”. *Appl. Phys. A* **81**: 1513-1518.
- BODIER-HOULLÉ, P., VOEGEL, J. C., SCHULTZ, P., STEUR, P. & CUISINIER, F. J. G. (1997). “High Resolution Electron Microscopy: Structure and Growth Mechanisms of Human Dentin Crystals”. *J. Dent. Res.* **76** (3): 895-904.
- BODIER-HOULLÉ, P., STEUR, P., VOEGEL, J. C. & CUISINIER, F. J. G. (1998). “First Experimental Evidence for Human Dentine Crystal Formation Involving Conversion of Octacalcium Phosphate to Hydroxyapatite”. *Acta Cryst. D* **54**: 1377-1381.
- BOSKEY, A. L. (1997). “Amorphous Calcium Phosphate: The Contention of Bone”. *J DENT RES* **76**: 1433-1436.
- BIGGEMANN, D., PRADO DA SILVA, M. H., ROSSI, A. M. & RAMIREZ, A. J. (2008). “High resolution transmission electron microscopy study of nanostructured hydroxyapatite”. *Microscopy and Microanalysis* **14**: 433–438.



- BROWN, W. E., EIDELMAN, N. & TOMAZIC, B. (1987). "Octacalcium phosphate as a precursor in biomineral formation". *Adv. Dent. Res.* **1** (2): 306-313.
- CHEN, J. D., WANG, Y. J., WEI, K., ZHANG, S. H. & SHI, X. T. (2007). "Self-organization of hydroxyapatite nanorods through oriented attachment". *Biomaterials* **28** (14): 2275-2280.
- CHEN, Q. Z., WONG, C. T., LU, W. W., CHEUNG, K. M. C., LEONG, J. C. Y. & LUK, K. D. K. (2004). "Strengthening mechanisms of bone bonding to crystalline hydroxyapatite in vivo". *Biomaterials* **25** (18): 4243-4254.
- CHEN, Y., ZHANG, Y. Q., ZHANG, T. H., GAN, C. H. ZHENG, C. Y. & YU, G. (2006). "Carbon nanotube reinforced hydroxyapatite composite coatings produced through laser surface alloying". *Carbon* **44** (1): 37-45.
- CHENG, K., ZHANG, S., WENG, W. & ZENG, X. (2005). "The interfacial study of sol-gel-derived fluoridated hydroxyapatite coatings". *Surface and Coatings Technology* **198** (1-3): 242-246.
- CUISINIER, F. J. G., VOEGEL, J. C., APFELBAUM, F. & MAYER, I. (1992). "High resolution electron microscopic study of a Ga-containing carbonate apatite". *Journal of Crystal Growth* **125** (1-2): 1-6.
- CUISINIER, F. J. G., STEUR, P., VOEGEL, J. C., APFELBAUM, F. & MAYER, I. (1995). "Structural analyses of carbonate-containing apatite samples related to mineralized tissues". *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* **6**: 85-89.
- DONG, Z., CHANG, J., DENG, Y. & JOINER, A. (2010). "In vitro remineralization of acid-etched human enamel with  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ". *Applied Surface Science* **256** (8): 2388-2391.
- ELLIOT, J. C. (1994). *Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates: Studies in Inorganic Chemistry* 18. Elsevier Science B.V. Sara Burgerhaststraat 25. P.O. Box 211, 1000 AE Amsterdam, The Netherlands.

- FEATHERSTONE, J. D. B., GOODMAN, P. & McLEAN, J. D. (1979). "Electron microscope study of defect zones in dental enamel". *Journal of Ultrastructure Research* **67** (2): 117-123.
- FLEET, M. E. (2009). "Infrared spectra of carbonate apatites:  $\nu_2$ -Region bands". *Biomaterials* **30** (8): 1473–1481
- FREITAS, J. S., SALOMÃO, G. C. & TEIXEIRA GOMES, M. F. (2000). "Remoção de íons metálicos de soluções aquosas, por apatitas sintéticas, usando o método de troca iônica em coluna". *Eclética Química* **25** (1).
- GRAHAM, S. & BROWN, P. W. (1996). "Reactions of octacalcium phosphate to form hydroxyapatite". *Journal of Crystal Growth* **165**: 106-115.
- GREGORI, G., KLEEBE, H. -J., MAYR, H. & ZIEGLER, G. (2006). "EELS characterisation of  $\beta$ -tricalcium phosphate and hydroxyapatite". *Journal of the European Ceramic Society* **26**: 1473-1479.
- HEMMERLÉ, J., CUISINIER, F. J. G, SCHULTZ, P. & VOEGEL, J. C. (1997). "HRTEM Study of Biological Crystal Growth Mechanisms in the Vicinity of Implanted Synthetic Hydroxyapatite Crystals". *J. Dent. Res.* **76** (2): 682-687.
- HU, K., YANG, X. J., CAIA, Y. L., CUIA, Z. D. & WEI, Q. (2006). "Preparation of bone-like composite coating using a modified simulated body fluid with high Ca and P concentrations". *Surface and Coatings Technology* **201** (3-4): 1902-1906.
- IVANOVA, T. I., FRANK-KAMENETSKAYA, O. V., KOL'TSOV, A. B. & UGOLKOV, V. L. (2001). Crystal Structure of Calcium-Deficient Carbonated Hydroxyapatite; Thermal Decomposition. *Journal of Solid State Chemistry* **160**: 340-349.
- JANTOU-MORRIS, V. PhD thesis. Imperial College London, 2009.
- JANTOU-MORRIS, V., HORTON, M. A. & McCOMB, D. W. (2010). The nano-morphological relationships between apatite crystals and collagen fibrils in ivory dentine.

Biomaterials **31** (19): 5275-5286.

JOKIĆ, B., MITRIĆ, M., RADMILOVIĆ, V., DRMANIĆ, S., PETROVIĆ, R. & JANAČKOVIĆ, D. (2010). “Synthesis and characterization of monetite and hydroxyapatite whiskers obtained by a hydrothermal method.” *Ceramics International*, doi:10.1016/j.ceramint.2010.08.032.

JOHANSSON, M. S., NANCOLLAS G. H. (1992). “The role of brushite and octacalcium phosphate in apatite formation”. *Crit Rev Oral Biol Med.* **3** (1-2): 61-82.

KANZAKI, N., TREBOUX, G., ONUMA, K., TSUTSUMI, S. & ITO, A. (2001). “Calcium phosphate clusters”. *Biomaterials* **22**: 2921-2929.

KAY, M.I., YOUNG, R.A. & POSNER, A.R. (1964). “Crystal structure of hydroxyapatite”. *Nature* **204**: 1050–1052.

KILAAS, R. (1998). “Optimal and near-optimal filters in high-resolution electron microscopy”. *Journal of Microscopy* **190** (1): 45-51.

KLINKAEWNARONG, J., SWATSITANG, E., MASINGBOON, C., SERAPHIN, S. & MAENSIRI, S. (2010). “Synthesis and characterization of nanocrystalline HAp powders prepared by using aloe vera plant extracted solution”. *Current Applied Physics* **10** (2): 521-525.

KOUTSOPOULOS, S. (2002). “Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: A review study on the analytical methods”. *Journal of Biomedical Materials Research* **62** (4): 600–612.

LAHIRI, D., SINGH, V., KESHRI, A. K., SEAL, S. & Agarwal, A. (2010) “Carbon nanotube toughened hydroxyapatite by spark plasma sintering: microstructural evolution and multi-scale tribological properties”. *Carbon* **48** (11): 3103-3120.

LAYANI, J. D., CUISINIER, F. J. G., STEUER, P., COHEN, H., VOEGEL, J. -C., MAYER, I. (2000). “High-resolution electron microscopy study of synthetic carbonate and

- aluminum containing apatites". *J Biomed Mater Res.* **50** (2): 199-207.
- LEGEROS, R. Z. (1991). *Calcium Phosphates in Oral Biology and Medicine. Monographs in Oral Science Vol.15.* Editor Howard M. Myers, San Francisco, Calif. S. Karger AG, P.O. Box, CH-4009, Basel, Switzerland.
- LI, Y., TJANDRA, W. & TAM, K. C. (2008). "Synthesis and characterization of nanoporous hydroxyapatite using cationic surfactants as templates". *Materials Research Bulletin* **43** (8-9): 2318-2326.
- LIN, K., CHANG, J., CHENG, R. & RUAN, M. (2007). "Hydrothermal microemulsion synthesis of stoichiometric single crystal hydroxyapatite nanorods with mono-dispersion and narrow-size distribution". *Materials Letters* **61** (8-9): 1683-1687.
- MAHAMID, J., SHARIR, A., ADDADI, L., WEINER, S. (2008). "Amorphous calcium phosphate is a major component of the forming fin bones of zebrafish: Indications for an amorphous precursor phase". *PNAS* **105**: 12748-12753.
- McLEAN, J. D. & NELSON, D. G. A. (1969). "High-resolution n-beam lattice images of hydroxyapatite". *Micron* **13** (4): 409-413.
- MOREIRA, A. P. D. "Síntese e caracterização de carbonato apatitas nanoestruturadas". *Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.*
- MOREIRA, E.L., ARAUJO, J.C., MORAES, V.C.A., MOREIRA, A.P.D. (2007). "Análise por difração de raio-x de uma hidroxiapatita carbonatada usando o método de Rietveld". *Revista Matéria* **11** (3): 494 – 502.
- MURUGAN, R. & RAMAKRISHNA, S. (2005). "Development of nanocomposites for bone grafting". *Composites Science and Technology* **65** (15-16): 2385-2406.
- NATHANAEL, A. J., MANGALARAJ, D., CHEN, P. C. & PONPANDIAN, N. (2010). "Mechanical and photocatalytic properties of hydroxyapatite/titania nanocomposites

- prepared by combined high gravity and hydrothermal process”. *Composites Science and Technology* **70** (3): 419-426.
- NELSON, D. G. A. (1981). “The Influence of Carbonate on the Atomic Structure and Reactivity of hydroxyapatite”. *J DENT RES* **60**: 1621-1629.
- NELSON, D. G. A., McLEAN, J. D. & SANDERS, J. V. (1983). “A high-resolution electron microscope study of synthetic and biological carbonated apatites”. *Journal of Ultrastructure Research* **84** (1): 1-15.
- NISTOR, L. C., GHICA, C., TEODORESCU, V. S., NISTOR, S. V., DINESCU, M., MATEI, D., FRANGIS, N., VOUREUTZIS, N. & LIUTAS, C. (2004). “Deposition of hydroxyapatite thin films by Nd:YAG laser ablation: a microstructural study”. *Materials Research Bulletin* **39** (13): 2089-2101.
- OKAZAKI, M., MIAKE, Y., TOHDA, H., YANAGISAWA, T., MATSUMOTO, T., TAKAHASHI, J. (1999). “Functionally graded fluoridated apatites”. *Biomaterials* **20**: 1421-1426.
- OKUDA, M., TAKEGUCHI, M., TAGAYA, M. TONEGAWA, T., HASHIMOTO, A., HANAGATA, N. & IKOMA, T. (2009). “Elemental distribution analysis of type I collagen fibrils in tilapia fish scale with energy-filtered transmission electron microscope”. *Micron* **40** (5-6): 665-668.
- ONUMA, K., ITO, A. (1998). “Cluster growth model for hydroxyapatite”. *Chem. Mater.* **10**: 3346-3351.
- PALAZZO, B., WALSH, D., IAFISCO, M., FORESTI, E., BERTINETTI, L., MARTRA, G., BIANCHI, C. L., CAPPELLETTI, G. & ROVERI, N. (2009). “Amino acid synergetic effect on structure, morphology and surface properties of biomimetic apatite nanocrystals”. *Acta Biomaterialia* **5** (4): 1241-1252.
- PAN, Y.-H., VAUGHAN, G., BRYDSON, R., BLELOCH, A., GASS, M., SADER, K. & BROWN, A. (2010). “Electron-beam-induced reduction of Fe<sup>3+</sup> in iron phosphate

- dihydrate, ferrihydrite, haemosiderin and ferritin as revealed by electron energy-loss spectroscopy". *Ultramicroscopy* **110** (8): 1020-1032.
- PANG, X. & ZHITOMIRSKY I. (2007). "Electrophoretic deposition of composite hydroxyapatite-chitosan coatings". *Materials Characterization* **58** (4): 339-348.
- PORTER, A. E., PATEL, N., SKEPPER, J. N., BEST, S. M. & BONFIELD, W. (2003). "Comparison of in vivo dissolution processes in hydroxyapatite and silicon-substituted hydroxyapatite bioceramics". *Biomaterials* **24** (25): 4609-4620.
- PORTER, A. E., PATEL, N., SKEPPER, J. N., BEST, S. M. & BONFIELD, W. (2004). "Effect of sintered silicate-substituted hydroxyapatite on remodelling processes at the bone-implant interface". *Biomaterials* **25** (16): 3303-3314.
- PORTER, A. E. (2006). "Nanoscale characterization of the interface between bone and hydroxyapatite implants and the effect of silicon on bone apposition". *Micron* **37** (8): 681-688.
- POSNER, A. S., BETTS, F. (1975). "Synthetic amorphous calcium phosphate and its relationship to bone mineral". *Acc. Chem. Res.* **8**: 273-281.
- REN, F., XIN, R., GEA, X. & LENG, Y. (2009). "Characterization and structural analysis of zinc-substituted hydroxyapatites". *Acta Biomaterialia* **5** (8): 3141-3149.
- REN, F., LENG, Y., XIN, R. & GE, X. (2010). "Synthesis, characterization and ab initio simulation of magnesium-substituted hydroxyapatite". *Acta Biomaterialia* **6** (7): 2787-2796.
- REYES-GASGA, J., GARCIA-GARCIA, R. & BRÈS, E. (2009). "Electron beam interaction, damage and reconstruction of hydroxyapatite". *Physica B: Condensed Matter* **404** (12-13): 1867-1873.
- SAHAI, N. & ANSEAU, M. (2005). "Cyclic silicate active site and stereochemical match for apatite nucleation on pseudowollastonite bioceramic-bone interfaces". *Biomaterials* **26**

(29): 5763-5770.

SATO, K., SUETSUGU, Y., TANAKA, J., INA, S. & MONMA, H. (2000). “The Surface Structure of Hydroxyapatite Single Crystal and the Accumulation of Arachidic Acid”. *Journal of Colloid and Interface Science* **224** (1): 23-27.

SATO, K., KOGURE, T., IWAI H. & TANAKA, J. (2002). “Atomic-Scale {10-10} Interfacial Structure in Hydroxyapatite Determined by High-Resolution Transmission Electron Microscopy”. *J. Am. Ceram. Soc.* **85** (12) 3054–3058.

SCHERZER, O. (1949). “The theoretical resolution limit of the electron microscope”. *Journal of Applied Physics* **20**: 20-30.

STADELMANN, P. A. (1987). EMS – a software package for electron diffraction analysis and HREM image simulation in materials science. *Ultramicroscopy* **21**: 131-146.

SUVOROVA, E. I., CHRISTENSSON, F., LUNDAGER-MADSEN, H. E. & CHERNOV, A. A. (1998). “Terrestrial and space-grown HAP and OCP crystals: effect of growth conditions on perfection and morphology”. *Journal of Crystal Growth* **186** (1-2): 262-274.

SUVOROVA, E. I., MADSEN, H. E. L., (1999 a). “Observation by HRTEM the hydroxyapatite–octacalcium phosphate interface in crystals grown from aqueous solutions”. *Journal of Crystal Growth* **198-199** (1): 677-681.

SUVOROVA, E. I. & BUFFAT, P. A. (1999 b). “Electron diffraction from micro- and nanoparticles of hydroxyapatite”. *Journal of Microscopy* **196** (1): 46-58.

SUVOROVA, E. I., POLYAK, L. E., KOMAROV, V. F. & MELIKHOV, I. V. (2000). “Study of Synthetic Hydroxyapatite by the Method of High-Resolution Transmission Electron Microscopy: Morphology and Growth Direction”. *Crystallography Reports* **45** (5): 857–861.

SUVOROVA, E. I. & BUFFAT, P. A. (2001 a). “Electron diffraction and high resolution transmission electron microscopy in the characterization of calcium phosphate

- precipitation from aqueous solutions under biomineralization conditions”. *European Cells and Materials* **1**: 27-42.
- SUVOROVA, E. I. & BUFFAT, P. A. (2001 b). “Size Effect in X-ray and Electron Diffraction Patterns from Hydroxyapatite Particles”. *Crystallography Reports* **46** (5): 722–729.
- SUVOROVA, E. I., STADELMANN, P. A. & BUFFAT, P. A. (2004). “HRTEM Simulation in Determination of Thickness and Grain Misorientation for Hydroxyapatite Crystals”. *Crystallography Reports* **49** (3): 343–352.
- SUVOROVA, E. I., KLECHKOVSKAYA, V. V., KOMAROV, V. F., SEVERIN, A. V., MELIKHOV, I. V. & BUFFAT, P. A. (2006). “Electron Microscopy of Biomaterials Based on Hydroxyapatite”. *Crystallography Reports* **51** (5): 881–887.
- TIZEI, L. H. G. “Análise Quantitativa de Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Resolução Atômica: Aplicação ao Estudo da Rugosidade e Interdifusão em Interfaces de Poços Quânticos de InGaP/GaAs”. Dissertação (mestrado), Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin, 2008.
- TOHDA, H., OKAZAKI, M., YANAGISAWA, T. & TAKAHASHI, J. (1995). “Transmission electron microscopic observation of heterogeneous fluoridated hydroxyapatites”. *Biomaterials* **16** (12): 945-950.
- TSENG, Y. -H., MOU, C. -Y., & CHAN, J. C. C. (2006). “Solid-State NMR Study of the Transformation of Octacalcium Phosphate to Hydroxyapatite: A Mechanistic Model for Central Dark Line Formation”. *J. Am. Chem. Soc.* **128** (21): 6909–6918.
- VALLET-REGÍ, M., GONZÁLEZ-CALBET, J. M. (2004). “Calcium phosphates as substitution of bone tissues”. *Progress in Solid State Chemistry* **32**: 1–31.
- WANG, F., LI, M. S., LU, Y. P., QI, Y. X. & LIU, Y. X. (2006). “Synthesis and microstructure of hydroxyapatite nanofibers synthesized at 37 °C”. *Materials Chemistry and Physics* **95** (1): 145-149.



- WANG, L. & NANCOLLAS G. H. (2008). "Calcium Orthophosphates: Crystallization and Dissolution". *Chem. Rev.* **108**: 4628–4669.
- WANG, P., LI, C., GONG, H., JIANG, X., WANG, H. & LI, K. (2010). "Effects of synthesis conditions on the morphology of hydroxyapatite nanoparticles produced by wet chemical process". *Powder Technology* **203** (2): 315-321.
- WILLIAMS, D. B. & CARTER, C. B. (2009). *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. Springer, New York, NY, USA.
- WILSON, R. M., ELLIOT, J. C., DOWKER, S. E. P. & SMITH, R. I. (2004). "Rietveld structure refinement of precipitated carbonate apatite using neutron diffraction data". *Biomaterials* **25** (11): 2205-2213.
- WILSON, R. M., DOWKER, S. E. P., ELLIOTT, J. C. (2006). "Rietveld refinements and spectroscopic structural studies of a Na-free carbonate apatite made by hydrolysis of monetite". *Biomaterials* **27** (27): 4682–4692
- XIN, R., LENG, Y. & WANG, N. (2006). "In situ TEM examinations of octacalcium phosphate to hydroxyapatite transformation". *Journal of Crystal Growth* **289** (1): 339-344.
- XIN, R., LENG, Y. & WANG, N. (2008). "Ultrastructure study of hydroxyapatite precipitation on ceramic surfaces in dog model". *Materials Science and Engineering: C* **28** (8): 1255-1259.
- YANG, X. J., LIANG, C. Y., CAI, Y. L., HU, K., WEI, Q. & CUI, Z. D. (2009). "Recombinant human-like collagen modulated the growth of nano-hydroxyapatite on NiTi alloy". *Materials Science and Engineering: C* **29** (1): 25-28.
- YIN, X. & STOTT, M. J. (2003). "Biological calcium phosphate and Posner's cluster". *Journal of chemical physics* **118** (8): 3717-3723.
- ZHANG, H. & DARVELL, B. W. (2010). "Synthesis and characterization of hydroxyapatite whiskers by hydrothermal homogeneous precipitation using acetamide". *Acta*

Biomaterialia, In Press, Uncorrected Proof, Available online 10 February 2010.

ZHANG, J., JIANGA, D., ZHANG, J., LIN, Q. & HUANG, Z. (2010) “Synthesis of organized hydroxyapatite (HA) using triton X-100”. Ceramics International, doi:10.1016/j.ceramint.2010.08.002.

**Páginas WEB:**

Inorganic Crystal Structure Database. <http://icsd.ill.eu/icsd/index.html>

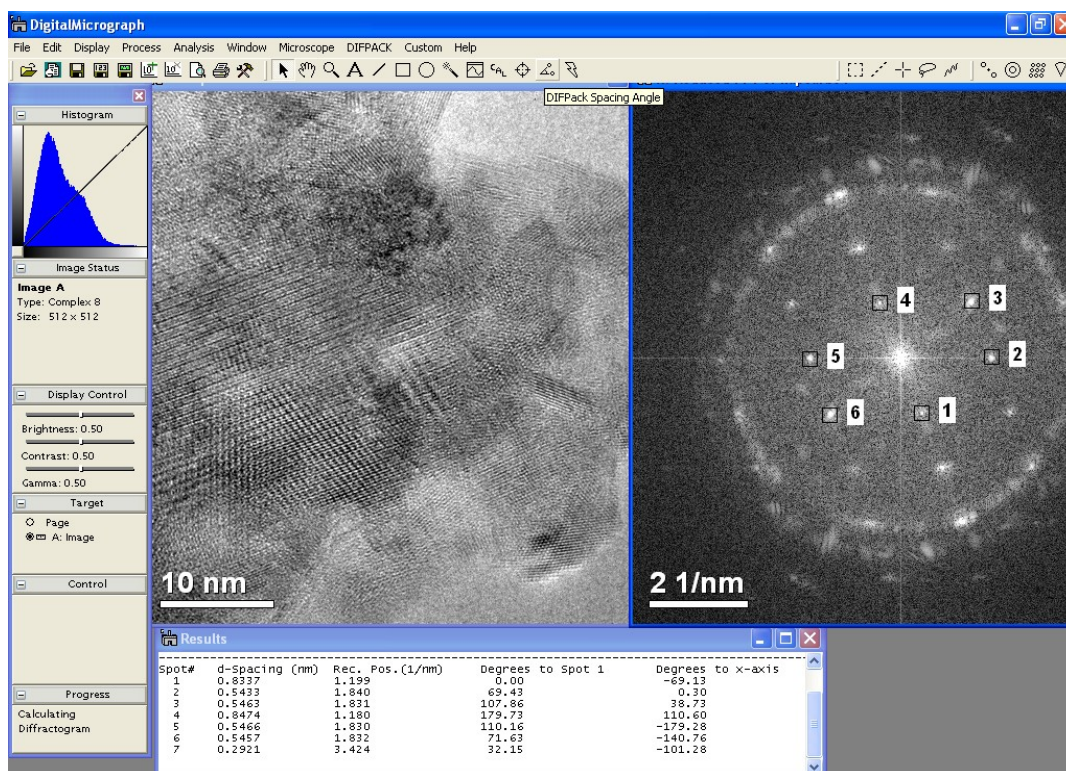
III TEM / STEM summer course LME-LNLS, 2010. <http://cursos.lnls.br/>

## APÊNDICE A

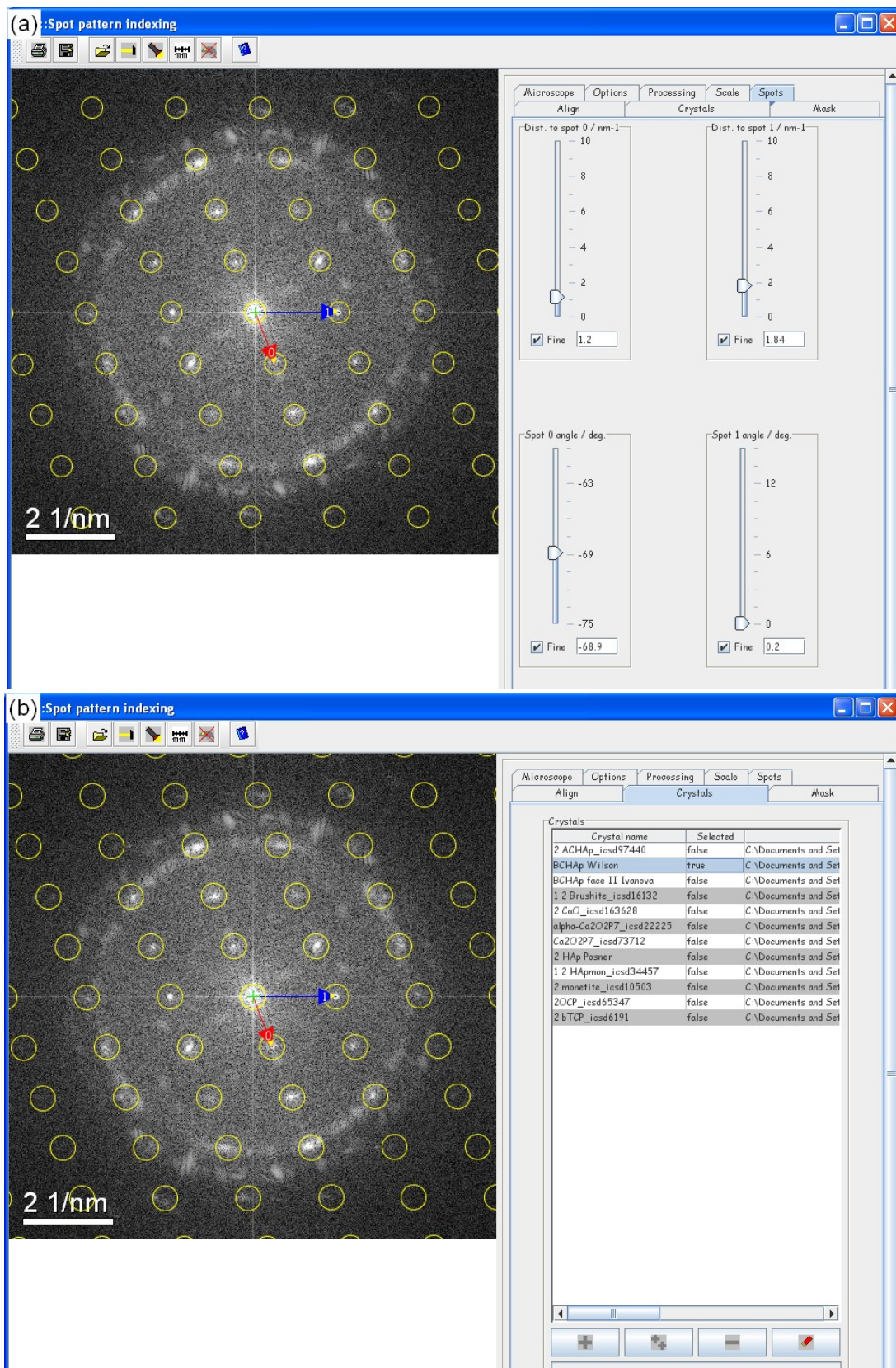
### DETALHES SOBRE O PROCESSAMENTO E A SIMULAÇÃO DE IMAGENS

#### A.1 PROCESSAMENTO E INDEXAÇÃO

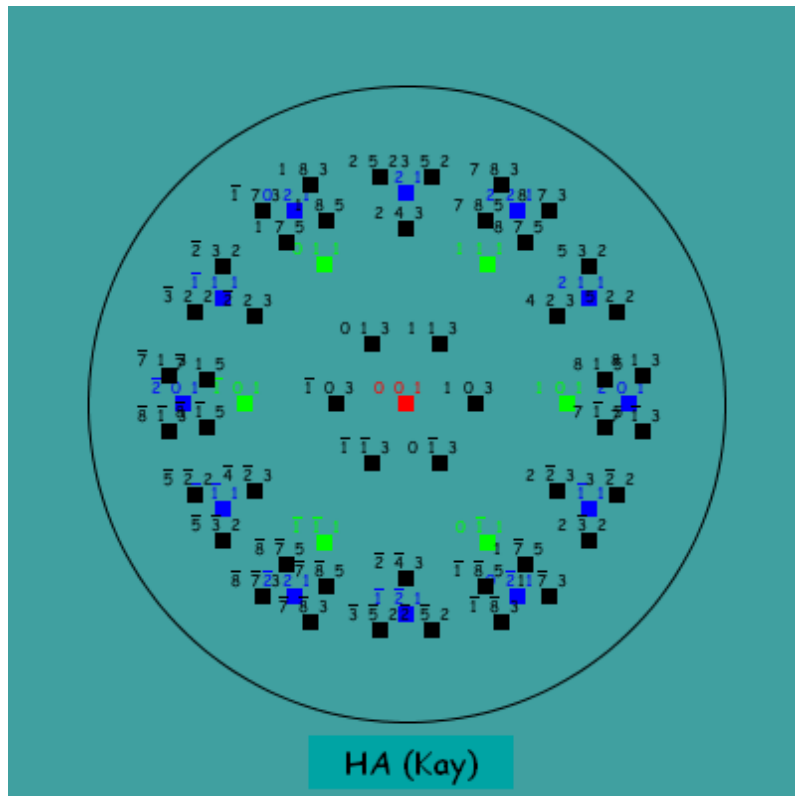
No DigitalMicrograph (DM) processaram-se as imagens de HRTEM, aplicando a Transformada de Fourier Rápida (FFT) às imagens inteiras ou a regiões pequenas selecionadas, de áreas de potencia inteira de dois, acessando a sua periodicidade na representação do espaço recíproco ou das frequências espaciais. Dos difratogramas gerados nesse processo, são determinadas os valores dos espaçamentos interplanares e os ângulos relativos dos diferentes planos de difração (virtuais), como mostra a Figura A.1. Com esses valores, calibra-se a imagem no JEMS, como mostra a Figura A.2a, e compara-se com os eixos de zona das diferentes estruturas cristalinas (Figura A.2b), introduzindo também os parâmetros físicos do microscópio. O programa determina os eixos de zona, para um erro de 5% nos valores das distâncias e ângulos, exibindo-os na projeção estereográfica de cada estrutura, como mostra a Figura A.3.



**Figura A.1** Ambiente de trabalho do DigitalMicrograph, mostrando esquematicamente uma das análises feitas a uma imagem de alta resolução da CHA90.



**Figura A.2** Imagens do ambiente de trabalho do JEMS, (a) da calibração do difratograma a ser indexado, (b) comparando-o com os eixos de zona de diferentes estruturas cristalinas.



**Figura A.3** O resultado da correspondência é mostrado na projeção estereográfica de cada estrutura.

## A.2 PARÂMETROS DAS SIMULAÇÕES DAS IMAGENS DA ALTA RESOLUÇÃO

Determinado o eixo de zona, simula-se a imagem de alta resolução ao longo dessa direção, variando a espessura da amostra e o defocus da lente objetiva, ajustando os parâmetros de iteração que geram o *mapa* de imagens de alta resolução. O JEMS faz uso de duas aproximações para simular as imagens de alta resolução: o *Método de Multislice* e o *Método das ondas de Bloch*. Com estes métodos simula-se a propagação de uma onda de elétrons atravessando uma amostra camada por camada. O segundo método é muito mais rápido para eixos de zona grandes. A seguir detalha-se os parâmetros gerais para simular uma imagem de alta resolução:

Jems  
 Electron Microscopy Software Java Version  
 Version: 3.3806u2009  
 Copyright © P. Stadelmann 1999-2009  
 CIME-EPFL Switzerland  
 Platform: Windows XP



### 1. Space-group selection

Hexagonal space-groups: P63/m  
Hexagonal lattice parameters: a/nm=0.9432, c/nm=0.6881

### 2. RPS code definition (RPS: Regular Point System.)

(0,0,0)+: Primitive  
Centric/non-centric setting: Yes  
Crystal system & lattice parameters: Hexagonal  
a/nm=0.9432  
c/nm=0.6881

#### RPS code list:

```
x      y      z
-y     x-y     z
-x+y   -x      z
-x     -y     1/2+z
y      -x+y    1/2+z
x-y    x      1/2+z
```

RPS code status: I::rps code number: 6

Equivalent reflections: +-{(h,k,l); (-h-k,h,l); (k,-h-k,l); (-h,-k,l);  
(h+k,-h,l); (-k,h+k,l)}

### 3. Atom definition

#### Atom(s) list:

Symbol	wyckoff	x	y	z	D-W	Occ.	Absorp.	Charge	AFF
Ca(I)	4f	1/3	2/3	0.0014	0.005	1/3	0.041	+2	2
Ca(II)	6h	0.2466	0.9931	1/4	0.005	1/2	0.041	+2	2
O(I)	6h	0.3283	0.4846	1/4	0.005	1/2	0.029	Def	2
O(II)	6h	0.5876	0.4652	1/4	0.005	1/2	0.029	Def	2
O(III)	12i	0.3433	0.2579	0.0706	0.005	1	0.029	Def	2
P	6h	0.3982	0.3698	1/4	0.005	1/2	0.036	Def	2
H	4e	0.0	0.0	0.0617	0.005	1/6	0.022	Def	2
O	4e	0.0	0.0	0.2008	0.005	1/6	0.029	-1	2

AFF: Atomic Form Factor:  
Neste caso temos as opções  
DTSB, EJK, PRDW (=2), WK, wkc, Xray.

DTSB - Doyle-Turner atomic form factors (20 times faster)  
EJK - Earl J. Kirkland atomic form factors  
PRDW - Peng-Ren-Dudarev-Whelan atomic form factors  
WK - Weickenmeier-Kohl atomic form factors with phonon absorption  
wkc - Weickenmeier-Kohl atomic form factors with core and phonon absorption  
Xray - X-Ray atomic form factors (Mott formula).

NOTA: foi escolhido como o fator de forma atômica (AFF) o padrão PRDW; os outros fatores não influenciam muito as simulações das imagens.

### 4. Microscope selection

Microscope:  
Jeol 3010 LaB6 emission  
Acc.volt./kV=300.00  
Cc/mm=1.20

Cs/mm=0.70  
C5/mm=0.0  
Defocus/nm=-42.0  
Ener.spread/ev=1.60

Microscope parameters:

Diffraction:  
Cam.length/mm=1000.0  
Acc.ang./mrad=33.0  
Half conv./nm-1=1.00

Objective aperture:  
Aperture diameter/nm-1=36.0  
Beam stop/nm-1=0.0  
Beam shift/deg.=0.0  
Beam stop (\*)

Optical axis:  
Optical axis at: (0.000,0.000,0.000)

LACBED/DF selector:  
Aperture diameter/nm-1=10.0

5. Multislice Method (HREM map):

5.1. Illumination:

Illumination model: Envelope (\*)  
Half-conv./mrad=1.0  
Defocus spread/nm=6.4

NOTA: A seguir apresentamos os parâmetros padrões de imagem e iteração. Estes valores são particulares para cada imagem simulada.

5.2. Imaging:

Image formation parameters

Defocus min/nm=-42.0  
Defocus step/nm=2.0  
Defocus number=8  
Image dup-x=2  
Image dup-y=2  
Noise %=2

5.3. Iteration:

Multislice iterations parameters:  
Start after=2  
Number=8  
Increment=2

Atomic Form Factor: PRDW (\*)

5.4. Obj.lens:  
2-Fold astigm./nm=0.0  
3-Fold astigm./nm=0.0  
Axial coma/nm=0.0  
2-Fold/degree=0.000  
3-Fold/degree=0.000  
Coma/degree=0.000

5.5. Cs & C5:  
Cs/mm=0.7  
C5/mm=0.0

Defocus/nm=-42.0

5.6. Shift:

Image shift/nm=0.0

Beam shift/deg.=0.0

Image-Shift/degree=0.0

5.7. Vibration<sup>§</sup>:

Drift/nm/s=0.084

X-vibration/nm=0.01

Y-vibration/nm=0.01

Drift/degree=0.000

Vibration/degree=0.000

<sup>§</sup> Estes valores foram fixados segundo medidas anteriormente reportadas (BETTINI, 2005).



## APÊNDICE B

### ARQUIVOS DO JEMS CONTENDO OS PARÂMETROS CRISTALOGRAFICOS DAS ESTRUTURAS CRISTALINAS AVALIADAS

- Hidroxiapatita (hexagonal):

```
file|C:\HA Kay.txt
name|HA Kay
creator|cospina
date|Tue Jul 20 10:27:48 BRT 2010
system|hexagonal
superCell|false
HMSymbol|176|6|1|0|0| P 63/m
rps|0| x , y , z
rps|1| -y , x - y, z
rps|2| -x + y, -x , z
rps|3| -x , -y , 1/2 + z
rps|4| y , -x + y, 1/2 + z
rps|5| x - y, x , 1/2 + z
lattice|0|0.9432
lattice|1|0.9432
lattice|2|0.6881
lattice|3|90.0
lattice|4|90.0
lattice|5|120.0
atom|0|Ca,f,0.3333,0.6667,0.0014,0.005,1.000,0.041,Def,2
atom|1|Ca,h,0.2466,0.9931,0.250,0.005,1.000,0.041,Def,2
atom|2|O ,h,0.3283,0.4846,0.250,0.005,1.000,0.029,Def,2
atom|3|O ,h,0.5876,0.4652,0.250,0.005,1.000,0.029,Def,2
atom|4|O ,i,0.3433,0.2579,0.0705,0.005,1.000,0.029,Def,2
atom|5|O ,e,0.000,0.000,0.2008,0.005,1.000,0.029,Def,2
atom|6|P ,h,0.3982,0.3682,0.250,0.005,1.000,0.036,Def,2
atom|7|H ,e,0.000,0.000,0.0617,0.005,1.000,0.022,Def,2
aff|0|Ca|4.47,99.523,2.971,22.696,1.97,4.195,0.482,0.417|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|1|O |0.455,23.78,0.917,7.622,0.472,2.144,0.138,0.296|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|2|P |1.888,44.876,2.469,13.538,0.805,2.642,0.32,0.361|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|3|H |0.202,30.868,0.244,8.544,0.082,1.273,0.0,0.0|Smith - Burge Acta
Cryst. 15 (1962), 182
aff|0|Ca|
0.8718903,0.5866199,0.6583525,8.004372,0.37081861,0.0613547040.022109449,0.
09086977,1.7889768,21.060514,0.49321577,1.331123|Earl J. Kirkland, Advanced
Computing in Electron Microscopy
aff|1|O|
0.36859024,0.36754256,0.13289645,19.395483,0.27710122,0.367539550.08393093,
0.758355,0.18163113,2.0436034,0.0010528987,0.031250093|Earl J. Kirkland,
Advanced Computing in Electron Microscopy
aff|2|P|
0.30971116,0.12479106,0.11825268,109.17846,1.0443068,1.34549590.026600024,0
.18309815,0.9433259,2.8834162,1.3413857,7.549608|Earl J. Kirkland, Advanced
Computing in Electron Microscopy
aff|3|H|
0.035522196,0.22535446,0.026278242,0.22535464,0.035269517,0.225355740.06777
5585,4.388501,0.0035660178,0.40388116,0.027613105,1.4448862|Earl J.
Kirkland, Advanced Computing in Electron Microscopy
ns|0|Ca|0.49
ns|1|O |0.58
ns|2|P |0.513
ns|3|H |-0.374
aff|0|Ca|
0.2355,0.1742,0.9916,1.8329,2.3959,8.8407,3.7252,47.4583,2.5647,134.9613|L.
```

Peng et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276::Def  
 aff|1|O |  
 0.0365,0.0652,0.1729,0.6184,0.5805,2.9449,0.8814,9.6298,0.3121,28.2195|L.  
 Peng et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276::Def  
 aff|2|P |  
 0.1005,0.0977,0.4615,0.9084,1.0663,4.9654,2.5854,18.5471,1.2725,54.3648|L.  
 Peng et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276::Def  
 aff|3|H |  
 0.0088,0.1152,0.0449,1.0867,0.1481,4.9755,0.2356,16.5591,0.0914,43.2743|L.  
 Peng et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276::Def  
 aff|0|Ca|8.6266,10.4421,7.3873,0.6599,1.5899,85.7484,1.0211,178.437,1.3751|  
 XRay:: RHF::Def  
 aff|1|O |3.0485,13.2771,2.2868,5.7011,1.5463,0.3239,0.867,32.9089,0.2508|  
 XRay:: RHF::Def  
 aff|2|P |6.4345,1.9067,4.1791,27.157,1.78,0.526,1.4908,68.1645,1.1149|  
 XRay:: RHF::Def  
 aff|3|H |  
 0.493002,10.5109,0.322912,26.1257,0.140191,3.14236,0.04081,57.7997,0.003038  
 |XRay:: SDS::Def

- Hidroxiapatita (monoclínica):

file|C:\HAMon\_icsd34457.txt  
 name|HAMon\_icsd34457  
 creator|cospina  
 date|Sun Jun 27 19:48:46 BRT 2010  
 system|monoclinic  
 superCell|false  
 HMSymbol|14|2|1|1|5| P 21/b  
 rps|0| x, y, z  
 rps|1| -x, 1/2 - y, 1/2 + z  
 lattice|0|0.94214  
 lattice|1|1.88428  
 lattice|2|0.68814  
 lattice|3|90.0  
 lattice|4|90.0  
 lattice|5|120.0  
 atom|0|O ,e,0.3286,0.4918,0.2604,0.005,1.000,0.029,-2,2  
 atom|1|O ,e,0.485,0.3282,0.7604,0.005,1.000,0.029,-2,2  
 atom|2|O ,e,0.1568,0.5858,0.2462,0.005,1.000,0.029,-2,2  
 atom|3|O ,e,0.5866,0.4828,0.2365,0.005,1.000,0.029,-2,2  
 atom|4|O ,e,0.5359,0.3105,0.2422,0.005,1.000,0.029,-2,2  
 atom|5|O ,e,0.1213,0.5438,0.7319,0.005,1.000,0.029,-2,2  
 atom|6|O ,e,0.328,0.3746,0.0821,0.005,1.000,0.029,-2,2  
 atom|7|O ,e,0.7473,0.2904,0.0804,0.005,1.000,0.029,-2,2  
 atom|8|O ,e,0.0794,0.4134,0.5817,0.005,1.000,0.029,-2,2  
 atom|9|O ,e,0.3578,0.3827,0.4404,0.005,1.000,0.029,-2,2  
 atom|10|O ,e,0.7373,0.2949,0.439,0.005,1.000,0.029,-2,2  
 atom|11|O ,e,0.0909,0.429,0.9397,0.005,1.000,0.029,-2,2  
 atom|12|Ca,e,0.3259,0.5798,0.0006,0.005,1.000,0.041,+2,2  
 atom|13|Ca,e,0.3412,0.5868,0.4977,0.005,1.000,0.041,+2,2  
 atom|14|Ca,e,0.2465,0.2465,0.2534,0.005,1.000,0.041,+2,2  
 atom|15|Ca,e,0.9932,0.6233,0.7434,0.005,1.000,0.041,+2,2  
 atom|16|Ca,e,0.2533,0.3732,0.7567,0.005,1.000,0.041,+2,2  
 atom|17|P ,e,0.3982,0.4342,0.2556,0.005,1.000,0.036,Def,2  
 atom|18|P ,e,0.6315,0.265,0.2552,0.005,1.000,0.036,Def,2  
 atom|19|P ,e,0.0302,0.449,0.7518,0.005,1.000,0.036,Def,2  
 atom|20|O ,e,0.9993,0.2504,0.3045,0.005,1.000,0.029,-2,2  
 atom|21|H ,e,0.000,0.250,0.4392,0.005,1.000,0.022,-1,2  
 aff|0|O |0.455,23.78,0.917,7.622,0.472,2.144,0.138,0.296|Doyle - Turner  
 Acta Cryst. A24 (1968), 390  
 aff|1|Ca|4.47,99.523,2.971,22.696,1.97,4.195,0.482,0.417|Doyle - Turner  
 Acta Cryst. A24 (1968), 390  
 aff|2|P |1.888,44.876,2.469,13.538,0.805,2.642,0.32,0.361|Doyle - Turner  
 Acta Cryst. A24 (1968), 390  
 aff|3|H |0.202,30.868,0.244,8.544,0.082,1.273,0.0,0.0|Smith - Burge Acta  
 Cryst. 15 (1962), 182  
 aff|0|O |

0.36859024,0.36754256,0.13289645,19.395483,0.27710122,0.367539550.08393093,  
0.758355,0.18163113,2.0436034,0.0010528987,0.031250093|Earl J. Kirkland,  
Advanced Computing in Electron Microscopy  
aff|1|Ca|  
0.8718903,0.5866199,0.6583525,8.004372,0.37081861,0.0613547040.022109449,0.  
09086977,1.7889768,21.060514,0.49321577,1.331123|Earl J. Kirkland, Advanced  
Computing in Electron Microscopy  
aff|2|P|  
0.30971116,0.12479106,0.11825268,109.17846,1.0443068,1.34549590.026600024,0  
.18309815,0.9433259,2.8834162,1.3413857,7.549608|Earl J. Kirkland, Advanced  
Computing in Electron Microscopy  
aff|3|H|  
0.035522196,0.22535446,0.026278242,0.22535464,0.035269517,0.225355740.06777  
5585,4.388501,0.0035660178,0.40388116,0.027613105,1.4448862|Earl J.  
Kirkland, Advanced Computing in Electron Microscopy  
ns|0|O|0.58  
ns|1|Ca|0.49  
ns|2|P|0.513  
ns|3|H|-0.374  
aff|0|O|0.0421,0.0609,0.21,0.559,0.852,2.96,1.82,11.5,1.117,37.7|L. Peng  
et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276:: -2  
aff|1|Ca|0.164,0.157,0.327,0.894,0.743,3.15,1.16,7.67,0.307,17.7|L. Peng et  
al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276:: +2  
aff|2|P|  
0.1005,0.0977,0.4615,0.9084,1.0663,4.9654,2.5854,18.5471,1.2725,54.3648|L.  
Peng et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276::Def  
aff|3|H|0.14,0.984,0.649,8.67,1.37,38.9,0.337,111.0,0.787,166.0|L. Peng et  
al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276:: -1  
aff|0|O|3.0485,13.2771,2.2868,5.7011,1.5463,0.3239,0.867,32.9089,0.2508|  
XRay:: RHF::Def  
aff|1|Ca|15.6348,-0.0074,7.9518,0.6089,8.4372,10.3116,0.8537,25.9905,-  
14.875|XRay:: RHF:: +2  
aff|2|P|6.4345,1.9067,4.1791,27.157,1.78,0.526,1.4908,68.1645,1.1149|  
XRay:: RHF::Def  
aff|3|H|  
0.897661,53.1368,0.565616,15.187,0.415815,186.576,0.116973,3.56709,0.002389  
|XRay:: HF:: -1

- Fosfato octacálcico (triclinica):

```
file|C:\OCP_icsd65347
name|OCP_icsd65347
creator|cospina
date|Wed Jun 23 11:04:25 BRT 2010
system|triclinic
superCell|false
HMSymbol|2|1|1|0|0| P -1
rps|0| x , y , z
lattice|0|1.9692
lattice|1|0.9523
lattice|2|0.6835
lattice|3|90.15
lattice|4|92.54
lattice|5|108.65
atom|0|Ca,i,0.07185,0.7944,0.00653,0.005,1.000,0.041,+2,2
atom|1|Ca,i,0.07078,0.80622,0.50427,0.005,1.000,0.041,+2,2
atom|2|Ca,i,0.36654,0.03518,0.02486,0.005,1.000,0.041,+2,2
atom|3|Ca,i,0.36368,0.83738,0.53455,0.005,1.000,0.041,+2,2
atom|4|Ca,i,0.10743,0.45025,0.76298,0.005,1.000,0.041,+2,2
atom|5|Ca,i,0.20145,0.66135,0.27671,0.005,1.000,0.041,+2,2
atom|6|Ca,i,0.21792,0.12978,0.77407,0.005,1.000,0.041,+2,2
atom|7|Ca,i,0.11497,0.20205,0.2625,0.005,1.000,0.041,+2,2
atom|8|P,i,0.04304,0.44748,0.25838,0.005,1.000,0.036,Def,2
atom|9|P,i,0.20786,0.77471,0.77818,0.005,1.000,0.036,Def,2
atom|10|P,i,0.23505,0.0122,0.27896,0.005,1.000,0.036,Def,2
atom|11|P,i,0.0562,0.07155,0.75918,0.005,1.000,0.036,Def,2
atom|12|P,i,0.49044,0.86604,0.26351,0.005,1.000,0.036,Def,2
atom|13|P,i,0.29949,0.47727,0.25067,0.005,1.000,0.036,Def,2
```

```

atom 14 | o , i , 0.0639 , 0.3845 , 0.0729 , 0.005 , 1.000 , 0.029 , -2 , 2
atom 15 | o , i , 0.0742 , 0.3852 , 0.4343 , 0.005 , 1.000 , 0.029 , -2 , 2
atom 16 | o , i , 0.0698 , 0.6169 , 0.263 , 0.005 , 1.000 , 0.029 , -2 , 2
atom 17 | o , i , 0.0393 , 0.390 , 0.2627 , 0.005 , 1.000 , 0.029 , -2 , 2
atom 18 | o , i , 0.1904 , 0.6677 , 0.6009 , 0.005 , 1.000 , 0.029 , -2 , 2
atom 19 | o , i , 0.1813 , 0.6783 , 0.9544 , 0.005 , 1.000 , 0.029 , -2 , 2
atom 20 | o , i , 0.1619 , 0.8783 , 0.7577 , 0.005 , 1.000 , 0.029 , -2 , 2
atom 21 | o , i , 0.2866 , 0.8671 , 0.7952 , 0.005 , 1.000 , 0.029 , -2 , 2
atom 22 | o , i , 0.2575 , 0.0921 , 0.0882 , 0.005 , 1.000 , 0.029 , -2 , 2
atom 23 | o , i , 0.2446 , 0.1276 , 0.4452 , 0.005 , 1.000 , 0.029 , -2 , 2
atom 24 | o , i , 0.156 , 0.0823 , 0.2657 , 0.005 , 1.000 , 0.029 , -2 , 2
atom 25 | o , i , 0.2818 , 0.0874 , 0.3185 , 0.005 , 1.000 , 0.029 , -2 , 2
atom 26 | o , i , 0.1024 , 0.0973 , 0.5782 , 0.005 , 1.000 , 0.029 , -2 , 2
atom 27 | o , i , 0.1079 , 0.107 , 0.9405 , 0.005 , 1.000 , 0.029 , -2 , 2
atom 28 | o , i , 0.0073 , 0.1669 , 0.7553 , 0.005 , 1.000 , 0.029 , -2 , 2
atom 29 | o , i , 0.0126 , 0.095 , 0.7603 , 0.005 , 1.000 , 0.029 , -2 , 2
atom 30 | o , i , 0.4856 , 0.7457 , 0.1025 , 0.005 , 1.000 , 0.029 , -2 , 2
atom 31 | o , i , 0.4796 , 0.7893 , 0.4625 , 0.005 , 1.000 , 0.029 , -2 , 2
atom 32 | o , i , 0.4301 , 0.9296 , 0.2313 , 0.005 , 1.000 , 0.029 , -2 , 2
atom 33 | o , i , 0.5652 , 0.9745 , 0.2531 , 0.005 , 1.000 , 0.029 , -2 , 2
atom 34 | o , i , 0.220 , 0.4071 , 0.2121 , 0.005 , 1.000 , 0.029 , -2 , 2
atom 35 | o , i , 0.3266 , 0.3831 , 0.4044 , 0.005 , 1.000 , 0.029 , -2 , 2
atom 36 | o , i , 0.3393 , 0.480 , 0.0664 , 0.005 , 1.000 , 0.029 , -2 , 2
atom 37 | o , i , 0.3135 , 0.6308 , 0.3325 , 0.005 , 1.000 , 0.029 , -2 , 2
atom 38 | o , i , 0.4206 , 0.2322 , 0.2606 , 0.005 , 1.000 , 0.029 , -2 , 2
atom 39 | o , i , 0.3492 , 0.265 , 0.833 , 0.005 , 1.000 , 0.029 , -2 , 2
atom 40 | o , i , 0.3883 , 0.6787 , 0.7919 , 0.005 , 0.500 , 0.029 , -2 , 2
atom 41 | o , i , 0.3526 , 0.6122 , 0.7251 , 0.005 , 0.500 , 0.029 , -2 , 2
atom 42 | o , i , 0.2189 , 0.3896 , 0.7788 , 0.005 , 1.000 , 0.029 , -2 , 2
atom 43 | o , i , 0.4699 , 0.4735 , 0.6781 , 0.005 , 1.000 , 0.029 , -2 , 2
atom 44 | H , i , 0.459 , 0.780 , 0.009 , 0.005 , 1.000 , 0.022 , Def , 2
atom 45 | H , i , 0.299 , 0.285 , 0.418 , 0.005 , 1.000 , 0.022 , Def , 2
atom 46 | H , i , 0.401 , 0.307 , 0.292 , 0.005 , 1.000 , 0.022 , Def , 2
atom 47 | H , i , 0.453 , 0.216 , 0.384 , 0.005 , 1.000 , 0.022 , Def , 2
atom 48 | H , i , 0.350 , 0.329 , 0.901 , 0.005 , 1.000 , 0.022 , Def , 2
atom 49 | H , i , 0.386 , 0.303 , 0.769 , 0.005 , 1.000 , 0.022 , Def , 2
atom 50 | H , i , 0.365 , 0.584 , 0.877 , 0.005 , 1.000 , 0.022 , Def , 2
atom 51 | H , i , 0.421 , 0.632 , 0.673 , 0.005 , 0.500 , 0.022 , Def , 2
atom 52 | H , i , 0.333 , 0.539 , 0.635 , 0.005 , 0.500 , 0.022 , Def , 2
atom 53 | H , i , 0.254 , 0.456 , 0.740 , 0.005 , 1.000 , 0.022 , Def , 2
atom 54 | H , i , 0.230 , 0.387 , 0.904 , 0.005 , 1.000 , 0.022 , Def , 2
atom 55 | H , i , 0.494 , 0.578 , 0.789 , 0.005 , 1.000 , 0.022 , Def , 2
atom 56 | H , i , 0.493 , 0.434 , 0.808 , 0.005 , 1.000 , 0.022 , Def , 2
aff|0|Ca|4.47,99.523,2.971,22.696,1.97,4.195,0.482,0.417|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|1|P|1.888,44.876,2.469,13.538,0.805,2.642,0.32,0.361|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|2|O|0.455,23.78,0.917,7.622,0.472,2.144,0.138,0.296|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|3|H|0.202,30.868,0.244,8.544,0.082,1.273,0.0,0.0|Smith - Burge Acta
Cryst. 15 (1962), 182
aff|0|Ca|
0.8718903,0.5866199,0.6583525,8.004372,0.37081861,0.0613547040.022109449,0.
09086977,1.7889768,21.060514,0.49321577,1.331123|Earl J. Kirkland, Advanced
Computing in Electron Microscopy
aff|1|P|
0.30971116,0.12479106,0.11825268,109.17846,1.0443068,1.34549590.026600024,0
.18309815,0.9433259,2.8834162,1.3413857,7.549608|Earl J. Kirkland, Advanced
Computing in Electron Microscopy
aff|2|O|
0.36859024,0.36754256,0.13289645,19.395483,0.27710122,0.367539550.08393093,
0.758355,0.18163113,2.0436034,0.0010528987,0.031250093|Earl J. Kirkland,
Advanced Computing in Electron Microscopy
aff|3|H|
0.035522196,0.22535446,0.026278242,0.22535464,0.035269517,0.225355740.06777
5585,4.388501,0.0035660178,0.40388116,0.027613105,1.4448862|Earl J.
Kirkland, Advanced Computing in Electron Microscopy
ns|0|Ca|0.49
ns|1|P|0.513
ns|2|O|0.58

```

```

ns1|3|H |-0.374
aff|0|Ca|0.164,0.157,0.327,0.894,0.743,3.15,1.16,7.67,0.307,17.7|L. Peng et
al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276:: +2
aff|1|P |
0.1005,0.0977,0.4615,0.9084,1.0663,4.9654,2.5854,18.5471,1.2725,54.3648|L.
Peng et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276::Def
aff|2|O |0.0421,0.0609,0.21,0.559,0.852,2.96,1.82,11.5,1.117,37.7|L. Peng
et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276:: -2
aff|3|H |
0.0088,0.1152,0.0449,1.0867,0.1481,4.9755,0.2356,16.5591,0.0914,43.2743|L.
Peng et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276::Def

```

- Fosfato octacálcico (triclinica):

```

file|C:\OCP_icsd27050.txt
name|OCP_icsd27050
creator|cospina
date|Thu Jun 24 17:36:39 BRT 2010
system|triclinic
superCell|false
HMSymbol|2|1|1|0|0| P -1
rps|0| x , y , z
lattice|0|1.987
lattice|1|0.963
lattice|2|0.6875
lattice|3|89.28
lattice|4|92.22
lattice|5|108.95
atom|0|Ca,i,0.0717,0.7929,0.0048,0.005,1.000,0.041,+2,2
atom|1|Ca,i,0.0702,0.8055,0.5029,0.005,1.000,0.041,+2,2
atom|2|Ca,i,0.366,0.0246,0.0226,0.005,1.000,0.041,+2,2
atom|3|Ca,i,0.3628,0.8339,0.5313,0.005,1.000,0.041,+2,2
atom|4|Ca,i,0.1071,0.449,0.7617,0.005,1.000,0.041,+2,2
atom|5|Ca,i,0.2016,0.660,0.2745,0.005,1.000,0.041,+2,2
atom|6|Ca,i,0.2178,0.125,0.7697,0.005,1.000,0.041,+2,2
atom|7|Ca,i,0.1153,0.2006,0.2606,0.005,1.000,0.041,+2,2
atom|8|P ,i,0.0431,0.4473,0.2576,0.005,1.000,0.036,Def,2
atom|9|P ,i,0.2073,0.7703,0.7749,0.005,1.000,0.036,Def,2
atom|10|P ,i,0.2348,0.0096,0.2736,0.005,1.000,0.036,Def,2
atom|11|P ,i,0.0562,0.0708,0.7577,0.005,1.000,0.036,Def,2
atom|12|P ,i,0.4922,0.8646,0.2668,0.005,1.000,0.036,Def,2
atom|13|P ,i,0.3001,0.4748,0.2455,0.005,1.000,0.036,Def,2
atom|14|O ,i,0.0638,0.3836,0.0744,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|15|O ,i,0.0751,0.3835,0.4312,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|16|O ,i,0.1897,0.6638,0.5986,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|17|O ,i,0.1812,0.6769,0.9556,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|18|O ,i,0.2589,0.0867,0.0798,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|19|O ,i,0.2452,0.1271,0.4356,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|20|O ,i,0.1031,0.0981,0.5766,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|21|O ,i,0.1071,0.103,0.9404,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|22|O ,i,0.4891,0.7499,0.1045,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|23|O ,i,0.4803,0.7856,0.4661,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|24|O ,i,0.0693,0.6141,0.260,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|25|O ,i,0.0386,0.6095,0.736,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|26|O ,i,0.160,0.8727,0.7506,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|27|O ,i,0.2852,0.8573,0.7889,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|28|O ,i,0.1547,0.9172,0.2606,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|29|O ,i,0.2803,0.9085,0.3103,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|30|O ,i,0.0075,0.1677,0.7543,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|31|O ,i,0.0133,0.9075,0.7607,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|32|O ,i,0.4317,0.9276,0.2311,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|33|O ,i,0.4332,0.0284,0.7404,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|34|O ,i,0.2187,0.4045,0.2111,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|35|O ,i,0.3272,0.3791,0.3976,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|36|O ,i,0.3335,0.473,0.052,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|37|O ,i,0.3153,0.628,0.3236,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|38|O ,i,0.4212,0.2259,0.2577,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|39|O ,i,0.3481,0.2501,0.8202,0.005,1.000,0.029,-2,2

```

```

atom|40|O ,i,0.3506,0.6046,0.7244,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|41|O ,i,0.2205,0.3886,0.7743,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|42|O ,i,0.4618,0.4718,0.6508,0.005,1.000,0.029,-2,2
aff|0|Ca|4.47,99.523,2.971,22.696,1.97,4.195,0.482,0.417|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|1|P |1.888,44.876,2.469,13.538,0.805,2.642,0.32,0.361|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|2|O |0.455,23.78,0.917,7.622,0.472,2.144,0.138,0.296|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|0|Ca|
0.8718903,0.5866199,0.6583525,8.004372,0.37081861,0.0613547040.022109449,0.
09086977,1.7889768,21.060514,0.49321577,1.331123|Earl J. Kirkland, Advanced
Computing in Electron Microscopy
aff|1|P|
0.30971116,0.12479106,0.11825268,109.17846,1.0443068,1.34549590.026600024,0
.18309815,0.9433259,2.8834162,1.3413857,7.549608|Earl J. Kirkland, Advanced
Computing in Electron Microscopy
aff|2|O|
0.36859024,0.36754256,0.13289645,19.395483,0.27710122,0.367539550.08393093,
0.758355,0.18163113,2.0436034,0.0010528987,0.031250093|Earl J. Kirkland,
Advanced Computing in Electron Microscopy
ns|0|Ca|0.49
ns|1|P |0.513
ns|2|O |0.58
aff|0|Ca|0.164,0.157,0.327,0.894,0.743,3.15,1.16,7.67,0.307,17.7|L. Peng et
al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276:: +2
aff|1|P |
0.1005,0.0977,0.4615,0.9084,1.0663,4.9654,2.5854,18.5471,1.2725,54.3648|L.
Peng et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276::Def
aff|2|O |0.0421,0.0609,0.21,0.559,0.852,2.96,1.82,11.5,1.117,37.7|L. Peng
et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276:: -2
aff|0|Ca|15.6348,-0.0074,7.9518,0.6089,8.4372,10.3116,0.8537,25.9905,-
14.875|XRay:: RHF:: +2
aff|1|P |6.4345,1.9067,4.1791,27.157,1.78,0.526,1.4908,68.1645,1.1149|
XRay:: RHF::Def
aff|2|O |3.0485,13.2771,2.2868,5.7011,1.5463,0.3239,0.867,32.9089,0.2508|
XRay:: RHF::Def

```

- Brushita (monoclinica):

```

file|C:\Brushite_icsd16132.txt
name|Brushite_icsd16132
creator|cospina
date|Wed Jun 16 16:33:19 BRT 2010
system|monoclinic
superCell|false
HMSymbol|9|2|0|0|4| I a
rps|0| x, y, z
rps|1| 1/2 + x, -y, z
lattice|0|0.5812
lattice|1|1.518
lattice|2|0.6239
lattice|3|90.0
lattice|4|116.43
lattice|5|90.0
atom|0|Ca,a,0.7559,0.3266,0.5059,0.005,1.000,0.04102,+2,2
atom|1|P ,a,0.2485,0.3225,0.0143,0.005,1.000,0.036,Def,2
atom|2|O ,a,0.2423,0.3675,0.2163,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|3|O ,a,0.5143,0.2823,0.0801,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|4|O ,a,0.1918,0.3927,0.2016,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|5|O ,a,0.0346,0.2532,0.1091,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|6|O ,a,0.6233,0.4262,0.7343,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|7|O ,a,0.7823,0.4473,0.2738,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|8|H ,a,0.1568,0.3293,0.2897,0.005,1.000,0.022,Def,2
atom|9|H ,a,0.6427,0.4898,0.7482,0.005,1.000,0.022,Def,2
atom|10|H ,a,0.4647,0.4121,0.7452,0.005,1.000,0.022,Def,2
atom|11|H ,a,0.7785,0.5094,0.2794,0.005,1.000,0.022,Def,2
atom|12|H ,a,0.756,0.4334,0.1167,0.005,1.000,0.022,Def,2

```

```

aff|0|Ca|4.47,99.523,2.971,22.696,1.97,4.195,0.482,0.417|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|1|P |1.888,44.876,2.469,13.538,0.805,2.642,0.32,0.361|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|2|O |0.455,23.78,0.917,7.622,0.472,2.144,0.138,0.296|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|3|H |0.202,30.868,0.244,8.544,0.082,1.273,0.0,0.0|Smith - Burge Acta
Cryst. 15 (1962), 182
aff|0|Ca|
0.8718903,0.5866199,0.6583525,8.004372,0.37081861,0.0613547040.022109449,0.
09086977,1.7889768,21.060514,0.49321577,1.331123|Earl J. Kirkland, Advanced
Computing in Electron Microscopy
aff|1|P|
0.30971116,0.12479106,0.11825268,109.17846,1.0443068,1.34549590.026600024,0
.18309815,0.9433259,2.8834162,1.3413857,7.549608|Earl J. Kirkland, Advanced
Computing in Electron Microscopy
aff|2|O|
0.36859024,0.36754256,0.13289645,19.395483,0.27710122,0.367539550.08393093,
0.758355,0.18163113,2.0436034,0.0010528987,0.031250093|Earl J. Kirkland,
Advanced Computing in Electron Microscopy
aff|3|H|
0.035522196,0.22535446,0.026278242,0.22535464,0.035269517,0.225355740.06777
5585,4.388501,0.0035660178,0.40388116,0.027613105,1.4448862|Earl J.
Kirkland, Advanced Computing in Electron Microscopy
ns|0|Ca|0.49
ns|1|P |0.513
ns|2|O |0.58
ns|3|H |-0.374
aff|0|Ca|0.164,0.157,0.327,0.894,0.743,3.15,1.16,7.67,0.307,17.7|L. Peng et
al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276:: +2
aff|1|P |
0.1005,0.0977,0.4615,0.9084,1.0663,4.9654,2.5854,18.5471,1.2725,54.3648|L.
Peng et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276::Def
aff|2|O |0.0421,0.0609,0.21,0.559,0.852,2.96,1.82,11.5,1.117,37.7|L. Peng
et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276:: -2
aff|3|H |
0.0088,0.1152,0.0449,1.0867,0.1481,4.9755,0.2356,16.5591,0.0914,43.2743|L.
Peng et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276::Def
aff|0|Ca|15.6348,-0.0074,7.9518,0.6089,8.4372,10.3116,0.8537,25.9905,-
14.875|XRay:: RHF:: +2
aff|1|P |6.4345,1.9067,4.1791,27.157,1.78,0.526,1.4908,68.1645,1.1149|
XRay:: RHF::Def
aff|2|O |3.0485,13.2771,2.2868,5.7011,1.5463,0.3239,0.867,32.9089,0.2508|
XRay:: RHF::Def
aff|3|H |
0.493002,10.5109,0.322912,26.1257,0.140191,3.14236,0.04081,57.7997,0.003038
|XRay:: SDS::Def

```

- Monetita (triclinica):

```

file|C:\monetite_icsd31046.txt
name|monetite_icsd31046
creator|cospina
date|Mon Jun 21 11:40:30 BRT 2010
system|triclinic
superCell|false
HMSymbol|2|1|1|0|0| P -1
rps|0| x , y , z
lattice|0|0.69
lattice|1|0.665
lattice|2|0.7
lattice|3|96.35
lattice|4|103.9
lattice|5|88.73
atom|0|Ca,i,0.2941,0.4343,0.2718,0.005,1.000,0.041,Def,2
atom|1|Ca,i,0.1751,0.8359,0.6665,0.005,1.000,0.041,Def,2
atom|2|P ,i,0.2079,0.3793,0.7198,0.005,1.000,0.036,Def,2
atom|3|P ,i,0.2965,0.9446,0.2096,0.005,1.000,0.036,Def,2

```

```

atom|4|O ,i,0.3222,0.3373,0.9353,0.005,1.000,0.029,Def,2
atom|5|O ,i,0.3467,0.4895,0.6274,0.005,1.000,0.029,Def,2
atom|6|O ,i,0.1357,0.1829,0.5964,0.005,1.000,0.029,Def,2
atom|7|O ,i,0.0383,0.5227,0.7456,0.005,1.000,0.029,Def,2
atom|8|O ,i,0.3313,0.8319,0.015,0.005,1.000,0.029,Def,2
atom|9|O ,i,0.4597,0.1044,0.3039,0.005,1.000,0.029,Def,2
atom|10|O ,i,0.0961,0.066,0.1637,0.005,1.000,0.029,Def,2
atom|11|O ,i,0.2865,0.7883,0.3494,0.005,1.000,0.029,Def,2
aff|0|Ca|4.47,99.523,2.971,22.696,1.97,4.195,0.482,0.417|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|1|P |1.888,44.876,2.469,13.538,0.805,2.642,0.32,0.361|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|2|O |0.455,23.78,0.917,7.622,0.472,2.144,0.138,0.296|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|0|Ca|
0.8718903,0.5866199,0.6583525,8.004372,0.37081861,0.0613547040.022109449,0.
09086977,1.7889768,21.060514,0.49321577,1.331123|Earl J. Kirkland, Advanced
Computing in Electron Microscopy
aff|1|P|
0.30971116,0.12479106,0.11825268,109.17846,1.0443068,1.34549590.026600024,0
.18309815,0.9433259,2.8834162,1.3413857,7.549608|Earl J. Kirkland, Advanced
Computing in Electron Microscopy
aff|2|O|
0.36859024,0.36754256,0.13289645,19.395483,0.27710122,0.367539550.08393093,
0.758355,0.18163113,2.0436034,0.0010528987,0.031250093|Earl J. Kirkland,
Advanced Computing in Electron Microscopy
ns|0|Ca|0.49
ns|1|P |0.513
ns|2|O |0.58
aff|0|Ca|
0.2355,0.1742,0.9916,1.8329,2.3959,8.8407,3.7252,47.4583,2.5647,134.9613|L.
Peng et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276::Def
aff|1|P |
0.1005,0.0977,0.4615,0.9084,1.0663,4.9654,2.5854,18.5471,1.2725,54.3648|L.
Peng et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276::Def
aff|2|O |
0.0365,0.0652,0.1729,0.6184,0.5805,2.9449,0.8814,9.6298,0.3121,28.2195|L.
Peng et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276::Def
aff|0|Ca|8.6266,10.4421,7.3873,0.6599,1.5899,85.7484,1.0211,178.437,1.3751|
XRay:: RHF::Def
aff|1|P |6.4345,1.9067,4.1791,27.157,1.78,0.526,1.4908,68.1645,1.1149|
XRay:: RHF::Def
aff|2|O |3.0485,13.2771,2.2868,5.7011,1.5463,0.3239,0.867,32.9089,0.2508|
XRay:: RHF::Def

```

- Monetita (triclinica):

```

file|C:\monetite_icsd10503.txt
name|monetite_icsd10503
creator|cospina
date|Mon Jun 21 11:32:18 BRT 2010
system|triclinic
superCell|false
HMSymbol|2|1|1|0|0| P -1
rps|0| x , y , z
lattice|0|0.6916
lattice|1|0.6619
lattice|2|0.6946
lattice|3|96.18
lattice|4|103.82
lattice|5|88.34
atom|0|Ca,i,0.29194,0.42186,0.27807,0.005,1.000,0.041,Def,2
atom|1|Ca,i,0.17737,0.83713,0.66068,0.005,1.000,0.041,Def,2
atom|2|P ,i,0.21053,0.38189,0.72423,0.005,1.000,0.036,Def,2
atom|3|P ,i,0.2942,0.06627,0.20569,0.005,1.000,0.036,Def,2
atom|4|O ,i,0.3232,0.3317,0.942,0.005,1.000,0.029,Def,2
atom|5|O ,i,0.357,0.4938,0.6369,0.005,1.000,0.029,Def,2
atom|6|O ,i,0.1413,0.184,0.5955,0.005,1.000,0.029,Def,2

```



```

atom|7|O ,i,0.0431,0.5281,0.7477,0.005,1.000,0.029,Def,2
atom|8|O ,i,0.3354,0.1594,0.0102,0.005,1.000,0.029,Def,2
atom|9|O ,i,0.4615,0.0848,0.3172,0.005,1.000,0.029,Def,2
atom|10|O ,i,0.102,0.0698,0.1637,0.005,1.000,0.029,Def,2
atom|11|O ,i,0.272,0.2258,0.3401,0.005,1.000,0.029,Def,2
atom|12|H ,a,0.000,0.000,0.000,0.005,1.000,0.022,Def,2
atom|13|H ,i,0.428,0.274,0.939,0.005,1.000,0.022,Def,2
atom|14|H ,i,0.509,0.094,0.480,0.005,0.500,0.022,Def,2
aff|0|Ca|4.47,99.523,2.971,22.696,1.97,4.195,0.482,0.417|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|1|P |1.888,44.876,2.469,13.538,0.805,2.642,0.32,0.361|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|2|O |0.455,23.78,0.917,7.622,0.472,2.144,0.138,0.296|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|3|H |0.202,30.868,0.244,8.544,0.082,1.273,0.0,0.0|Smith - Burge Acta
Cryst. 15 (1962), 182
aff|0|Ca|
0.8718903,0.5866199,0.6583525,8.004372,0.37081861,0.0613547040.022109449,0.
09086977,1.7889768,21.060514,0.49321577,1.331123|Earl J. Kirkland, Advanced
Computing in Electron Microscopy
aff|1|P|
0.30971116,0.12479106,0.11825268,109.17846,1.0443068,1.34549590.026600024,0
.18309815,0.9433259,2.8834162,1.3413857,7.549608|Earl J. Kirkland, Advanced
Computing in Electron Microscopy
aff|2|O|
0.36859024,0.36754256,0.13289645,19.395483,0.27710122,0.367539550.08393093,
0.758355,0.18163113,2.0436034,0.0010528987,0.031250093|Earl J. Kirkland,
Advanced Computing in Electron Microscopy
aff|3|H|
0.035522196,0.22535446,0.026278242,0.22535464,0.035269517,0.225355740.06777
5585,4.388501,0.0035660178,0.40388116,0.027613105,1.4448862|Earl J.
Kirkland, Advanced Computing in Electron Microscopy
ns|0|Ca|0.49
ns|1|P |0.513
ns|2|O |0.58
ns|3|H |-0.374
aff|0|Ca|
0.2355,0.1742,0.9916,1.8329,2.3959,8.8407,3.7252,47.4583,2.5647,134.9613|L.
Peng et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276::Def
aff|1|P |
0.1005,0.0977,0.4615,0.9084,1.0663,4.9654,2.5854,18.5471,1.2725,54.3648|L.
Peng et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276::Def
aff|2|O |
0.0365,0.0652,0.1729,0.6184,0.5805,2.9449,0.8814,9.6298,0.3121,28.2195|L.
Peng et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276::Def
aff|3|H |
0.0088,0.1152,0.0449,1.0867,0.1481,4.9755,0.2356,16.5591,0.0914,43.2743|L.
Peng et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276::Def
aff|0|Ca|8.6266,10.4421,7.3873,0.6599,1.5899,85.7484,1.0211,178.437,1.3751|
XRay:: RHF::Def
aff|1|P |6.4345,1.9067,4.1791,27.157,1.78,0.526,1.4908,68.1645,1.1149|
XRay:: RHF::Def
aff|2|O |3.0485,13.2771,2.2868,5.7011,1.5463,0.3239,0.867,32.9089,0.2508|
XRay:: RHF::Def
aff|3|H |
0.493002,10.5109,0.322912,26.1257,0.140191,3.14236,0.04081,57.7997,0.003038
|XRay:: SDS::Def

```

- β-fosfato tricálcico (romboédrico):

```

file|C:\bTCP_icsd6191.txt
name|bTCP_icsd6191
creator|cospina
date|Fri Jun 18 13:36:41 BRT 2010
system|trigonal
superCell|false
HMSymbol|161|6|0|0|0| R 3 c
rps|0| x , y , z

```

```

rps|1| -y , x - y, z
rps|2| -x + y, -x , z
rps|3| -y , -x , 1/2 + z
rps|4| -x + y, y , 1/2 + z
rps|5| x , x - y, 1/2 + z
lattice|0|1.0439
lattice|1|1.0439
lattice|2|3.7375
lattice|3|90.0
lattice|4|90.0
lattice|5|120.0
atom|0|Ca,b,0.2766,0.1421,0.1658,0.005,1.000,0.041,+2,2
atom|1|Ca,b,0.3836,0.1775,0.0336,0.005,1.000,0.041,+2,2
atom|2|Ca,b,0.2721,0.1482,0.0606,0.005,1.000,0.041,+2,2
atom|3|Ca,a,0.000,0.000,0.085,0.005,0.491,0.041,+2,2
atom|4|Ca,a,0.000,0.000,0.2658,0.005,0.999,0.041,+2,2
atom|5|P ,a,0.000,0.000,0.000,0.005,1.000,0.036,Def,2
atom|6|O ,b,0.007,0.1366,0.136,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|7|O ,a,0.000,0.000,0.040,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|8|P ,b,0.3109,0.1365,0.132,0.005,1.000,0.036,Def,2
atom|9|O ,b,0.2736,0.090,0.0926,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|10|O ,b,0.2302,0.2171,0.1446,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|11|O ,b,0.2735,0.0053,0.1523,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|12|O ,b,0.4777,0.2392,0.1378,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|13|P ,b,0.3465,0.1537,0.2333,0.005,1.000,0.036,Def,2
atom|14|O ,b,0.4031,0.0489,0.2211,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|15|O ,b,0.4246,0.3056,0.2152,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|16|O ,b,0.1814,0.0805,0.2233,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|17|O ,b,0.3696,0.1748,0.2735,0.005,1.000,0.029,-2,2
aff|0|Ca|4.47,99.523,2.971,22.696,1.97,4.195,0.482,0.417|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|1|P |1.888,44.876,2.469,13.538,0.805,2.642,0.32,0.361|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|2|O |0.455,23.78,0.917,7.622,0.472,2.144,0.138,0.296|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|0|Ca|
0.8718903,0.5866199,0.6583525,8.004372,0.37081861,0.0613547040.022109449,0.
09086977,1.7889768,21.060514,0.49321577,1.331123|Earl J. Kirkland, Advanced
Computing in Electron Microscopy
aff|1|P|
0.30971116,0.12479106,0.11825268,109.17846,1.0443068,1.34549590.026600024,0
.18309815,0.9433259,2.8834162,1.3413857,7.549608|Earl J. Kirkland, Advanced
Computing in Electron Microscopy
aff|2|O|
0.36859024,0.36754256,0.13289645,19.395483,0.27710122,0.367539550.08393093,
0.758355,0.18163113,2.0436034,0.0010528987,0.031250093|Earl J. Kirkland,
Advanced Computing in Electron Microscopy
ns|0|Ca|0.49
ns|1|P |0.513
ns|2|O |0.58
aff|0|Ca|0.164,0.157,0.327,0.894,0.743,3.15,1.16,7.67,0.307,17.7|L. Peng et
al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276:: +2
aff|1|P |
0.1005,0.0977,0.4615,0.9084,1.0663,4.9654,2.5854,18.5471,1.2725,54.3648|L.
Peng et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276::Def
aff|2|O |0.0421,0.0609,0.21,0.559,0.852,2.96,1.82,11.5,1.117,37.7|L. Peng
et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276:: -2
aff|0|Ca|15.6348,-0.0074,7.9518,0.6089,8.4372,10.3116,0.8537,25.9905,-
14.875|XRay:: RHF:: +2
aff|1|P |6.4345,1.9067,4.1791,27.157,1.78,0.526,1.4908,68.1645,1.1149|
XRay:: RHF::Def
aff|2|O |3.0485,13.2771,2.2868,5.7011,1.5463,0.3239,0.867,32.9089,0.2508|
XRay:: RHF::Def

```

- Hidroxiapatita Carbonatada do tipo B, modelo 1 (hexagonal):

```

file|C:\BCHA 1 wilson.txt
name|BCHA 1 wilson

```

```

creator|cospina
date|Sat Jun 26 17:30:21 BRT 2010
system|hexagonal
superCell|false
HMSymbol|176|6|1|0|0| P 63/m
rps|0| x , y , z
rps|1| -y , x - y, z
rps|2| -x + y, -x , z
rps|3| -x , -y , 1/2 + z
rps|4| y , -x + y, 1/2 + z
rps|5| x - y, x , 1/2 + z
lattice|0|0.93446
lattice|1|0.93446
lattice|2|0.69199
lattice|3|90.0
lattice|4|90.0
lattice|5|120.0
atom|0|Ca,f,0.333333,0.666667,0.0014,0.0142,0.910,0.041,+2,2
atom|1|Ca,h,0.2447,0.9858,0.250,0.0182,0.907,0.041,+2,2
atom|2|P ,h,0.3945,0.3673,0.250,0.0128,0.717,0.036,Def,2
atom|3|O ,h,0.3206,0.4777,0.250,0.017,0.717,0.029,-2,2
atom|4|O ,h,0.5869,0.4725,0.250,0.0341,0.717,0.029,-2,2
atom|5|O ,i,0.3486,0.259,0.0684,0.0415,0.717,0.029,-2,2
atom|6|C ,i,0.408,0.398,0.187,0.0197,0.141,0.027,Def,2
atom|7|O ,h,0.347,0.488,0.250,0.0197,0.283,0.029,-2,2
atom|8|O ,h,0.556,0.440,0.250,0.0197,0.283,0.029,-2,2
atom|9|O ,i,0.308,0.255,0.107,0.0197,0.141,0.029,-2,2
atom|10|O ,e,0.000,0.000,0.170,0.005,0.490,0.029,-2,2
aff|0|Ca|4.47,99.523,2.971,22.696,1.97,4.195,0.482,0.417|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|1|P |1.888,44.876,2.469,13.538,0.805,2.642,0.32,0.361|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|2|O |0.455,23.78,0.917,7.622,0.472,2.144,0.138,0.296|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|3|C |0.731,36.995,1.195,11.297,0.456,2.814,0.125,0.346|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|0|Ca|
0.8718903,0.5866199,0.6583525,8.004372,0.37081861,0.0613547040.022109449,0.
09086977,1.7889768,21.060514,0.49321577,1.331123|Earl J. Kirkland, Advanced
Computing in Electron Microscopy
aff|1|P |
0.30971116,0.12479106,0.11825268,109.17846,1.0443068,1.34549590.026600024,0
.18309815,0.9433259,2.8834162,1.3413857,7.549608|Earl J. Kirkland, Advanced
Computing in Electron Microscopy
aff|2|O |
0.36859024,0.36754256,0.13289645,19.395483,0.27710122,0.367539550.08393093,
0.758355,0.18163113,2.0436034,0.0010528987,0.031250093|Earl J. Kirkland,
Advanced Computing in Electron Microscopy
aff|3|C |
0.2531484,0.20876178,0.16695301,5.6980486,0.16025001,0.208774160.14163335,1
.3411286,0.36024445,3.8166533,8.6619286E-4,0.041220453|Earl J. Kirkland,
Advanced Computing in Electron Microscopy
ns|0|Ca|0.49
ns|1|P |0.513
ns|2|O |0.58
ns|3|C |0.665
aff|0|Ca|0.164,0.157,0.327,0.894,0.743,3.15,1.16,7.67,0.307,17.7|L. Peng et
al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276:: +2
aff|1|P |
0.1005,0.0977,0.4615,0.9084,1.0663,4.9654,2.5854,18.5471,1.2725,54.3648|L.
Peng et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276::Def
aff|2|O |0.0421,0.0609,0.21,0.559,0.852,2.96,1.82,11.5,1.117,37.7|L. Peng
et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276:: -2
aff|3|C |
0.0489,0.114,0.2091,1.0825,0.7537,5.4281,1.142,17.8811,0.3555,51.1341|L.
Peng et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276::Def
aff|0|Ca|15.6348,-0.0074,7.9518,0.6089,8.4372,10.3116,0.8537,25.9905,-
14.875|XRay:: RHF:: +2
aff|1|P |6.4345,1.9067,4.1791,27.157,1.78,0.526,1.4908,68.1645,1.1149|
XRay:: RHF::Def

```

```

aff|2|O |3.0485,13.2771,2.2868,5.7011,1.5463,0.3239,0.867,32.9089,0.2508|
XRay:: RHF::Def
aff|3|C |2.31,20.8439,1.02,10.2075,1.5886,0.5687,0.865,51.6512,0.2156|
XRay:: RHF::Def

```

- Hidroxiapatita carbonatada do tipo B, modelo 2 (hexagonal):

```

file|C:\BCHA 2 Ivanova.txt
name|BCHA 2 Ivanova
creator|cospina
date|Sat Jun 26 16:16:31 BRT 2010
system|hexagonal
superCell|false
HMSymbol|176|6|1|0|0| P 63/m
rps|0| x , y , z
rps|1| -y , x - y, z
rps|2| -x + y, -x , z
rps|3| -x , -y , 1/2 + z
rps|4| y , -x + y, 1/2 + z
rps|5| x - y, x , 1/2 + z
lattice|0|0.94372
lattice|1|0.94372
lattice|2|0.68881
lattice|3|90.0
lattice|4|90.0
lattice|5|120.0
atom|0|Ca,f,0.3333,0.6667,0.0011,0.005,0.848,0.041,+2,2
atom|1|Ca,h,0.2457,0.9879,0.250,0.005,0.985,0.041,+2,2
atom|2|O ,h,0.3264,0.4829,0.250,0.005,0.932,0.029,-2,2
atom|3|O ,h,0.5879,0.4695,0.250,0.005,0.945,0.029,-2,2
atom|4|O ,i,0.3409,0.2579,0.0668,0.005,0.832,0.029,-2,2
atom|5|O ,i,0.362,0.299,0.089,0.005,0.187,0.029,-2,2
atom|6|P ,h,0.3991,0.3692,0.250,0.005,0.824,0.036,Def,2
atom|7|O ,e,0.000,0.000,0.1884,0.005,0.602,0.029,-2,2
atom|8|C ,h,0.3522,0.3618,0.250,0.005,0.090,0.027,Def,2
atom|9|C ,h,0.438,0.355,0.250,0.005,0.090,0.027,Def,2
aff|0|Ca|4.47,99.523,2.971,22.696,1.97,4.195,0.482,0.417|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|1|O |0.455,23.78,0.917,7.622,0.472,2.144,0.138,0.296|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|2|P |1.888,44.876,2.469,13.538,0.805,2.642,0.32,0.361|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|3|C |0.731,36.995,1.195,11.297,0.456,2.814,0.125,0.346|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|0|Ca|
0.8718903,0.5866199,0.6583525,8.004372,0.37081861,0.0613547040.022109449,0.
09086977,1.7889768,21.060514,0.49321577,1.331123|Earl J. Kirkland, Advanced
Computing in Electron Microscopy
aff|1|O|
0.36859024,0.36754256,0.13289645,19.395483,0.27710122,0.367539550.08393093,
0.758355,0.18163113,2.0436034,0.0010528987,0.031250093|Earl J. Kirkland,
Advanced Computing in Electron Microscopy
aff|2|P|
0.30971116,0.12479106,0.11825268,109.17846,1.0443068,1.34549590.026600024,0
.18309815,0.9433259,2.8834162,1.3413857,7.549608|Earl J. Kirkland, Advanced
Computing in Electron Microscopy
aff|3|C|
0.2531484,0.20876178,0.16695301,5.6980486,0.16025001,0.208774160.14163335,1
.3411286,0.36024445,3.8166533,8.6619286E-4,0.041220453|Earl J. Kirkland,
Advanced Computing in Electron Microscopy
ns|0|Ca|0.49
ns|1|O |0.58
ns|2|P |0.513
ns|3|C |0.665
aff|0|Ca|0.164,0.157,0.327,0.894,0.743,3.15,1.16,7.67,0.307,17.7|L. Peng et
al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276:: +2
aff|1|O |0.0421,0.0609,0.21,0.559,0.852,2.96,1.82,11.5,1.117,37.7|L. Peng
et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276:: -2

```

```

aff|2|P |
0.1005,0.0977,0.4615,0.9084,1.0663,4.9654,2.5854,18.5471,1.2725,54.3648|L.
Peng et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276::Def
aff|3|C |
0.0489,0.114,0.2091,1.0825,0.7537,5.4281,1.142,17.8811,0.3555,51.1341|L.
Peng et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276::Def
aff|0|Ca|15.6348,-0.0074,7.9518,0.6089,8.4372,10.3116,0.8537,25.9905,-
14.875|XRay:: RHF:: +2
aff|1|O |3.0485,13.2771,2.2868,5.7011,1.5463,0.3239,0.867,32.9089,0.2508|
XRay:: RHF::Def
aff|2|P |6.4345,1.9067,4.1791,27.157,1.78,0.526,1.4908,68.1645,1.1149|
XRay:: RHF::Def
aff|3|C |2.31,20.8439,1.02,10.2075,1.5886,0.5687,0.865,51.6512,0.2156|
XRay:: RHF::Def

```

- Hidroxiapatita carbonatada do tipo A (trigonal):

```

file|C:\ACHA_icsd97440.txt
name|ACHA_icsd97440
creator|cospina
date|Sun Jun 27 19:27:17 BRT 2010
system|trigonal
superCell|false
HMSymbol|147|3|1|0|0| P -3
rps|0| x , y , z
rps|1| -y , x - y, z
rps|2| -x + y, -x , z
lattice|0|0.95211
lattice|1|0.95211
lattice|2|0.68725
lattice|3|90.0
lattice|4|90.0
lattice|5|120.0
atom|0|Ca,d,0.333333,0.666667,0.0114,0.005,1.000,0.041,+2,2
atom|1|Ca,d,0.333333,0.666667,0.495,0.005,1.000,0.041,+2,2
atom|2|Ca,g,0.98964,0.25314,0.24493,0.005,1.000,0.041,+2,2
atom|3|P ,g,0.37059,0.40052,0.25039,0.005,1.000,0.036,Def,2
atom|4|O ,g,0.4842,0.330,0.252,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|5|O ,g,0.4648,0.5842,0.2189,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|6|O ,g,0.2463,0.3226,0.0877,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|7|O ,g,0.7207,0.628,0.5586,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|8|C ,b,0.000,0.000,0.500,0.005,0.750,0.027,Def,2
atom|9|O ,c,0.000,0.000,0.200,0.005,0.125,0.029,-2,2
atom|10|O ,c,0.000,0.000,0.300,0.005,0.125,0.029,-2,2
atom|11|O ,g,0.991,0.047,0.6631,0.005,0.250,0.029,-2,2
atom|12|O ,g,0.105,0.959,0.522,0.005,0.125,0.029,-2,2
aff|0|Ca|4.47,99.523,2.971,22.696,1.97,4.195,0.482,0.417|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|1|P |1.888,44.876,2.469,13.538,0.805,2.642,0.32,0.361|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|2|O |0.455,23.78,0.917,7.622,0.472,2.144,0.138,0.296|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|3|C |0.731,36.995,1.195,11.297,0.456,2.814,0.125,0.346|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|0|Ca|
0.8718903,0.5866199,0.6583525,8.004372,0.37081861,0.0613547040.022109449,0.
09086977,1.7889768,21.060514,0.49321577,1.331123|Earl J. Kirkland, Advanced
Computing in Electron Microscopy
aff|1|P|
0.30971116,0.12479106,0.11825268,109.17846,1.0443068,1.34549590.026600024,0
.18309815,0.9433259,2.8834162,1.3413857,7.549608|Earl J. Kirkland, Advanced
Computing in Electron Microscopy
aff|2|O|
0.36859024,0.36754256,0.13289645,19.395483,0.27710122,0.367539550.08393093,
0.758355,0.18163113,2.0436034,0.0010528987,0.031250093|Earl J. Kirkland,
Advanced Computing in Electron Microscopy
aff|3|C|
0.2531484,0.20876178,0.16695301,5.6980486,0.16025001,0.208774160.14163335,1

```

```
.3411286,0.36024445,3.8166533,8.6619286E-4,0.041220453|Earl J. Kirkland,
Advanced Computing in Electron Microscopy
ns|0|Ca|0.49
ns|1|P|0.513
ns|2|O|0.58
ns|3|C|0.665
aff|0|Ca|0.164,0.157,0.327,0.894,0.743,3.15,1.16,7.67,0.307,17.7|L. Peng et
al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276:: +2
aff|1|P|
0.1005,0.0977,0.4615,0.9084,1.0663,4.9654,2.5854,18.5471,1.2725,54.3648|L.
Peng et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276::Def
aff|2|O|0.0421,0.0609,0.21,0.559,0.852,2.96,1.82,11.5,1.117,37.7|L. Peng
et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276:: -2
aff|3|C|
0.0489,0.114,0.2091,1.0825,0.7537,5.4281,1.142,17.8811,0.3555,51.1341|L.
Peng et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276::Def
aff|0|Ca|15.6348,-0.0074,7.9518,0.6089,8.4372,10.3116,0.8537,25.9905,-
14.875|XRay:: RHF:: +2
aff|1|P|6.4345,1.9067,4.1791,27.157,1.78,0.526,1.4908,68.1645,1.1149|
XRay:: RHF::Def
aff|2|O|3.0485,13.2771,2.2868,5.7011,1.5463,0.3239,0.867,32.9089,0.2508|
XRay:: RHF::Def
aff|3|C|2.31,20.8439,1.02,10.2075,1.5886,0.5687,0.865,51.6512,0.2156|
XRay:: RHF::Def
```

- Óxido de cálcio (cúbica da face centrada):

```
file|C:\CaO_icsd163628.txt
name|CaO_icsd163628
creator|cospina
date|Tue Jun 22 09:32:19 BRT 2010
system|cubic
superCell|false
HMSymbol|225|24|1|0|0| F m -3 m
rps|0| x , y , z
rps|1| -x , -y , z
rps|2| -x , y , -z
rps|3| x , -y , -z
rps|4| z , x , y
rps|5| z , -x , -y
rps|6| -z , -x , y
rps|7| -z , x , -y
rps|8| y , z , x
rps|9| -y , z , -x
rps|10| y , -z , -x
rps|11| -y , -z , x
rps|12| y , x , -z
rps|13| -y , -x , -z
rps|14| y , -x , z
rps|15| -y , x , z
rps|16| x , z , -y
rps|17| -x , z , y
rps|18| -x , -z , -y
rps|19| x , -z , y
rps|20| z , y , -x
rps|21| z , -y , x
rps|22| -z , y , x
rps|23| -z , -y , -x
lattice|0|0.481072
lattice|1|0.481072
lattice|2|0.481072
lattice|3|90.0
lattice|4|90.0
lattice|5|90.0
atom|0|Ca,a,0.000,0.000,0.000,0.005,1.000,0.049,Def,0
atom|1|O ,b,0.500,0.500,0.500,0.005,1.000,0.029,Def,0
aff|0|Ca|4.47,99.523,2.971,22.696,1.97,4.195,0.482,0.417|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
```

```

aff|1|o |0.455,23.78,0.917,7.622,0.472,2.144,0.138,0.296|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|0|Ca|
0.8718903,0.5866199,0.6583525,8.004372,0.37081861,0.0613547040.022109449,0.
09086977,1.7889768,21.060514,0.49321577,1.331123|Earl J. Kirkland, Advanced
Computing in Electron Microscopy
aff|1|o|
0.36859024,0.36754256,0.13289645,19.395483,0.27710122,0.367539550.08393093,
0.758355,0.18163113,2.0436034,0.0010528987,0.031250093|Earl J. Kirkland,
Advanced Computing in Electron Microscopy
ns|1|o|Ca|0.49
ns|1|o |0.58
aff|0|Ca|
0.2355,0.1742,0.9916,1.8329,2.3959,8.8407,3.7252,47.4583,2.5647,134.9613|L.
Peng et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276::Def
aff|1|o |
0.0365,0.0652,0.1729,0.6184,0.5805,2.9449,0.8814,9.6298,0.3121,28.2195|L.
Peng et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276::Def
aff|0|Ca|8.6266,10.4421,7.3873,0.6599,1.5899,85.7484,1.0211,178.437,1.3751|
XRay:: RHF::Def
aff|1|o |3.0485,13.2771,2.2868,5.7011,1.5463,0.3239,0.867,32.9089,0.2508|
XRay:: RHF::Def

```

-  $\alpha$ -pirofosfato de cálcio (monoclínico):

```

file|C:\a-Ca2O2P7_icsd22225.txt
name|a-Ca2O2P7_icsd22225
creator|cospina
date|Tue Jul 20 14:33:12 BRT 2010
system|monoclinic
superCell|false
HMSymbol|14|2|1|0|2| P 21/n
rps|0| x, y, z
rps|1| 1/2 - x, 1/2 + y, 1/2 - z
lattice|0|1.266
lattice|1|0.8542
lattice|2|0.5315
lattice|3|90.0
lattice|4|90.3
lattice|5|90.0
atom|0|Ca,e,0.7652,0.8128,0.7433,0.005,1.000,0.041,+2,2
atom|1|Ca,e,0.5902,0.6142,0.2395,0.005,1.000,0.041,+2,2
atom|2|P ,e,0.0281,0.2334,0.7349,0.005,1.000,0.036,Def,2
atom|3|P ,e,0.1798,0.4863,0.7699,0.005,1.000,0.036,Def,2
atom|4|O ,e,0.0637,0.4106,0.7352,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|5|O ,e,0.0559,0.1566,0.0161,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|6|O ,e,0.0825,0.1464,0.5214,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|7|O ,e,0.0887,0.2362,0.6805,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|8|O ,e,0.2411,0.4611,0.5241,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|9|O ,e,0.236,0.4046,0.9828,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|10|O ,e,0.1631,0.6537,0.8403,0.005,1.000,0.029,-2,2
aff|0|Ca|4.47,99.523,2.971,22.696,1.97,4.195,0.482,0.417|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|1|P |1.888,44.876,2.469,13.538,0.805,2.642,0.32,0.361|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|2|o |0.455,23.78,0.917,7.622,0.472,2.144,0.138,0.296|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|0|Ca|
0.8718903,0.5866199,0.6583525,8.004372,0.37081861,0.0613547040.022109449,0.
09086977,1.7889768,21.060514,0.49321577,1.331123|Earl J. Kirkland, Advanced
Computing in Electron Microscopy
aff|1|P|
0.30971116,0.12479106,0.11825268,109.17846,1.0443068,1.34549590.026600024,0
.18309815,0.9433259,2.8834162,1.3413857,7.549608|Earl J. Kirkland, Advanced
Computing in Electron Microscopy
aff|2|o|
0.36859024,0.36754256,0.13289645,19.395483,0.27710122,0.367539550.08393093,
0.758355,0.18163113,2.0436034,0.0010528987,0.031250093|Earl J. Kirkland,

```

Advanced Computing in Electron Microscopy

```

ns1|0|Ca|0.49
ns1|1|P|0.513
ns1|2|O|0.58
aff|0|Ca|0.164,0.157,0.327,0.894,0.743,3.15,1.16,7.67,0.307,17.7|L. Peng et
al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276:: +2
aff|1|P|
0.1005,0.0977,0.4615,0.9084,1.0663,4.9654,2.5854,18.5471,1.2725,54.3648|L.
Peng et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276::Def
aff|2|O|0.0421,0.0609,0.21,0.559,0.852,2.96,1.82,11.5,1.117,37.7|L. Peng
et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276:: -2
aff|0|Ca|15.6348,-0.0074,7.9518,0.6089,8.4372,10.3116,0.8537,25.9905,-
14.875|XRay:: RHF:: +2
aff|1|P|6.4345,1.9067,4.1791,27.157,1.78,0.526,1.4908,68.1645,1.1149|
XRay:: RHF::Def
aff|2|O|3.0485,13.2771,2.2868,5.7011,1.5463,0.3239,0.867,32.9089,0.2508|
XRay:: RHF::Def

```

-  $\beta$ -pirofosfato de cálcio (tetragonal):

```

file|C:\b-ca2o2p7_icsd73712.txt
name|b-ca2o2p7_icsd73712
creator|cospina
date|Tue Jul 20 11:45:57 BRT 2010
system|tetragonal
superCell|false
HMSymbol|76|4|0|0|0| P 41
rps|0| x , y , z
rps|1| -x , -y , 1/2 + z
rps|2| -y , x , 1/4 + z
rps|3| y , -x , 3/4 + z
lattice|0|0.6858
lattice|1|0.6858
lattice|2|2.4147
lattice|3|90.0
lattice|4|90.0
lattice|5|90.0
atom|0|Ca,a,0.1374,0.2313,0.000,0.005,1.000,0.041,+2,2
atom|1|Ca,a,0.1591,0.5447,0.24262,0.005,1.000,0.041,+2,2
atom|2|Ca,a,0.7895,0.7337,0.13802,0.005,1.000,0.041,+2,2
atom|3|Ca,a,0.3627,0.1054,0.13548,0.005,1.000,0.041,+2,2
atom|4|P ,a,0.6213,0.3078,0.02345,0.005,1.000,0.036,Def,2
atom|5|P ,a,0.8673,0.2534,0.12431,0.005,1.000,0.036,Def,2
atom|6|P ,a,0.0463,0.7148,0.01863,0.005,1.000,0.036,Def,2
atom|7|P ,a,0.2873,0.6462,0.12074,0.005,1.000,0.036,Def,2
atom|8|O ,a,0.4607,0.1584,0.0426,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|9|O ,a,0.7727,0.1984,0.0133,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|10|O ,a,0.5303,0.4921,0.0001,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|11|O ,a,0.7395,0.3776,0.0789,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|12|O ,a,0.7364,0.0873,0.1469,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|13|O ,a,0.0519,0.1769,0.0953,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|14|O ,a,0.8994,0.4088,0.1695,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|15|O ,a,0.8537,0.7907,0.0433,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|16|O ,a,0.1855,0.8795,0.0011,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|17|O ,a,0.0229,0.5542,0.0249,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|18|O ,a,0.1582,0.5873,0.0666,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|19|O ,a,0.345,0.4526,0.1474,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|20|O ,a,0.4622,0.7756,0.1015,0.005,1.000,0.029,-2,2
atom|21|O ,a,0.1474,0.7722,0.1572,0.005,1.000,0.029,-2,2
aff|0|Ca|4.47,99.523,2.971,22.696,1.97,4.195,0.482,0.417|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|1|P|1.888,44.876,2.469,13.538,0.805,2.642,0.32,0.361|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|2|O|0.455,23.78,0.917,7.622,0.472,2.144,0.138,0.296|Doyle - Turner
Acta Cryst. A24 (1968), 390
aff|0|Ca|
0.8718903,0.5866199,0.6583525,8.004372,0.37081861,0.0613547040.022109449,0.
09086977,1.7889768,21.060514,0.49321577,1.331123|Earl J. Kirkland, Advanced

```



Computing in Electron Microscopy

aff|1|P|  
0.30971116,0.12479106,0.11825268,109.17846,1.0443068,1.34549590.026600024,0  
.18309815,0.9433259,2.8834162,1.3413857,7.549608|Earl J. Kirkland, Advanced

Computing in Electron Microscopy

aff|2|O|  
0.36859024,0.36754256,0.13289645,19.395483,0.27710122,0.367539550.08393093,  
0.758355,0.18163113,2.0436034,0.0010528987,0.031250093|Earl J. Kirkland,  
Advanced Computing in Electron Microscopy

ns|0|Ca|0.49

ns|1|P|0.513

ns|2|O|0.58

aff|0|Ca|0.164,0.157,0.327,0.894,0.743,3.15,1.16,7.67,0.307,17.7|L. Peng et  
al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276:: +2

aff|1|P|

0.1005,0.0977,0.4615,0.9084,1.0663,4.9654,2.5854,18.5471,1.2725,54.3648|L.  
Peng et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276::Def

aff|2|O|0.0421,0.0609,0.21,0.559,0.852,2.96,1.82,11.5,1.117,37.7|L. Peng  
et al., Acta Cryst. A52 (1996) 257-276:: -2

aff|0|Ca|15.6348,-0.0074,7.9518,0.6089,8.4372,10.3116,0.8537,25.9905,-  
14.875|XRay:: RHF:: +2

aff|1|P|6.4345,1.9067,4.1791,27.157,1.78,0.526,1.4908,68.1645,1.1149|

XRay:: RHF::Def

aff|2|O|3.0485,13.2771,2.2868,5.7011,1.5463,0.3239,0.867,32.9089,0.2508|

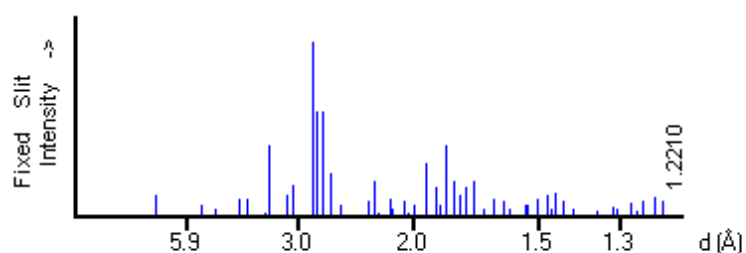
XRay:: RHF::Def

## APÊNDICE C

### DISTÂNCIAS INTERPLANARES DE ALGUNS FOSFATOS DE CÁLCIO

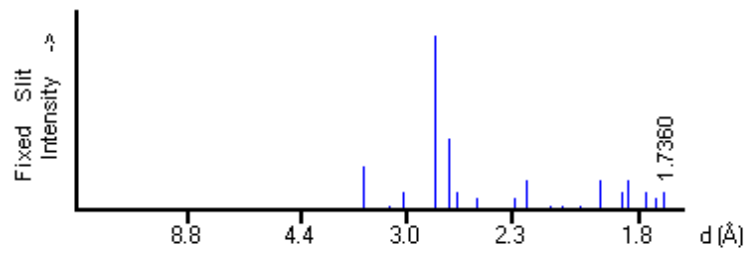
A seguir são mostradas os valores das distâncias interplanares com seus correspondentes índices de Miller (hkl) das estruturas usadas no método de correspondência. Estes dados foram obtidos do programa PCPDFWIN.

#### 1) Hidroxiapatita (HAp), $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)(\text{OH})_2$ : (PCPDF: 09-0432; hexagonal)



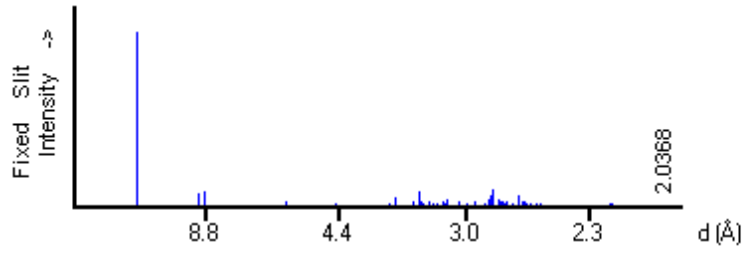
d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l
8.1700	12	1	0	0	2.0650	8	1	1	3	1.4650	4	5	1	0
5.2600	6	1	0	1	2.0400	2	4	0	0	1.4520	13	3	0	4
4.7200	4	1	1	0	2.0000	6	2	0	3	1.4520	13	3	2	3
4.0700	10	2	0	0	1.9430	30	2	2	2	1.4330	9	5	1	1
3.8800	10	1	1	1	1.8900	16	3	1	2	1.4070	4	4	2	2
3.5100	2	2	0	1	1.8710	6	3	2	0	1.4070	4	4	1	3
3.4400	40	0	0	2	1.8410	40	2	1	3	1.3480	3	5	1	2
3.1700	12	1	0	2	1.8060	20	3	2	1	1.3160	5	4	3	1
3.0800	18	2	1	0	1.7800	12	4	1	0	1.3160	5	4	0	4
2.8140	100	2	1	1	1.7540	16	4	0	2	1.3060	4	5	2	0
2.7780	60	1	1	2	1.7220	20	0	0	4	1.3060	4	2	0	5
2.7200	60	3	0	0	1.6840	4	1	0	4	1.2800	7	4	2	3
2.6310	25	2	0	2	1.6440	10	3	2	2	1.2650	3	3	2	4
2.5280	6	3	0	1	1.6110	8	3	1	3	1.2650	3	6	0	2
2.2960	8	2	1	2	1.5870	4	5	0	1	1.2570	9	2	1	5
2.2620	20	3	1	0	1.5420	6	4	2	0	1.2490	1	4	3	2
2.2280	2	2	2	1	1.5300	6	3	3	1	1.2350	11	5	1	3
2.1480	10	3	1	1	1.5030	10	2	1	4	1.2210	9	5	2	2
2.1340	4	3	0	2	1.4740	12	5	0	2					

2) Hidroxiapatita carbonatada de tipo B (B-CHAp),  $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-x-2y}(\text{CO}_3)_y$ , com  $0 \leq x \leq 1.1$  e  $0 \leq y \leq 0.2$ : (PCPDF: 19-0272, hexagonal)



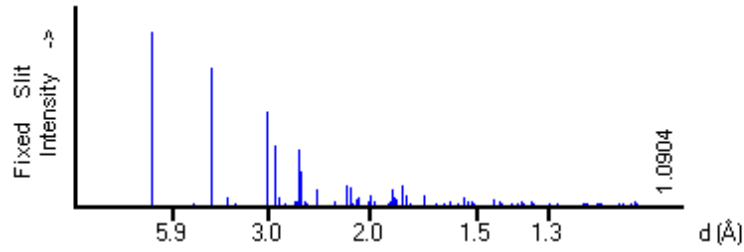
d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l
3.4600	25	0	0	2	2.4940	6	3	0	1	1.9290	16	2	2	2
3.1700	<2	1	0	2	2.2850	6b	2	1	2	1.8580	10	3	2	0
3.0400	10	2	1	0	2.2310	16	3	1	0	1.8380	16	2	1	3
2.7800	100	1	1	2	2.1240	2b	3	0	2	1.7830	10	3	2	1
2.6800	40	3	0	0	2.0690	2b	1	1	3	1.7540	6b	3	0	3
2.6220	10	2	0	2	2.0040	2b	2	0	3	1.7360	10b	0	0	4

3) Fosfato octacálcico (OCP),  $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ : (PCPDF: 79-0423; triclínica)



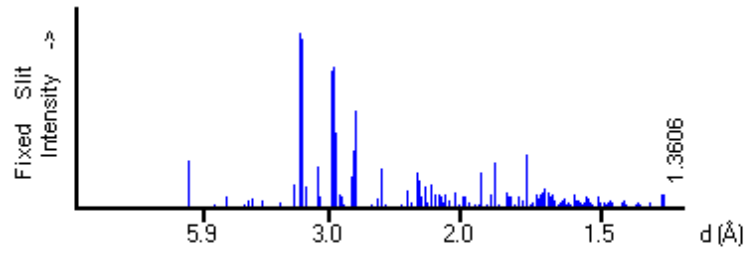
d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l
18.636	999*	1	0	0	3.9157	9	1	$\bar{2}$	1	3.1061	8	2	$\bar{1}$	2
9.3836	77	$\bar{1}$	1	0	3.8768	5	$\bar{1}$	2	1	3.0537	23	$\bar{3}$	0	2
9.3836	77	2	0	0	3.8768	5	$\bar{2}$	2	1	3.0537	23	1	1	2
9.0215	81	0	1	0	3.8567	11	4	$\bar{1}$	1	3.0071	13	0	3	0
7.8603	1	$\bar{2}$	1	0	3.8567	11	2	$\bar{2}$	1	3.0071	13	4	3	0
7.2595	1	1	1	0	3.8275	4	$\bar{3}$	$\bar{1}$	1	2.9364	23	$\bar{3}$	$\bar{2}$	1
6.8272	1	0	0	1	3.7657	5	4	0	1	2.9364	23	3	0	2
6.5116	8	$\bar{1}$	0	1	3.7331	13	0	2	1	2.9055	9	6	$\bar{1}$	1
6.3141	3	1	0	1	3.7331	13	5	0	0	2.8702	12	$\bar{2}$	3	1
6.2122	1	3	0	0	3.6574	50	3	$\bar{2}$	1	2.8702	12	2	1	2
6.1117	7	$\bar{3}$	1	0	3.6297	10	2	2	0	2.8496	41	3	2	1
5.6368	9	2	1	0	3.5533	1	$\bar{1}$	$\bar{2}$	1	2.8496	41	$\bar{3}$	3	1
5.6368	9	$\bar{2}$	0	1	3.4710	24	1	2	1	2.8376	67	3	$\bar{3}$	1
5.5061	30	1	$\bar{1}$	1	3.4710	24	$\bar{5}$	2	0	2.8376	67	$\bar{1}$	3	1
5.5061	30	0	$\bar{1}$	1	3.4605	22	$\bar{5}$	1	1	2.8236	95	$\bar{5}$	3	0
5.3862	5	0	1	1	3.4431	7	4	2	1	2.8236	95	4	0	2
5.3862	5	2	0	1	3.4136	81	0	0	2	2.7756	40	6	0	1
5.2187	3	$\bar{2}$	1	1	3.3864	24	$\bar{1}$	0	2	2.7756	40	$\bar{3}$	$\bar{1}$	2
5.0924	10	2	$\bar{1}$	1	3.3702	18	4	$\bar{2}$	1	2.7676	32	$\bar{2}$	2	2
5.0569	7	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	3.3391	6	5	0	1	2.7615	25	$\bar{1}$	2	2
4.8938	7	1	1	1	3.3391	6	5	$\bar{1}$	1	2.7615	25	4	3	1
4.8159	7	4	1	0	3.3064	29	4	$\bar{1}$	1	2.7536	18	6	$\bar{2}$	1
4.7453	1	$\bar{1}$	2	0	3.2777	20	6	1	0	2.7536	18	2	$\bar{2}$	2
4.7078	2	$\bar{3}$	0	1	3.2494	12	$\bar{2}$	0	2	2.7455	15	0	$\bar{2}$	2
4.7078	2	$\bar{2}$	2	0	3.2494	12	$\bar{2}$	$\bar{2}$	1	2.7342	29	0	3	1
4.6591	1	4	0	0	3.1957	24	1	$\bar{1}$	2	2.7342	29	4	$\bar{1}$	2
4.4767	12	3	1	0	3.1957	24	3	2	0	2.7133	7	$\bar{3}$	2	2
4.4767	12	3	$\bar{1}$	1	3.1843	23	4	1	1	2.6931	18	4	0	2
4.3766	1	$\bar{3}$	2	0	3.1741	15	$\bar{2}$	3	0	2.6624	60	7	0	0
4.2659	11	2	1	1	3.1741	15	0	1	2	2.6624	60	3	1	2
4.0946	2	1	2	0	3.1622	37	2	2	1	2.6569	37	$\bar{1}$	$\bar{2}$	2
4.0112	1	4	1	1	3.1622	37	2	0	2	2.6399	27	$\bar{7}$	1	1
3.9301	8	4	0	1	3.1306	8	$\bar{1}$	3	0	2.6399	27	$\bar{1}$	3	1
3.9301	8	4	2	0	3.1306	8	$\bar{1}$	$\bar{1}$	2	2.6265	30	$\bar{5}$	3	1
3.9157	9	$\bar{5}$	1	0	3.1061	8	6	0	0	2.6265	30	2	3	0

4) Brushita (DCPD),  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : (PCPDF: 72-0713; monoclinica)



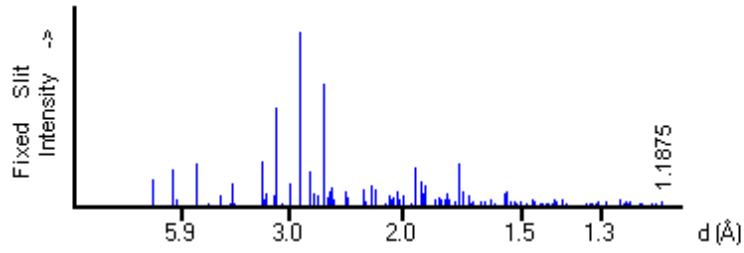
d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l
7.5900	999 *	0	2	0	1.9412	8	1	3	2	1.5093	6	1	7	2
5.2430	1	0	1	1	1.8975	17	0	8	0	1.5062	5	3	5	0
4.9232	15	1	1	0	1.8862	29	3	1	2	1.4848	4	2	7	1
4.2371	794	1	2	1	1.8752	98	0	6	2	1.4819	2	1	9	2
3.7950	46	0	4	0	1.8575	49	3	2	1	1.4647	4	1	3	4
3.7504	5	0	3	1	1.8525	37	2	3	3	1.4622	4	2	4	2
3.6279	13	1	3	0	1.8484	11	0	1	3	1.4586	4	2	9	1
3.0460	536	1	4	1	1.8171	90	1	4	3	1.4532	36	3	2	1
3.0460	536	1	1	2	1.8139	117	2	6	0	1.4532	36	4	0	2
2.9244	349	1	2	1	1.7972	62	2	6	2	1.4406	2	3	1	4
2.8534	56	2	1	1	1.7787	20	1	8	1	1.4336	27	1	4	3
2.7934	14	0	0	2	1.7787	20	1	7	2	1.4295	15	3	7	2
2.6675	23	0	5	1	1.7476	8	0	3	3	1.4267	10	4	2	2
2.6454	30	1	3	2	1.7378	2	2	7	1	1.4123	11	0	7	3
2.6215	324	1	5	0	1.7282	6	1	5	2	1.4123	11	3	6	3
2.6215	324	0	2	2	1.7236	6	3	1	0	1.4077	7	4	1	1
2.6022	199	2	0	0	1.7102	61	3	4	1	1.3967	15	0	0	4
2.5535	33	2	0	2	1.6916	1	2	5	1	1.3921	10	4	1	3
2.5300	12	0	6	0	1.6648	5	2	5	3	1.3793	19	3	4	1
2.5194	21	2	3	1	1.6610	18	3	2	3	1.3690	29	1	10	1
2.4616	2	2	2	0	1.6410	4	3	3	0	1.3664	15	1	5	4
2.4324	102	1	4	1	1.6279	19	1	8	1	1.3566	2	4	4	2
2.4202	99	2	2	2	1.6146	10	0	9	1	1.3546	2	3	7	0
2.2670	29	1	6	1	1.6112	8	3	5	2	1.3481	7	3	8	1
2.2496	6	0	4	2	1.6020	23	1	6	3	1.3481	7	4	3	3
2.1701	124	1	5	2	1.5874	2	0	5	3	1.3429	25	2	6	2
2.1461	109	2	4	0	1.5845	4	2	0	2	1.3397	19	0	11	1
2.1185	14	2	4	2	1.5696	20	0	8	2	1.3339	6	1	11	0
2.0990	39	2	5	1	1.5516	47	2	0	4	1.3339	6	0	10	2
2.0822	56	1	1	2	1.5516	47	2	2	2	1.3227	9	2	6	4
2.0191	24	0	7	1	1.5331	24	2	8	0	1.3155	3	1	9	2
2.0191	24	2	1	1	1.5230	27	2	8	2	1.3107	8	2	10	0
2.0017	41	1	7	0	1.5230	27	1	1	4	1.3107	8	0	4	4
1.9969	62	1	2	3	1.5202	27	2	2	4	1.3048	4	2	10	2
1.9738	34	2	1	3	1.5171	14	1	2	3	1.3011	17	4	0	0

5) Monetita (DCP), CaHPO<sub>4</sub> (PCPDF: 75-1520; triclinica)



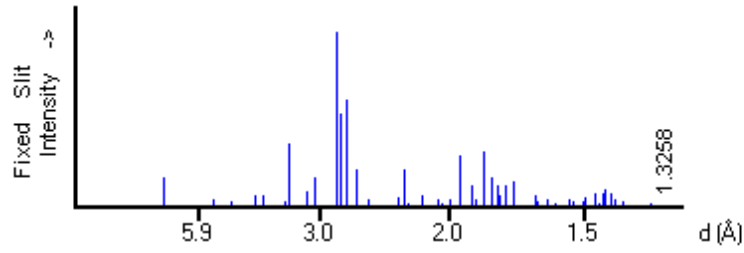
d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l
6.7549	263	0	0	1	2.4069	10	2	2	1	1.9831	66	3	0	1
6.6091	11	0	1	0	2.3576	19	2	2	0	1.9611	28	0	2	3
5.4531	17	1	0	1	2.3468	11	2	2	0	1.9611	28	2	1	3
5.0031	59	0	1	1	2.3075	95	1	0	3	1.9442	3	0	3	2
4.6935	4	1	1	0	2.2893	24	2	2	1	1.9378	16	1	3	2
4.4869	16	0	1	1	2.2893	24	3	0	1	1.9185	13	3	1	1
4.3907	42	1	1	1	2.2516	197	0	0	3	1.9107	200	3	2	1
4.2723	54	1	0	1	2.2434	132	0	2	2	1.8809	22	2	3	1
4.0431	40	1	1	1	2.2394	149	1	2	2	1.8809	22	3	1	1
3.7111	29	1	1	1	2.2326	86	3	0	0	1.8693	76	2	2	3
3.4763	125	1	1	1	2.2204	66	1	2	2	1.8539	259	3	2	1
3.3774	999*	0	0	2	2.2030	122	0	1	3	1.8539	259	3	2	0
3.3489	960	1	0	2	2.2030	122	0	3	0	1.8312	20	3	3	2
3.3489	960	2	0	0	2.1850	30	3	1	1	1.8177	3	3	0	3
3.3045	116	0	2	0	2.1648	132	2	2	1	1.8015	89	1	2	3
3.1283	238	1	1	2	2.1648	132	0	3	1	1.7981	52	2	3	1
3.1043	62	0	2	1	2.1421	70	3	1	1	1.7914	57	3	1	3
2.9689	774	1	2	0	2.1361	41	2	0	2	1.7866	63	2	3	2
2.9580	801	1	2	0	2.1181	28	3	1	0	1.7866	63	1	2	3
2.9373	427	1	2	1	2.1181	28	2	0	3	1.7733	22	0	2	3
2.8834	71	0	1	2	2.1122	76	3	1	0	1.7585	63	0	3	2
2.8723	59	1	1	2	2.1048	62	1	1	3	1.7585	63	1	3	2
2.8488	19	0	2	1	2.1048	62	1	3	1	1.7391	40	1	0	4
2.7617	181	1	0	2	2.0956	28	1	3	0	1.7391	40	2	2	2
2.7499	327	2	0	1	2.0898	75	1	3	0	1.7288	296	3	2	2
2.7265	549	1	2	1	2.0766	10	2	1	3	1.7288	296	3	2	1
2.7265	549	2	0	2	2.0766	10	2	1	2	1.7245	237	4	0	1
2.6345	4	1	1	2	2.0656	36	2	2	1	1.7162	19	3	1	3
2.5984	1	2	1	2	2.0656	36	0	1	3	1.7078	24	2	2	3
2.5832	18	2	1	1	2.0471	6	3	1	2	1.6906	76	2	0	3
2.5278	49	1	2	1	2.0305	80	0	3	1	1.6860	46	3	0	2
2.5015	221	0	2	2	2.0305	80	1	2	2	1.6804	69	0	1	4
2.4968	152	2	1	1	2.0177	13	1	3	1	1.6804	69	2	3	1
2.4698	12	1	1	2	1.9913	68	2	1	2	1.6779	58	2	0	4
2.4491	9	2	1	2	1.9856	48	1	3	1	1.6740	85	4	0	0

6)  $\beta$ -fosfato tricálcico ( $\beta$ -TCP),  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ : (PCDPF: 70-2065, romboédrico)



d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l
8.1381	151	0	1	2	2.2485	31	1	1	15	1.7231	138	3	3	3
6.4971	209	1	0	4	2.2437	28	0	4	2	1.7098	80	3	0	18
6.2291	42	0	0	6	2.2096	9	2	2	9	1.7098	80	1	3	16
5.2195	249	1	1	0	2.2096	9	3	1	8	1.7047	52	2	4	1
4.8140	21	1	1	3	2.1967	115	4	0	4	1.7047	52	2	1	19
4.3935	66	2	0	2	2.1657	97	3	0	12	1.7013	10	4	2	2
4.1504	19	0	1	8	2.1037	13	1	2	14	1.6862	58	5	0	8
4.0690	135	0	2	4	2.0822	40	1	3	10	1.6862	58	1	1	21
4.0007	22	1	1	6	2.0763	60	0	0	18	1.6806	43	3	2	13
3.4539	260	1	0	10	2.0763	60	0	2	16	1.6806	43	2	4	4
3.4027	41	2	1	1	2.0708	44	3	2	1	1.6757	16	3	3	6
3.3612	78	1	2	2	2.0613	46	2	3	2	1.6665	30	4	1	12
3.2496	60	1	1	9	2.0345	82	0	4	8	1.6530	2	3	1	17
3.2496	60	2	0	8	2.0247	41	3	2	4	1.6378	30	1	2	20
3.2091	559	2	1	4	2.0175	26	3	1	11	1.6378	30	2	3	14
3.1076	13	0	0	12	2.0003	66	2	2	12	1.6276	20	0	5	10
3.1076	13	1	2	5	2.0003	66	2	3	5	1.6276	20	2	4	7
3.0134	129	3	0	0	1.9727	9	4	1	0	1.6242	28	2	2	18
2.8804	999*	0	2	10	1.9485	20	1	4	3	1.6242	28	4	0	16
2.8804	999*	2	1	7	1.9340	217	4	0	10	1.6045	45	3	3	9
2.7580	203	1	2	8	1.9340	217	3	2	7	1.6045	45	4	2	8
2.7127	73	3	0	6	1.9293	122	1	1	18	1.5997	44	5	1	4
2.6745	61	1	1	12	1.9293	122	2	1	16	1.5902	12	0	2	22
2.6097	702	2	2	0	1.8956	139	2	3	8	1.5867	10	1	5	5
2.5603	49	0	1	14	1.8896	79	1	3	13	1.5538	75	2	4	10
2.5543	87	2	2	3	1.8807	118	1	4	6	1.5538	75	5	1	7
2.5218	110	2	1	10	1.8488	1	1	2	17	1.5509	82	3	2	16
2.5017	41	1	3	1	1.8300	36	0	1	20	1.5466	43	4	1	15
2.4851	7	3	1	2	1.8135	46	3	2	10	1.5337	23	1	5	8
2.4216	9	1	3	4	1.7996	40	5	0	2	1.5263	4	4	2	11
2.4070	87	1	2	11	1.7819	43	4	1	9	1.5212	27	2	1	22
2.4070	87	2	2	6	1.7751	70	0	5	4	1.5189	18	3	3	12
2.3771	53	3	1	5	1.7702	43	2	3	11	1.5067	34	6	0	0
2.2986	6	2	0	14	1.7398	26	3	3	0	1.4983	7	3	1	20
2.2616	101	1	0	16	1.7269	249	2	0	20	1.4983	7	5	0	14

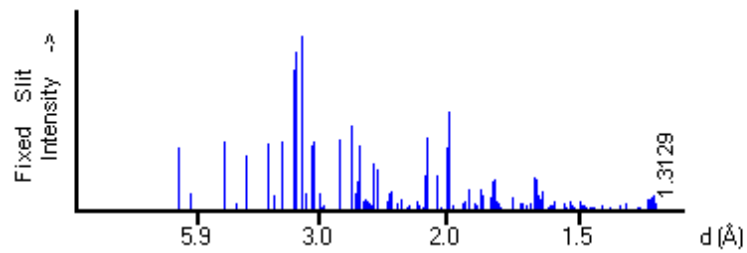
7) Hidroxiapatita (HAp), (PCPDF: 76-0694; monoclinica)



d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l
8.1591	165	1	0	0	2.7784	525	$\bar{1}$	4	2	2.0623	45	$\bar{2}$	2	3
8.1591	165	0	2	0	2.7197	613	$\bar{3}$	6	0	2.0623	45	$\bar{1}$	4	3
6.3406	1	0	1	1	2.7197	613	3	0	0	2.0397	12	$\bar{4}$	8	0
5.5569	1	$\bar{1}$	1	1	2.6301	213	$\bar{2}$	4	2	2.0397	12	0	8	0
5.2603	45	1	0	1	2.6301	213	0	4	2	2.0164	1	$\bar{3}$	7	2
5.2603	45	0	2	1	2.5293	42	$\bar{3}$	6	1	2.0164	1	3	1	2
4.7107	24	$\bar{1}$	4	0	2.5293	42	3	0	1	1.9994	38	$\bar{2}$	4	3
4.7107	24	$\bar{2}$	2	0	2.4994	3	$\bar{2}$	7	1	1.9994	38	0	4	3
4.5929	2	$\bar{1}$	3	1	2.4994	3	2	3	1	1.9698	2	$\bar{3}$	9	1
4.5929	2	1	1	1	2.4743	6	$\bar{2}$	5	2	1.9698	2	3	3	1
4.2672	2	0	3	1	2.4743	6	2	1	2	1.9558	8	1	3	3
4.0795	64	0	4	0	2.4428	2	$\bar{1}$	7	1	1.9558	8	$\bar{4}$	8	1
4.0795	64	2	0	0	2.4428	2	1	5	1	1.9435	285	$\bar{2}$	8	2
3.8871	63	$\bar{2}$	2	1	2.3678	2	0	5	2	1.9435	285	2	4	2
3.8871	63	$\bar{1}$	4	1	2.3553	2	$\bar{2}$	8	0	1.9148	2	1	7	1
3.7813	2	$\bar{2}$	3	1	2.3553	2	4	4	0	1.9148	2	$\bar{1}$	9	1
3.7813	2	$\bar{2}$	1	1	2.3402	1	$\bar{3}$	7	1	1.8906	121	$\bar{3}$	8	2
3.5092	24	2	0	1	2.3402	1	3	1	1	1.8906	121	1	6	2
3.5092	24	0	4	1	2.3195	2	$\bar{3}$	3	2	1.8718	40	$\bar{5}$	4	0
3.4407	358	0	0	2	2.2964	49	$\bar{3}$	4	2	1.8718	40	2	6	0
3.3666	6	0	1	2	2.2964	49	$\bar{1}$	6	2	1.8405	313	$\bar{1}$	6	3
3.2885	1	$\bar{1}$	5	1	2.2629	205	$\bar{3}$	8	0	1.8405	313	$\bar{3}$	4	3
3.2885	1	1	3	1	2.2629	205	4	2	0	1.8173	6	$\bar{5}$	5	1
3.2319	4	$\bar{1}$	1	2	2.2284	20	$\bar{2}$	8	1	1.8062	161	$\bar{2}$	10	1
3.1703	90	$\bar{1}$	2	2	2.2284	20	2	4	1	1.8062	161	3	4	1
3.1703	90	1	0	2	2.2082	4	$\bar{1}$	2	3	1.7804	118	1	8	0
3.0838	165	$\bar{3}$	4	0	2.2082	4	0	2	3	1.7804	118	$\bar{5}$	2	0
3.0838	165	2	2	0	2.1496	57	4	2	1	1.7739	64	$\bar{5}$	7	1
3.0047	2	$\bar{1}$	3	2	2.1496	57	1	6	1	1.7739	64	$\bar{5}$	3	1
3.0047	2	1	1	2	2.1336	11	3	0	2	1.7648	4	$\bar{3}$	9	2
2.9488	2	0	5	1	2.1336	11	0	6	2	1.7648	4	3	3	2
2.9078	2	0	3	2	2.1135	3	2	3	2	1.7546	121	$\bar{4}$	8	2
2.8142	999*	2	2	1	2.1135	3	0	3	3	1.7546	121	4	0	2
2.8142	999*	$\bar{1}$	6	1	2.0809	1	$\bar{1}$	7	2	1.7203	138	0	0	4
2.7784	525	$\bar{2}$	2	2	2.0809	1	1	5	2	1.6923	2	$\bar{1}$	1	4

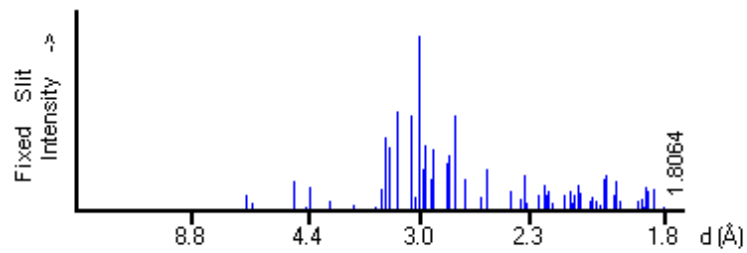


8)  $\alpha$  – pirofosfato,  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ : (PCPDF: 73-0440; monoclinica)



d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l
7.0809	362	1	1	0	2.9505	28	$\bar{2}$	2	1	2.2905	44	4	2	1
6.3299	100	2	0	0	2.9425	20	2	2	1	2.2563	60	0	2	2
5.0857	6	2	1	0	2.7779	407	1	3	0	2.2196	21	$\bar{1}$	2	2
4.9097	386	$\bar{1}$	0	1	2.6574	488	0	0	2	2.2196	21	1	2	2
4.9097	386	1	0	1	2.6179	68	$\bar{3}$	2	1	2.2123	27	$\bar{5}$	1	1
4.5127	44	0	1	1	2.6096	102	3	2	1	2.2039	13	5	1	1
4.2567	295	$\bar{1}$	1	1	2.5966	162	2	3	0	2.1794	4	$\bar{3}$	1	2
4.2447	314	1	1	1	2.5966	162	4	1	1	2.1794	4	5	2	0
4.0469	1	1	2	0	2.5858	365	4	1	1	2.1698	11	3	1	2
3.7834	382	3	1	0	2.5428	53	4	2	0	2.1595	49	$\bar{3}$	3	1
3.6822	85	$\bar{2}$	1	1	2.5375	64	0	1	2	2.1548	32	3	3	1
3.5404	386	2	2	0	2.5098	46	0	3	1	2.1355	8	0	4	0
3.3292	802	0	2	1	2.4904	35	$\bar{1}$	1	2	2.1283	7	$\bar{2}$	2	2
3.3133	897	$\bar{3}$	0	1	2.4856	24	1	1	2	2.1223	21	2	2	2
3.2965	636	3	0	1	2.4607	270	$\bar{1}$	3	1	2.1167	35	4	3	0
3.2171	999*	$\bar{1}$	2	1	2.4607	270	1	3	1	2.1099	202	6	0	0
3.2171	999*	1	2	1	2.4275	232	5	1	0	2.1057	409	1	4	0
3.1649	96	4	0	0	2.3593	46	3	3	0	2.0484	204	6	1	0
3.0891	366	$\bar{3}$	1	1	2.3593	46	2	1	2	2.0299	11	4	0	2
3.0754	387	3	1	1	2.3512	99	2	1	2	2.0234	13	2	4	0
3.0018	96	3	2	0	2.3311	108	2	3	1	2.0185	10	$\bar{5}$	2	1
2.9677	16	4	1	0	2.2905	44	5	0	1	2.0121	6	5	2	1

9)  $\beta$  – pirofosfato,  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ : (PCPDF: 33-0297; tetragonal)



d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l
6.0400	9	0	0	4	2.7860	31	1	1	7	2.0920	14	0	2	9
5.8500	4	0	1	2	2.7480	54	0	2	5	2.0860	10	0	1	11
4.7300	16	1	1	0	2.6790	18	1	2	4	2.0820	8	1	3	2
4.4800	2	0	1	4	2.5720	7	0	2	6	2.0440	5	1	3	3
4.4000	13	1	1	2	2.5420	23	1	2	5	2.0380	7	2	2	6
4.0700	5	1	1	3	2.4900	1	0	1	9	2.0230	5	0	3	5
3.7200	3	1	1	4	2.4000	11	0	2	7	2.0120	3	0	0	12
3.4500	2	0	1	6	2.3520	6	2	2	1	1.9960	18	1	2	9
3.3800	12	1	1	5	2.3330	20	1	1	9	1.9910	20	1	1	11
3.3400	42	0	2	0	2.3190	4	2	2	2	1.9569	9	0	2	10
3.3100	36	0	2	1	2.2670	9	2	2	3	1.9498	17	2	2	7
3.2200	56	0	2	2	2.2600	7	2	1	7	1.9364	5	1	3	5
3.0900	54	0	2	3	2.2400	14	0	2	8	1.8784	5	2	1	10
3.0600	7	1	1	6	2.2280	8	0	3	0	1.8711	6	3	1	6
3.0200	100	0	0	8	2.2180	11	0	3	1	1.8603	2	2	2	8
2.9900	23	2	1	0	2.2010	4	2	2	4	1.8539	13	3	2	0
2.9660	37	2	1	1	2.1470	9	0	3	3	1.8490	11	3	2	1
2.9230	18	0	2	4	2.1230	11	2	1	8	1.8343	12	0	2	11
2.9010	35	2	1	2	2.1140	4	3	1	0	1.8322	12	2	3	2
2.8010	27	1	2	3	2.1050	9	1	3	1	1.8064	2	2	3	3