

Dissertação de Mestrado

***PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROXIAPATITA
NANOESTRUTURADA DOPADA COM ESTRÔNCIO***

ÉRICO RODRIGUES DOURADO

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

Rio de Janeiro, dezembro 2006

A meus pais, Lourival Alves Dourado

e

Maria da Conceição Rodrigues Dourado

AGRADECIMENTOS

Para a realização deste trabalho, foram de fundamental importância a participação, direta ou indireta, de várias pessoas e instituições merecedoras de um registro cronológico de agradecimentos.

Em primeiro lugar agradeço a DEUS, porque até aqui ELE tem me sustentado dando-me sabedoria, entendimento e perseverança para superar os obstáculos.

Aos meus pais pela possibilidade de me oferecerem uma boa educação e a meus irmãos pelo incentivo.

Ao professor Doutor Alexandre Rossi pela orientação e amizade no decorrer da realização deste trabalho.

A Jean Eon do Instituto de Química da UFRJ pela paciência na orientação na análise e interpretação dos espectros de EXAFS.

A professora Joyce Terra pelas discussões no estudo da estrutura da hidroxiapatita.

A Marcelo Prado (CBPF) pela colaboração neste trabalho.

A Silvia Raquel pela amizade e a boa orientação na preparação das amostras.

A Elisabeth Moreira pela amizade e orientação também na preparação das amostras, e nos refinamentos por Rietveld.

A Valeria Conde pela amizade e pelas medidas de raios X das amostras.

Ao pessoal do laboratório de Biomateriais do CBPF, Carlos (sosô), Elena, Amanda, Priscila e Carlos Ospina pela boa convivência durante a realização deste trabalho.

A Leonice do Instituto de Química da UFRJ pelas medidas de FTIR.

A Cleonice pelas medidas de Fluorescência de raios X.

Ao laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) Campinas pela realização de medidas de raios X e de EXAFS.

Aos professores: Sergio Duarte, Hélio da Mota, Ivan dos Santos, Evaldo Curado e Ricardo Galvão que contribuíram para minha formação.

A meus amigos Anderson Luís e Suenne Riguette por estarem sempre presentes em muitos momentos aqui no CBPF.

A todas amigas conquistadas aqui no CBPF desde o porteiro ao diretor.

A CAPES pelo auxílio financeiro.

RESUMO

Neste trabalho amostras de hidroxiapatitas nanoestruturadas, dopadas com Sr^{2+} , $\text{Ca}_{(10-x)}\text{Sr}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, em quantidades de 1%, 5%, 10% e 15% molar foram sintetizadas pelo método de precipitação aquosa. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X usando radiação síncrotron, fluorescência de raios X, microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de absorção de raios X (EXAFS) e a espectroscopia de fotoelétron de raios X (XPS). Os resultados mostraram que a substituição do cálcio pelo estrôncio leva a uma desordem estrutural da hidroxiapatita e uma instabilidade térmica que aumenta com o teor do metal. As amostras são constituídas por cristais aciculares de dimensões nanométricas (20-150nm) e o aumento da concentração de estrôncio diminui o tamanho médio dos cristalitos segundo a direção ao longo do eixo c. O tamanho do cristal no plano ab não é afetado pela incorporação do metal. A substituição do Ca^{2+} pelo Sr^{2+} na hidroxiapatita leva a uma expansão dos parâmetros de rede com uma ocupação preferencial do Sr^{2+} pelo sítio do Ca (II) com concentração acima de 5% molar de Sr^{2+} . A ocupação do Sr^{2+} no sítio do Ca(I) satura em concentrações acima de 10% molar do metal. Estes resultados sugerem que a energia associada ao processo de substituição no sítio do Ca(I) é maior do que a do Ca(II) e que as condições termodinâmicas não facilitarão a ocupação deste sítio quando a SrHA é precipitada em baixas temperaturas. A preferência pela ocupação do sítio do Ca (II) é maior nas amostras nanoestruturadas do que aquelas sintetizadas em altas temperaturas. Resultados obtidos pela técnica de EXAFS mostraram que o número de coordenação do Sr^{2+} é menor que do Ca^{2+} , indicando que a substituição introduz fortes modificações na estrutura local dos sítios.

ABSTRACT

In this work nanostructured hydroxyapatite samples doped with Sr^{2+} , $\text{Ca}_{(10-x)}\text{Sr}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, ($x= 0.1, 0.5, 1$ and 1.5), were synthesized by a precipitation method in aqueous solution. The samples were characterized by X-rays diffraction (XRD) using synchrotron radiation, X-rays fluorescence, transmission electron microscopy (TEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results showed that Ca^{2+} - Sr^{2+} substitution induced structural disorder and thermal instability to hydroxyapatite lattice, which increased with strontium content. Hydroxyapatite crystals doped with strontium, SrHA crystals like had needle shape and nanometric dimension (20-150 nm). Crystals mean size along SrHA c direction decreased with Ca^{2+} - Sr^{2+} substitution while crystal dimension parallel to ab plane was not affected. The SrHA unit cell parameters increased with the Sr^{2+} content and strontium preferentially occupy Ca^{2+} (II) sites for metal molar concentration above 5%. The Ca(II) sites occupancy in nanostructured SrHA samples was higher than in samples synthesized at high temperatures. However, it was verified that Ca(I) site occupancy by Sr^{2+} saturated for metal content up to 10% molar. These results suggested that Ca(I)- Sr^{2+} substitution involves higher energy than Ca(II)- Sr^{2+} substitution and that thermodynamic conditions do not favor the Sr^{2+} -Ca(I) substitution when SrHA was precipitated at low temperatures. EXAFS results revealed that the Sr^{2+} coordination number was smaller than Ca^{2+} one indicating that metal substitution induced strong modifications in the local sites structure.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Aumento da resistência mecânica com a dose administrada de estrôncio em ratos normais durante 104 semanas.

Figura 2 - Aumento da atividade fosfatase alcalina em animais com osteopenia com a dose de Sr de 0.6- 3.0 mmol Sr/kg/dia.

Figura 3 - O arranjo dos átomos que formam a HA em planos perpendiculares ao eixo c na célula unitária.

Figura 4 - A projeção da estrutura da HA no plano perpendicular ao eixo c.

Figura 5 - Estrutura da HA vista ao longo do eixo c.

Figura 6 - Coordenação completa ao redor de O_H ao longo do eixo c.

Figura 7 - Canal do Ca(II) ao longo do plano perpendicular ao eixo c.

Figura 8 - Canal do Ca(I) ao longo do eixo c na Célula unitária da HA.

Figura 9 - Coordenação entre o Ca(I) e os tetraedros de PO_4 .

Figura 10 - Diagrama blocos ilustrando o funcionamento do programa FullProf.

Figura 11 - Diagrama de Rietveld refinando-se apenas o fator de escala e o ponto zero. $R_B = 1290$ e $S = 8.12$.

Figura 12 - Diagrama de Rietveld refinando-se o fator de escala, o ponto zero, o parâmetro U e os 6 coeficientes de background. $R_B = 16.19$ e $S = 4.02$.

Figura 13 - Diagrama de Rietveld refinando-se o fator de escala, o ponto zero, o parâmetro U, os 6 coeficientes de background, $lorsize + Y_{00}$, parâmetros de rede a e c, coordenadas atômicas e 3 coeficientes dos harmônicos esféricos Y_{20} , Y_{40} e Y_{60} . $R_B = 6.90$ e $S = 3.79$.

Figura 14 - Diagrama de Rietveld refinando-se o fator de escala, o ponto zero, o parâmetro U, os 6 coeficientes de background, $lorsize + Y_{00}$, parâmetros de rede a e c, coordenadas atômicas, 3 coeficientes dos harmônicos esféricos Y_{20} , Y_{40} e Y_{60} , ocupações do Ca e do Sr, correção de assimetria e 2 coeficientes dos esféricos harmônicos Y_{66+} e Y_{66-} . $R_B = 3.74$ e $S = 2.87$.

Figura 15 - Diagrama de Rietveld refinando-se o fator de escala, o ponto zero, o parâmetro U, os 6 coeficientes de background, $lorsize + Y_{00}$, parâmetros de rede a e c, coordenadas atômicas, 3 coeficientes dos harmônicos esféricos Y_{20} , Y_{40} e Y_{60} , ocupações do Ca e do Sr,

correção de assimetria e 2 coeficientes dos esféricos harmônicos Y_{66+} e Y_{66-} e fator térmico isotrópico . $R_B = 2.94$ e $S = 2.66$.

Figura 16 - Espectro de infravermelho por transmitância da hidroxiapatita.

Figura 17 - Espectro de infravermelho por absorbância da hidroxiapatita.

Figura 18 - Modelo de oscilador harmônico: duas partículas de massas m_1 e m_2 ligadas por uma mola.

Figura 19 - Modos de vibração para a molécula CO_2 : a) estiramento simétrico, b) estiramento anti-simétrico e c) deformação.

Figura 20 - Diagrama esquemático do Interferômetro de Michelson.

Figura 21 - Diagrama esquemático da análise de infravermelho por Transformada de Fourier.

Figura 22 - Dispositivo experimental utilizado em processos de absorção.

Figura 23 - Espectro de absorção de raios X da amostra SrHA 15% na borda K do Sr.

Figura 24 - Representação da origem do sinal de EXAFS.

Figura 25 - O arranjo experimental do processo de preparação das amostras.

Figura 26 - Imagem obtida por MET para amostra de HA contendo 1% de Sr^{2+} (SrHA1%).

Figura 27 - Imagem obtida por MET para amostra de HA contendo 5% de Sr^{2+} (SrHA 5%).

Figura 28 - Imagem obtida por MET para amostra de HA contendo 10% de Sr^{2+} (SrHA 10%).

Figura 29 - Imagem obtida por MET para amostra de HA contendo 15% de Sr^{2+} (SrHA 15%).

Figura 30 - Padrão de difração da amostra HA não dopada com Sr^{2+} .

Figura 31 - Padrão de difração das amostras de SrHA contendo: a) 1% molar de Sr^{2+} e b) 10% molar de Sr^{2+} .

Figura 32 - Padrão de difração das amostras de SrHA contendo : a) 5% molar de Sr^{2+} e b) 15% molar de Sr^{2+} .

Figura 33 - Padrão de difração da amostra de hidroxiapatita HA: a) ajustado por Rietveld e b) diferença entre experimental e ajustado. O fator de Bragg e o indicador de qualidade são: $R_B = 4.45$ e $S = 1.22$, respectivamente.

Figura 34 - Padrão de difração da amostra de estrôncio apatita 1% molar (SrHA 1%): a) ajustado por Rietveld e b) diferença entre experimental e ajustado. $R_B = 3.11$ e $S = 1.45$.

Figura 35 - Padrão de difração da amostra de estrôncio apatita 5% molar (SrHA 5%): a) ajustado por Rietveld e b) diferença entre experimental e ajustado. $R_B = 4.43$ e $S = 1.64$.

Figura 36 - Padrão de difração da amostra de estrôncio apatita 10% molar (SrHA 10%): a) ajustado por Rietveld e b) diferença entre experimental e ajustado. $R_B = 3.56$ e $S = 1.46$.

Figura 37 - Padrão de difração da amostra de estrôncio apatita 15% molar (SrHA 15%): a) ajustado por Rietveld e b) diferença entre experimental e ajustado.: $R_B = 3.78$ e $S = 1.51$.

Figura 38 - Variação dos parâmetros de rede a e c em função do teor molar de Sr^{2+} na HA.

Figura 39 - Distribuição do Sr^{2+} nos sítios do Ca^{2+} segundo a) BiGi et al b) obtida neste trabalho.

Figura 40 - Forma e tamanho médio dos cristalitos das amostras: a) HA(M.I), b) SrHA com 1% molar de Sr^{2+} , c) SrHA com 5% molar de Sr^{2+} .

Figura 41 - Forma e tamanho médio dos cristalitos das amostras: a) SrHA com 10% molar de Sr^{2+} e b) SrHA com 15% molar de Sr^{2+} .

Figura 42 - Padrão de difração da amostra de estrôncio apatita 5% molar (SrHA 5%) tratada a 500°C em atmosfera normal por 2 horas: a) experimental, b) ajustado por Rietveld, c) diferença entre experimental e ajustado. $R_B = 2.80$ e $S = 1.36$.

Figura 43 - Padrão de difração da amostra de estrôncio apatita c 5% molar (SrHA 5%) tratada a 700°C em atmosfera normal por 2 horas: a) experimental, b) ajustado por Rietveld, c) diferença entre experimental e ajustado. $R_B = 2.68$ e $S = 1.45$.

Figura 44 - Padrão de difração da amostra de estrôncio apatita 15% molar (SrHA 5%) tratada a 500°C em atmosfera normal por 2 horas: a) experimental, b) ajustado por Rietveld, c) diferença entre experimental e ajustado. $R_B = 2.67$ e $S = 1.42$.

Figura 45 - Padrão de difração da amostra de estrôncio apatita 15% molar (SrHA 5%) tratada a 700°C em atmosfera normal por 2 horas: a) experimental, b) ajustado por Rietveld, c) diferença entre experimental e ajustado. $R_B = 2.55$ e $S = 1.58$.

Figura 46 - Variação da % molar de Sr^{2+} no sítio do Ca^{2+} (I) com a temperatura. Amostra com 5% molar de Sr^{2+}

Figura 47 - Variação da % molar de Sr^{2+} no sítio do Ca^{2+} (II) com a temperatura. Amostra com 5% molar de Sr^{2+}

Figura 48 - Variação da % molar de Sr^{2+} no sítio do Ca^{2+} (I) com a temperatura. Amostra com 15% molar de Sr^{2+}

Figura 49 - Variação da % molar de Sr^{2+} no sítio Ca^{2+} (II) com a temperatura. Amostra com 15% molar de Sr^{2+} .

Figura 50 - Forma e tamanho médio dos cristalitos das amostras: a) SrHA com 5% molar de Sr^{2+} aquecida a 500°C , b) SrHA com 5% molar de Sr^{2+} aquecida a 700°C .

Figura 51 - Forma e tamanho médio dos cristalitos das amostras: a) SrHA com 15% molar de Sr^{2+} aquecida a 500°C , b) SrHA com 15% molar de Sr^{2+} aquecida a 700°C .

Figura 52 - Amostras calcinadas a 900°C por 2 horas em atmosfera normal: a) HA e b) SrHA1%.

Figura 53 - Amostras Calcinadas a 900°C por 2 horas em atmosfera normal: a) SrHA 15%, b) SrHA 10% e c) SrHA 5%. Os picos indicados por um círculo referem-se a fase α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Figura 54 - Espectro por absorvância da amostra HA a) região de $4000 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ e b) região de $1400 - 400 \text{ cm}^{-1}$.

Figura 55 - Espectro por absorvância na região de $700 - 500 \text{ cm}^{-1}$ das amostras em pó de hidroxiapatita pura e contendo diferentes concentrações de Sr^{2+} : a) HA, b) SrHA 1%, c) SrHA 5%, d) SrHA 10% e e) SrHA 15%.

Figura 56 - Variação da área e da largura da banda em 631 cm^{-1} referente às vibrações do modo de oscilação $\nu_L(\text{OH}^-)$.

Figura 57 - Comportamento da banda referente ao modo $\nu_1(\text{OH}^-)$ em torno de 3571 cm^{-1} das amostras em pó de hidroxiapatita pura e contendo Sr^{2+} : a) HA, b) SrHA 1%, c) SrHA 5%, d) SrHA 10% e e) SrHA 15%.

Figura 58 - Espectros por absorvância na região $1150 - 950 \text{ cm}^{-1}$, domínio dos fosfatos das vibrações do modo $\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$ das amostras em pó de hidroxiapatita pura e contendo Sr^{2+} : a) HA, b) SrHA 1%, c) SrHA 5%, d) SrHA 10% e e) SrHA 15%.

Figura 59 - Bandas correspondentes às impurezas de carbonato CO_3^{2-} do tipo A e B. Amostras : a) HA, b) SrHA 1%, c) SrHA 5%, d) SrHA 10% e e) SrHA 15%.

Figura 60 - Amostra SrHA 1% tratada termicamente desde a temperatura ambiente até 900°C por 2 horas. 1) região de $700 - 500 \text{ cm}^{-1}$ e 2) região de $1200 - 900 \text{ cm}^{-1}$.

Figura 61 - Amostra SrHA 5% tratada termicamente desde a temperatura ambiente até 900°C por 2 horas. 1) região de $700 - 500 \text{ cm}^{-1}$ e 2) região de $1200 - 900 \text{ cm}^{-1}$.

Figura 62 - Amostra SrHA 10% tratada termicamente desde a temperatura ambiente até 900°C por 2 horas. 1) região de 700-500 cm^{-1} e 2) região de 1200 – 900 cm^{-1} .

Figura 63 - Amostra SrHA 15% tratada termicamente desde a temperatura ambiente até 900°C por 2 horas. 1) região de 700-500 cm^{-1} e 2) região de 1200 – 900 cm^{-1} .

Figura 64 - Comportamentos das bandas de correspondentes aos modos $\nu_1(\text{H}_2\text{O})$, $\nu_3(\text{H}_2\text{O})$ e $\nu_1(\text{OH}^-)$ com a calcinação para a amostra SrHA 1%.

Figura 65 - Comportamentos das bandas de correspondentes aos modos $\nu_1(\text{H}_2\text{O})$, $\nu_3(\text{H}_2\text{O})$ e $\nu_1(\text{OH}^-)$ com a calcinação para a amostra SrHA 5%.

Figura 66 - Comportamentos das bandas de correspondentes aos modos $\nu_1(\text{H}_2\text{O})$, $\nu_3(\text{H}_2\text{O})$ e $\nu_1(\text{OH}^-)$ com a calcinação para a amostra SrHA 10%.

Figura 67 - Comportamentos das bandas de correspondentes aos modos $\nu_1(\text{H}_2\text{O})$, $\nu_3(\text{H}_2\text{O})$ e $\nu_1(\text{OH}^-)$ com o tratamento térmico.

Figura 68 - O comportamento da banda devida ao modo de deformação das moléculas de água $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ e das bandas correspondentes as impurezas de carbonato CO_3^{2-} tanto do tipo A como do tipo B para a amostra SrHA 1%.

Figura 69 - O comportamento da banda devida ao modo de deformação das moléculas de água $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ e das bandas correspondentes as impurezas de carbonato CO_3^{2-} tanto do tipo A como do tipo B para a amostra SrHA 5%.

Figura 70 - O comportamento da banda devida ao modo de deformação das moléculas de água $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ e das bandas correspondentes as impurezas de carbonato CO_3^{2-} tanto do tipo A como do tipo B para a amostra SrHA 10%.

Figura 71 - O comportamento da banda devida ao modo de deformação das moléculas de água $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ e das bandas correspondentes as impurezas de carbonato CO_3^{2-} tanto do tipo A como do tipo B para a amostra SrHA 15%.

Figura 72 - Espectro de absorção normalizado da amostra SrHA15% na borda K do Sr.

Figura 73 - Espectro de absorção normalizado da amostra SrHA15% na borda K do Ca.

Figura 74 - Espectro de absorção normalizado da amostra SrHA15% tratada a 700 ° C na borda K do Ca.

Figura 75 – Oscilações EXAFS na borda K do Ca para amostra SrHA 15% a temperatura ambiente e tratada a 700°C.

Figura 76 – Oscilações EXAFS na borda K do Sr para amostra SrHA 15% a temperatura ambiente.

Figura 77 - Módulo da transformada de Fourier dos espectros da amostra HA calcinada a 900°C e da SrHA 15% não calcinada e calcinada a 700 °C, nas bordas K do Ca.

Figura 78 – Simulação da amostra SrHA 15% na borda K do Ca: a) Módulo da transformada de Fourier, b) a parte real da transformada de Fourier e c) a parte imaginária da transformada de Fourier.

Figura 79 – Simulação da amostra SrHA 15% a 700° C na borda K do Ca: a) Módulo da transformada de Fourier b) a parte real da transformada de Fourier e c) a parte imaginária da transformada de Fourier.

Figura 80 – Simulação da amostra SrHA 15% na borda K do Sr: a) Módulo da transformada de Fourier, b) a parte real da transformada de Fourier e c) a parte imaginária da transformada de Fourier.

Figura 81 - Espectro completo de XPS das amostras de SrHA.

Figura 82 - Espectro de XPS na região que contém Ca 2p.

Figura 83 - Espectro de XPS das amostras de SrHA na região que contém os picos de P 2p.

Figura 84 - Espectro de XPS das amostras de SrHA na região entre 310-260 eV.

Figura 85 - Espectro de XPS das amostras de SrHA na região entre 600-550 eV.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Primeiro nível de coordenação da HA. Os números em romanos em parênteses correspondem aos sítios.

Tabela 2 - Reagentes utilizados no preparo das soluções das amostras.

Tabela 3 - Razão $(Ca + Sr)/P$ e $Sr/(Ca + Sr)$ obtida por fluorescência de raios X.

Tabela 4 - Parâmetros de rede $a=b$ e c e volume de célula calculados por Rietveld.

Tabela 5 - Distribuição do Sr^{2+} nos sítios do Ca(I), Ca(II) e a razão $Sr/(Ca + Sr)$ pelo refinamento.

Tabela 6 - Distância média dos átomos de P, M(I) e M(II) ao O e o índice de distorção do poliedro de fosfato e dos octaedros do Cálcio calculados pelos resultados do refinamento .

Tabela 7 - Tamanho dos cristalitos obtidos por Rietveld.

Tabela 8 - Parâmetros de rede das amostras com 5% e 15% de Sr^{2+} não calcinadas e calcinadas a 500°C e 700°C, por 2 horas.

Tabela 9 - Distribuição do Sr^{2+} nos sítios do Ca^{2+} com o tratamento térmico.

Tabela 10 - Tamanho dos cristalitos obtidos por Rietveld .

Tabela 11 - Posição das bandas dos grupos dos fosfatos PO_4^{3-} e dos grupos OH^- nas amostras com diferentes teores de Sr^{2+}

Tabela 12 - Posição em cm^{-1} das bandas correspondentes às duas componentes do modo de deformação anti-simétrico $\nu_4(PO_4^{3-})$ para as amostras: não calcinada e calcinadas a 300°C, 500°C, 700°C e 900°C.

Tabela 13 – Caminhos de espalhamento descrevendo a 1ª esfera de coordenação na borda K do sítio I do Ca.

Tabela 14 - Caminhos de espalhamento descrevendo a 1ª esfera de coordenação na borda K do sítio II do Ca.

Tabela 15 - Resultados obtidos pelo Artemis para o ajuste da 1ª esfera de coordenação nas bordas K do Ca e Sr.

Tabela 16 – Dados de XPS obtidos para o elemento de transição Ca 2p das amostras de SrHA.

Tabela 17 – Dados de XPS obtidos para o elemento de transição P 2p das amostras de SrHA.

Tabela 18 - Dados de XPS obtidos para o elemento de transição Sr 2p das amostras de SrHA.

Tabela 19 – Coordenadas atômicas da amostra HA.

Tabela 20 – Coordenadas atômicas da amostra contendo 1% molar de Sr^{2+} (SrHA 1%)

Tabela 21 – Coordenadas atômicas da amostra contendo 5% molar de Sr^{2+} (SrHA 5%).

Tabela 22 – Coordenadas atômicas da amostra contendo 10% molar de Sr^{2+} (SrHA 10%).

Tabela 23 – Coordenadas atômicas da amostra contendo 15% molar de Sr^{2+} (SrHA 15%).

Tabela 24 – Primeiro nível de coordenação da amostra HA. Os números em romanos em parênteses correspondem aos sítios.

Tabela 25 – Primeiro nível de coordenação da amostra contendo 1% molar de Sr^{2+} (SrHA 1%). Os números em romanos em parênteses correspondem aos sítios.

Tabela 26 – Primeiro nível de coordenação da amostra contendo 5% molar de Sr^{2+} (SrHA 5%). Os números em romanos em parênteses correspondem aos sítios.

Tabela 27 – Primeiro nível de coordenação da amostra contendo 10% molar de Sr^{2+} (SrHA 10%). Os números em romanos em parênteses correspondem aos sítios.

Tabela 28 – Primeiro nível de coordenação da amostra contendo 15% molar de Sr^{2+} (SrHA 15%). Os números em romanos em parênteses correspondem aos sítios.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II – REVISÃO TEÓRICA	5
2.1 Características Gerais de uma Cerâmica.....	5
2.2 Biomateriais Cerâmicos.....	5
2.3 Os Fosfatos de Cálcio e a Hidroxiapatita.....	6
2.3.1 Estrutura da Hidroxiapatita	7
2.3.2 A Substituição do Ca^{2+} por outros cátions X^{2+} na Hidroxiapatita	13
2.3.3 Estabilidade térmica da hidroxiapatita	13
2.4 Difração de raios X – Método de Rietveld	14
2.4.1 Introdução	14
2.4.2 - Abordagem matemática do método de Rietveld	15
2.4.2.1 - O cálculo da intensidade em cada ponto.....	15
2.4.2.2 - Fator de estrutura	16
2.4.2.3 - A função de perfil	17
2.4.2.4 - Os fatores indicadores - A qualidade do refinamento	18
2.4.2.5 - Refinamentos das amostras utilizando o programa Fullprof_Suite .	19
2.4.2.6 - Etapas do refinamento	22
2.5 Espectroscopia por Infravermelho	25
2.5.1 Modos de Vibração	28
2.5.2 A Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier	29
2.6 Espectroscopia de Absorção de Raios X (EXAFS)	31
2.6.1 Introdução	31
2.6.2 Absorção de Raios-X	31
2.6.3 A Origem do Sinal de EXAFS	34
2.6.4 Expressão Analítica para equação de EXAFS.....	36
2.6.5 A Análise por EXAFS	37

CAPÍTULO III - MATERIAIS E MÉTODOS 39

3.1 Síntese das amostras.....	39
3.1.1 Tratamento Térmico	41
3.2 Caracterização das Amostras Sintetizadas	41
3.2.1 Espectroscopia por Fluorescência de raios X.....	41
3.2.2 Microscopia Eletrônica por Transmissão (MET)	41
3.2.3 Difração de Raios X	42
3.2.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	42
3.2.5 Tratamento Térmico	42
3.2.6 Espectroscopia de Absorção da Estrutura Fina de raios X (EXAFS)	42
3.2.7 Espectroscopia de Fotoelétron de raios X (XPS)	42

CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES 43

4.1 Análise Química por Fluorescência de Raios X.....	45
4.2 Microscopia eletrônica de Transmissão (MET)	45
4.3 Difração de Raios X	48
4.3.1 Amostras não Calcinadas	48
4.3.2 Amostras Calcinadas	59
4.4 Espectroscopia por Infravermelho	69
4.4.1 Amostras não Calcinadas	69
4.4.2 Amostras Calcinadas	75
4.5 Espectroscopia de Absorção de Raios X (EXAFS)	85
4.6 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS).....	95

CAPÍTULO V – CONCLUSÕES 100

BIBLIOGRAFIA 102

APÊNDICE A 105

APÊNDICE B 113

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A hidroxiapatita (ha), $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, é umas das principais cerâmicas usadas em aplicações clínicas visando a regeneração óssea e dentária. Ela possui composição química similar à fase mineral dos tecidos calcificados e pode ser sintetizada com relativa facilidade em laboratório. Ela apresenta excelente biocompatibilidade e bioatividade, ou seja, é capaz de se ligar quimicamente ao osso. A hidroxiapatita é, ainda, osteocondutiva, ou seja: conduz o osso neo-formado por entre seus poros.

Uma de suas principais características estruturais é sua habilidade de efetuar um grande número de substituições isomórficas conservando sua estrutura hexagonal p 63/m. Cátions tais como o Zn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Al^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Si^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} substituem o Ca^{2+} , ânions tais como F^- , Cl^- ou CO_3^{2-} substituem o OH^- e ânions tais como VO_4^{3-} ou CO_3^{2-} substituem o PO_4^{3-} na estrutura da HA. Estas substituições modificam propriedades como solubilidade, estabilidade térmica e reatividade superficial da HA. Por conseguinte, seu comportamento, *in vitro e in vivo* é fortemente alterado pelas substituições. Nos últimos anos, vários estudos têm sido realizados no sentido de explicar os efeitos das substituições do cálcio por metais que induzem ação tóxica no tecido ou que estimulam a regeneração óssea. No primeiro grupo, pode-se citar o Pb^{2+} e o Cd^{2+} , no segundo o Zn^{2+} e o Sr^{2+} .

Estudos *in vivo* sobre ação do estrôncio no osso (MARIE, P.J., 2001) mostraram que os efeitos do metal são dependentes da dose usada. Quando usados em baixas doses (≤ 4 mmol sr/kg/dia), o estrôncio reduz a reabsorção óssea e aumenta a formação óssea, resultando num aumento da massa óssea em ratos (GRYNPAS, MD.,1996). Medidas de citotoxicidade usando os métodos MTT Assay e Flow Cytometry (fcm) em amostras de SrHA (hidroxiapatita contendo estrôncio) mostraram que a SrHA com teores em % molar de Sr^{2+} entre 1% e 5% apresentam baixa citotoxicidade podendo apresentar boa biocompatibilidade (FU YUAN-FEI AND CHEN DE-MIM, 2005).

Outros trabalhos confirmaram que o tratamento com ranelato de estrôncio em ratos aumentou a densidade mineral e dimensões ósseas (BAUHERLER, j.), figura 1. Resultados similares foram também obtidos por J. Christoffersen et al. (1997), analisando o efeito da substituição parcial Sr^{2+} na ha. Resultados de densitometria mostraram um aumento relativo aparente da quantidade mineral do osso (BMC) e da densidade mineral do osso (BMD) em virtude da substituição do Ca^{2+} pelo Sr^{2+} na ha (J. CHRISTOFFERSEN,1997). A resposta celular *in vitro* de amostras de ha com Sr^{2+} mostraram que a incorporação do Sr^{2+} aumentou a razão de proliferação e a diferenciação de células de osteoblastos, confirmando a melhoria e a funcionabilidade de cerâmicas de ha com Sr^{2+} em % molares de 2%, 4% e 8% de Sr^{2+} (HAE-WON KIM, 2004). Em estudos recentes, utilizou-se uma droga antiosteoporótica chamada de ranelato de estrôncio que é formado por uma molécula sintética, o ácido ranélico, ligada a dois íons de estrôncio (DAHL, S.G., 2001) para o tratamento da osteoporose. O tratamento a base de Sr^{2+} administrado na forma de ranelato de estrôncio durante 9-26 semanas, estimula a formação óssea e diminui a reabsorção óssea em humanos e roedores, resultando num aumento de volume dos ossos, ao passo que a mineralização permanece normal (BONNET, J. P. D., 1992).

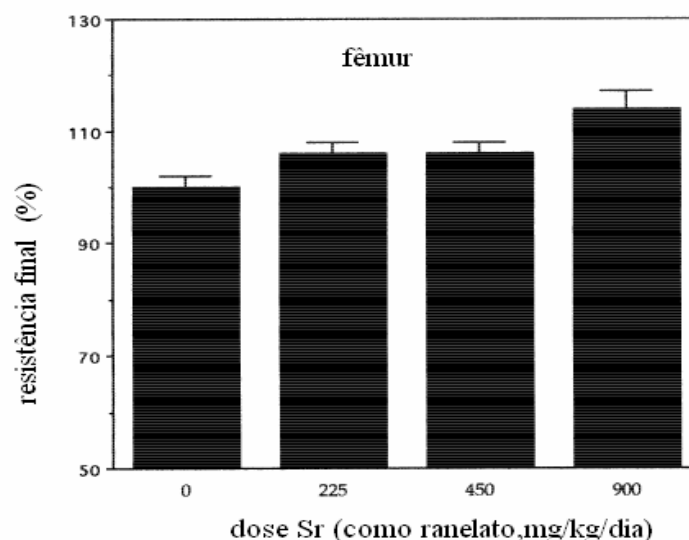


Figura 1 – Aumento da resistência mecânica com a dose administrada de estrôncio em ratos normais durante 104 semanas.

O tratamento com estrôncio (MA, Y.F, 1995) aumenta também a atividade de fosfatase alcalina como é mostrado na figura 2. Estes estudos *in vivo* suportam o conceito que

a administração de estrôncio em doses corretas atua na reabsorção óssea, aumenta a formação óssea, reduz a perda óssea em modelos de animais com osteopenia, sugerindo que doses controladas de estrôncio podem ter um potencial benéfico em tratamentos com desordem osteopênica.

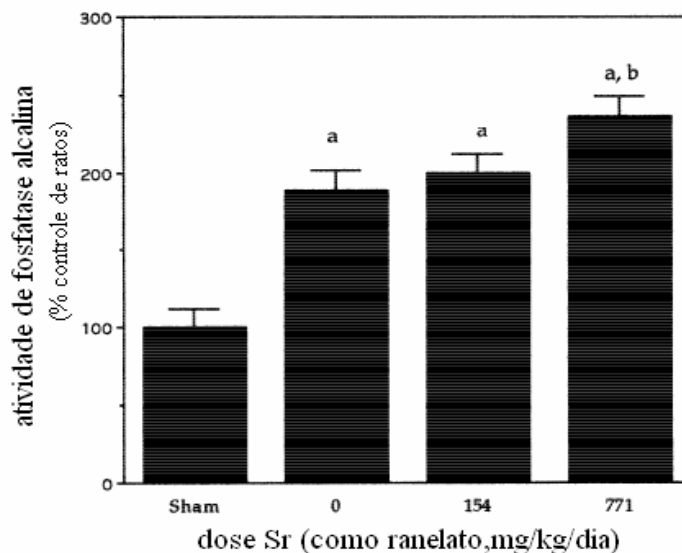


Figura 2 – Aumento da atividade fosfatase alcalina em animais com osteopenia com dose de Sr de 0.6- 3.0 mmol Sr/kg/dia.

Apesar do grande número de estudos *in vitro* e *in vivo* envolvendo o uso de fosfatos de cálcio dopados com estrôncio, poucos trabalhos sobre as modificações estruturais na ha quando da incorporação do metal foram realizados. A caracterização estrutural mais detalhada encontrada na literatura foi realizada por difração de raios-x (bigi, a., 1998) em amostras preparadas por difusão no estado sólido em altas temperaturas. Esta rota de preparação produz um material com altíssima cristalinidade e tamanho de partículas que pouco se assemelha à bioapatita que constitui os tecidos calcificados. Esta última é produzida em meio aquoso e é formada por material pouco cristalino e partículas com dimensões nanométricas. Tal como nas apatitas de origem biológica, as estruturas destes cristais contêm ainda água de cristalização e impurezas de íons carbonatos. Estas características estruturais dificultam a análise experimental das amostras. Exemplo disto é o caso da técnica de difração de raios-x (xrd) de pó usando fonte de raios x convencional, onde os padrões de difração são constituídos por picos largos, o que torna o refinamento dos padrões de xrd pouco preciso.

No presente trabalho, sintetizaram-se amostras de ha contendo 0%, 1%, 5%, 10% e 15% molar de Sr^{2+} em via aquosa e método inverso. Os parâmetros de preparação – temperatura

de síntese, PH, concentração dos reagentes, velocidade de adição e de agitação dos reagentes e estequiometria - foram ajustados de forma a produzir amostras constituídas por uma única fase cristalina, a hidroxiapatita, com cristais com dimensões inferiores a 200 nm. As amostras foram então analisadas por difração de raios x gerada por luz síncrotron. Padrões de difração de alta qualidade permitiram que refinamentos através do método de Rietveld fossem realizados e que informações sobre os parâmetros de célula unitária, tamanho de cristalitos, posições atômicas, ocupações dos sítios do Ca^{2+} e do Sr^{2+} , fossem obtidas. Outras técnicas tais como fluorescência de raios X, microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier (FTIR), espectroscopia de absorção de raios X (EXAFS) e a espectroscopia de fotoelétron de raios x (XPS) foram também utilizadas para complementar os resultados de xrd. Associando-se este conjunto de técnicas, procurou-se caracterizar a morfologia, a composição da superfície dos cristais e a estrutura local dos sítios do estrôncio. As amostras foram tratadas termicamente em temperaturas entre 300°C e 900°C visando-se acompanhar as mudanças na estrutura cristalina da hidroxiapatita dopada com estrôncio.

No capítulo I, será apresentada uma breve revisão sobre as características de materiais cerâmicos e fosfatos de cálcio, em especial a hidroxiapatita. Também é apresentada uma revisão teórica das três principais técnicas experimentais utilizadas neste trabalho, a difração de raios x pelo método de Rietveld, a espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier e a espectroscopia de absorção da estrutura fina de raios x (EXAFS). No capítulo II, descrevem-se os procedimentos experimentais: síntese das amostras, tratamentos térmicos e as técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho. No capítulo III, apresentam-se os resultados obtidos juntamente com as discussões sobre os mesmos. E, finalizando o trabalho, no capítulo V são apresentadas as conclusões finais.

CAPÍTULO II – REVISÃO TEÓRICA

2.1 Características Gerais de uma Cerâmica.

Os materiais cerâmicos são constituídos, em grande parte, por materiais inorgânicos não metálicos. Essa definição que leva em conta matérias primas conformadas por ação de temperatura. Uma característica das cerâmicas é sua baixa tenacidade à fratura. Propriedades como condutividade térmica, resistência mecânica, condutividade elétrica estão diretamente relacionadas a características estruturais, microestruturais e eletrônicas.

As propriedades dos materiais cerâmicos são diretamente ligadas a sua estrutura, composição, ao tipo de ligação química e arranjo dos átomos que a compõem. Para cerâmicas cristalinas, os átomos mantêm uma periodicidade espacial de longo alcance enquanto nas do tipo amorfo, essa periodicidade só é verificada localmente (vidros). As estruturas cristalinas das cerâmicas são em geral variações da estrutura cúbica de face centrada e da hexagonal fechada compacta e as ligações predominantes são a ligação iônica e a covalente.

A microestrutura das cerâmicas é fortemente dependente de fatores de preparação do material tais como: composição de fases minerais, condições de compactação do material e tratamentos térmicos (HENCH, L.L., 2005). O conhecimento da microestrutura de um material é de extrema importância, pois estes parâmetros afetam diretamente as propriedades físicas e mecânicas do material.

2.2 Biomateriais Cerâmicos

Materiais cerâmicos tais como a alumina, zircônia, fosfato tricálcio, hidroxiapatita, vidros bioativos, e vidro-cerâmicas têm sido utilizados em inúmeras aplicações médicas. Suas propriedades biocompatíveis possibilitam que eles sejam usados como materiais de implantes e no reparo e regeneração de tecidos duros como ossos e dentes.

As biocerâmicas são classificadas de acordo com a sua resposta quando em presença de um meio biológico, podendo ser bioinerte ou bioativas. As cerâmicas bioinertes tais como a alumina e a zircônia, não estabelecem ligação química com o tecido enquanto as cerâmicas bioativas possuem a propriedade de estimular uma resposta biológica específica na interface

do material, resultando na formação de uma ligação química com o tecido. Exemplos de cerâmicas bioativas são os vidros bioativos 45S5, cerâmicas de vidro bioativas $\alpha\omega$, hidroxiapatita sintética e de origem animal e compósitos bioativos.

O sucesso clínico de uma biocerâmica está fortemente ligado as suas propriedades físico-químicas e mecânicas, que devem ser perfeitamente adequadas a sua função *in vivo*. Dependendo do tipo de aplicação, a biocerâmica deve ser estável permanecendo longo tempo no paciente ou reabsorvível, sendo substituídas rapidamente pelo osso recém formado. Cerâmicas porosas são processadas quando as aplicações exigem materiais osseocondutores. Mas por outro lado, cerâmicas com estruturas porosas oferecem desvantagens pois são frágeis, restringindo assim sua aplicação.

2.3 Os Fosfatos de Cálcio e a Hidroxiapatita

Os fosfatos de cálcio despertam grande interesse biológico e médico devido a sua ocorrência em diferentes espécies animais e no homem. Exemplo é o osso humano que é formado por 20% de componentes orgânicos, 69% de fosfatos de cálcio e 9 % de água. Dos componentes orgânicos, pode-se citar o colágeno, a matriz extracelular e os componentes celulares que atuam nos processos de dissolução e formação óssea. A parte inorgânica consiste de uma fase amorfa e uma fase cristalina, formada pela HA que é o principal constituinte.

Entre os fosfatos de cálcio pode-se citar: os fosfatos de cálcio amorfos (FCA) contendo magnésio, carbonato ou pirofosfato que possuem a razão Ca/p em torno de 1.5 e que ocorrem em calcificações patológicas (LEGEROS,1973, p.173); a brushita $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, que apresenta a razão molar Ca/p = 1 e que também ocorre em calcificações patológicas sendo usada como precursor de apatitas biológicas; a monetita $CaHPO_4$ que especula-se formar em lesões sérias no esmalte (FEATHERSTONE,1983); o fosfato octacálcio $Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$ que tem a razão Ca/p = 1.33 e que atua como precursor de apatitas biológicas (BRES, 1986) e que ocorre em calcificações patológicas (BROWN, 1987); o fosfato tricálcio $Ca_3(PO_4)_2$ (TRAUTZ,1967) que pode ser do tipo $\alpha-TCP$ ou $\beta-TCP$ (HEUGHEBAERT, 1984) e que não são observados em sistemas biológicos, o fosfato de cálcio hidróxido (hidroxiapatita HA) $Ca_{10}(PO_4)(OH)_2$ que constitui

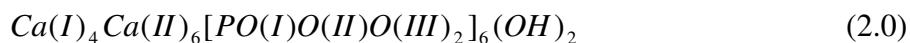
a base mineral dos ossos e dentes e é um reservatório de cálcio e fósforo para o corpo humano.

Além da sua ocorrência biológica, a hidroxiapatita pode ser sintetizada em laboratório por reações de estado sólido e por métodos úmidos. As sínteses no estado sólido requerem altas temperaturas, mas o material obtido é muito cristalino e geralmente estequiométrico. Os métodos úmidos são divididos em três grupos: a precipitação em solução aquosa, método hidrotermal e os métodos secos. Por meio dos métodos úmidos podem-se preparar materiais com diferentes morfologias, estequiometria e diferentes cristalinidades. No método de precipitação, a temperatura de preparação não excede os 90°C, podem-ser preparados cristais de dimensões nanométricas com formas variadas: do tipo agulha, lâmina e bastões. As condições de preparação influenciam diretamente a estequiometria, razão Ca/p e cristalinidade da HA.

O método hidrotermal (JOLLY,1970, p.231) como o próprio nome diz, usa soluções aquosas em altas temperaturas para facilitar a precipitação dos cristais de dimensões maiores do que aqueles obtidos pelo método úmido. Esse método gera HA com alto grau de cristalinidade e razão Ca/p =1.67 estequiométrica, cristais obtidos variam de nanômetros a milímetros. Nos métodos secos, uma mistura heterogênea de compostos sólidos apropriados é aquecida em altas temperaturas levando a formação do composto desejado por meio da difusão do estado sólido dos íons constituintes. Além dos métodos citados existem métodos alternativos na preparação de hidroxiapatita em pó como: método de sol gel, método de fluxo, spray-pirólise, irradiação de microondas, eletrocristalização e moagem reativa.

2.3.1 Estrutura da Hidroxiapatita

A hidroxiapatita (HA) possui simetria hexagonal (grupo espacial P 63/m) e parâmetros de rede $a = b = 0.942$ nm e $c = 0.688$ nm (POSNER, 1958). A célula unitária da ha é formada por 10 íons de Ca^{2+} , 6 íons de fosfatos PO_4^{3-} e 2 íons de hidroxila OH^- . Os íons de Ca^{2+} estão dispostos em dois sítios, sendo 4 íons no sítio I e 6 íons no sítio II. Os 24 íons de oxigênio ocupam em 3 sítios na estrutura da HA, os 6 íons de fosfatos e o grupo OH^- ocupam um sítio respectivamente. Dessa forma a representação da fórmula molecular na célula unitária, com a distribuição dos sítios é dada por:



A estrutura da HA é formada por arranjos hexagonal de Ca^{2+} e de PO_4^{3-} sobre colunas de OH^- . O cálcio pode ser substituído por metais e os grupos OH^- e PO_4^{3-} por outros grupos aniônicos como Cl^- , F^- , CO_3^{2-} e VO_4^{3-} . De acordo com o tipo de substituição aniônica ou catiônica, as propriedades estruturais da HA são alteradas, desencadeando assim, mudanças nas propriedades físico-químicas e biológicas.

Na figura 3 mostra o arranjo dos átomos que formam a ha em planos perpendiculares ao eixo c na célula unitária. Dois íons de OH^- e quatro Ca(I) situados ao longo de colunas paralelas ao eixo c dando origem ao eixo do OH e eixo do Ca(I). A primeira coluna do Ca(I) é definida por $z = 0.001$ e $z = 0.499$ e a segunda por $z = 0.501$ e $z = 0.999$. Os íons de OH^- (em $z = 0.202$ e o outro em $z = 0.701$) situam-se ao longo do eixo c e estão associados aos seis Ca(II).

Ca(I)	0.999	1.0
O(III)	0.929	
Ca(II) P O(I) O(II)		0.750
OH	0.701	
O(III)	0.575	
Ca(I)	0.501	0.500
Ca(I)	0.499	
O(III)	0.429	
Ca(II) P O(I) O(II)		0.250
OH	0.201	
O(III)	0.071	
Ca(I)	0.001	0.0

Figura 3 - O arranjo dos átomos que formam a HA em planos perpendiculares ao eixo c na célula unitária.

Os Ca^{2+} situados no sítio (I) estão alinhados paralelamente ao eixo c e cercados por 6 átomos de O, formando pirâmides poliédricas. As bases triangulares destas pirâmides são ocupadas acima e abaixo por 3 átomos de O(I) e por 3 átomos de O(II), respectivamente, conforme é mostrado nas figuras 4 e 5.

Os 6 átomos de Ca situados no sítio (II) estão dispostos em dois triângulos perpendiculares ao eixo c: um no plano $\frac{1}{4}$ e outro em $\frac{3}{4}$ de maneira que sua projeção no plano ab, figura 4, forma um hexágono. Os triângulos de Ca^{2+} tem 0,408 nm de lado

formando um canal ao longo do eixo c. Os íons oh situam-se no centro do canal dos Ca^{2+} logo abaixo do plano dos Ca^{2+} ($z=0.7$), conforme figuras 4 e 5.

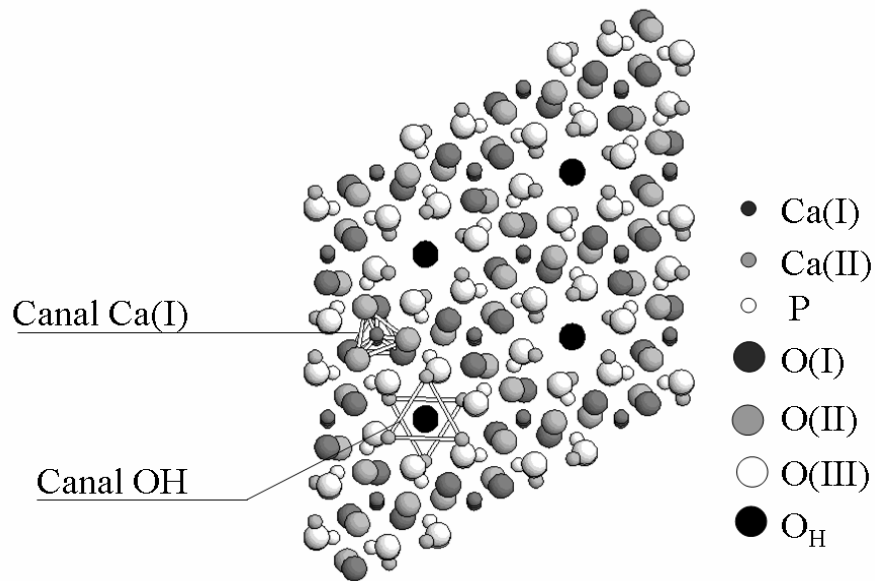


Figura 4 – A projeção da estrutura da HA no plano perpendicular ao eixo c.

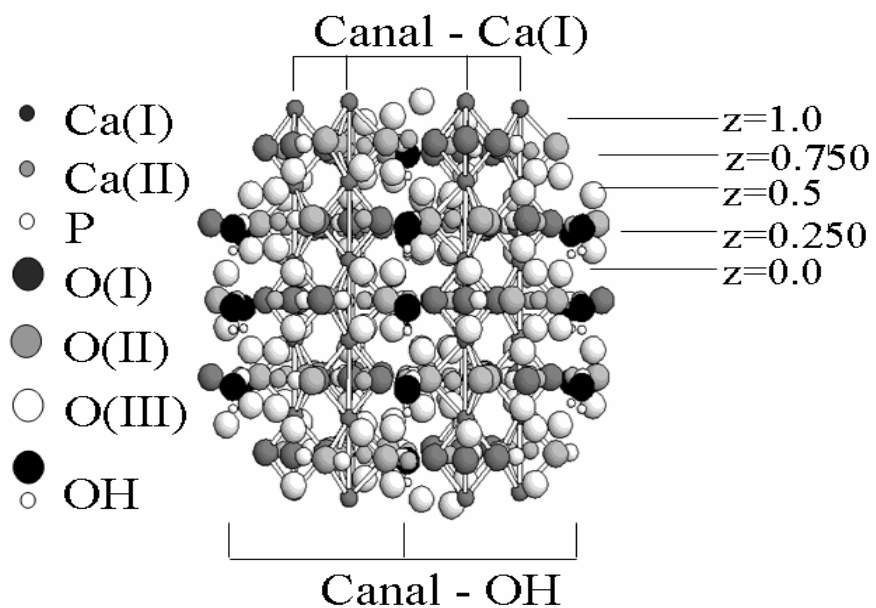


Figura 5 – Estrutura da HA vista ao longo do eixo c.

Cada um dos 6 átomos de fósforo (P) está cercado por 4 átomos de oxigênio (O), denominados de O(I), O(II) e O(III) dando origem a 6 tetraedros de PO_4 que formam a base estrutural unitária da ha. Os tetraedros de fosfatos PO_4 estão ligados a dois ou três átomos de

Ca de acordo com o número de coordenação do oxigênio . O primeiro nível de coordenação para a ha (KAY ET AL,1964) é mostrado na tabela 2 .

Tabela 1 – Primeiro nível de coordenação da HA. Os números em romanos em parênteses correspondem aos sítios.

Átomo	Átomo coordenado	Número coordenação	Distância atômica (Å)	Ângulo(°)
Ca(I)	3O(I),3O(II)	6	Ca(I)-O(I) ≈ 2,41 Ca(I)-O(II) ≈ 2,45 O(I)-O(I) ≈ 3,02 O(II)-O(II) ≈ 2,93 Ca(I)-Ca(I) ≈ 3,43	O(I)-Ca(I)-O(I) ≈ 76 O(II)-Ca(I)-O(II) ≈ 75
Ca(II)	O(II),4O(III),OH	6	Ca(II)-O(II) ≈ 2,36 Ca(II)-OH ≈ 2,39 Ca(II)-O(III) ≈ 2.36, 2.51 Ca(II)-Ca(II) ≈ 4.09	O(III) _A -Ca(II)-O(III) _A ≈ 140 O(III) _B -Ca(II)-O(III) _B ≈ 58 O(III) _A -Ca(II)- O(II) ≈ 86 O(III) _B -Ca(II)- O(II) ≈ 75
P	O(I),O(II),2O(III)	4	P-O(I) ≈ 1.54 P-O(II) ≈ 1.54 P-O(III) ≈ 1.51	O(I)-P-O(II) ≈ 111 O(I)-P-O(III) ≈ 108 O(II)-P-O(III) ≈ 111
O(I)	P,2Ca(I)	3		
O(II)	P, 2Ca(I), Ca(II)	4		
O(III)	P,2Ca(II)	3		
O _H	3Ca(II),H	4		

O canal do OH na célula unitária da HA é mostrado na figura 6 ao longo do eixo c no qual o sítio do Ca(II) que apresenta coordenação octaédrica formada por quatro átomos de O_H . A figura 7 mostra o canal de oh na célula unitária vista ao longo do plano perpendicular ao eixo c em que o átomo de Ca(II) é coordenado a um átomo de O(I) e a um átomo de O_H . A figura 8 mostra canal do Ca(I) ao longo do eixo c na célula unitária da HA e a figura 9 mostra coordenação entre o Ca(I) e os tetraedros de PO₄ .

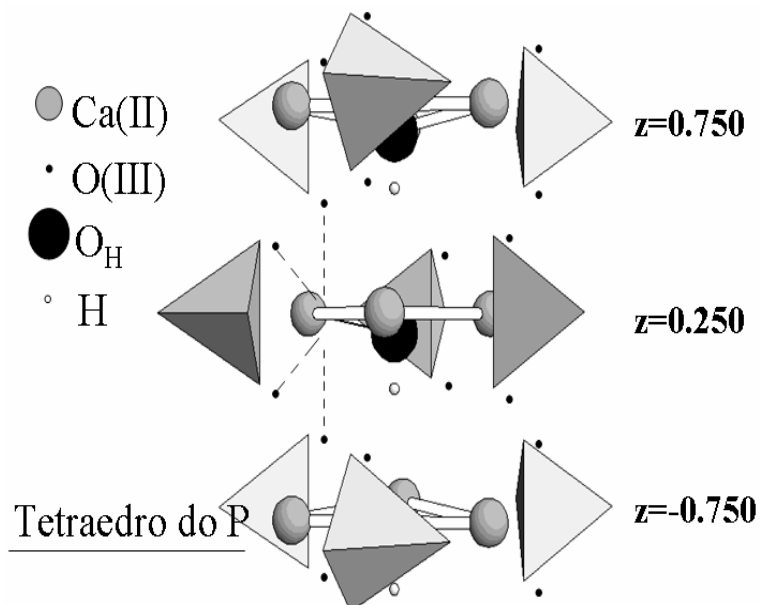


Figura 6 – Coordenação completa ao redor de O_H ao longo do eixo c.

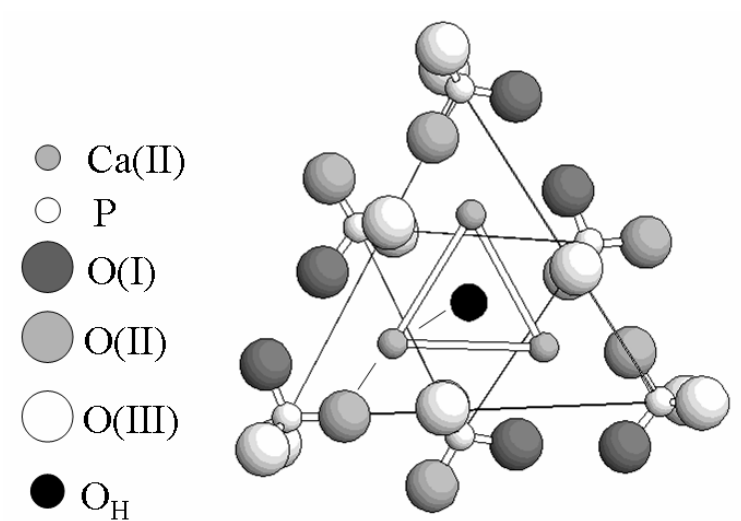


Figura 7 – Canal do Ca(II) ao longo do plano perpendicular ao eixo c.

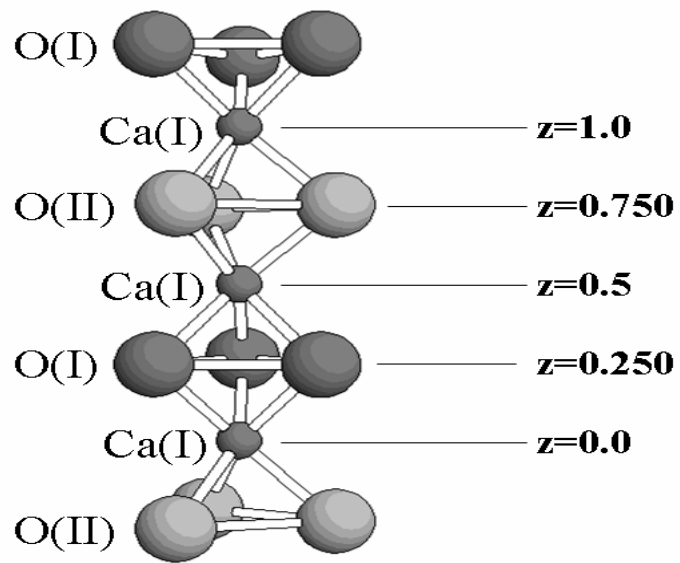


Figura 8 - Canal do Ca(I) ao longo do eixo c na célula unitária da HA.

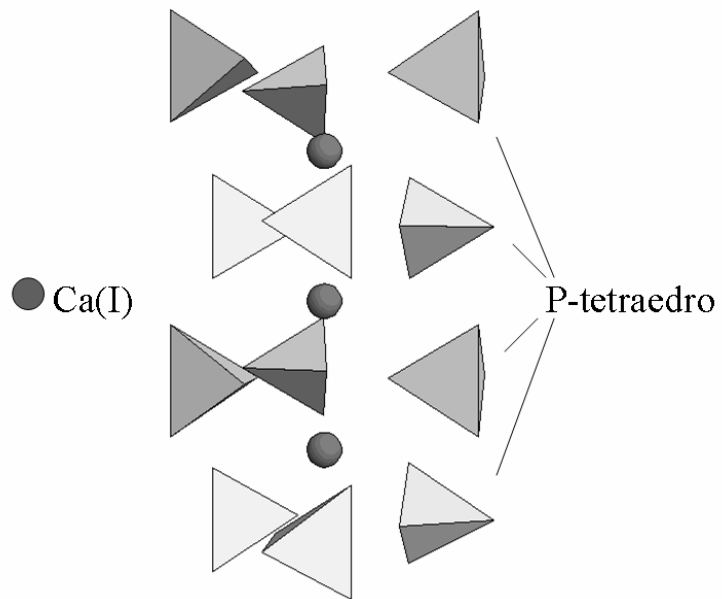


Figura 9 - Coordenação entre o Ca(I) e os tetraedros de PO₄.

2.3.2 A Substituição do Ca^{2+} Por Cátions X^{2+} na Hidroxiapatita

O efeito da substituição do Ca^{2+} por metais tem despertado grande interesse devido a mudanças nas propriedades físico-químicas e biológicas que estas impurezas produzem na HA. Substituições do Ca^{2+} por cátions na ha são acompanhadas por mudanças nos parâmetros de rede e volume de célula unitária que geralmente estão relacionadas ao tamanho do raio iônico do cátion comparado ao do Ca^{2+} .

Em estudos sobre o efeito da substituição parcial do Ca^{2+} por cátions na formação e estabilidade da HA (LEGEROS,1980), foram investigados fazendo uso de amostras contendo de 0% a 10% molar de cada cátion substituinte. Os cátions investigados juntamente com o raio iônico foram : Sr^{2+} (r = 0.112 nm), Ba^{2+} (r = 0,134 nm), Pb^{2+} (r = 0.120 nm), Mg^{2+} (r = 0.066 nm), Cd^{2+} (r = 0.097 nm), Cu^{2+} (r = 0.072 nm), Fe^{2+} (0.074 nm) , Mn^{2+} (r = 0.080 nm), Co^{2+} (r = 0.072 nm), Ni^{2+} (r = 0.069 nm), Sn^{2+} (r = 0.093 nm) e Zn^{2+} (r = 0.074 nm).

Para os elementos: Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} e Fe^{2+} houve uma expansão em ambos os parâmetros a e c, enquanto que para o Cd^{2+} e o Mn^{2+} houve uma contração em a e c. Para os elementos Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} e o Co^{2+} , houve um expansão em a e uma contração em c. Já para o elemento Mg^{2+} , não observou mudança nos parâmetros de rede. Os autores observaram uma redução na cristalinidade no Ba^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} . Uma redução na cristalinidade com formação da fase adicional β -TCP (fosfato tricálcio beta) foi verificado que a HA dopada com Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} e o Fe^{2+} . Na HA dopada com Sr^{2+} não observou-se mudança. A presença de Sr^{2+} na HA afeta a solubilidade do material tornando-o mais solúvel (LEGEROS, 1990).

2.3.3 Estabilidade Térmica da Hidroxiapatita

Diversas mudanças ocorrem na estrutura e estequiometria quando sujeita a tratamentos térmicos. O aquecimento a temperaturas menores de 250°C induz à perda de água fisicamente adsorvida. Em temperaturas entre 250 - 400 °C, a água de cristalização e íons de impureza de HPO_4^{2-} são perdidos. Na faixa de temperatura entre 400 - 850 °C, os íons de CO_3^{2-} (carbonato) do tipo a que substituem os íons de OH^- na rede da ha do tipo b que substituem

os íons de PO_4^{3-} , são perdidos. A temperaturas acima de 850 °C ocorre a desidratação da ha, a perda de íons de OH^- . A decomposição da HA se dá a temperaturas acima de 1050 °C.

2.4 Difração de Raios X – Método de Rietveld

2.4.1 - Introdução

Os raios X são ondas eletromagnéticas com comprimento de onda da ordem de 1 Å (10^{-10} m) que ao incidir sobre um material cristalino são espalhados pelos átomos do material. Neste processo de espalhamento as ondas sofrem interferências construtivas e destrutivas dependendo da posição espacial dos átomos espalhadores. A condição para que a intensidade do espalhamento seja máxima é dada pela lei de bragg

$$2d \sin \theta = m\lambda, \text{ para } m = 1, 2, 3, \dots \quad (2.1)$$

Em que θ é o ângulo de bragg, λ é o comprimento de onda e d é o espaçamento entre os planos cristalinos.

A análise de estruturas cristalinas por difração de raios X em pó é de grande importância para a identificação dos materiais. No entanto, essa análise se restringe muitas vezes na identificação das reflexões de bragg e na comparação com um banco de dados onde é possível identificar o material e determinar as possíveis fases formadas. O método de Rietveld (RIETVELD 1969; YOUNG 1995) para refinamento de estruturas cristalinas a partir de dados de difração de raios-X e de nêutrons é capaz de fornecer informações detalhadas sobre parâmetros de célula unitária, posições atômicas, tamanho médio de cristais, ocupações dos sítios dos átomos, orientação preferencial, análise quantitativa de fases. De posse de um padrão de difração de boa qualidade, e de informações instrumentais acerca da forma e largura dos picos e de um modelo inicial sobre a estrutura do material, busca-se o melhor ajuste entre o padrão de difração medido e o calculado a partir do método de Rietveld, fazendo-se uso do método dos mínimos quadrados.

2.4.2 - Abordagem Matemática do Método de Rietveld

2.4.2.1 - O Cálculo da Intensidade em Cada Ponto

pela análise por Rietveld, o padrão de difração experimental é simulado calculando-se a intensidade em cada ponto, levando-se em conta todas as reflexões de bragg (a somatória) que contribuem nesse ponto e a presença de mais de uma fase cristalina. A intensidade é expressa por:

$$y_{ci} = \phi_{rsi} \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_{k\phi} J_{k\phi} Lp_{k\phi} |F_{k\phi}|^2 \Omega_{k\phi i} a_{k\phi i} P_{k\phi} + y_{bi} \quad (2.2)$$

Onde ϕ_{rsi} é a correção da rugosidade superficial no ponto i , s é o fator de escala, J_k é a multiplicidade da reflexão k , Lp_k é o fator de polarização de lorentz, Ω_{ki} é função de perfil no ponto i , a_{hi} é a função de assimetria no ponto i , P_k é a função para corrigir orientação preferencial e y_{bi} é a intensidade do background.

pelo método dos mínimos quadrados a soma das diferenças quadrática entre as intensidades observadas (y_i) e as calculadas por Rietveld (y_{ci}) tem que ser minimizada. A função minimizada é dada por

$$\chi = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (2.3)$$

Em amostras de pó algumas reflexões podem ocorrer em planos (h00), (0k0) e planos (00k). E possuem o mesmo espaçamento d logo. O fator de multiplicidade J_k na equação (2.2) informa sobre o número de diferentes planos que possuem o mesmo espaçamento d e que são ligados ao sistema cristalino, ou seja, $J = J(hkl)$. Para os sistemas hexagonal e romboédrico J tem a seguinte forma:

$$\frac{hk.l}{24} \quad \frac{hh.l}{12} \quad \frac{0k.l}{12} \quad \frac{hk.0}{12} \quad \frac{hh.0}{6} \quad \frac{0k.0}{6} \quad \frac{00.l}{2} \quad (2.4)$$

A intensidade de uma reflexão de bragg é afetada por três fatores geométricos no método por pó.

O primeiro fator a ser considerado é o intervalo angular máximo da rotação do cristal ($\Delta\theta$) sobre o qual uma quantidade de energia será difratada na direção $2\theta_B$ (2 theta de bragg):

$$\Delta\theta = \frac{\lambda}{2Na \operatorname{sen}\theta_B} \quad (2.5)$$

Onde a é o espaçamento do plano, λ é o comprimento de onda e na dá o comprimento total do plano. Pela equação (2.5) pode-se deduzir que a $I_{máx}$ (intensidade máxima) é proporcional à $1/\operatorname{sen}\theta_B$.

O segundo fator leva em conta a intensidade integrada de uma reflexão em determinado ângulo de bragg que depende do número de partículas próximo ao ângulo de bragg (ΔN). Se n é o número total de partículas, então

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{\Delta\theta \cos\theta_B}{2} \quad (2.6)$$

Onde $\frac{\Delta N}{N}$ informa sobre o número de partículas favoravelmente orientadas pela reflexão que é proporcional à $\cos\theta_B$.

O terceiro fator está relacionado com o comprimento de qualquer linha de difração em $2\pi R \operatorname{sen}2\theta_B$, onde r é o raio da câmara de difração. O fator de polarização de lorentz que influencia no cálculo da intensidade resulta da combinação desses três fatores geométricos que é dado por:

$$Lp_k = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\operatorname{sen}^2\theta \cos\theta} \quad (2.7)$$

O fator de escala de uma fase ϕ é expresso por

$$S_\phi = \frac{C\sigma_\phi V_{c\phi}^2 v}{\rho_\phi} \quad (2.8)$$

Onde c é a constante que depende das condições experimentais σ_ϕ é densidade real da amostra na fase ϕ , $V_{c\phi}$ é o volume da célula unitária na fase ϕ , V é o volume da amostra atingida pelos raios X e ρ_ϕ é a densidade teórica da amostra.

2.4.2.2 - Fator de Estrutura

A resultante de todas as ondas espalhadas por todos os átomos da célula unitária é denominado fator de estrutura f que é expresso como

$$F_{hkl} = \sum_1^N f_n e^{2\pi i(hx_j + ky_j + kz_j)} \quad (2.9)$$

Em que hkl são as reflexões consideradas e x, y e z as coordenadas dos átomos, n é o número de átomos na célula unitária e f_n é o fator de espalhamento atômico. Multiplicando f pelo seu complexo conjugado f^* obtemos $|F|^2$ que dá a intensidade do feixe difratado por todos os átomos da célula unitária numa direção, conforme a lei de Bragg.

2.4.2.3 - A Função de Perfil

Modelos de funções de perfil que simulam a intensidade em cada ponto pelo método de Rietveld descrevem os fatores que alargam as reflexões de Bragg tais como o tamanho do cristalito, e as deformações e tensões cristalinas. Os efeitos destas variáveis na forma do padrão XRD são modelados por convoluções de gaussianas e lorentzianas que resulta na função de Voigt. As funções utilizadas com grande êxito são: a Pseudo – Voigt (PV) que permite identificar uma distribuição de tamanho de cristalito sem ter qualquer relação com o mesmo e a Thompson-Cox-Hastings modificada por Young (1988) (PV- TCHZ) que possibilita a determinação de tamanho de cristalito e microdeformações isotrópicas. Essas funções são

normalizadas, ou seja, $\int_{-\infty}^{+\infty} \Omega(x) dx = 1$, onde x envolve as variáveis do padrão experimental.

a convolução de uma função de Lorentz ($L(x)$) com uma de Gauss ($G(x)$), resulta na função de Voigt que é representada pela seguinte expressão:

$$V(x) = L(x) \otimes G(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} L(x-u)G(u)du \quad (2.10)$$

Com diferentes larguras a meia altura H_L (Lorentz) e H_G (Gauss). A função pseudo Voigt (pv) é representada pela expressão:

$$pV(x) = \eta L(x) + (\eta - 1)G(x) \quad (2.11)$$

Com $0 \leq \eta \leq 1$, que informa se a função é mais gaussiana ou lorentziana e que contém os parâmetros a serem refinados que são necessariamente positivos N_A e N_B

$$\eta = N_A + N_B * 2\theta \quad (2.12)$$

na função PV as características físicas da amostra como tamanho de cristalito, microdeformações da rede e falhas de empilhamento que resulta no alargamento da largura a meia altura total h (soma de H_L com H_G) varia com 2θ e é dada pela equação de Caglioti, Paoletti e Ricci (1958)

$$\mathbf{H} = (U \cdot \text{tg}^2 \theta + V \cdot \text{tg} \theta + W)^2 \quad (2.13)$$

onde u,v e w são os parâmetros refinados.

A função PV-TCHZ é a função PV com uma modificação (YOUNG & DESAI, 1989) na componente gaussiana da largura meia altura com a adição do parâmetro z . Então as componentes gaussianas e lorentzianas são dadas por:

$$H'_G = (U \text{tg}^2 \theta + V \text{tg} \theta + W + Z / \cos^2 \theta)^{1/2} \quad (2.14)$$

$$H'_L = X \text{tg} \theta + Y / \cos \theta \quad (2.15)$$

Dessa forma os parâmetros U e X variam com $\text{tg} \theta$ e podem ser relacionados com a microdeformação da rede e os parâmetros Z e Y variam com $1/\cos \theta$ e podem ser relacionados com o tamanho de cristalito pela equação de Scherrer.

2.4.2.4 - os fatores indicadores - a qualidade do refinamento

O critério usado para avaliar a concordância entre o padrão observado e o calculado, ou seja, a convergência dos parâmetros refinados é dado pelos fatores indicadores. Por meio desses indicadores pode-se avaliar o andamento do refinamento, optando-se por dar prosseguimento, parar ou finalizá-lo.

o fator de perfil ponderado é dado por:

$$R_{wp} = 100 \cdot \left[\frac{\sum_{i=1}^N w_i (y_i - y_{ci})}{\sum_{i=1}^N w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (2.16)$$

Onde $w_i = 1/\sigma_{ci}^2$ é peso das observações que são calculadas em cada ciclo; σ_{ci} é a variância; n dá o número de pontos usados no refinamento. Podemos observar que a função no denominador é a função de minimização. Este é o indicador de convergência que ao diminuir a cada novo ciclo de refinamento indica que o refinamento vai bem. Se este parâmetro aumenta a cada ciclo do refinamento significa que há algo de errado nos parâmetros refinados.

o fator de perfil ponderado esperado é expresso por:

$$R_{\text{exp}} = 100 \left[\frac{N - p}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (2.17)$$

Onde $n - p$ é número de graus de liberdade e p são os parâmetros refinados. O indicador de qualidade do ajuste que ao final do refinamento deve estar próximo de 1 é dado por:

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{\text{exp}}} \quad (2.18)$$

O fator de bragg é o que avalia a qualidade do modelo estrutural refinado da estrutura cristalina por meio das intensidades integradas.

$$R_B = 100 \frac{\sum_{\mathbf{h}} |I_{\text{obs},\mathbf{h}} - I_{\text{cal},\mathbf{h}}|}{\sum_{\mathbf{h}} |I_{\text{obs},\mathbf{h}}|} \quad (2.19)$$

Em que i é a intensidade integrada obtida por Rietveld.

2.4.2.5 - Refinamentos das amostras de SrHA utilizando o programa Fullprof_Suite

A simulação do padrão de difração das amostras de hidroxiapatita em pó pura pelo método invertido HA (M.I) e das amostras de hidroxiapatita em pó contendo Sr^{2+} (SrHA) em percentagens molares de 1%, 5%, 10% e 15% tratadas e não tratadas termicamente foram realizados por meio do programa Fullprof_Suite. O FullProf trabalha como ilustrado na Figura 10, em que os dados são fornecidos por meio do arquivo DAT (dados do padrão experimental) e o arquivo PCR (modelo cristalográfico) que são os arquivos de entrada. Por meio do FullProf é feito o refinamento que fornece os arquivos de saída e o padrão ajustado por Rietveld. Adotou-se um modelo pré estabelecido (PCR) para as amostras de SrHA segundo relatado por Bigi et al (1998).

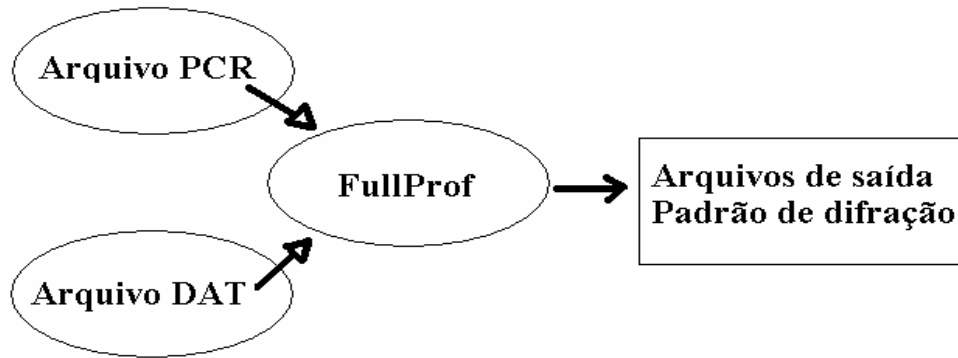


Figura 10 – Diagrama blocos ilustrando o funcionamento do programa FullProf.

A função utilizada para modelar a forma dos picos foi a Thompson - Cox-Hastings e o background foi corrigido usando-se a função polinomial com 6 coeficientes dada por:

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^5 B_m \left(\frac{T_i}{BKPOS} - 1 \right)^m + \sum_{j=1}^6 B_{cj} \frac{\text{sen}(Q_i r_i)}{Q_i r_i} \quad (2.20)$$

Os parâmetros refinados são: B_m , r_i e Q_i , onde Q_i é o módulo do vetor de espalhamento ($Q = 2\pi h$). A correção de assimetria foi adotada para ângulos $2\theta < 40^\circ$. Correções devida a existência de uma direção preferencial no cristal ([002] no caso da SrHA) foram levadas em conta através da função de March's modificada dada pela seguinte expressão:

$$P_h = G_2 + (1 - G_2) \left[(G_1 \cos \alpha_h)^2 + \frac{\text{sen}^2 \alpha_h}{G_1} \right]^{-3/2} \quad (2.21)$$

Os parâmetros refinados são G_1 e G_2 e α , onde α é o ângulo agudo entre o vetor de espalhamento e a normal aos cristalitos para $G_1 < 1$.

Foi necessário adotar uma nova função para corrigir a forma dos picos do padrão em função de efeitos de microestruturas das amostras que podem ser associados a forma do cristalito ou à outras formas de desordem atômica. O modelo adotado foi o de alargamento do tamanho anisotrópico de Lorentz por meio dos esféricos harmônicos que faz uso do arquivo instrumental de extensão IRF. A componente de Lorentz para a largura a meia altura do pico apresenta uma dependência angular como é dada na expressão:

$$H_L = (X + \xi D_{ST}) \operatorname{tag} \theta + \left[\frac{Y + F(S_Z)}{\cos \theta} \right] \quad (2.22)$$

onde X e Y são parâmetros de largura a meia altura e as funções D_{ST} e $F(S_Z)$ são funções que dependem do modelo particular no cálculo da contribuição da tensão e do tamanho no alargamento da linha. Os harmônicos esféricos adotados neste trabalho corresponderam a simetria hexagonal e ao grupo espacial P 63/m com classe de Laue 6/m. No programa Fullprof esse modelo é ativado mediante a opção $\text{Isizemodel} = 19$ e as funções de harmônicos esféricos $Y(\theta, \phi)$ usadas são dadas por:

$$\begin{aligned} Y_{00} &= 1 \\ Y_{20} &= 0.5(3 \cos^2 \theta - 1) \\ Y_{40} &= 0.12500(35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) \\ Y_{60} &= 0.06250(231 \cos^6 \theta - 315 \cos^4 \theta + 105 \cos^2 \theta - 5) \\ Y_{66+} &= \sin^6 \theta \cos 6\phi \\ Y_{66-} &= \sin^6 \theta \operatorname{sen} 6\phi \end{aligned} \quad (2.23)$$

Mediante a formula de Scherrer é possível simular a forma média dos cristalitos nesse modelo de alargamento de tamanho anisotrópico no qual, o alargamento do tamanho é dado como uma combinação linear dos esféricos harmônicos e é expresso por:

$$\beta_h = \frac{\lambda}{D_h \cos \theta} = \frac{\lambda}{\cos \theta} \sum_{\text{imp}} a_{\text{imp}} Y_{\text{imp}}(\theta_h, \phi_h)$$

onde β_h é a contribuição do tamanho para a largura integral da reflexão \mathbf{h} , $Y_{\text{imp}}(\theta_h, \phi_h)$ são os harmônicos esféricos normalizados e os argumentos são os ângulos polares do vetor \mathbf{h} com respeito sistema cristalográfico cartesiano e a_{imp} são os coeficientes a serem refinados.

O programa calcula o tamanho aparente em angstrom para cada vetor da rede recíproca após serem refinados os coeficientes por meio da expressão:

$$\text{Tamanho aparente } (\text{Å}) = \frac{1}{\beta - \text{tamanho}} \quad (2.24)$$

Em que $\beta - \text{tamanho}$ é obtido dos parâmetros de tamanho que contribuem para a largura a meia altura que no modelo de alargamento anisotrópico de Lorentz é dado por:

$$H_L = \left[\frac{Y + F(S_Z)}{\cos \theta} \right] \quad (2.25)$$

2.4.2.6 - Etapas do refinamento

O procedimento adotado para o refinamento das amostras de estrôncio apatita não tratada e tratadas termicamente é dado a seguir em ordem dos parâmetros refinados.

- 1 – fator de escala
- 2 - Ponto zero
- 3 - Três coeficientes de background
- 4 - Parâmetro U
- 5 - Três coeficientes de background
- 5 – Lorsize + Y_{00} (coeficiente dos harmônicos esféricos)
- 6 – Parâmetros de rede a e c
- 7 – Posições atômicas
- 8 - Três coeficientes dos harmônicos esféricos Y_{20} , Y_{40} e Y_{60}
- 9 – Ocupações do Ca e do Sr
- 10 - Correção de assimetria
- 11 - Dois coeficientes dos esféricos harmônicos Y_{66+} e Y_{66-} .
- 12 - Fator térmico isotrópico (para as amostras tratadas termicamente)

As Figuras apresentadas a seguir (11-15) fornecem a representação gráfica do procedimento adotado para o refinamento das amostras de hidroxiapatita pura pelo método invertido HA e das amostras de hidroxiapatita contendo Sr^{2+} (SrHA) em percentagens molares de 1%, 5%, 10% e 15% tratadas e não tratadas termicamente juntamente com o fator de Bragg R_B e o indicador de qualidade da simulação S. As figuras referem-se a amostra de hidroxiapatita contendo 15% molar de Sr^{2+} tratada termicamente a 700°C em atmosfera normal, por 2 horas (SrHA 15% 700°C). No gráfico, os pontos em vermelho representam os dados experimentais, em preto é representado o padrão calculado por Rietveld, as linhas verticais em verde são as reflexões de Bragg e a linha em azul que informa sobre a qualidade do refinamento é a diferença entre o padrão experimental e o calculado por Rietveld.

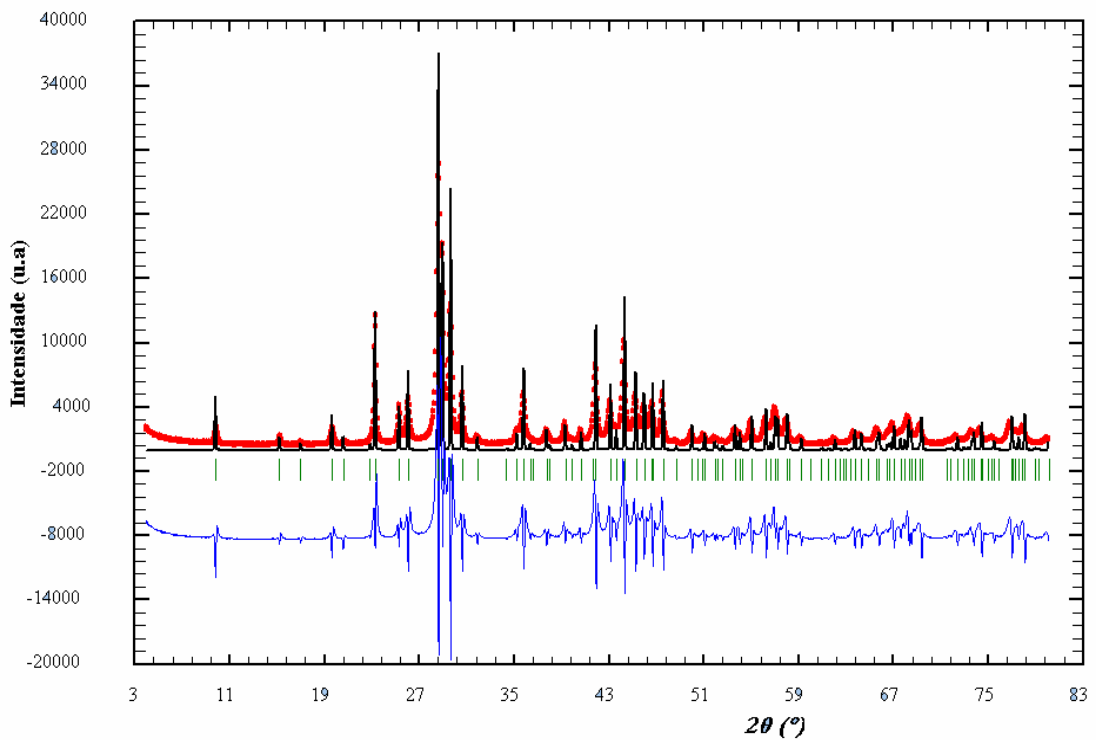


Figura 11 – Diagrama de Rietveld refinando-se apenas o fator de escala e o ponto zero. $R_B = 1290$ e $S = 8.12$.

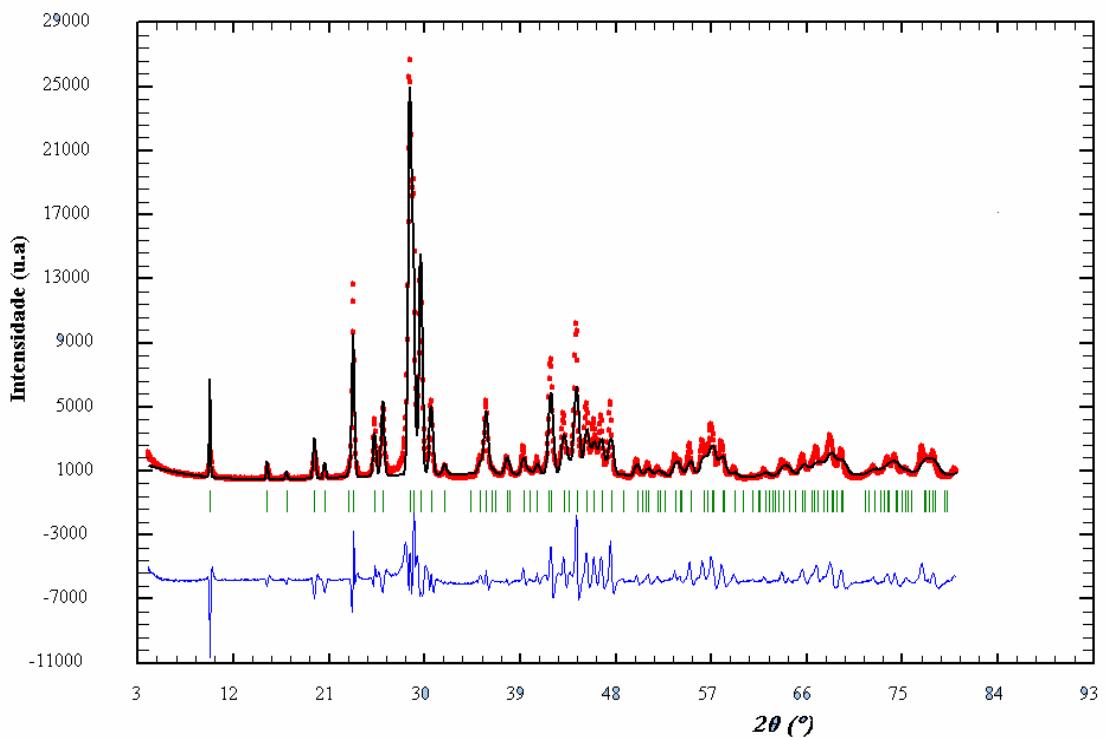


Figura 12 – Diagrama de Rietveld refinando-se o fator de escala, o ponto zero, o parâmetro u e os 6 coeficientes de background. $R_B = 16.19$ e $S = 4.02$.

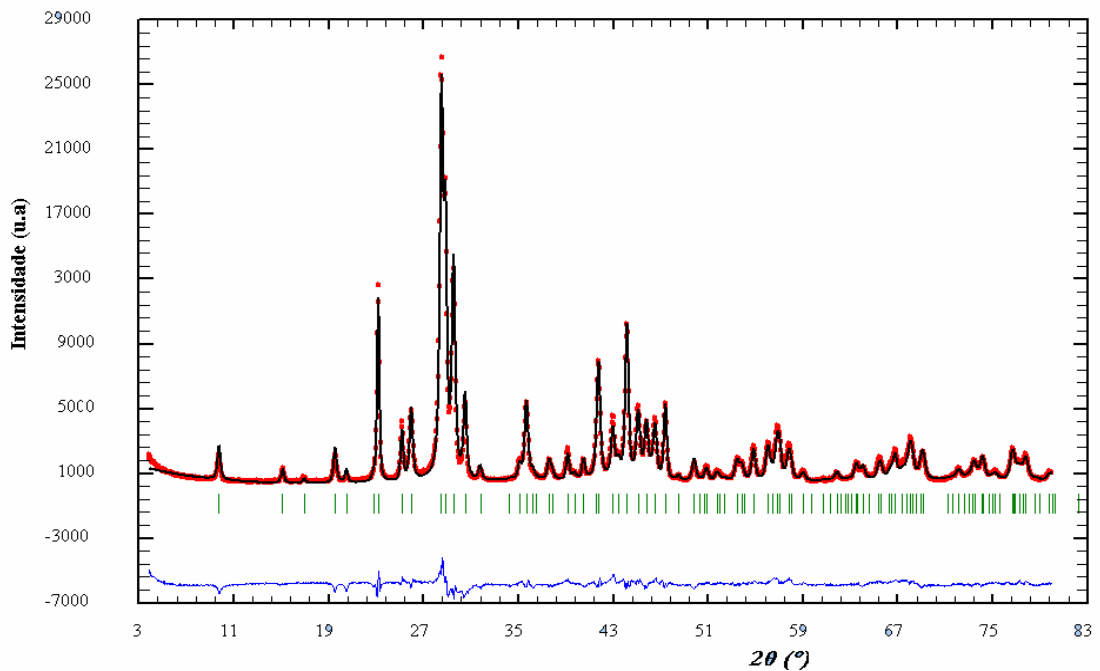


Figura 13 – Diagrama de Rietveld refinando-se o fator de escala, o ponto zero, o parâmetro U, os 6 coeficientes de background, $lorsize + Y_{00}$, parâmetros de rede a e c, coordenadas atômicas e 3 coeficientes dos harmônicos esféricos Y_{20} , Y_{40} e Y_{60} . $R_B = 6.90$ e $S = 3.79$.

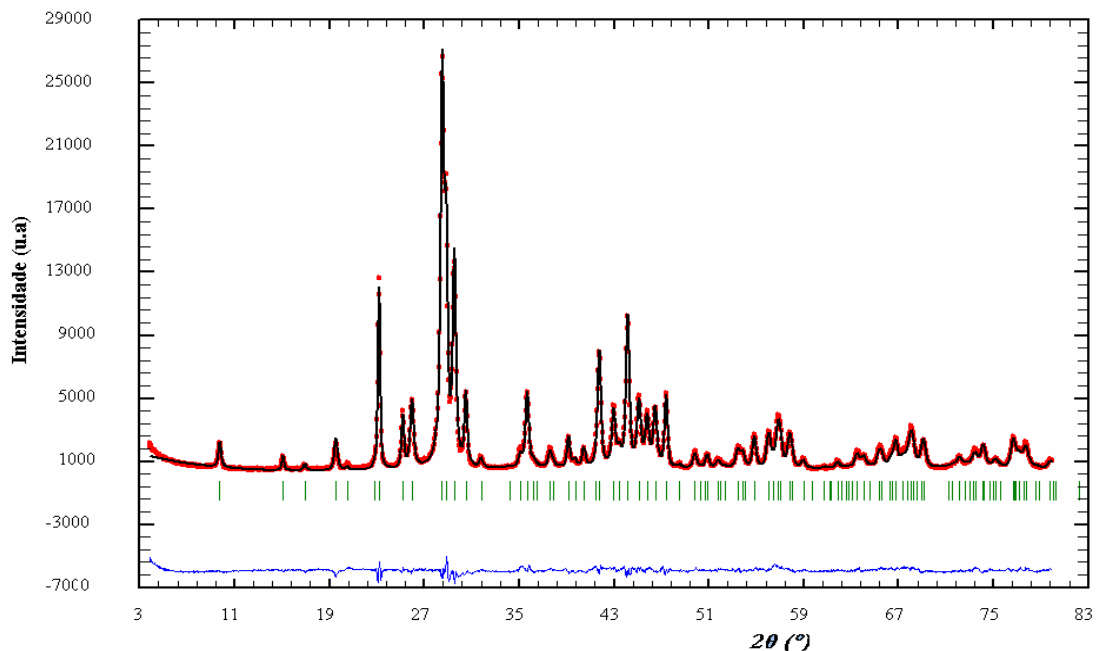


Figura 14 – Diagrama de Rietveld refinando-se o fator de escala, o ponto zero, o parâmetro U, os 6 coeficientes de background, $Lorsize + Y_{00}$, parâmetros de rede a e c, coordenadas atômicas, 3 coeficientes dos harmônicos esféricos Y_{20} , Y_{40} e Y_{60} , ocupações do Ca e do Sr, correção de assimetria e 2 coeficientes dos esféricos harmônicos Y_{66+} e Y_{66-} . $R_B = 3.74$ e $S = 2.87$.

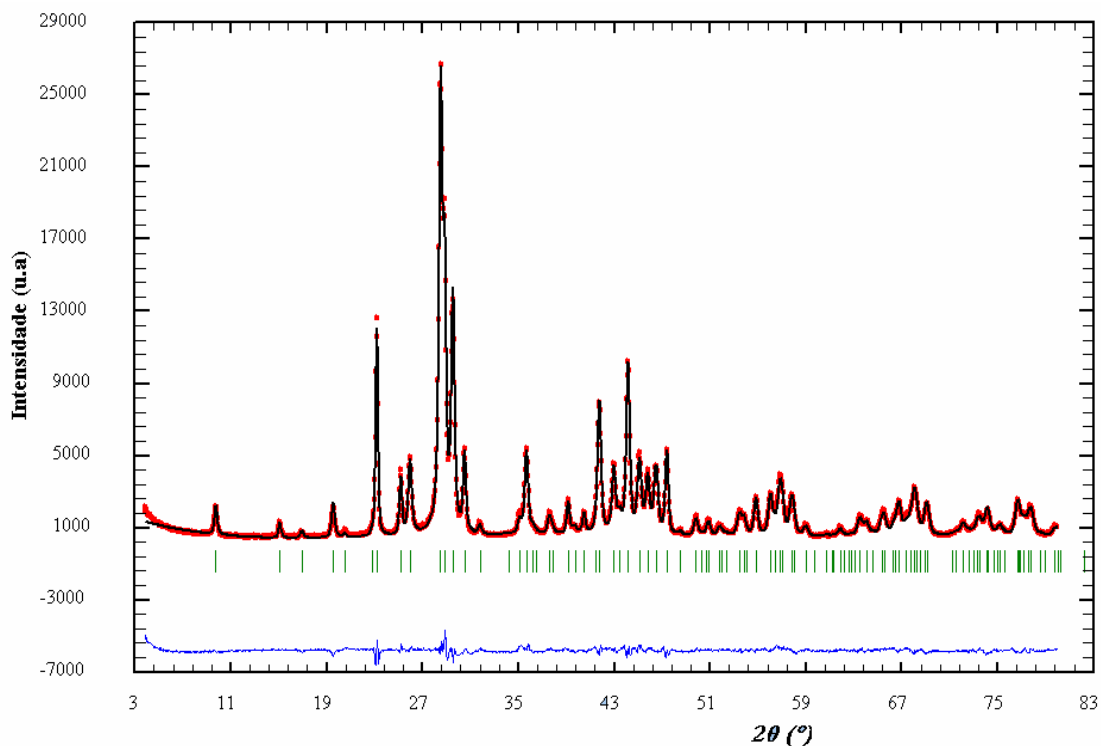


Figura 15 – Diagrama de Rietveld refinando-se o fator de escala, o ponto zero, o parâmetro U, os 6 coeficientes de background, Lsize + Y_{00} , parâmetros de rede a e c, coordenadas atômicas, 3 coeficientes dos harmônicos esféricos Y_{20} , Y_{40} e Y_{60} , ocupações do Ca e do Sr, correção de assimetria e 2 coeficientes dos esféricos harmônicos Y_{66+} e Y_{66-} e fator térmico isotrópico. $R_B = 2.94$ e $S = 2.66$.

2.5 Espectroscopia por Infravermelho

Quando um material é exposto à radiação infravermelha, transições vibracionais – rotacionais podem ocorrer. Essas transições ocorrem quando a frequência da radiação infravermelha incidente se iguala a frequência de vibração das moléculas que constituem o material. A faixa de energia do espectro eletromagnético que corresponde a radiação infravermelha está compreendida em três regiões: o infravermelho próximo, o infravermelho mediano e o infravermelho distante.

Infravermelho próximo	$13000 \text{ a } 4000 \text{ cm}^{-1}$ $0.8 \text{ a } 2.5 \mu\text{m}$
Infravermelho mediano	$4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$ $2.5 - 50 \mu\text{m}$

Infravermelho distante $200 - 10 \text{ cm}^{-1}$
 $50 - 1 \mu\text{m}$

A faixa de energia mais utilizada esta compreendida no infravermelho médio e vai de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ($2.5 - 25 \mu\text{m}$).

Um espectro de infravermelho é uma apresentação em duas dimensões das características de absorção de uma molécula que aparece como bandas ou picos e podem ser descritos em termos de três variáveis: posição, intensidade e forma. O eixo da abscissa (eixo x) corresponde as posições onde as bandas aparecem e são expressas geralmente em termos de comprimento de onda (λ) em micrômetros (μm) e número de onda (k) em cm^{-1} onde é mais usado. A conversão de comprimento de onda para número de onda é dada pela expressão:

$$k(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda(\text{cm}^{-1})} \times 10^{-4} \quad (2.26)$$

A intensidade é dada pela quantidade de energia absorvida pela amostra ao ser exposta a radiação infravermelha que é proporcional ao número de moléculas que interagem com a radiação observadas. A intensidade é dada em termos de transmitância (T) que mede a razão da potência radiante transmitida (I) pela potência radiante incidente (I_0). A intensidade pode ser também dada em absorbância (A) que é usada em análises quantitativas.

$$\text{Transmitância } T = I/I_0 \quad (2.27)$$

$$\text{Absorbância } A = \log\left(\frac{1}{T}\right), \quad A = -\log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (2.28)$$

onde I_0 é a intensidade da radiação incidente e I é a intensidade da radiação transmitida. Geralmente o espectro é apresentado em %T, sendo assim, a absorbância é expressa como:

$$A = 2 - \log(\%T) \quad (2.29)$$

O espectro de infravermelho é constituído por bandas de absorção que correspondem às frequências de ligações dos átomos que compõem o material. A intensidade dos picos no espectros é uma indicação direta da quantidade do material presente. As Figuras 16 e 17

mostram os espectros de infravermelho por Transformada de Fourier em transmitância e por absorbância para a hidroxiapatita obtida pelo método normal.

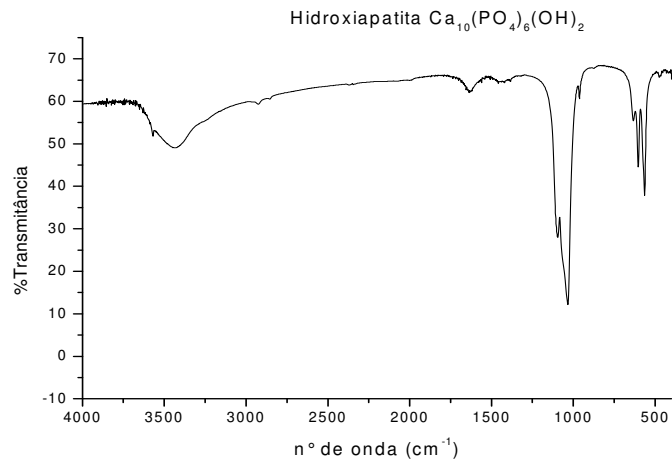


Figura 16 – Espectro de infravermelho por transmitância da hidroxiapatita.

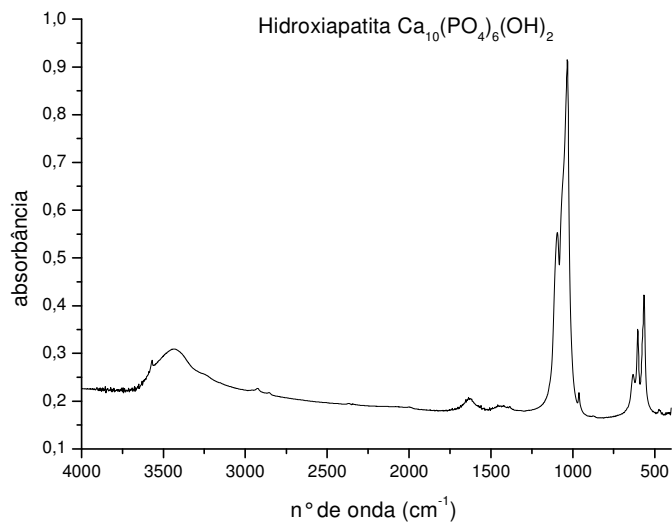


Figura 17 – Espectro de infravermelho por absorbância da hidroxiapatita.

2.5.1 Modos de Vibração

Para uma molécula formada por n átomos no espaço (x,y,z) temos $3n$ graus de liberdade sendo 3 necessários para descrever os movimentos de translação e 3 para descrever os movimentos de rotação. Os demais movimentos permitidos serão devidos aos movimentos vibracionais (modos de vibração) que para moléculas não lineares temos $3n-6$ e para as moléculas lineares $3n-5$. O número total de bandas de absorção observadas é geralmente diferente do número total de modos de vibração. Isso se dá porque alguns fatores limitam o número de bandas de absorção como: degenerescência, absorções fracas e quando não há variação do momento de dipolo. Por outro lado, fatores como: superposição de bandas, combinações de bandas aumentam o número de bandas de absorção. Nas transições vibracionais, os núcleos dos átomos mudam de posição constantemente devido as mudanças das distâncias ligação ou nos ângulos de ligação. As transições rotacionais implicam em mudanças nas posições dos átomos das moléculas devido a rotação sobre os eixos definidos.

a frequência de vibração para uma molécula diatômica pode compreendida usando um modelo simples de oscilador harmônico conforme figura 18 , no qual, a vibração consiste no movimento periódico das partículas sobre o eixo que contém a mola . Segundo este modelo a frequência é expressa como:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.30)$$

Em que $\mu = \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}$ é a massa reduzida e a constante k está relacionada com o grau de interação entre os dois átomos é a força de ligação entre os átomos

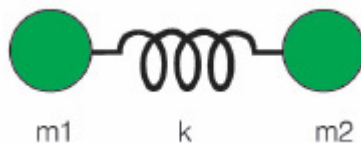


Figura 18 – modelo de oscilador harmônico: duas partículas de massas m_1 e m_2 ligadas por uma mola.

Os modos de vibração podem ser de dois tipos: as vibrações de estiramento e as vibrações de deformação. As vibrações de estiramento se caracterizam pelo aumento e a diminuição da distancia entre dois átomos. E, as vibrações de deformação se caracterizam pelas mudanças das posições dos átomos com relação ao eixo de ligação original. A figura

19 mostra os modos de vibração para a molécula de dióxido de carbono (CO_2) que é uma molécula linear e, portanto possui três modos de vibrações.

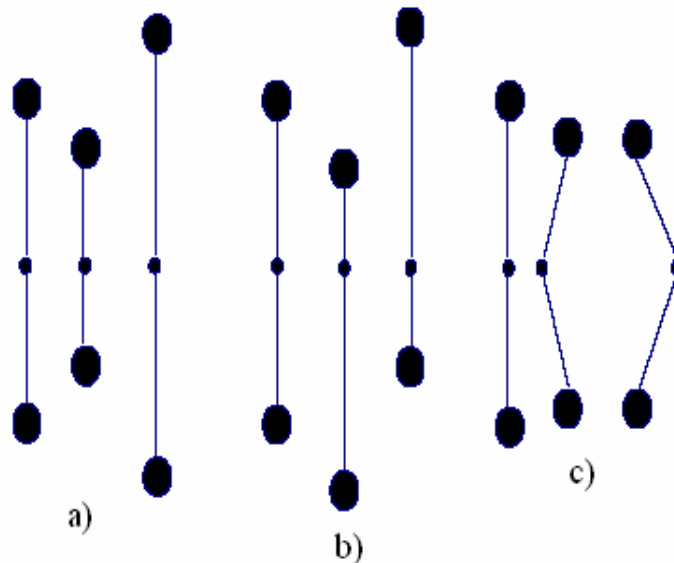


Figura 19 – modos de vibração para a molécula CO_2 : a) estiramento simétrico, b) estiramento anti-simétrico e c) deformação.

2.5.2 A Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

O diferencial da espectroscopia por transformada de fourier é que ela faz uso de um dispositivo óptico chamado de interferômetro que mede todas as frequências de infravermelho simultaneamente. Por meio deste dispositivo a espectroscopia por transformada de fourier oferece algumas vantagens sobre os espectrômetros dispersivos como: maior velocidade e sensibilidade na realização da medida, maior intensidade no detector, calibração automática, não há luz dispersa e não há aquecimento. O interferômetro produz um único tipo de sinal que contém todas as frequências de infravermelho e que agiliza o processo de medida. O interferômetro separa e recombina o feixe incidente de infravermelho de maneira que o feixe recombinado produza um padrão de interferência ou interferograma. O interferômetro mais usado é o interferômetro de michelson mostrado na figura 20 que consiste de dois espelhos e um separador de feixes posicionado a um ângulo de 45° aos espelhos. Um separador de feixes de kbr revestido com germânio é tipicamente usado na região mediana do infravermelho. A luz infravermelha incidente atinge o separador de feixes sendo que parte da luz é transmitida através do separador de feixes e a outra parte é refletida pelos espelhos. Os dois componentes são então refletidos de volta e recombinados no separador de feixes com parte

da luz passando para a região da amostra e parte retorna para a fonte. O sinal no detector é uma onda cossenoidal. Com luz policromática, o sinal de saída é a soma de todas as ondas cossenoidais que é a transformada de fourier do espectro ou interferôgrama. A figura 21 mostra o diagrama esquemático da análise de infravermelho por transformada de fourier com o interferômetro e um computador conectado para o cálculo da transformada de fourier do interferograma que resulta no espectro.

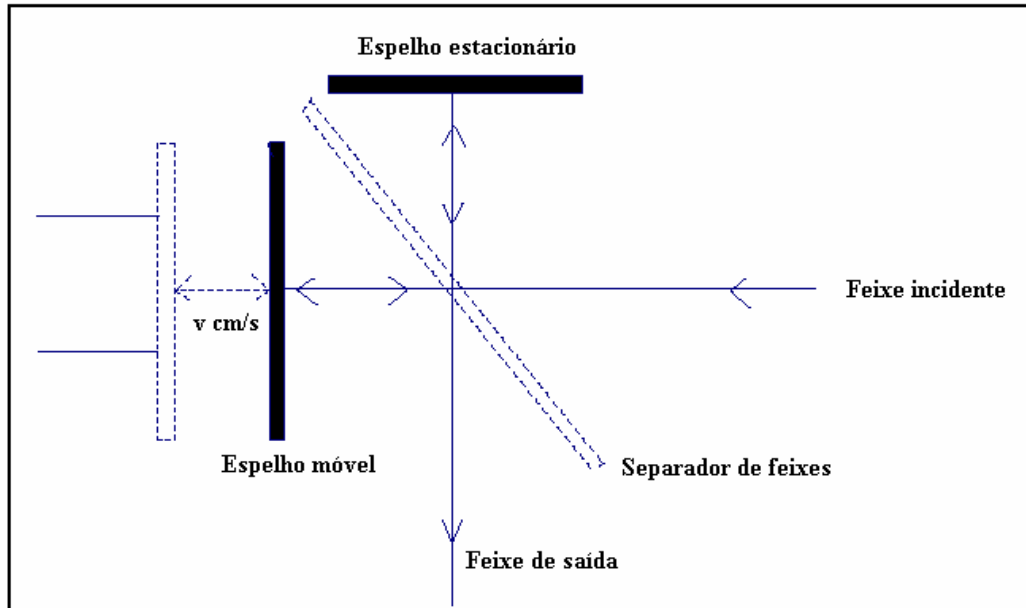


Figura 20 – diagrama esquemático do interferômetro de michelson.

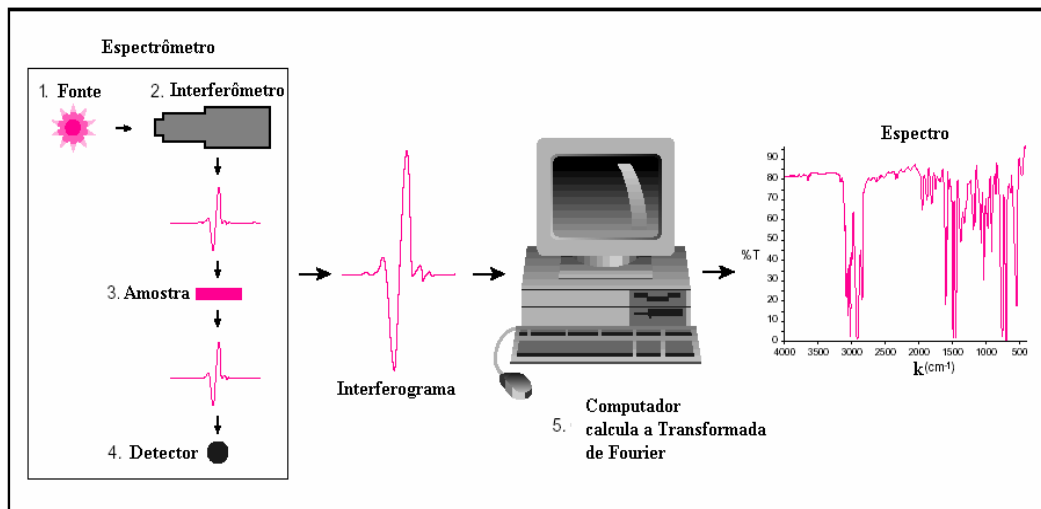


Figura 21 - diagrama esquemático da análise de infravermelho por transformada de fourier.

2.6 Espectroscopia de Absorção De Raios X (Exafs)

2.6.1 Introdução

a técnica de exafs atua como uma sonda a nível atômico que é capaz de extrair informações sobre a estrutura local de um determinado material, bem como das ligações químicas e do número de coordenação atômica. Esta técnica é capaz de extrair informações detalhadas acerca das distâncias interatômicas que separam um determinado átomo central em análise de seus vizinhos imediatos, o número e a natureza destes. A base desta técnica está no registro da absorção de raios x de um determinado átomo pelos seus vizinhos. Num dado material sólido onde ocorre absorção pelos seus átomos (o coeficiente de absorção dos raios x é expresso por $\chi(E)$) verifica-se a formação de oscilações características no espectro de energia que funcionam como uma impressão digital do átomo em questão. Estas oscilações são mais complexas quando existem átomos vizinhos com natureza diferente. Estes átomos atuam como centros de dispersão da onda associada ao fotoelétron ejetado num determinado λ durante a absorção pelo átomo central, interferindo posteriormente essa onda difundida com a primeira. Esta interferência que gera as oscilações no espectro de absorção.

os máximos de intensidade transmitida presentes neste tipo de espectro são devidos à interferência construtiva e correspondem a uma distância interatômica de um múltiplo de $\lambda/2$. Quando os raios x são sintonizados para uma gama de energias próximas do limiar de absorção do átomo central em análise eliminam-se processos de dispersão múltipla provenientes de átomos vizinhos mais afastados, concentrando-se o estudo nos processos de dispersão simples (retrodispersão).

2.6.2 Absorção de Raios X

O processo de absorção de raios x se baseia na excitação de elétrons localizados nas camadas eletrônicas próximas do núcleo por fótons de raios x. Essa interação se dá por meio de dois fenômenos: espalhamento e absorção que são devidos a mecanismos de interação tais como o espalhamento compton, efeito fotoelétrico e o processo de produção de par. No processo de espalhamento, dois fótons são envolvidos: um fóton entra e outro sai. O processo de absorção envolve um único fóton e a energia desse fóton é depositada na matéria obedecendo a conservação de energia. A energia que a matéria absorve do fóton é usada para

excitar um elétron de um nível para o contínuo de estados disponíveis, dando origem a um fotoelétron que é emitido com energia cinética dada pela diferença da energia do fóton absorvida pela energia de ligação do elétron.

$$E_C = h\nu - E_L \quad (2.31)$$

Onde $h\nu$ é a energia dos fótons com $h = 6,626 \times 10^{-34}$ Js que é constante de Planck, E_C é a energia cinética dos fotoelétrons lançados e E_L é a energia de ligação do elétron.

Em processos de absorção de raios x, o foco de interesse está na grandeza denominada coeficiente de absorção de raios x μ que dá a probabilidade que os raios x serão absorvidos de acordo com a lei de Beer's:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.32)$$

Onde I_0 é a intensidade do raio x incidente na amostra, x é a espessura da amostra e I é a intensidade transmitida através da amostra. A intensidade dos raios x é proporcional ao número de fótons de raios x. O coeficiente de absorção de raios x μ depende da densidade da amostra ρ , da massa atômica A , do número atômico Z e da energia dos raios x como é dado na expressão:

$$\mu \approx \frac{\rho Z^4}{AE^3} \quad (2.33)$$

Na geometria de transmissão o coeficiente de absorção é dado por:

$$\mu(E) = \log(I_0/I) \quad (2.34)$$

O dispositivo experimental que é controlado por computador utilizado para obter os espectros de absorção está representado na figura 22. Inicialmente o feixe de radiação síncrotron é monocromatizado e em seguida atravessa um detector que monitora a intensidade incidente I_0 e atravessa a amostra e então o feixe é medido pelo detector de intensidade transmitida I .

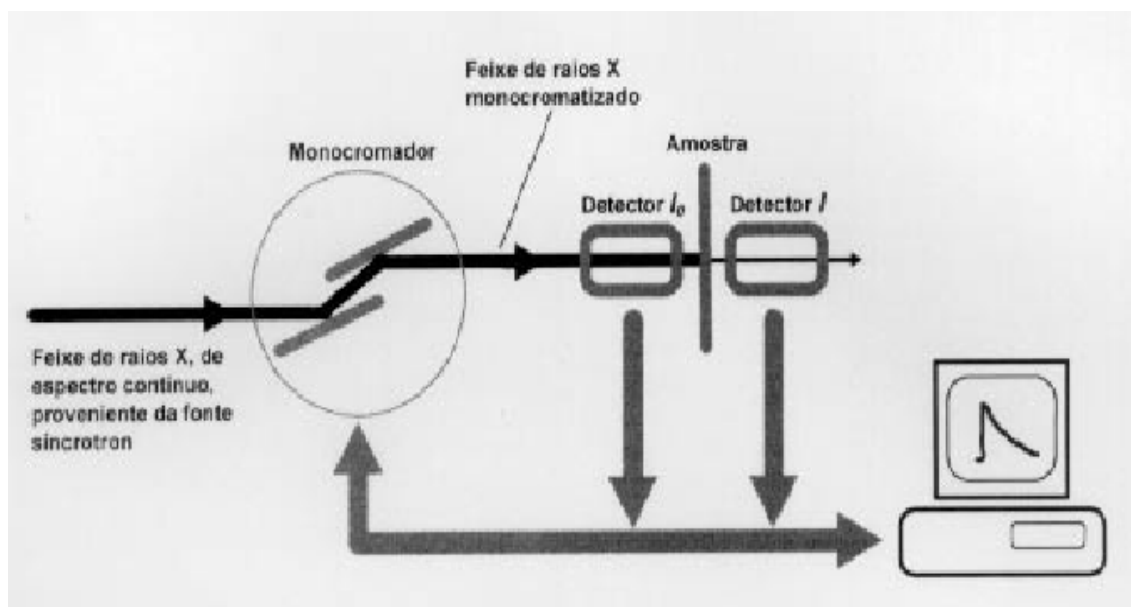


Figura 22 - dispositivo experimental utilizado em processos de absorção.

O espectro típico de absorção de raios x é mostrado na figura 23 para a amostra de estrôncio apatita 15% molar (srha 15%) para a borda k do estrôncio (sr) apresenta três regiões de acordo com a faixa de energia: a primeira região, denominada pré-borda, é de baixa absorção e corresponde as transições eletrônicas causadas pela absorção de energia menores que a energia de ligação E_L . A segunda região corresponde a borda de absorção representada pelo aumento abrupto da absorção onde a energia absorvida é suficiente para arrancar elétrons do átomo absorvedor. A terceira região do espectro é aquela onde ocorrem as oscilações do coeficiente de absorção de raios x. As oscilações compreendidas na faixa de energia até 50 ev correspondem ao sinal de xanes e de 50 – 1000 ev correspondem ao sinal de exafs. O fotoelétron emitido pelo átomo absorvedor é tratado como um elétron livre e sua função de onda para o nível s possui simetria esférica. Ao atingir o potencial de um átomo vizinho, a onda é espalhada em todas as direções com uma amplitude que depende da direção e da energia cinética do elétron. A onda retroespalhada retorna ao átomo absorvedor com uma diferença de fase total dada pelo caminho ótico percorrido até o átomo vizinho e também por atravessar duas vezes o potencial do átomo absorvedor.

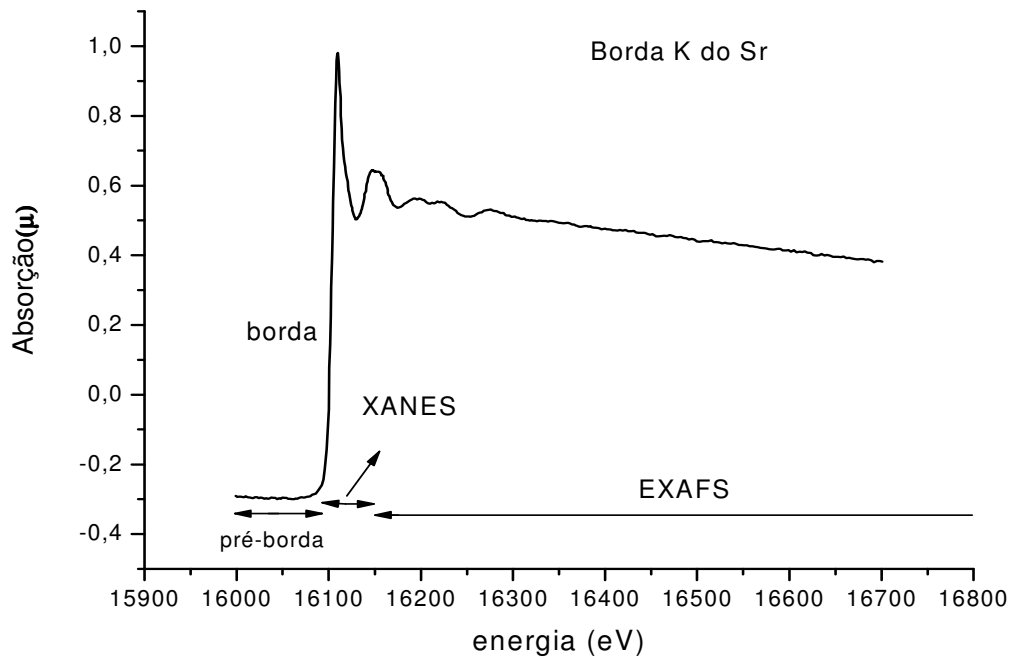


Figura 23 - espectro de absorção de raios x da amostra srha 15% na borda k do Sr.

2.6.3 A Origem do Sinal de Exafs

As oscilações de exafs têm origem na interferência entre a função de onda do fotoelétron criado no processo de absorção e a porção dessa função de onda retroespalhada pelos vizinhos do átomo absorvedor, como mostra a figura 24 .

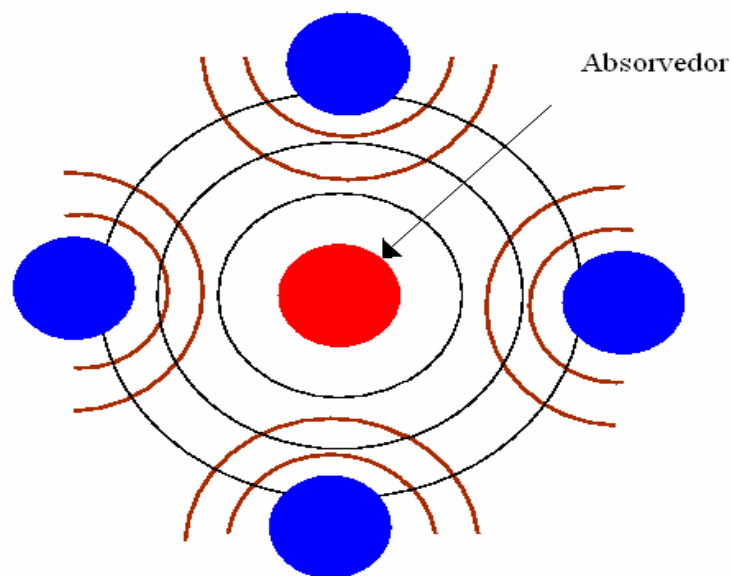


Figura 24 – representação da origem do sinal de exafs.

Essa interferência modula a probabilidade de se encontrar o fotoelétron no material, que se reflete como uma modulação também no coeficiente de absorção. No processo de absorção um feixe de raios x incide sobre um átomo e este por sua vez absorve um fóton de raios x e libera um fotoelétron. Se além do átomo absorvedor tivermos átomos vizinhos, o fotoelétron se propagará como uma onda esférica e será espalhada pelos elétrons da vizinhança retornando ao átomo absorvedor. A presença do fotoelétron retroespalhado pelo átomo vizinho irá alterar o coeficiente de absorção. A absorção de raios x correspondente a transição entre dois estados quânticos, (estado inicial com o fóton de raios x e um estado final com o fotoelétron) será dado pela regra de ouro de fermi's que mede o coeficiente de absorção $\mu(E)$ é dado por:

$$\mu(E) \propto |\langle i | H | f \rangle|^2 \quad (2.35)$$

em que, $|i\rangle$ representa o estado inicial, $|f\rangle$ e h é o termo de interação.

2.6.4 Expressão Analítica para Equação de Exafs

Para obter uma expressão analítica para o sinal de exafs é necessário aceitar algumas aproximações. A primeira delas é a aproximação de dipolo para descrever as interações entre os elétrons e os fótons de raios x. Nesta aproximação a seção de choque de absorção é expressa como:

$$P_{if} = \frac{2\pi^2 e^2}{m^2 \omega} |M_{if}|^2 \rho(E_f) \quad (2.36)$$

Em que i representa o estado inicial e f o estado final do elétron, e sua carga e m sua massa, $\rho(E_f)$ representa a densidade de estados do elétron considerado como elétron livre, ω é a frequência do fóton incidente e $|M_{if}|$ representa o elemento de matriz do dipolo relacionado com a transição do elétron do estado i para o estado f que é dado como:

$$|M_{if}| = \langle \psi_f | \mathbf{p} \cdot \mathbf{e} | \psi_i \rangle \quad (2.37)$$

No qual \mathbf{p} é o operador de momento, \mathbf{e} é o vetor campo elétrico do fóton de raio-x, ψ_i e ψ_f são as funções de onda para os estados i e f . A segunda aproximação consiste em escrever a função de onda ψ_f que depende da energia do fóton incidente como uma combinação linear da função de onda do fóton espalhado ψ_s com o termo de perturbação que representa a função de onda retroespalhada ψ_{rs}

considerando o coeficiente de absorção proporcional a seção de choque de absorção P_{if} , a expressão teórica para o sinal de exafs é escrita como:

$$\chi(k) = \frac{\langle \psi_s + \psi_{rs} | \mathbf{p} \cdot \mathbf{e} | \psi_i \rangle}{\langle \psi_s | \mathbf{p} \cdot \mathbf{e} | \psi_i \rangle} - 1 \quad (2.38)$$

A partir desta expressão é possível escrever a expressão analítica [e.a. stern,1974] para o sinal de exafs da seguinte maneira:

$$\chi(k) = \frac{1}{k} S_0^2 \sum_i \frac{N_i}{R_i^2} \cdot \exp(-2\sigma^2 k^2) \cdot \exp\left(\frac{-2R_i}{\lambda(k)}\right) \cdot |f_i(k)| \cdot \sin[2kR + \phi_i(k)] \quad (2.39)$$

Onde, k é o módulo do vetor de onda do fotoelétron, N_i é o número de átomo do tipo i numa distância R_i do absorvedor. O termo $\exp(-2\sigma^2 k^2)$ no qual σ é o fator de debye waller (o desvio padrão) dá conta das flutuações nas distâncias própria de desordem estrutural e/ou térmica sob condições de pequenos deslocamentos e distribuição de distâncias gaussianas. O termo $\exp\left(\frac{-2R_i}{\lambda(k)}\right)$ dá conta do caminho livre médio inelástico finito dos fotoelétrons no qual $\lambda(k)$ é o livre caminho médio, S_0^2 é o fator de redução de amplitude, $|f_i(k)|$ é a função de amplitude de espalhamento característica do i -ésimo átomo, $\phi_i(k)$ é a função de fase que dá conta da variação do potencial ao longo do movimento do fotoelétron. Este potencial pode ser expresso como a soma de dois termos de potencial, $\phi_i(k) = \delta(k) + \varphi_i(k)$, o potencial formado pelo absorvedor e o dado pelo espalhador.

2.6.5 A Análise por Exafs

Na análise por exafs estamos interessados nas oscilações bem acima da borda de absorção e definimos a função de estrutura fina de exafs $\chi(E)$ como:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E)} \quad (2.40)$$

Onde $\mu(E)$ é a medida do coeficiente de absorção, $\mu_0(E)$ é a função de background que representa a absorção de um átomo isolado e $\Delta\mu_0(E)$ é a medida do salto na absorção $\mu(E)$ na energia de ligação E_0 . Em termos do comportamento ondulatório do fotoelétron criado no processo de absorção, é feita a conversão da energia para o número de onda k do fotoelétron que apresenta dimensão de $1/\text{distância}$ e é expresso como:

$$k = \left[(2m/\hbar^2)(E - E_0) \right]^{1/2} \quad (2.41)$$

Onde E_0 é a energia de absorção da borda e m é a massa do elétron. Realizando-se esta conversão obtêm-se as oscilações em função do número de onda dos fotoelétrons $\chi(k)$ que é simplesmente chamada de “o exafs” que é uma função oscilatória e decai rapidamente com k . As diferentes frequências aparentes nas oscilações em $\chi(k)$ correspondem a diferentes níveis de coordenação na vizinhança próxima que pode ser descrita e modelada com a equação exafs.

Para extrair informações estruturais por meio da técnica de exafs, a função $\chi(k)$ pode ser escrita como:

$$\chi(k) = A(k)\text{sen}P(k) \quad (2.42)$$

No qual $A(k)$ e $P(k)$ são respectivamente a função de amplitude e a função de fase que contém os termos eletrônicos: $|f_i(k)|, N_i, \varphi_i(k), \delta(k)$ e σ_i . Por meio do módulo da transformada de fourier da função exafs obtêm-se o espectro da distribuição do espalhamento do fotoelétron como função da distância radial entre o átomo absorvedor e o seu vizinho, em que obtém-se uma relação entre as posições dos picos com a distância, o número e tipos de átomos vizinhos. A função de distribuição radial é obtida por meio da seguinte expressão:

$$f(r) = \int_{-\infty}^{+\infty} W(k)\chi(k)k^n e^{-2ikr} dk \quad (2.43)$$

No qual $W(k)$ é função janela que seleciona o domínio de k , n é a ponderação.

CAPÍTULO III - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Síntese das Amostras

As amostras de estrôncio apatita $\text{Ca}_{(10-x)}\text{Sr}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, foram sintetizadas pelo método de precipitação úmida invertida segundo a. Nounah (1990). Mediante este método a solução dos cátions contendo 0,20m (0,20 mols/1000ml) foi preparada num balão pêra a partir de nitrato de cálcio $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e de nitrato de estrôncio $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em água milli-Q. A solução dos fosfatos contendo 0,20m (0,20 mols/600ml) foi preparada num balão de fundo redondo a partir de diamôniohidrogeno fosfato $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ em água milli-Q. Uma solução de hidróxido de amônia concentrada, NH_4OH , foi adicionada num fluxo de 2ml/min para controlar o PH durante a síntese afim de mantê-lo em um valor em torno de $\text{pH} \sim 10$. Para evitar fenômenos de segregação a solução dos fosfatos ficou imersa num banho térmico a temperatura de 90°C com agitação mecânica de 240 rpm (rotações por minuto). A solução contendo os íons de cálcio e estrôncio foi adicionada aos poucos num fluxo de 5ml/min a esta solução. Este procedimento é chamado de método invertido uma vez que no método normal a solução dos cátions é que fica imersa no banho térmico e a do fosfato é adicionada aos poucos.

Após a precipitação, a suspensão foi mantida em digestão por 3 horas. Em seguida, a suspensão foi então filtrada e lavada para eliminar o excesso de amônia. O sólido foi seco em estufa a 100°C durante 24 h. E, finalmente o sólido foi macerado para obter o pó e peneirado.

O arranjo experimental utilizado no processo de preparação das amostras é mostrado pela figura 1 no qual temos os seguintes componentes:

- 1 – o banho térmico com silicone
- 2 – controlador de temperatura do banho térmico
- 3 - balão fundo redondo com 5 bocas de 3000 ml contendo a solução dos fosfatos imerso no banho.
- 4 – condensador
- 5 – agitador mecânico IKA
- 6 – balão pêra de 1000 ml contendo a solução dos cátions

7 – bomba masterflex utilizada para adicionar a solução dos cátions na solução dos fosfatos num fluxo de 5 ml/min

8 – balão pêra de 1000 ml contendo amônia concentrada

9 - bomba masterflex utilizada para adicionar a amônia na solução dos fosfatos num fluxo de 2 ml/min.

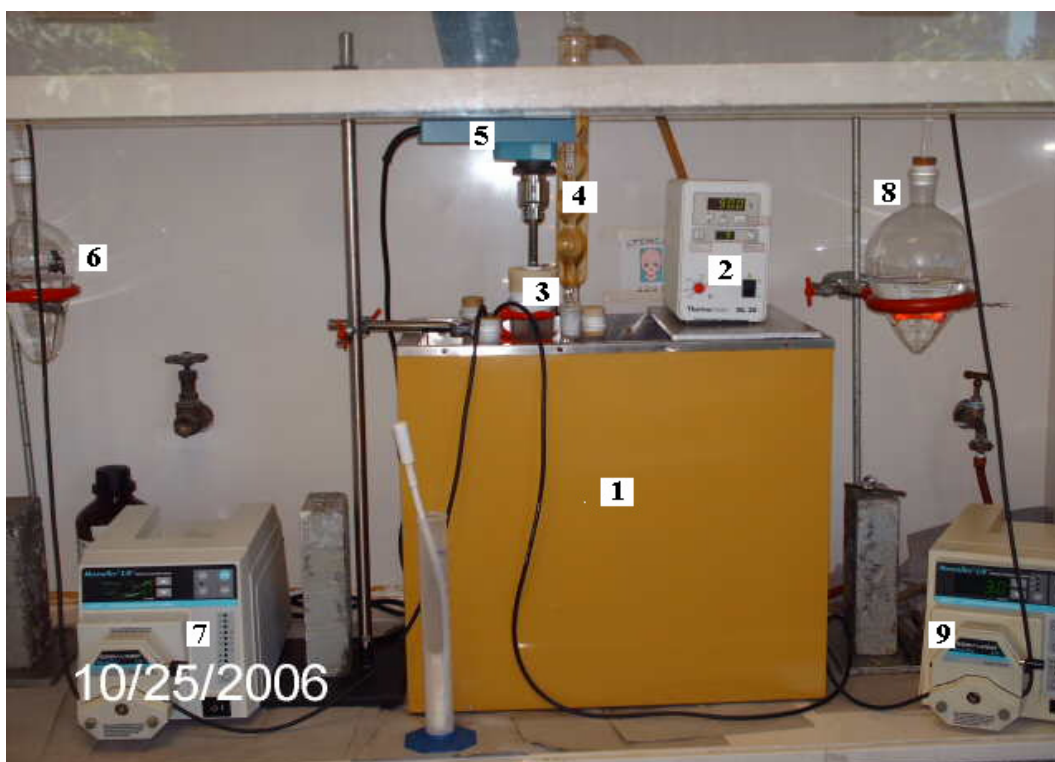


figura 25 - o arranjo experimental do processo de preparação das amostras

Os reagentes utilizados na preparação das soluções são especificados na tabela 1, que mostra a fórmula molecular dos reagentes e a marca do produto.

Tabela 2 – reagentes utilizados no preparo das soluções das amostras.

Reagentes	Fórmula molecular	Marca do produto
Nitrato de cálcio	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Aldrich
Nitrato de estrôncio	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Aldrich
Diamôniohidrogeno fosfato	$(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{HPO}_4$	Merck
Amônia concentrada	$\text{NH}_4 \cdot \text{OH}$ conc.	Merck

Foram sintetizadas as seguintes amostras:

- 1) HA(M.I): $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
- 2) Estrôncio apatita 1% molar (SrHA 1%): $\text{Ca}_{9,9}\text{Sr}_{0,1}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
- 3) Estrôncio apatita 5% molar (SrHA 5%): $\text{Ca}_{9,5}\text{Sr}_{0,5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
- 4) Estrôncio apatita 10% molar (SrHA 10%): $\text{Ca}_{9,0}\text{Sr}_{1,0}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
- 5) Estrôncio apatita 15% molar (SrHA 15%): $\text{Ca}_{8,5}\text{Sr}_{1,5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

3.1.1 Tratamento Térmico

Os tratamentos térmicos das amostras foram realizados em um forno mufla da quimis sem controle de atmosfera, e diferentes temperaturas entre 300 – 900 °C, utilizando-se uma rampa de 6 horas até a temperatura desejada e ali permanecendo por 2 horas.

3.2 Caracterização das Amostras Sintetizadas.

3.2.1 Espectroscopia por Fluorescência de Raios X

A análise química das amostras de hidroxiapatita dopadas com Sr^{2+} foi realizada por meio da técnica de fluorescência de raios X utilizando-se o equipamento pw 2400 sequencial – phillips (holanda) operando a 40 kv e corrente de 50 ma. As medidas foram realizadas no laboratório de fluorescência de raios X (frx) do instituto de geologia da UFRJ.

3.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As amostras de hidroxiapatita dopadas com Sr^{2+} foram analisadas por microscopia eletrônica por transmissão com o objetivo de determinar a morfologia dos cristais. As medidas foram realizadas utilizando o equipamento Jeol 1200 EX, operando a 80 KV no departamento e histologia do centro de ciências biomédicas da UFRJ.

3.2.3 Difração de Raios X

As amostras foram caracterizadas pela técnica de difração de raios X com feixe convencional com varredura de 10° - 100° com passo de 0.02° por segundo utilizando o

equipamento X Pert pro Panalytical do CBPF e também com feixe produzido por radiação síncrotron na linha XRD no LNLS de Campinas. Nas análises realizadas no LNLS a varredura utilizada foi de $3.5^\circ - 80$ com passos de 0.03° e 0.05° por segundo.

3.2.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

Para as análises por FTIR utilizando-se o espectrofotômetro por transformada de Fourier do modelo Nicolet Magma IR760, com detector DTGS KBr, separador de feixes de KBr. As análises foram realizadas por absorvância a 1% de KBr na região mediana do infravermelho ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) (Instituto de Química da UFRJ).

3.2.5 Espectroscopia de Absorção da Estrutura Fina de Raios X (EXAFS)

Os espectros de EXAFS para as bordas K do Ca^{2+} e do Sr^{2+} foram medidos no laboratório nacional de luz síncrotron (LNLS) de Campinas na linha (XAS) X ray absorption spectroscopy. A energia do feixe incidente foi selecionada utilizando um monocromador de cristal duplo de Si (111), a calibração da energia do feixe foi realizada utilizando óxido de cálcio para a borda do Ca^{2+} e carbonato de estrôncio na borda do Sr^{2+} . As intensidades do feixe incidente e transmitidos foram medidas através de duas câmaras de ionização, posicionadas no caminho do feixe direto, antes e depois da amostra a temperatura ambiente.

3.2.6 Espectroscopia de Fotoelétron de Raios X (XPS)

A técnica de XPS foi utilizada para determinar a composição da superfície das amostras utilizando o equipamento Omicron Escaprobe, Taunusstein, Germany do centro de materiais da North Western University. A voltagem utilizada foi de 15 kV e corrente de 20 mA usando fonte de alumínio, a penetração do raio X na superfície da amostra foi inferior a 10 nm. Todos os espectros da superfície foram obtidos num domínio de energia de 0 – 1000 eV.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES

Em estudos recentes têm-se verificado que o estrôncio é um metal que influencia os processos de remodelação óssea. Em baixas concentrações ele pode inibir a reabsorção do osso e ativar os mecanismos de sua formação. O estrôncio é incorporado pelas apatitas biológicas substituindo o cálcio na estrutura da HA e esta substituição induz importantes mudanças nas propriedades físico-químicas da fase mineral dos tecidos calcificados. Portanto, estudar as propriedades da hidroxiapatita com o estrôncio na sua estrutura é de grande importância para o entendimento dos efeitos biológicos deste metal nos processos de remodelação óssea.

Da mesma forma que o metal substitui o cálcio nas apatitas biológicas ele pode ser introduzido na estrutura das biocerâmicas sintéticas. Recentemente muitos grupos têm procurado substituir o cálcio pelo estrôncio com objetivo de otimizar a bioatividade destes materiais sintéticos em aplicações clínicas. Estes estudos visam o processamento de biocerâmicas mais eficientes nos processos de regeneração do tecido ósseo. Em ambos os casos são necessários conhecimentos detalhados sobre a influência do metal na estrutura da HA. Nesta direção, poucos trabalhos recentes foram realizados. Os estudos envolvendo a hidroxiapatita dopada com o estrôncio têm se concentrado nas estimativas da bioatividade deste material, seja através de avaliações *in vitro* e/ou *in vivo*.

O trabalho mais completo sobre as características estruturais de uma HA dopada com estrôncio foi realizado por A. Bigi et al. em 1998 utilizando a difração dos raios-X convencional (XRD) em amostras de HA contendo 5, 20 e 60% molar de Sr^{2+} . Para o estudo os autores sintetizaram amostras a partir de uma mistura de pós de $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_2$ e de $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ em proporções pré-determinadas. A mistura era então levada ao forno e aquecida em temperatura de 1200 °C produzindo-se uma hidroxiapatita dopada com estrôncio por difusão iônica na fase sólida. Este método de síntese produz um material com altíssima cristalinidade e com grandes partículas devido a altas temperaturas de preparação. Portanto, o sistema estudado por Bigi et al (1998) não é nanoestruturado tal como o obtido através do

método de precipitação em meio aquoso. Neste sentido, o procedimento usado por Bigi segue uma rota completamente diferente da usada neste trabalho de tese e não pode ser usado como referência para os processos de nucleação de fosfatos de cálcio produzidos por sistemas biológicos que ocorrem em meio aquoso.

Os refinamentos por Rietveld das amostras de HA contendo Sr^{2+} realizados por A. Bigi (1998) também mostraram a preferência do Sr^{2+} pelo sítio do Ca(II). Os autores levantaram a hipótese que a preferência pelo sítio (II) está relacionado à distância média da ligação entre o metal com o oxigênio que é maior no sítio (II) que no sítio (I). Segundo os autores a preferência do Sr^{2+} pelo sítio (II) em concentrações maiores que 10% molar está associada à geometria dos sítios, pois o Ca(II) forma triângulos enquanto que o Ca(I) forma colunas de tetraedros ao longo do eixo c.

Os autores não puderam utilizar a técnica de XRD para estudar os efeitos do tratamento térmico na HA dopadas com o metal porque suas amostras haviam sido preparadas em altas temperaturas. Da mesma forma que o XRD, a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier trouxe poucas informações adicionais sobre a influência do Sr^{2+} nos sítios aniônicos da HA

No presente trabalho procurou-se obter informações sobre a estrutura das HA nanoestruturadas dopadas com Sr^{2+} . Este material que se obtém a partir de métodos úmidos é similar ao nucleado em meio biológico e pode servir como referência para se entender a substituição do cálcio pelo estrôncio nas apatitas biológicas. Como em todo sistema nanoestruturado a sua caracterização estrutural não é simples e requer técnicas especiais. Por esta razão procurou-se utilizar as técnicas de radiação síncrotron tais como XRD e EXAFS. Ao mesmo tempo, procurou-se associar os resultados destas técnicas tais como as de FTIR, TEM, XPS e análise elementar por fluorescência de raios X. Isto foi realizado com as amostras não calcinadas e calcinadas a diferentes temperaturas. Estas últimas amostras foram fundamentais para o entendimento das características estruturais do material não tratado termicamente, pois apresentaram alto grau de cristalinidade e de ordem estrutural sendo utilizado como material de referência para o estudo.

4.1 Análise Química por Fluorescência de Raios X.

A estequiometria das amostras de estrôncio apatita (SrHA) foi obtida por meio da técnica de fluorescência de raios X, onde foi possível extrair a quantidade de Sr^{2+}

incorporada na estrutura da apatita e também a razão (Ca+Sr)/P. Dos resultados obtidos mostrados na Tabela 2, observa-se que a concentração do Sr²⁺ incorporada na HA foi muito próxima ao valor teórico pré-estabelecido. A análise química por fluorescência de raios X indicou que as amostras estudadas tiveram a estequiometria esperada e que o estrôncio entrou na estrutura da HA.

Tabela 3 – Razão (Ca+Sr)/P e Sr/(Ca+Sr) obtida por fluorescência de raios X.

Amostra	(Ca +Sr)/P teórica	Sr/(Ca +Sr) teórica	(Ca +Sr)/P Precipitado	Sr/(Ca +Sr) Precipitado
HA	1,67	-	1,68 ± 0,02	-
SrHA 1%	1,67	0,010	1,67 ± 0,02	0,011 ± 0,02
SrHA 5%	1,67	0,050	1,67 ± 0,02	0,058 ± 0,02
SrHA 10%	1,67	0,100	1,69 ± 0,02	0,112 ± 0,02
SrHA 15%	1,67	0,150	1,70 ± 0,02	0,169 ± 0,02

4.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As análises das amostras não calcinadas contendo estrôncio em percentagens molares de 1%, 5%, 10% e 15% por meio da microscopia eletrônica de transmissão, mostraram que a presença do Sr²⁺ na estrutura da HA não altera a morfologia das partículas e que as partículas apresentam forma acicular Figuras 26-29. Observa-se aglomerados de partículas com distribuição de tamanhos de partículas na ordem de 20-150 nanômetros indicando que o sistema é nanoestruturado. Não se observa variações de tamanho de partículas com a concentração de Sr²⁺ nas amostras.

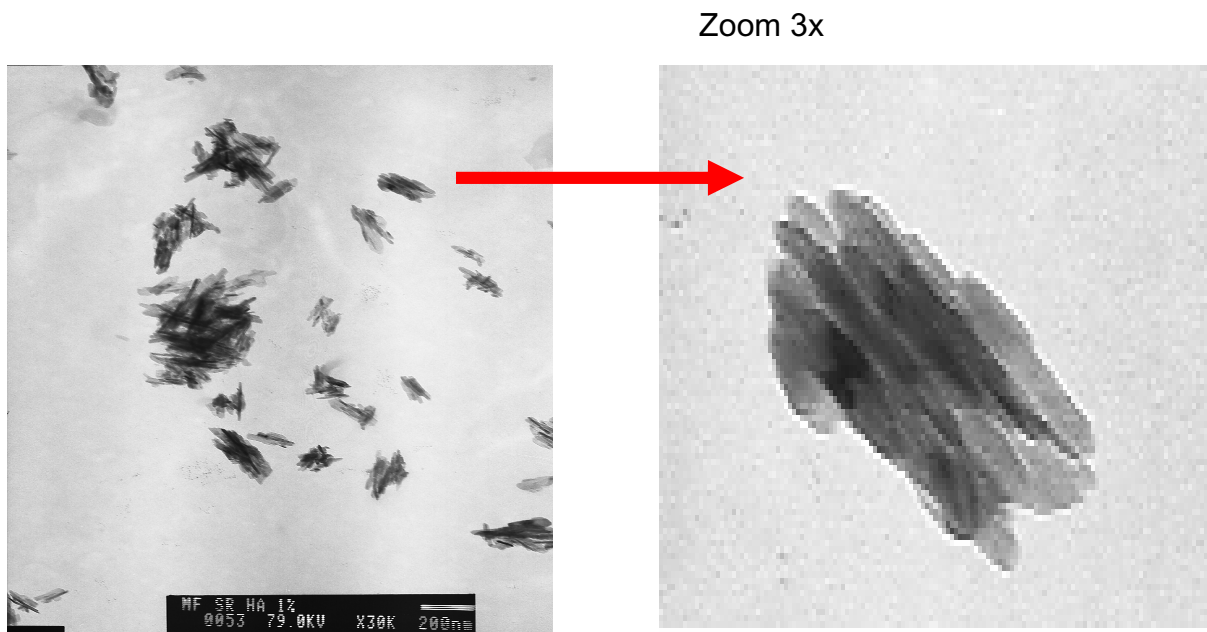


Figura 26 – Imagem obtida por MET para amostra de HA contendo 1% de Sr^{2+} (SrHA 1%).

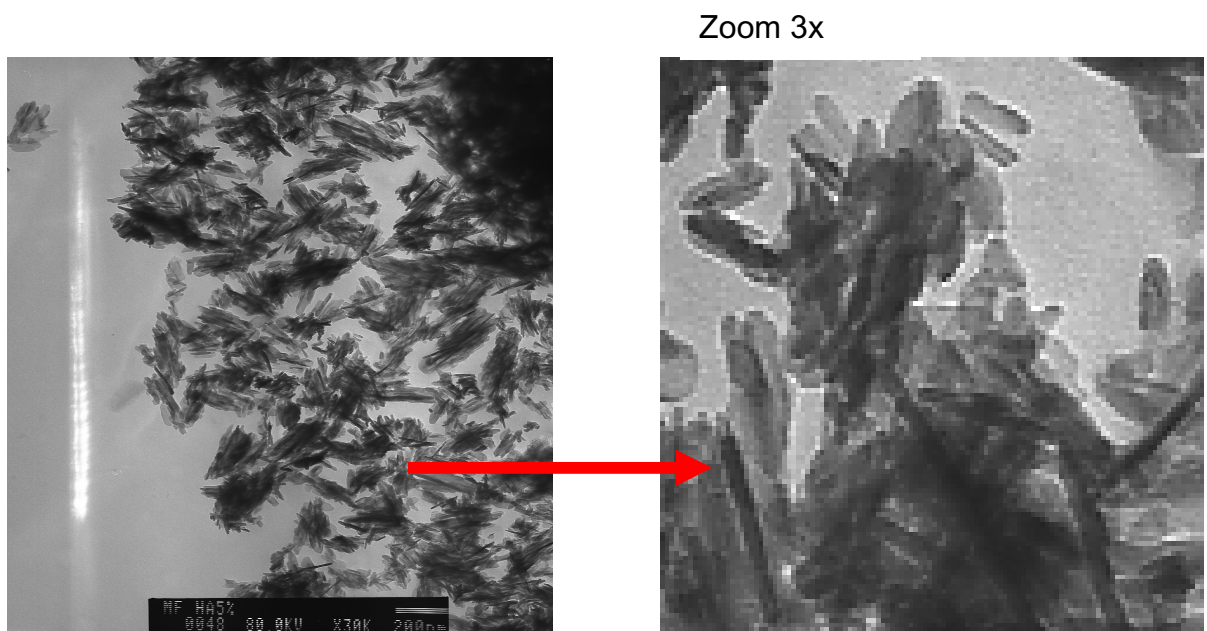


Figura 27 – Imagem obtida por MET para amostra de HA contendo 5% de Sr^{2+} (SrHA 5%).

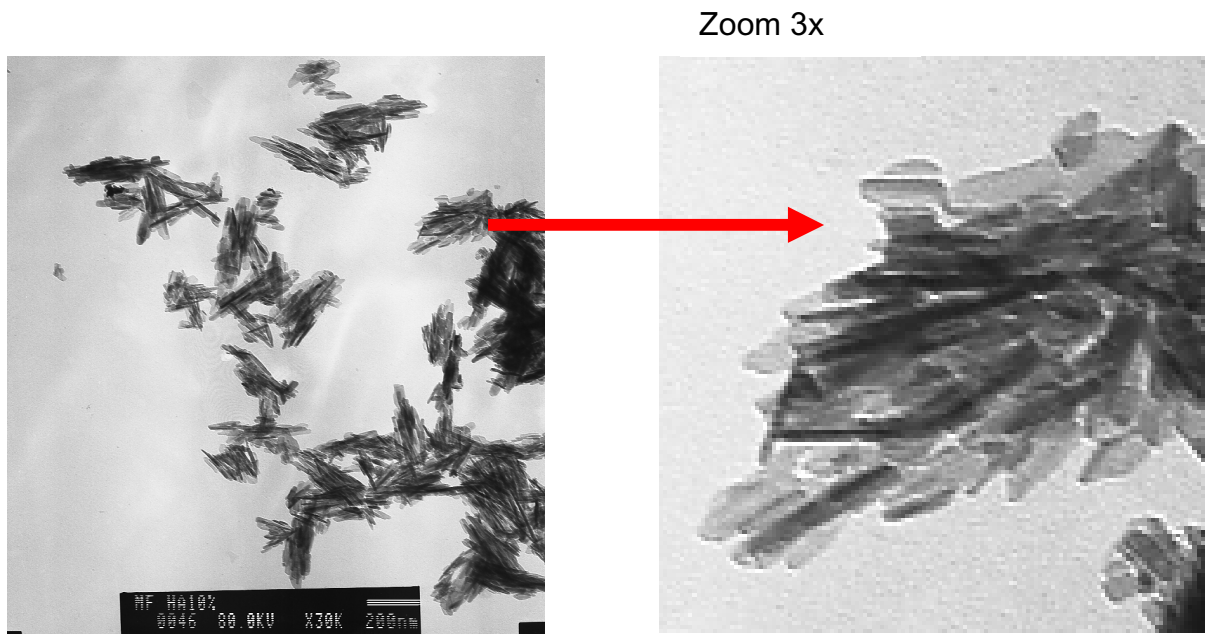


Figura 28 – Imagem obtida por MET para amostra de HA contendo 10% de Sr^{2+} (SrHA 10%).

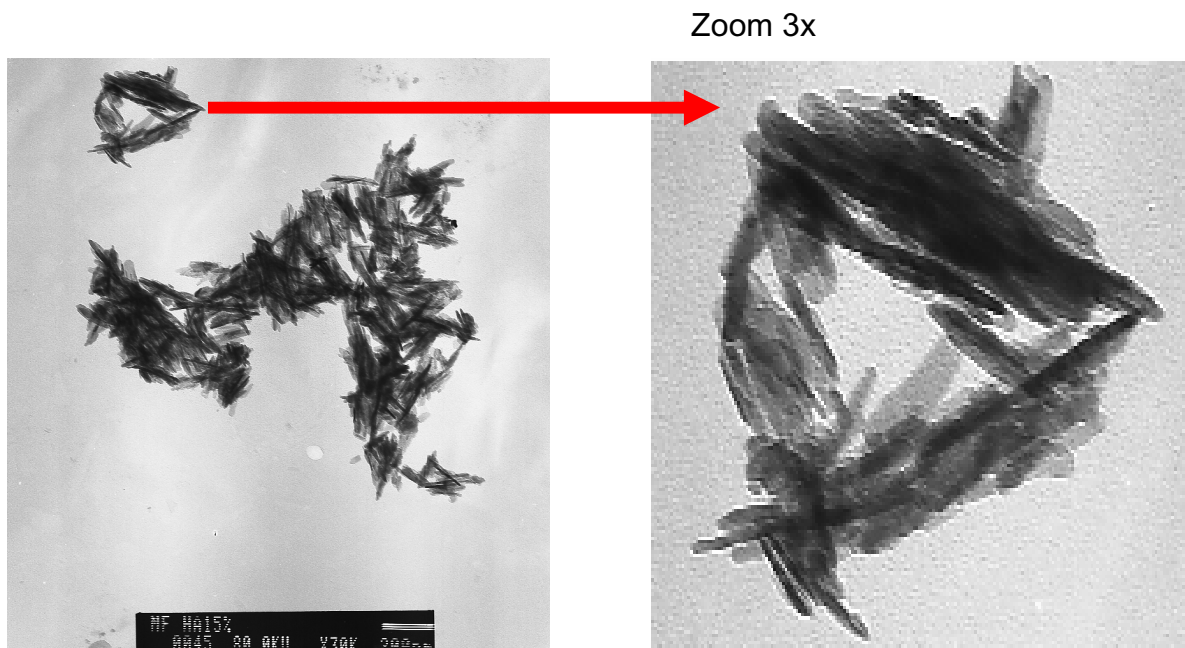


Figura 29 – Imagem obtida por MET para amostra de HA contendo 15% de Sr^{2+} (SrHA 15%).

4.3 Difração de Raios X

4.3.1 – Amostras não calcinadas

O padrão de difração XRD da amostra sem estrôncio Figura 30 é característico de uma hidroxiapatita cristalina com orientação preferencial segundo a direção correspondente a reflexão (002). Os resultados obtidos pelo refinamento Rietveld mostraram que os parâmetros de rede $a=b$ e c da hidroxiapatita sintetizada pelo método invertido ($a = (9,42779 \pm 0,00047) \times 10^{-1}$ nm e $c = (6,88151 \pm 0,00047) \times 10^{-1}$ nm) são similares aos da HA obtida pelo método direto (ficha JCPPDS 09-0432), $a=b=9,418 \times 10^{-1}$ nm e $c = 6,884 \times 10^{-1}$ nm).

As amostras contendo 1%, 5%, 10% e 15% molar de Sr^{2+} também apresentaram um padrão de difração típico de uma HA com uma orientação preferencial ao longo da direção correspondente à reflexão (002), conforme mostrado nas Figuras 31 e 32. O deslocamento dos picos de difração da SrHA em direção a ângulos menores pode ser explicado pela influência do Sr^{2+} que possui raio iônico ($r = 1.12 \text{ \AA}$) maior que o do Ca^{2+} ($r = 99 \text{ \AA}$).

As Figuras 33 a 37 mostram os ajustes por Rietveld dos padrões de difração das amostras de hidroxiapatita sem e com Sr^{2+} . Os parâmetros de rede obtidos pelo refinamento de Rietveld são mostrados na Tabela 4 e Figura 38. Observa-se um aumento linear dos parâmetros da célula unitária $a=b$ e c e do volume da célula unitária com o aumento da concentração de Sr^{2+} na HA. Este comportamento indica que o Sr^{2+} , com maior raio iônico ($r = 0.112$ nm), substitui o Ca^{2+} ($r = 0.099$ nm) nos sítios (I) e (II). Estudos realizados com substituição do Ba^{2+} ($r = 0.134$ nm) e do Pb^{2+} ($r = 0.120$ nm) pelo Ca^{2+} mostraram o mesmo efeito da expansão dos parâmetros de rede (MOONEY, 1961), (MOHSENI-KOUTCHESFEHANI, 1961), (LEGEROS, 1980). No entanto, a substituição por Cd^{2+} ($r = 0.097$ nm) e do Mn^{2+} ($r = 0.080$ nm) que possuem raio iônico menor que o cálcio, reduzem os parâmetros de rede da HA (MACCONNEL, 1963), (NOUNAH, 1997).

Os parâmetros de rede a e c da SrHA obtidos neste trabalho são superiores aos verificados por Bigi et al. ($a=b=9,4352$ e $c= 6,9087$ para SrHA com 10,25% Sr^{2+} ; $a = b = 9,4955$ e $c = 6,9718$ para SrHA com 23,2 % Sr^{2+} ; $a = b = 9,6313$ e $c = 7,1246$ para SrHA com 63,9% Sr^{2+}) para amostras com concentrações similares de Sr^{2+} . Parte do aumento dos parâmetros de rede pode ser também atribuído à existência de moléculas de água e de CO_2 na

estrutura da hidroxiapatita quando o material é sintetizado pela via aquosa há diminuição dos parâmetros de rede nas amostras calcinadas a 500 °C e 700 °C em virtude da saída de águas de cristalização.

A Tabela 5 apresenta os valores da % molar da concentração de Sr^{2+} nos sítios do Ca obtidos pelo refinamento Rietveld. Verifica-se que existe uma preferência do Sr^{2+} pelo sítio do Ca(II) com o aumento da concentração do metal na HA. Na amostra com 1% e 5 % molar de Sr^{2+} , existe um equilíbrio da ocupação nos dois sítios com uma pequena preferência pelo sítio do Ca(II). Nas amostras com 10% e 15 % fica evidente que o Sr^{2+} passa a ocupar preferencialmente o sítio do Ca(II) como mostra a Figura 39.

Os resultados de XRD referentes a ocupação dos sítios do Ca(I) e do Ca(II) pelo Sr^{2+} obtidos nesta tese mostraram resultados diferentes daqueles obtidos por Bigi et al. Verificou-se que a preferência pela ocupação do sítio do Ca (II) é maior nas amostras nano-estruturadas e sintetizadas em solução aquosa como mostra a Tabela 5. Por outro lado, o aumento linear da ocupação dos sítios do Ca(I) e do Ca(II) com a concentração de Sr^{2+} verificado nas amostras sintetizadas em altas temperaturas só é observado na ocupação do sítio do Ca(II), nas amostras sintetizadas em meio aquoso. Para estas últimas amostras a ocupação do sítio do Ca(I) satura em concentrações maiores que 10% molar do metal. Sugerindo que a energia associada a ocupação do sítio do Ca(I) pelo Sr^{2+} é maior que a do Ca(II) e que as condições termodinâmicas existentes em baixas temperaturas não facilitam a ocupação deste sítio. Este efeito não é percebido nas amostras produzidas por difusão no estado sólido porque o processo de substituição e de reorganização da rede cristalina se dá em muito altas temperaturas.

Foram também obtidos pelos refinamentos por Rietveld as coordenadas atômicas que são mostradas no Apêndice A (Tabelas 19 – 23). De posse desses dados foi possível determinar o primeiro nível de coordenação para a amostra não dopada e para as amostras dopadas com estrôncio e não calcinadas, conforme mostrado nas Tabelas 24-28 do Apêndice A. Além disto, estimou-se o índice de distorção do poliedro dos fosfatos e dos octaedros de cálcio cujos valores são mostrados na Tabela 6. Os resultados mostram um ligeiro aumento na distância média da ligação P-O com o aumento da concentração de estrôncio na hidroxiapatita. Paralelamente, o parâmetro Δ que mede o índice de distorção

aumenta indicando que os grupos fosfatos tornam-se menos regulares com a substituição do cálcio pelo estrôncio.

As Tabelas 24-28 e a Tabela 6 mostram que as distâncias individuais do metal aos oxigênios em ambos os sítios (I) e (II) sofrem pequenas modificações enquanto a distância média dos oxigênios ao metal, nos sítios (I) e (II), não é alterada. Apesar disto, verifica-se, Tabela 6, que o sítio do Ca(I) torna-se menos distorcido com o aumento do teor de Sr^{2+} enquanto o sítio do Ca(II) tem um comportamento contrário.

A análise por XRD indica que as partículas de SrHA possuem dimensões nanométricas com morfologia acicular ($L_{002}/L_{300} > 3$) e os tamanhos médios dos cristalitos segundo a direção [002] que está ao longo do eixo c (L_{002}) diminui com o aumento da concentração de estrôncio conforme Tabela 7. O tamanho do cristal no plano ab não é afetado pela incorporação do metal. Dos resultados obtidos pelo refinamento Rietveld, mediante o programa Gfourier, no Fullprof_Suíte, foi possível a visualização da forma média dos cristalitos por meio do arquivo de saída de extensão size.bin. As Figuras 40 e 41 mostram a forma acicular e tamanho médio do cristalito das amostras de SrHA.

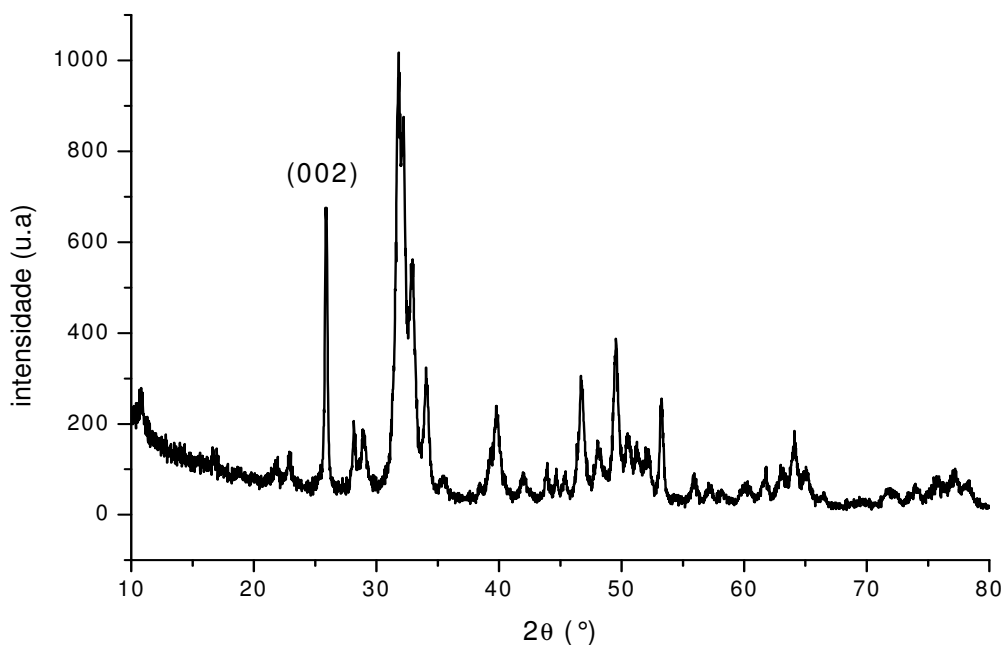


Figura 30 - Padrão de difração da amostra HA não dopada com Sr^{2+} .

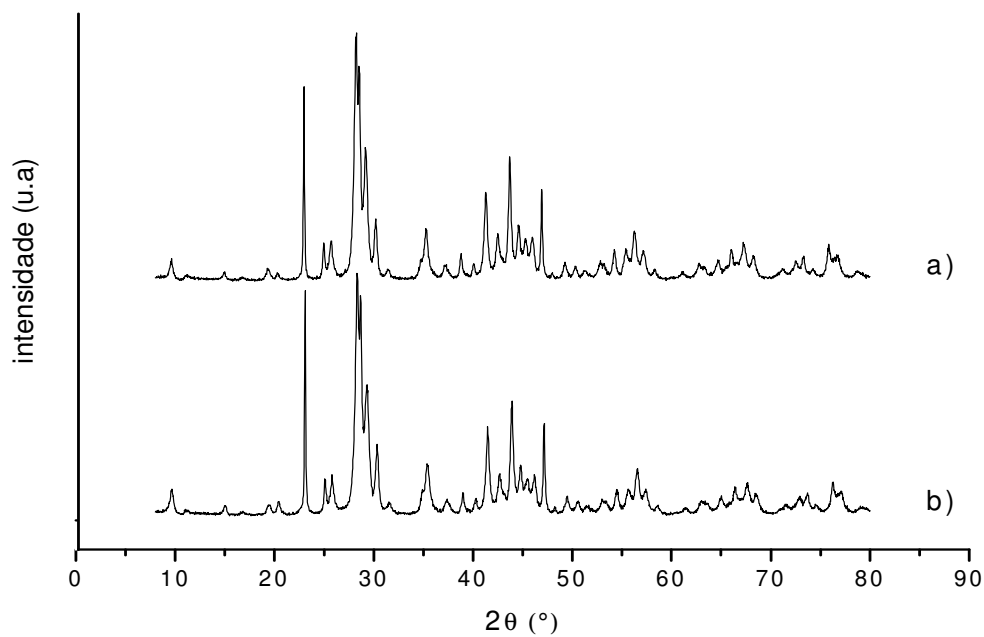


Figura 31 - Padrão de difração das amostras de SrHA contendo: a) 1% molar de Sr²⁺ e b) 10% molar de Sr²⁺.

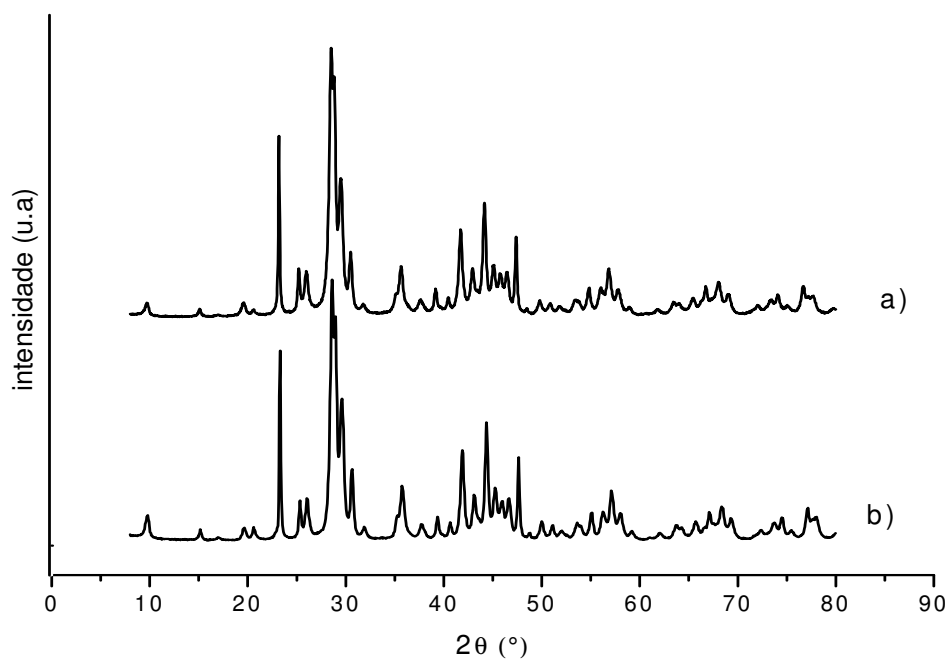


Figura 32 - Padrão de difração das amostras de SrHA contendo: a) 5% molar de Sr²⁺ e b) 15% molar de Sr²⁺.

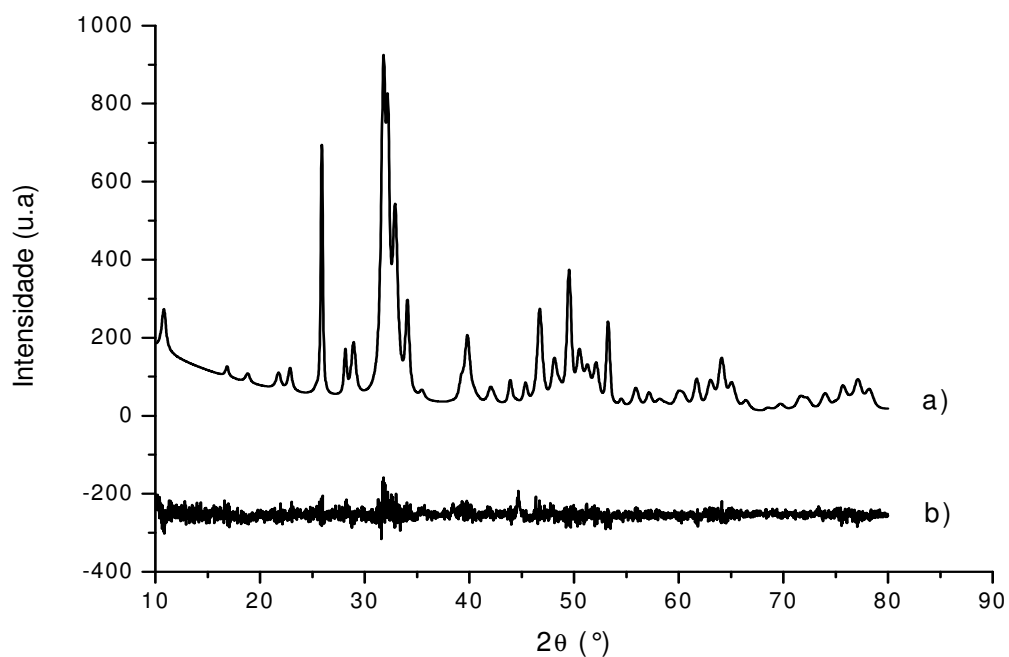


Figura 33 - Padrão de difração da amostra de hidroxiapatita HA: a) ajustado por Rietveld e b) diferença entre experimental e ajustado. O fator de Bragg e o indicador de qualidade são: $R_B = 4.45$ e $S = 1.22$, respectivamente.

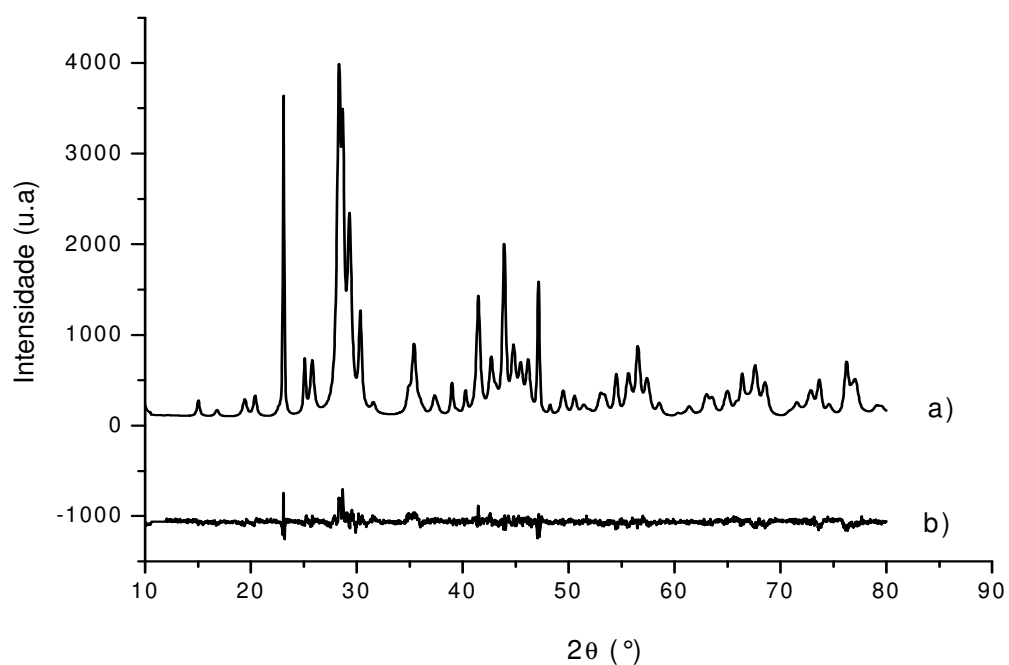


Figura 34- Padrão de difração da amostra de estrôncio apatita 1% molar (SrHA 1%): a) ajustado por Rietveld e b) diferença entre experimental e ajustado. $R_B = 3.11$ e $S = 1.45$.

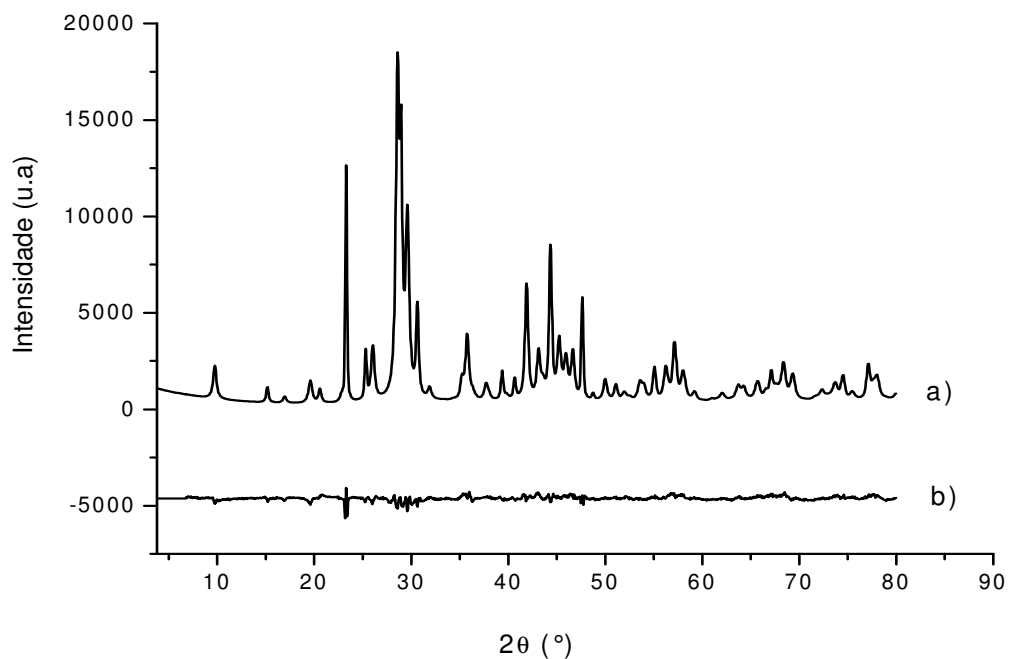


Figura 35 - Padrão de difração da amostra de estrôncio apatita 5% molar (SrHA 5%): a) ajustado por Rietveld e b) diferença entre experimental e ajustado. $R_B = 4.43$ e $S = 1.64$.

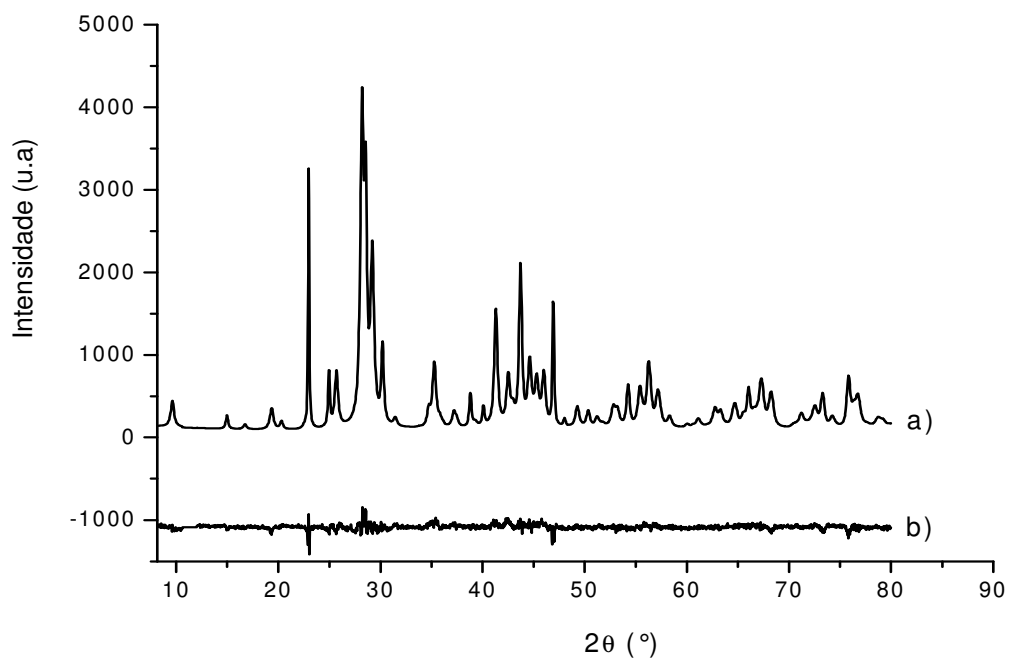


Figura 36 - Padrão de difração da amostra de estrôncio apatita 10% molar (SrHA 10%): a) ajustado por Rietveld e b) diferença entre experimental e ajustado. $R_B = 3.56$ e $S = 1.46$.

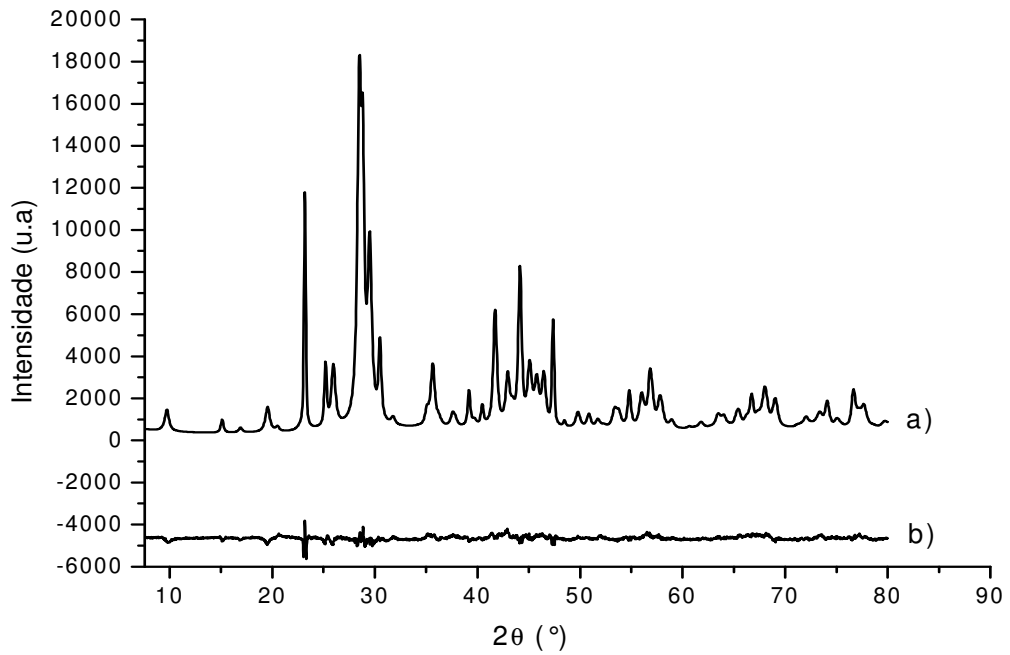


Figura 37 - Padrão de difração da amostra de estrôncio apatita 15% molar (SrHA 15%): a) ajustado pr Rietveld e b) diferença entre experimental e ajustado.: $R_B = 3.78$ e $S = 1.51$.

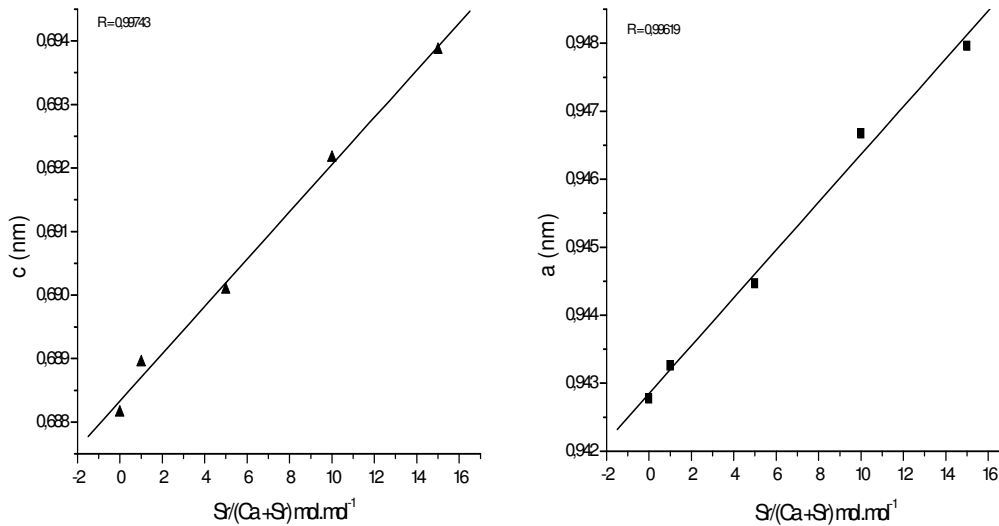


Figura 38 - Variação dos parâmetros de rede a e c em função do teor molar de Sr^{2+} na HA.

Tabela 4 - Parâmetros de rede a=b e c e volume de célula calculados por Rietveld.

Amostra	Parâmetro de rede a (nm)	Parâmetro de rede c (nm)	Volume (nm)
HA	$(9,42717 \pm 0,00049) \times 10^{-1}$	$(6,88106 \pm 0,00048) \times 10^{-1}$	$52,9723 \pm 0,0052$
SrHA 1%	$(9,43262 \pm 0,00022) \times 10^{-1}$	$(6,88937 \pm 0,00022) \times 10^{-1}$	$53,0812 \pm 0,0023$
SrHA 5%	$(9,444672 \pm 0,00029) \times 10^{-1}$	$(6,90077 \pm 0,00027) \times 10^{-1}$	$53,3009 \pm 0,0031$
SrHA 10%	$(9,46676 \pm 0,00021) \times 10^{-1}$	$(6,92161 \pm 0,00020) \times 10^{-1}$	$53,7210 \pm 0,0023$
SrHA 15%	$(9,47963 \pm 0,00024) \times 10^{-1}$	$(6,93854 \pm 0,00022) \times 10^{-1}$	$54,1231 \pm 0,0026$

Tabela 5 - Distribuição do Sr^{2+} nos sítios do Ca(I), Ca(II) e a razão Sr/(Ca +Sr) obtido pelo Rietveld.

Amostra	Ocupação do Sr^{2+} sítio Ca(I)	Ocupação do Sr^{2+} sítio Ca(II)	% Sr^{2+} sítio Ca(I)	% Sr^{2+} sítio Ca(II)	Sr/(Ca +Sr) (%)
SrHA1%	$0,00445 \pm 0,00100$	$0,00711 \pm 0,00200$	1,30%	1,40%	1,2
SrHA 5%	$0,01757 \pm 0,00100$	$0,03345 \pm 0,00200$	5,30%	6,70%	5,1
SrHA10%	$0,02992 \pm 0,00100$	$0,06341 \pm 0,00200$	9,00%	12,70%	9,3
SrHA15%	$0,03491 \pm 0,00100$	$0,10803 \pm 0,00200$	10,5%	21,60%	14,3

Tabela 6 - Distância média dos átomos de P, M(I) e M(II) ao O e o índice de distorção do poliedro de fosfato e dos octaedros do cálcio obtidos pelo refinamento de Rietveld .

Amostra	$\bar{R} (\text{Å})$ P-O	$\Delta 10^{-4}$ tetraedro PO_4	$\bar{R} (\text{Å})$ M(I)-O	$\Delta 10^{-4}$ octaedro M(I)	$\bar{R} (\text{Å})$ M(II)-O	$\Delta 10^{-4}$ octaedro M(II)
HA	1,52	0,32	2,44	1,09	2,42	9,65
SrHA 1%	1,52	1,95	2,43	0,68	2,42	10,58
SrHA 5%	1,54	2,32	2,44	0,10	2,41	8,92
SrHA 10%	1,54	2,84	2,44	0	2,43	13,21
SrHA 15%	1,54	6,96	2,45	0	2,43	16,80

Tabela 7 - Tamanho dos cristalitos obtidos por Rietveld.

Amostra	L_{002} (nm)	L_{300} (nm)	L_{002}/L_{300}
HA	$60,5 \pm 2,4$	$13,3 \pm 2,4$	4,5
SrHA 1%	$53,0 \pm 2,4$	$12,0 \pm 2,4$	4,4
SrHA 5%	$52,8 \pm 2,5$	$13,2 \pm 2,5$	4,0
SrHA 10%	$52,2 \pm 2,6$	$13,4 \pm 2,6$	3,9
SrHA 15%	$44,7 \pm 2,6$	$12,0 \pm 2,6$	3,7

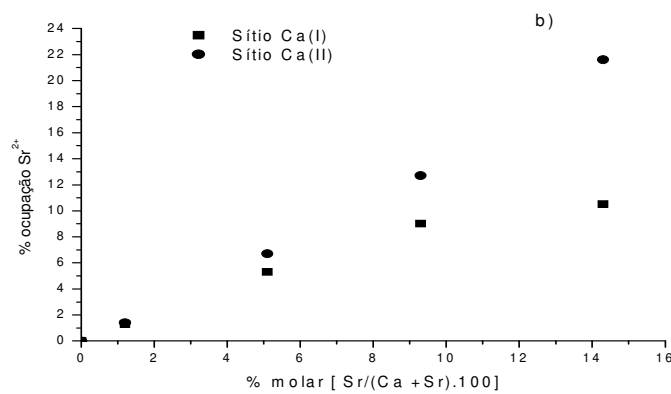
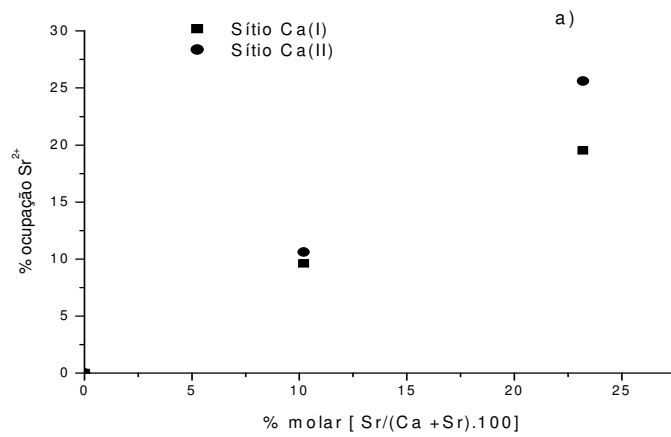
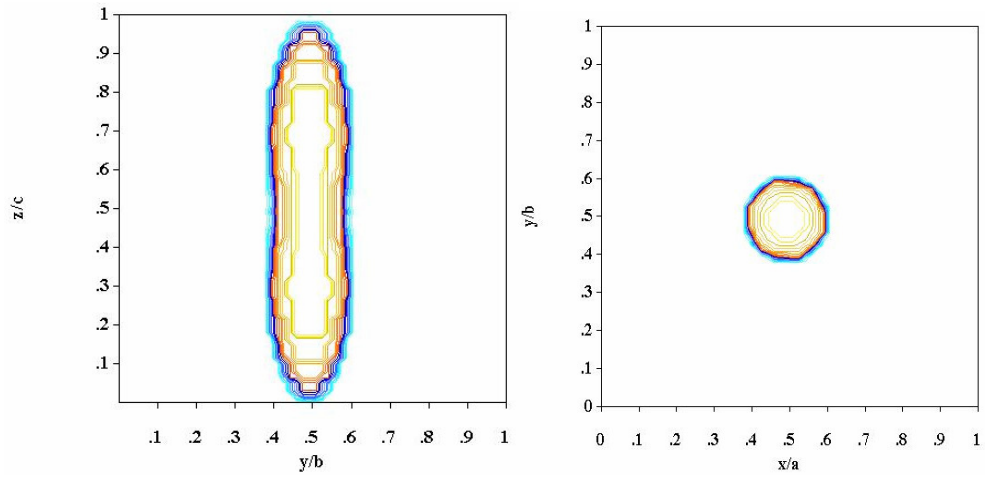
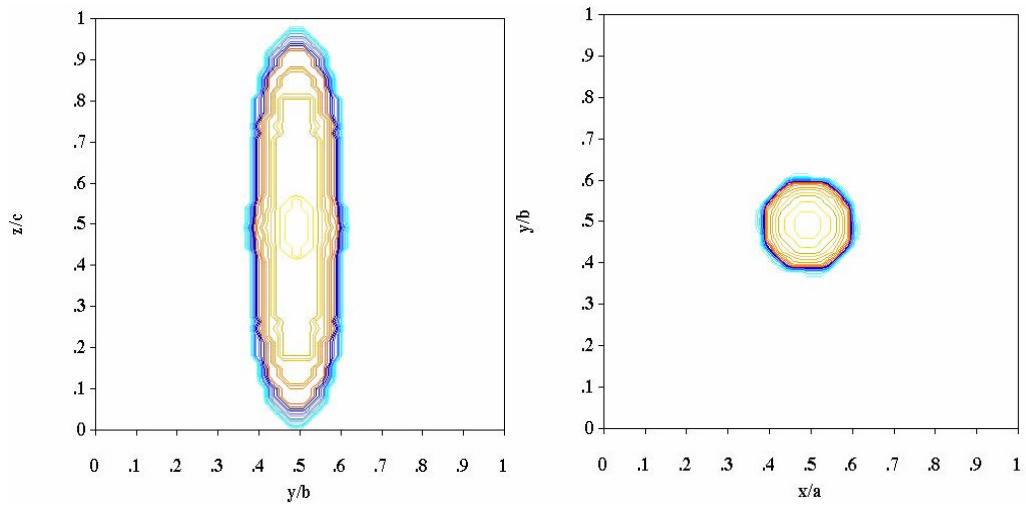


Figura 39 - Distribuição do Sr²⁺ nos sítios do Ca²⁺ segundo a) BiGi et al b) obtida neste trabalho

a)



b)



c)

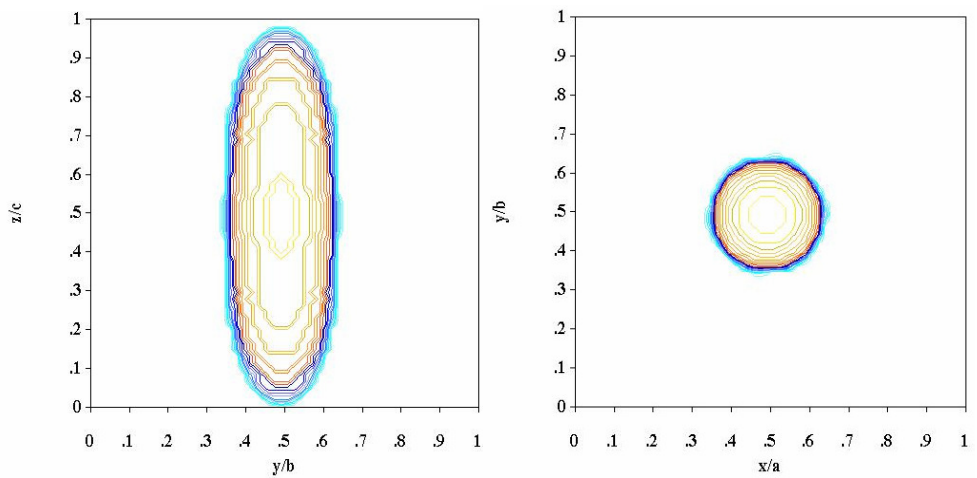
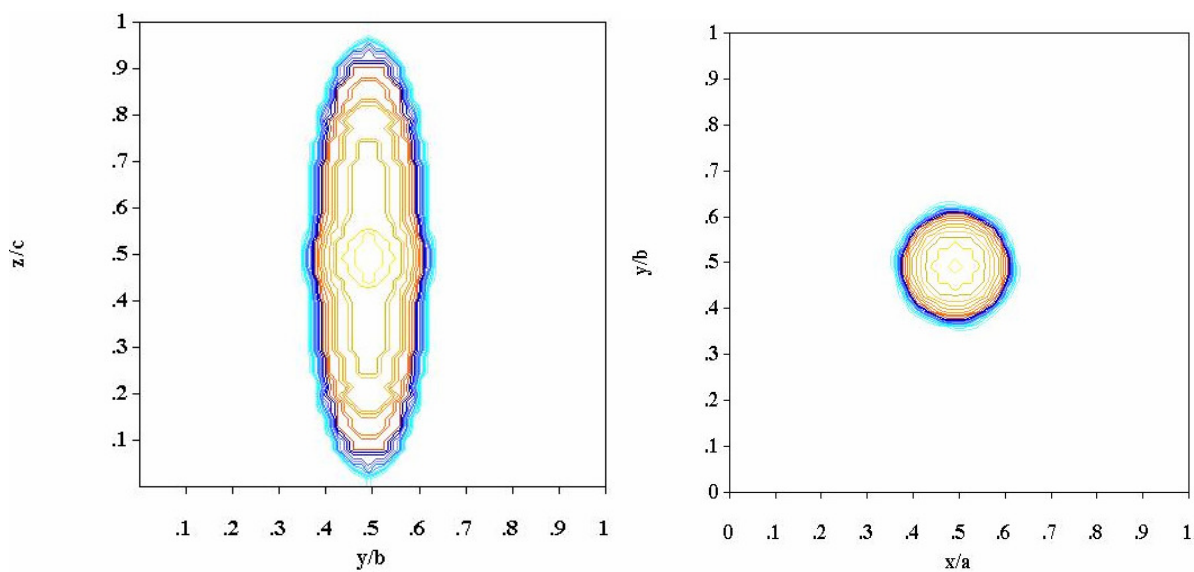


Figura 40 - Forma e tamanho médio dos cristallitos das amostras: a) HA, b) SrHA com 1% molar de Sr^{2+} e c) SrHA com 5% molar de Sr^{2+} .

a)



b)

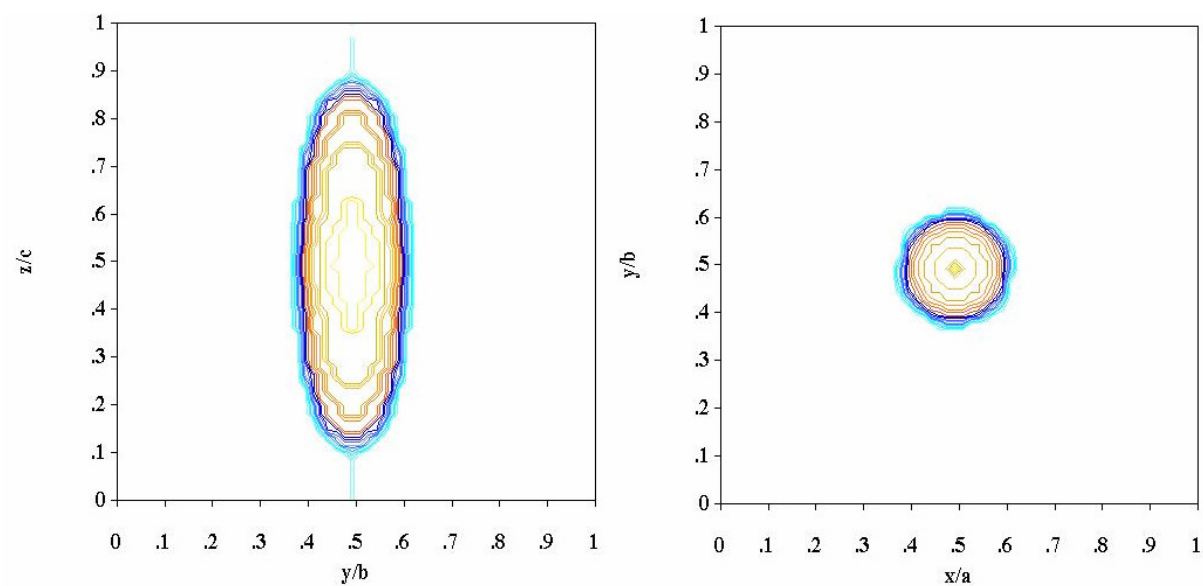


Figura 41 - Forma e tamanho médio dos cristaltos das amostras: a) SrHA com 10% molar de Sr^{2+} e b) SrHA com 15% molar de Sr^{2+} .

4.32 – Amostras Calcinadas

Os refinamentos por Rietveld dos padrões de difração das amostras contendo 5% e 15% molar de Sr^{2+} após o tratamento térmico a 500°C e 700°C por 2 horas em atmosfera normal são apresentados nas Figuras 42-45. O parâmetro de rede $a=b$, Tabela 8, apresenta uma pequena diminuição com o aquecimento a 500°C e a 700°C, para ambas as concentrações (5% e 15% molar de Sr^{2+}) enquanto que o parâmetro c permanece constante. Esse comportamento do parâmetro $a=b$ pode ser atribuído à saída da água de cristalização e de impurezas de carbonato. A Tabela 9 e as Figuras 46 - 49 mostram as ocupações e a distribuição do Sr^{2+} nos sítios do Ca^{2+} (I) e Ca^{2+} (II), nas amostras com 5% e 15% de Sr^{2+} , não calcinadas e calcinadas a 500°C e 700°C. Os resultados mostram que a ocupação do Sr^{2+} no sítio (I) decai com o aquecimento da amostra enquanto a ocupação do sítio (II) aumenta. Isto é verificado para as amostras dopadas com 5% e 15% molar de Sr^{2+} aquecidas em temperaturas de 500°C e 700°C. Este resultado indica que o tratamento térmico induz uma migração do estrôncio do sítio do Ca(I) para o sítio do Ca(II).

O tamanho do cristalito nas amostras calcinadas a 500°C e 700°C é mostrado na Tabela 10 e Figuras 50 e 51. Nas amostras com 5% de Sr^{2+} calcinadas a 500°C e 700°C ocorre uma diminuição do cristal segundo a direção [002] que está ao longo do eixo c (L_{002}) enquanto que o tamanho do cristal no plano ab aumenta. Na amostra com 15% de Sr^{2+} observa-se um pequeno aumento de 12% nas dimensões dos cristais após aquecimentos na temperatura de 500°C. O aumento das dimensões dos cristais é também verificado nas amostras aquecidas a 700°C, mas somente ao longo da direção que contém o plano $a-b$. O tamanho do cristal segundo a direção [002] que está ao longo do eixo c (L_{002}) diminui. A forma acicular dos cristalitos que pode ser estimada pela razão L_{002}/L_{300} e os resultados mostram uma perda acentuada em torno de 50% com o tratamento térmico.

A incorporação do Sr^{2+} torna a estrutura da HA instável a altas temperaturas assim como observado por Legeros (1989). HAE-WON KIM (2004) estudou amostras de hidroxiapatita dopadas com 0%, 2%, 4% e 8% molar de Sr^{2+} e verificou a formação do fosfato de tricálcio, β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, após a calcinação das amostras a 900°C.

A estabilidade das amostras nanoestruturadas de SrHA frente a tratamentos térmicos em temperaturas de até 900°C foi investigada. A hidroxiapatita não dopada com estrôncio e a dopada com 1% de Sr²⁺ permaneceram estáveis, não apresentando decomposição em fases novas após aquecimentos em temperaturas de até 900°C, Figura 52. As amostras com teores de 5%, 10% e 15% molar de Sr²⁺ apresentaram decomposição térmica após a calcinação a 900°C, conforme Figura 53, indicando que a substituição do Ca²⁺ pelo Sr²⁺ torna a estrutura mais instável. A nova fase formada foi identificada como sendo um fosfato de tricálcio α -Ca_(3-x)Sr_x(PO₄)₂ (α -TCP).

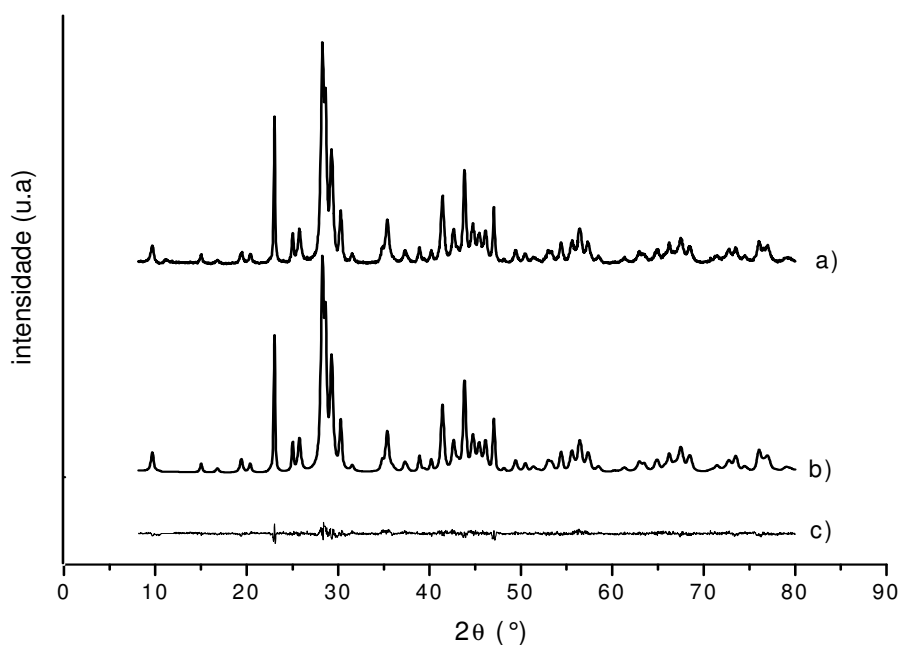


Figura 42 – Padrão de difração da amostra de estrôncio apatita com 5% molar de Sr²⁺ (SrHA 5%) tratada a 500°C em atmosfera normal por 2 horas: a) experimental, b) ajustado por Rietveld, c) diferença entre experimental e ajustado. $R_B = 2.80$ e $S = 1.36$.

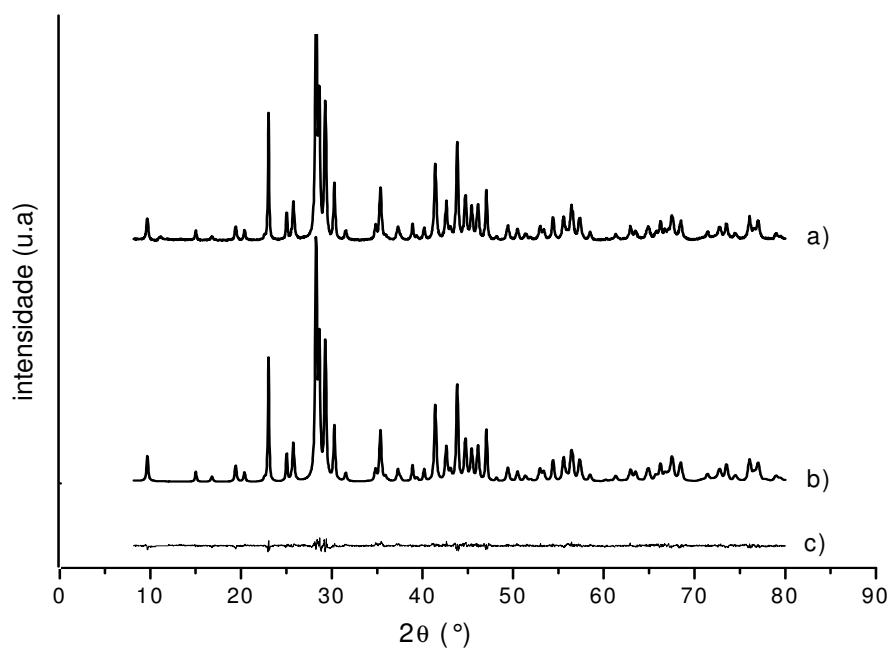


Figura 43 - Padrão de difração da amostra de estrôncio apatita com 5% molar de Sr^{2+} (SrHA 5%) tratada a 700°C em atmosfera normal por 2 horas: a) experimental, b) ajustado por Rietveld, c) diferença entre experimental e ajustado. $R_B = 2.68$ e $S = 1.45$.

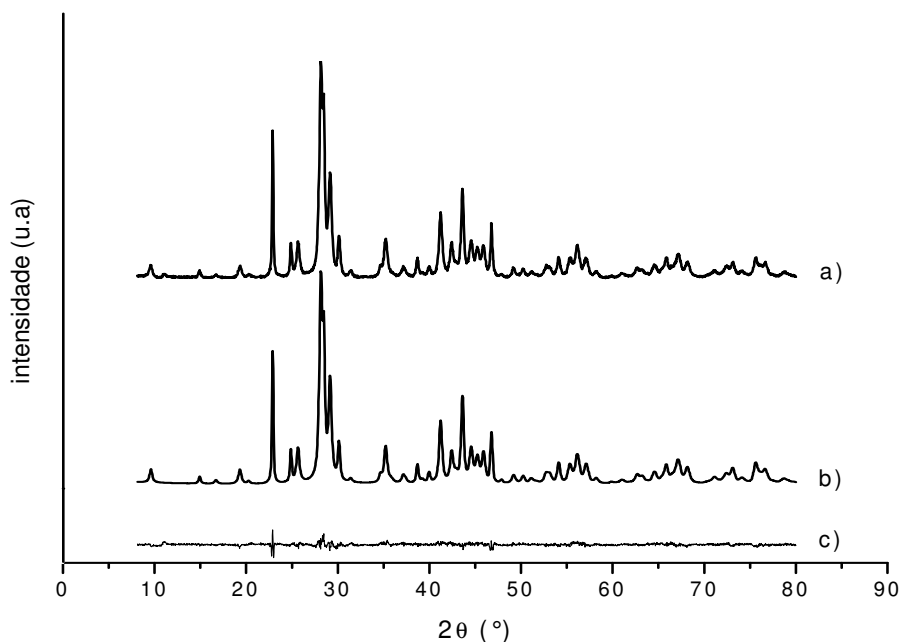


Figura 44 - Padrão de difração da amostra de estrôncio apatita com 15% molar de Sr^{2+} (SrHA 15%) tratada a 500°C em atmosfera normal por 2 horas: a) experimental, b) ajustado por Rietveld, c) diferença entre experimental e ajustado. $R_B = 2.67$ e $S = 1.42$.

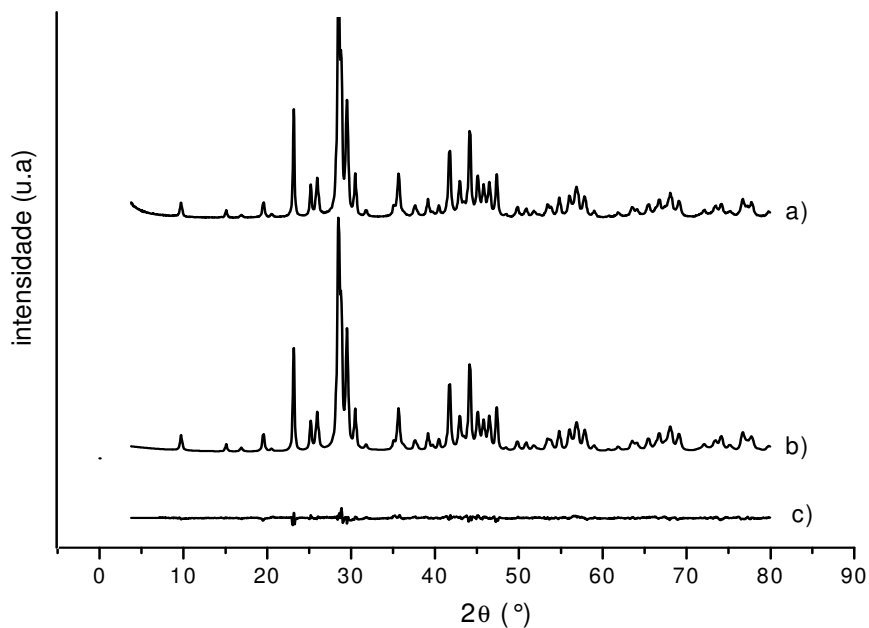


Figura 45 - Padrão de difração da amostra de estrôncio apatita com 15% molar de Sr^{2+} (SrHA 15%) tratada a 700°C em atmosfera normal por 2 horas: a) experimental, b) ajustado por Rietveld, c) diferença entre experimental e ajustado. $R_B = 2.55$ e $S = 1.58$.

Tabela 8 - Parâmetros de rede das amostras com 5% e 15% de Sr^{2+} não calcinadas e calcinadas a 500°C e 700°C , por 2 horas.

Amostra	Parâmetro de rede a (10^{-1} nm)	Parâmetro de rede c (10^{-1} nm)	Volume (nm)
SrHA 5%	$9,44672 \pm 0,00029$	$6,90077 \pm 0,00027$	$53,3009 \pm 0,0031$
SrHA 5% a 500°C	$9,43947 \pm 0,00024$	$6,90457 \pm 0,00023$	$53,2813 \pm 0,0026$
SrHA 5% a 700°C	$9,43844 \pm 0,00017$	$6,90162 \pm 0,00016$	$53,2432 \pm 0,0018$
SrHA 15%	$9,47963 \pm 0,00024$	$6,93854 \pm 0,00022$	$54,1231 \pm 0,0026$
SrHA 15% a 500°C	$9,47447 \pm 0,00025$	$6,94038 \pm 0,00024$	$53,9541 \pm 0,0026$
SrHA 15% a 700°C	$9,46673 \pm 0,00028$	$6,93373 \pm 0,00025$	$53,8716 \pm 0,0021$

Tabela 9 - Distribuição do Sr^{2+} nos sítios do Ca^{2+} com o tratamento térmico.

Amostra	Ocupação do Sr^{2+} no sítio Ca(I)	Ocupação do Sr^{2+} no sítio Ca(II)	% Sr^{2+} no sítio Ca(I)	% Sr^{2+} no sítio Ca(II)
SrHA5%	$0,01757 \pm 0,00100$	$0,03345 \pm 0,00200$	5,3%	6,7%
SrHA5% a 500°C	$0,00951 \pm 0,00100$	$0,03981 \pm 0,00200$	2,8%	8,0%
SrHA5% a 700°C	$0,00578 \pm 0,00100$	$0,04523 \pm 0,00200$	1,7%	9,0%
SrHA15%	$0,03491 \pm 0,00100$	$0,10803 \pm 0,00200$	10,5%	21,60%
SrHA15% a 500°C	$0,03131 \pm 0,00100$	$0,11288 \pm 0,00200$	9,4%	22,5%
SrHA15% a 700°C	$0,02712 \pm 0,00100$	$0,11630 \pm 0,00200$	8,1%	23,3%

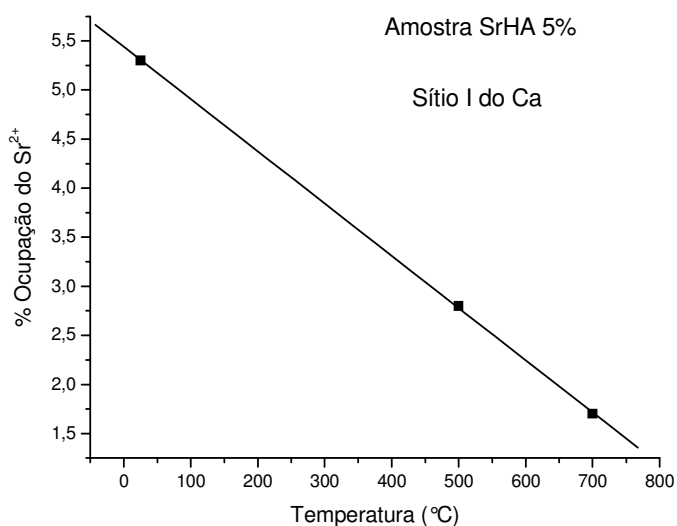


Figura 46 - Variação da % molar de Sr^{2+} no sítio do Ca^{2+} (I) com a temperatura. Amostra com 5% molar de Sr^{2+}

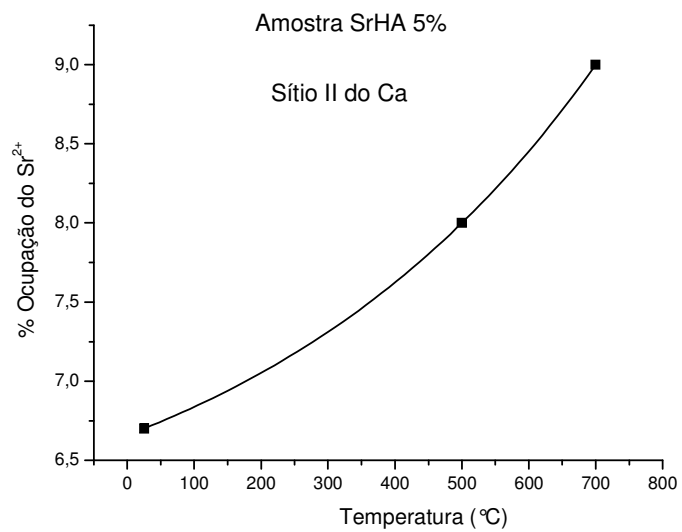


Figura 47 - Variação da % molar de Sr²⁺ no sítio do Ca²⁺ (II) com a temperatura. Amostra com 5% molar de Sr²⁺

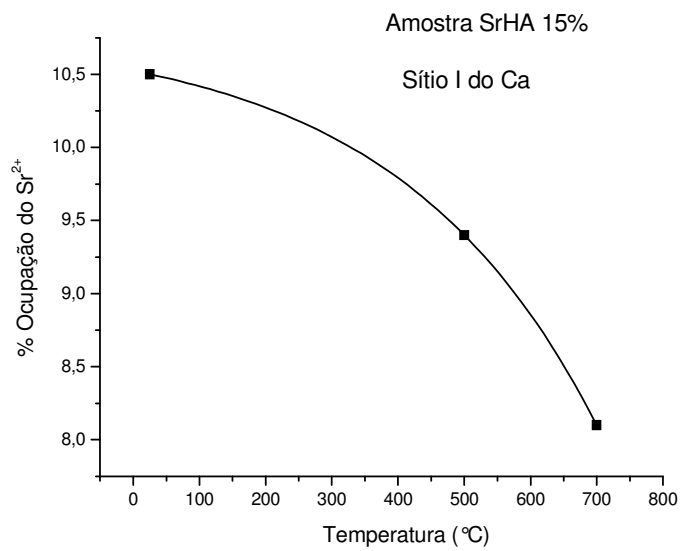


Figura 48 - Variação da % molar de Sr²⁺ no sítio do Ca²⁺ (I) com a temperatura. Amostra com 15% molar de Sr²⁺

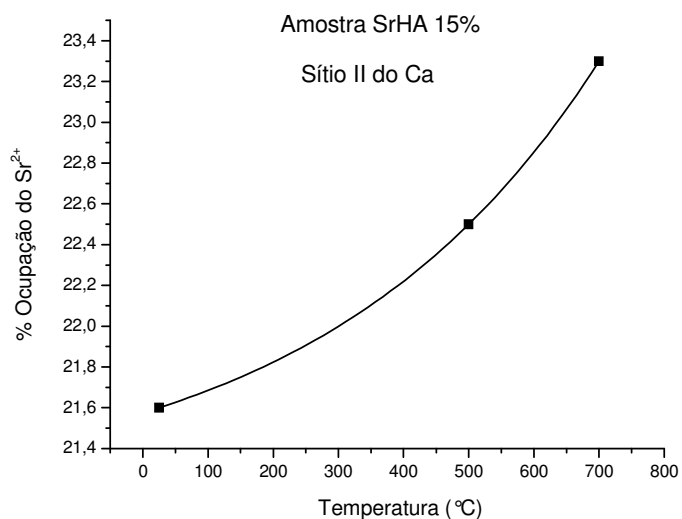
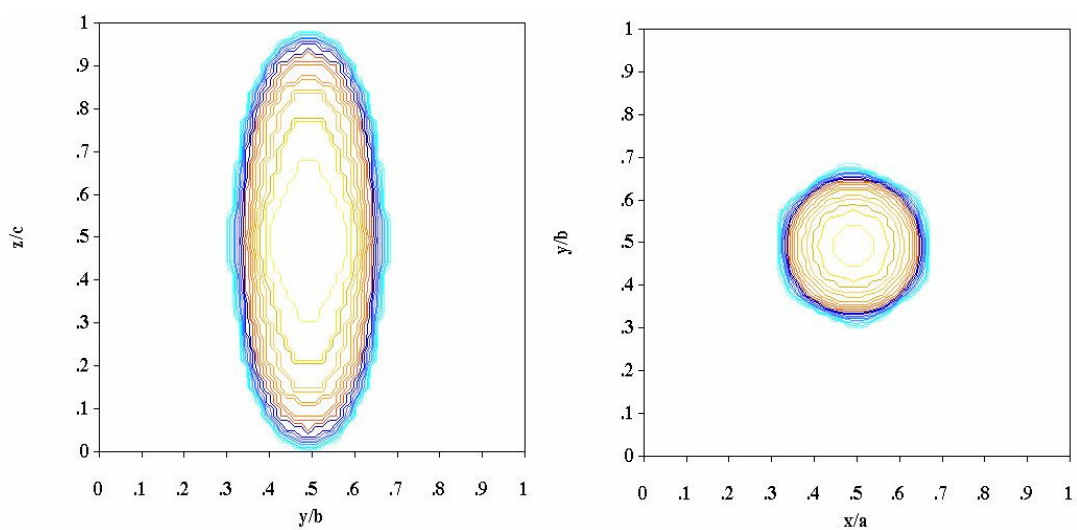


Figura 49 - Variação da % molar de Sr²⁺ no sítio Ca²⁺ (II) com a temperatura. Amostra com 15% molar de Sr²⁺.

Tabela 10 - Tamanho dos cristalitos obtidos por Rietveld .

Amostra	L ₀₀₂ (nm)	L ₃₀₀ (nm)	L ₀₀₂ / L ₃₀₀
SrHA 5%	52,8 ± 2,4	13,2 ± 2,4	4,0
SrHA 5% a 500°C	43,4 ± 2,0	15,4 ± 2,0	2,8
SrHA 5% a 700°C	47,5 ± 2,0	26,5 ± 2,0	1,8
SrHA 15%	44,7 ± 2,4	12,0 ± 2,0	3,7
SrHA 15% a 500°C	46,7 ± 2,0	15,3 ± 2,0	3,0
SrHA 15% a 700°C	36,7 ± 2,0	21,8 ± 2,0	1,7

a)



b)

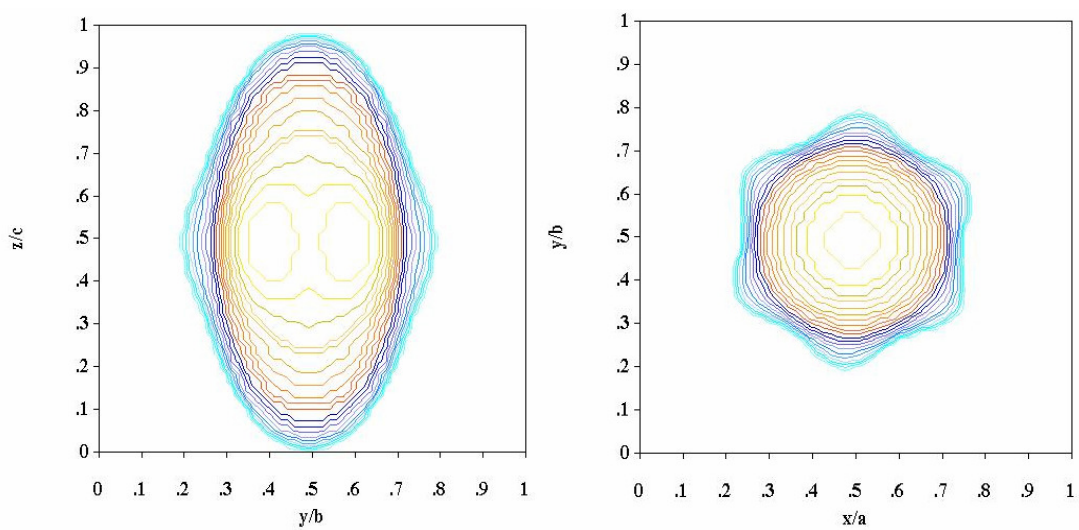
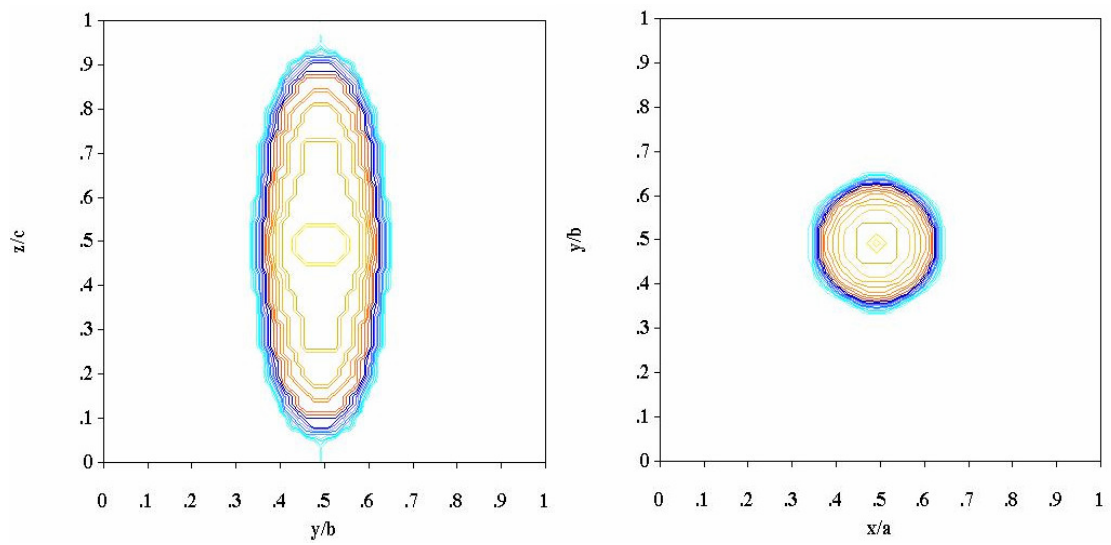


Figura 50 - Forma e tamanho médio dos cristaltos das amostras: a) SrHA com 5% molar de Sr^{2+} aquecida a 500°C , b) SrHA com 5% molar de Sr^{2+} aquecida a 700°C .

a)



b)

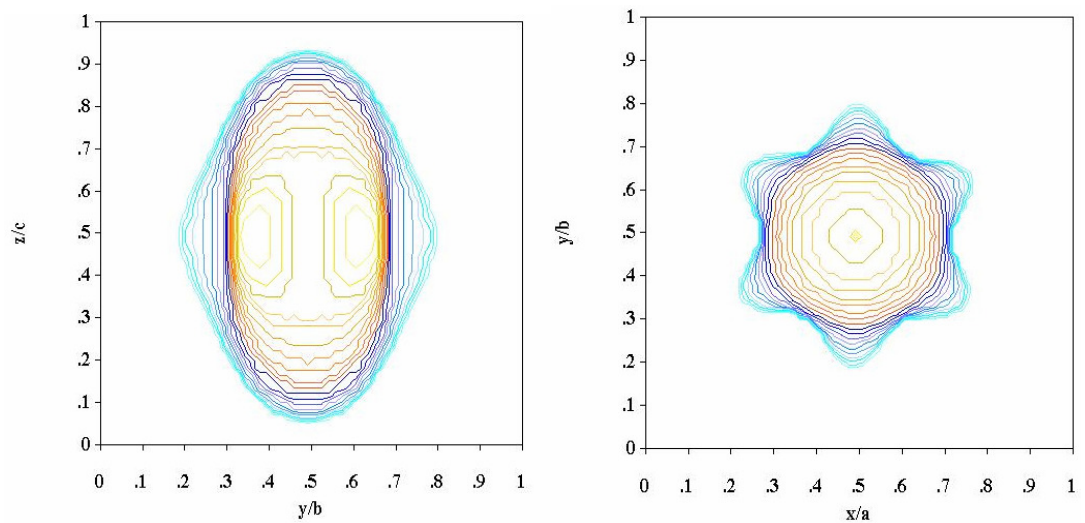


Figura 51 - Forma e tamanho médio dos cristaltos das amostras: a) SrHA com 15% molar de Sr^{2+} aquecida a 500°C^+ , b) SrHA com 15% molar de Sr^{2+} aquecida a 700°C .

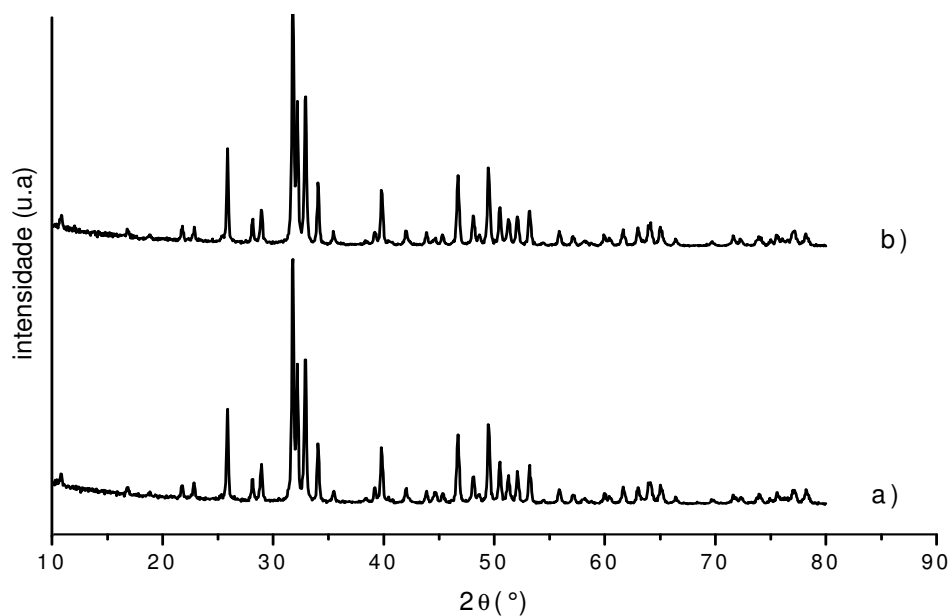


Figura 52 - Amostras calcinadas a 900°C por 2 horas em atmosfera normal: a) HA e b) SrHA1%.

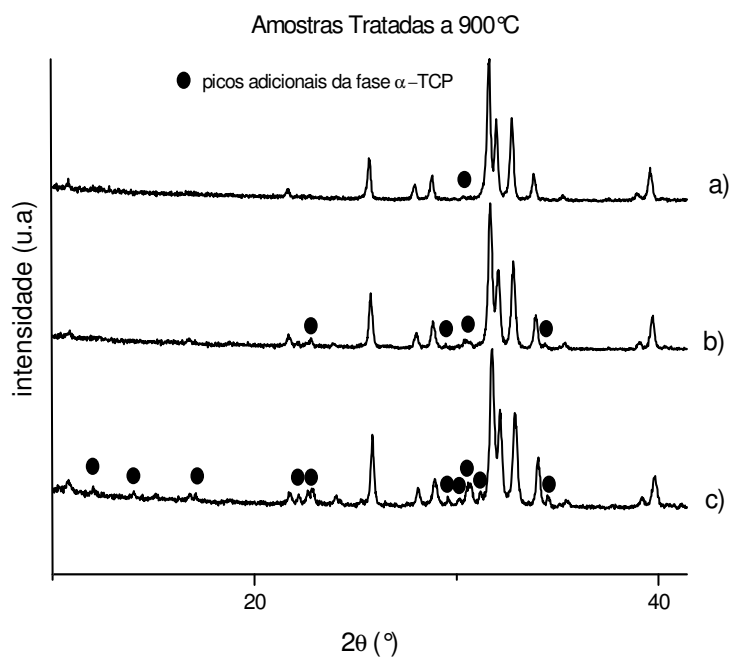


Figura 53 - Amostras Calcinadas a 900°C por 2 horas em atmosfera normal: a) SrHA 15% , b) SrHA 10% e c) SrHA 5% . Os picos indicados por um círculo referem-se a fase α - $\text{Ca}_{(3-x)}\text{Sr}_x(\text{PO}_4)_2$.

4.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

4.4.1 Amostras não calcinadas

O espectro de FTIR da amostra HA, Figura 54, na região entre 4000 - 400 cm^{-1} apresenta as bandas características da hidroxiapatita conforme trabalhos anteriores (Fowler, 1974). Em 3571 cm^{-1} , observa-se o modo de estiramento simétrico, $\nu_L(\text{OH}^-)$, devido ao grupos OH^- da hidroxiapatita. A região que vai de 3700 -2500 cm^{-1} apresenta bandas largas devida a modos de estiramento do hidrogênio ligado as moléculas de água $\nu_1(\text{H}_2\text{O})$ e $\nu_3(\text{H}_2\text{O})$ (estiramento anti-simétrico). As bandas de intensidade fracas na região entre 2200 – 1950 cm^{-1} são devidas à combinações e superposição dos modos de estiramento dos fosfatos $\nu_1(\text{PO}_4)$ e $\nu_3(\text{PO}_4)$. A banda em torno de 1638 cm^{-1} é derivada do modo de deformação das moléculas de água $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$. As bandas intensas que aparecem em 1093 cm^{-1} e o dublete em torno de 1040 cm^{-1} são originárias do modo de estiramento anti-simétrico dos fosfatos $\nu_3(\text{PO}_4)$ e a banda em 962 cm^{-1} é devida ao estiramento simétrico dos fosfatos $\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$. A região entre 700 – 500 cm^{-1} apresenta bandas em 632 cm^{-1} , referente ao modo de oscilação dos íons de OH^- e as bandas em 602, 563 e 575 cm^{-1} são devidas aos modos de deformação anti-simétrica dos fosfatos $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$. A banda de intensidade fraca em 472 cm^{-1} é referente ao modo de deformação $\nu_2(\text{PO}_4^{3-})$ simétrica.

A Tabela 11 mostra a posição das bandas referentes aos modos de vibração dos grupos fosfatos PO_4^{3-} e dos grupos OH^- , para as amostras não calcinadas. Na figura 48 são apresentados os espectros de FTIR das amostras contendo 0%, 1%, 5%, 10% e 15% de Sr^{2+} , na região de 700 – 500 cm^{-1} . O modo de vibração dos íons OH^- em 633 cm^{-1} diminui de intensidade (área da banda) e torna-se mais largo com a incorporação do Sr^{2+} como mostra a Figura 56. Isto sugere um aumento de desordem na estrutura da HA com a incorporação do estrôncio.

As bandas correspondentes ao modo de deformação do grupo dos $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$

apresentam um pequeno deslocamento para menores números de onda e um alargamento com a incorporação do Sr^{2+} indicando também um aumento da desordem da estrutura e uma modificação nas vizinhança do sítio do fosfato com a substituição Ca-Sr.

A Figura 57 mostra que a banda correspondente às vibrações do modo $\nu_1(\text{OH}^-)$ em 3571 cm^{-1} diminui de intensidade com a incorporação do Sr^{2+} . Isto reforça a hipótese do aumento da desordem com a incorporação do Sr^{2+} .

As bandas mais intensas do espectro de FTIR da HA ocorrem na região do espectro situadas entre $1150 - 950 \text{ cm}^{-1}$ e correspondem a vibração de grupos fosfatos do modo $\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$ em 1092 cm^{-1} e 1040 cm^{-1} que não sofrem alterações de posição nas amostras dopadas com Sr^{2+} . Observa-se que as bandas tornam-se mais largas com o aumento do teor de Sr^{2+} na HA. Essas modificações na forma dessas bandas, mostradas na Figura 58, indicam uma redução na cristalinidade desses materiais. Observa-se uma banda larga em 1110 cm^{-1} que não pertence à HA. Esta banda pode ser atribuída a frações minoritárias de octacálcio fosfato que possui uma estrutura similar a HA e é considerado um dos precursores da hidroxiapatita.

A região situada entre $1550 - 1350 \text{ cm}^{-1}$ apresenta as bandas correspondentes às impurezas de carbonato CO_3^{2-} em sítios de fosfatos (sítio do tipo B) e de hidroxilas (sítios do tipo A). A Figura 59 mostra um forte alargamento destas bandas, uma perda de resolução e uma pequena mudança nas posições das bandas com o teor de estrôncio na hidroxiapatita que indicam a redução da cristalinidade do material (LEGEROS, 1999).

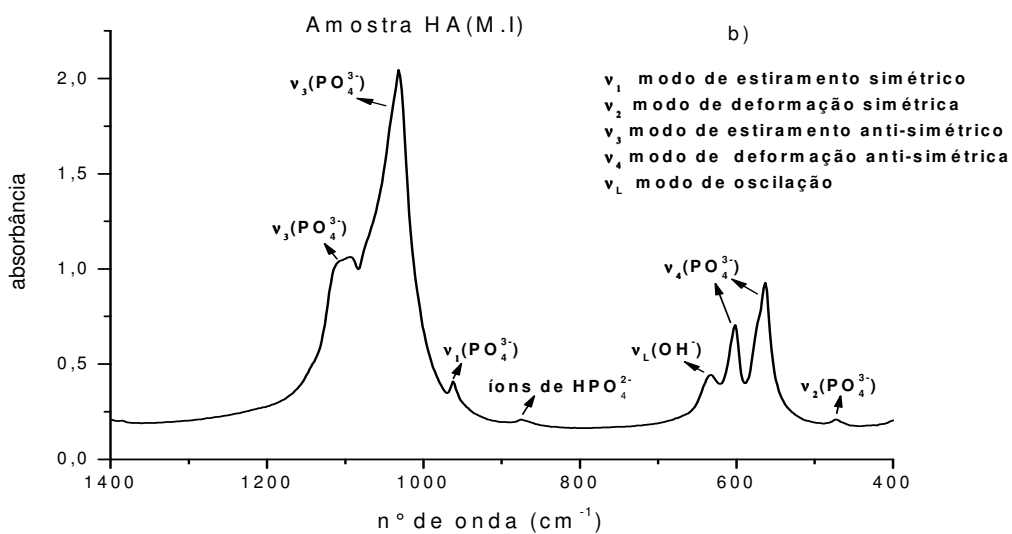
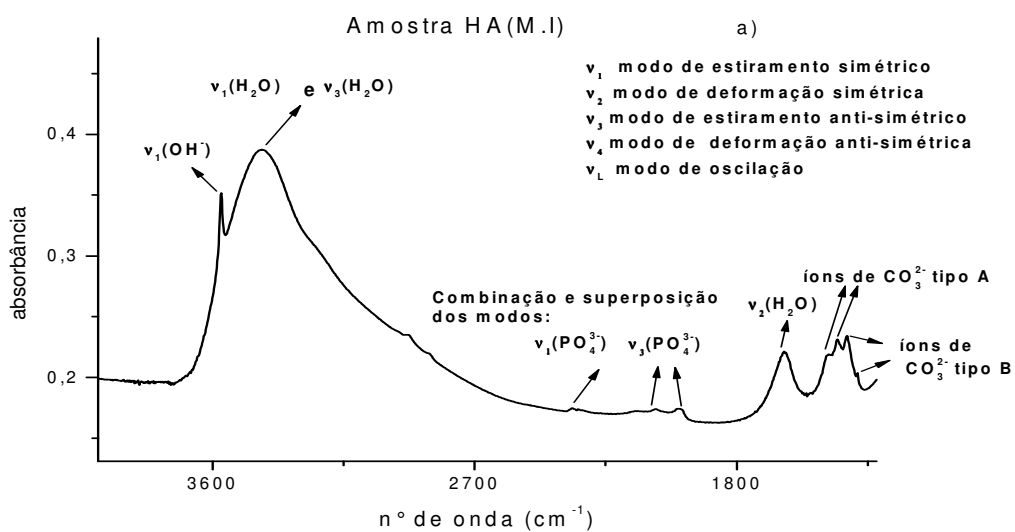


Figura 54 - Espectro por absorbância da amostra HA a) região de 4000 -1400 cm^{-1} e b) região de 1400 – 400 cm^{-1}

Tabela 11 – Posição das bandas dos grupos dos fosfatos PO_4^{3-} e dos grupos OH^- nas amostras com diferentes teores de Sr^{2+} .

Amostra	$\nu_1(\text{OH}^-)$ cm^{-1}	$\nu_L(\text{OH}^-)$ cm^{-1}	$\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$ cm^{-1}	$\nu_2(\text{PO}_4^{3-})$ cm^{-1}	$\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$ cm^{-1}	$\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$ cm^{-1}
HA(M.I)	3570	633	962	473	1093-1032	602-564
SrHA 1%	3571	633	962	472	1093-1032	602-563
SrHA 5%	3571	634	961	472	1093-1032	602-563
SrHA10%	3571	634	960	471	1092-1029	601-563
SrHA 15%	3570	634	960	470	1091-1028	601-562

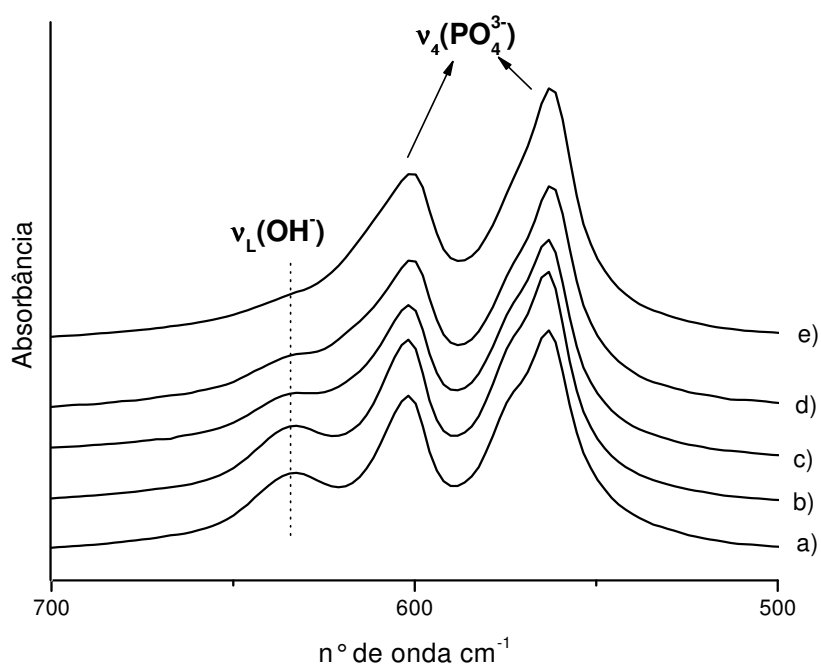


Figura 55 - Espectro por absorvância na região de 700 -500 cm^{-1} das amostras em pó de hidroxiapatita pura e contendo diferentes concentrações de Sr^{2+} : a) HA, b) SrHA 1%, c) SrHA 5%, d) SrHA 10% e e) SrHA 15%.

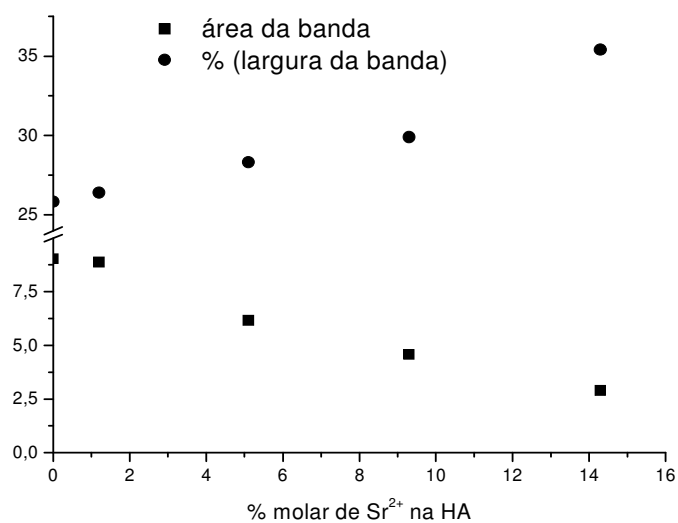


Figura 56 - Variação da área e da largura da banda em 633 cm^{-1} referente às vibrações do modo de oscilação $\nu_L(\text{OH}^-)$.

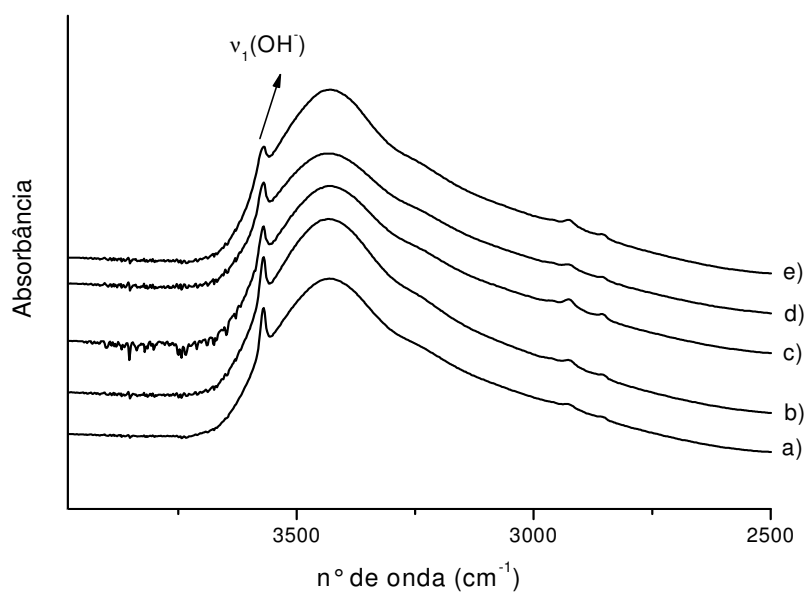


Figura 57 - Comportamento da banda referente ao modo $\nu_1(\text{OH}^-)$ em torno de 3571 cm^{-1} das amostras em pó de hidroxiapatita pura e contendo Sr^{2+} : a) HA, b) SrHA 1%, c) SrHA 5%, d) SrHA 10% e e) SrHA 15%.

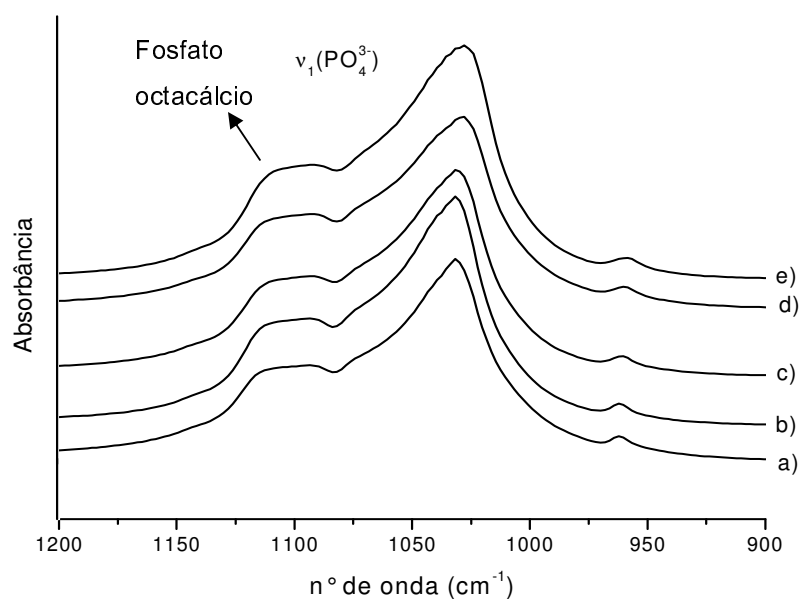


Figura 58 - Espectros por absorvância na região 1150 -950 cm^{-1} , domínio dos fosfatos das vibrações do modo $\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$ das amostras em pó de hidroxiapatita pura e contendo Sr^{2+} : a) HA, b) SrHA 1%, c) SrHA 5%, d) SrHA 10% e e) SrHA 15%.

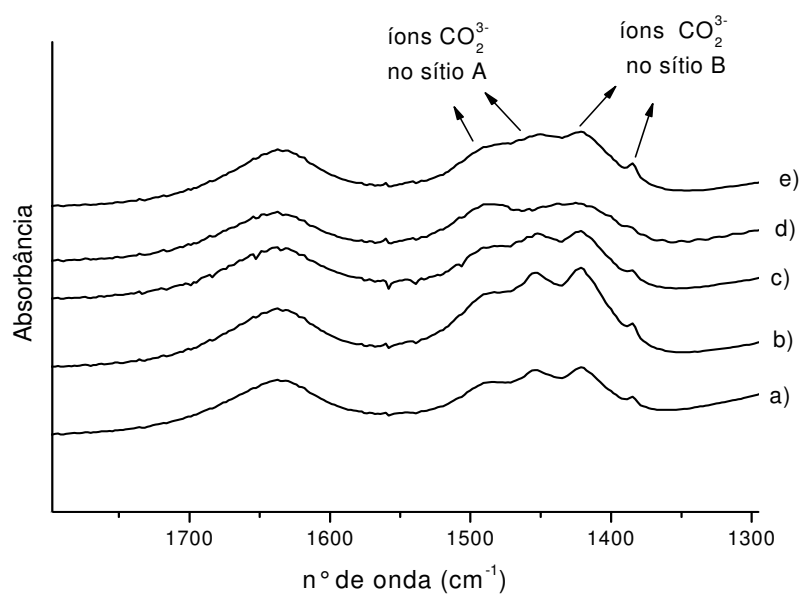


Figura 59 – Bandas correspondentes às impurezas de carbonato CO_3^{2-} do tipo A e B. Amostras : a) HA, b) SrHA 1%, c) SrHA 5%, d) SrHA 10% e e) SrHA 15%.

4.4.2 – Amostras Calcinadas

A Figura 60 e a Tabela 12 mostram os espectros de FTIR e as posições das bandas (regiões de 700 - 500 cm^{-1} e de 1200-900 cm^{-1}) das amostras calcinadas em temperaturas de até 900 ° C por duas horas em atmosfera normal. Observa-se que as bandas ficam mais intensas e definidas nas amostras tratadas, por conta do aumento da ordem estrutural e cristalinidade. As bandas na região de 700 - 500 cm^{-1} são compostas por componentes do modo de deformação anti-simétrico $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$ em 601, 575 e 561 cm^{-1} .

A calcinação provoca uma alteração na posição destas bandas, conforme mostra a Tabela 11 e as Figuras 61 - 63. Simulações dos espectros utilizando-se funções pseudo Voigt mostraram que as componentes em 575 e 561 cm^{-1} deslocam-se nas amostras calcinadas e superpõem-se nas amostras tratadas a 900°C conforme apêndice B, Figuras 86-90. As duas componentes passam a ter a mesma frequência de vibração indicando um sítio mais simétrico. O mesmo comportamento é verificado com as duas componentes situadas na região entre 1200-900 cm^{-1} e associadas às vibrações do modo de estiramento anti-simétrico dos fosfatos $\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$ em torno de 1050 cm^{-1} .

A banda em 1110 cm^{-1} que é pouco intensa e larga nas amostras não aquecidas vai desaparecendo com a calcinação. Esta banda pode ser atribuída a um octacalcio fosfato que possui bandas intensas na região de 1110 cm^{-1} . A calcinação seria a responsável pela transformação do octacalcio fosfato em HA cristalina através da perda de água de cristalização.

A calcinação modifica também as bandas correspondentes às vibrações do modo de oscilação $\nu_L(\text{OH}^-)$ em torno de 633 cm^{-1} e do modo de estiramento anti-simétrico $\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$ em torno de 1090 cm^{-1} que vão se tornando mais intensas e mais estreitas à medida que a estrutura se torna mais cristalina e mais homogênea com a perda de água de cristalização e de impurezas de carbonato. As bandas dos íons de carbonatos do tipo A e do tipo B na região entre 1400 – 1500 cm^{-1} apresentam uma significativa diminuição de intensidade nas amostras calcinadas. O efeito do tratamento térmico nas vibrações

correspondentes ao modo $\nu_1(\text{OH}^-)$ em torno de 3571 cm^{-1} e para as vibrações dos modos de estiramento do hidrogênio ligado às moléculas de água $\nu_1(\text{H}_2\text{O})$ e $\nu_3(\text{H}_2\text{O})$ é mostrado nas Figuras 64-67 para as amostras de estrôncio apatita (SrHA). O aumento da temperatura produz uma atenuação das bandas de vibração das moléculas de água $\nu_1(\text{H}_2\text{O})$ e $\nu_3(\text{H}_2\text{O})$ que pode ser atribuída à saída da água de cristalização presente na estrutura da HA.

A banda correspondente às vibrações do modo $\nu_1(\text{OH}^-)$ em torno de 3571 cm^{-1} torna-se mais estreita e mais intensa com o tratamento térmico. Nas Figuras de 68-71 é mostrado o comportamento da banda em torno de 1638 cm^{-1} que é devida ao modo de deformação das moléculas de água $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ e das bandas correspondentes às impurezas de carbonato CO_3^{2-} tanto do tipo A como do tipo B. Nota-se a saída de H_2O e dos íons de impurezas de carbonato CO_3^{2-} com o tratamento térmico.

Tabela 12 – Posição em cm^{-1} das bandas correspondentes às duas componentes do modo de deformação anti-simétrico $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$ para as amostras: não calcinada e calcinadas a 300°C , 500°C , 700°C e 900°C .

Amostra	25°C	300°C	500°C	700°C	900°C
HA(M.I)	575-563	574,2-563,7	574-563,8	573,8-564,3	569,7
SrHA 1%	574,6-563	574,3-563,5	574,-563,8	573,4-565	569,3
SrHA 5%	574,3-563	573,8-563,2	573,9-562,7	573-563,6	568,7
SrHA10%	574-562,3	573,5-563	573-562,4	573,4-563,9	569,3
SrHA 15%	573,6-56,2	571,7-562,4	572,6-562,2	568,4-562,6	568,3

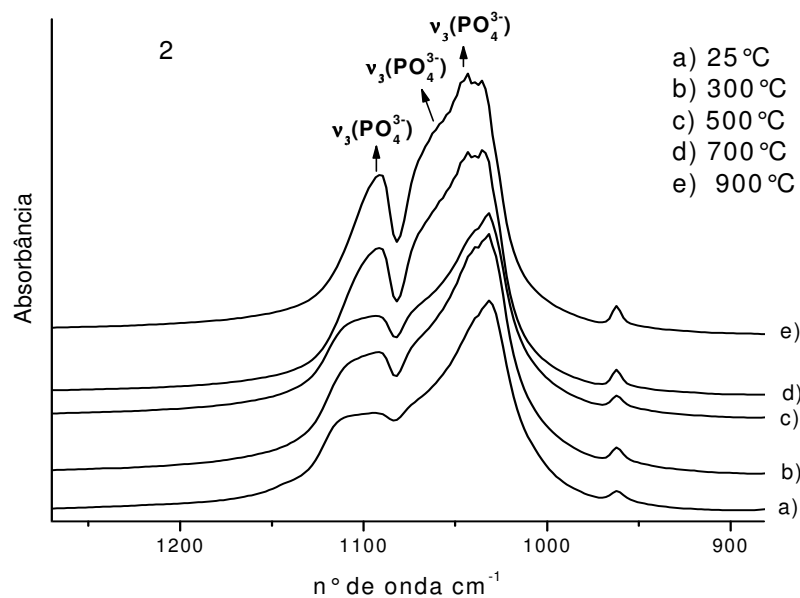
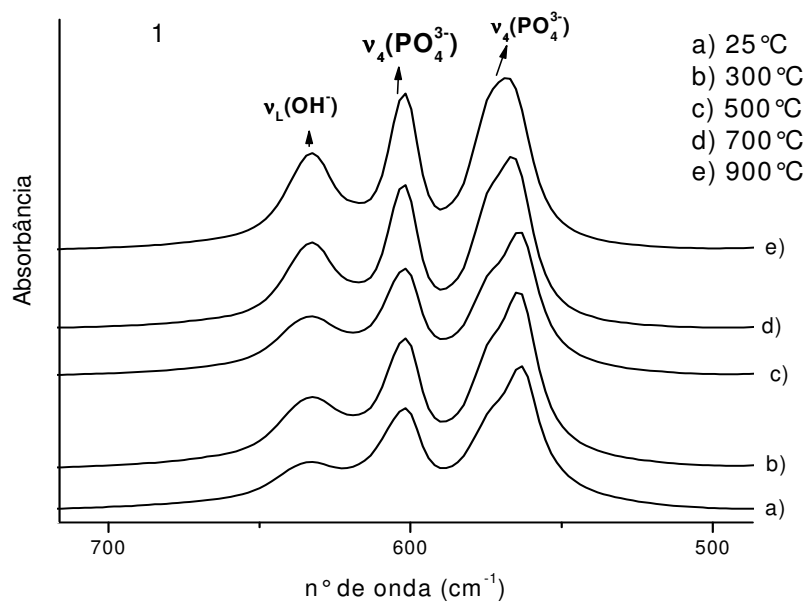


Figura 60 - Amostra SrHA 1% tratada termicamente desde a temperatura ambiente até 900°C por 2 horas. 1) região de 700-500 cm^{-1} e 2) região de 1200 – 900 cm^{-1} .

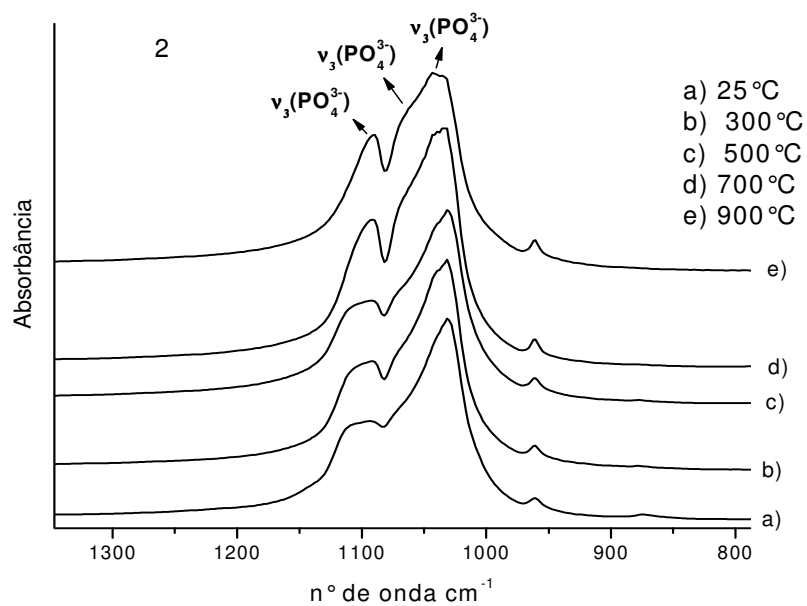
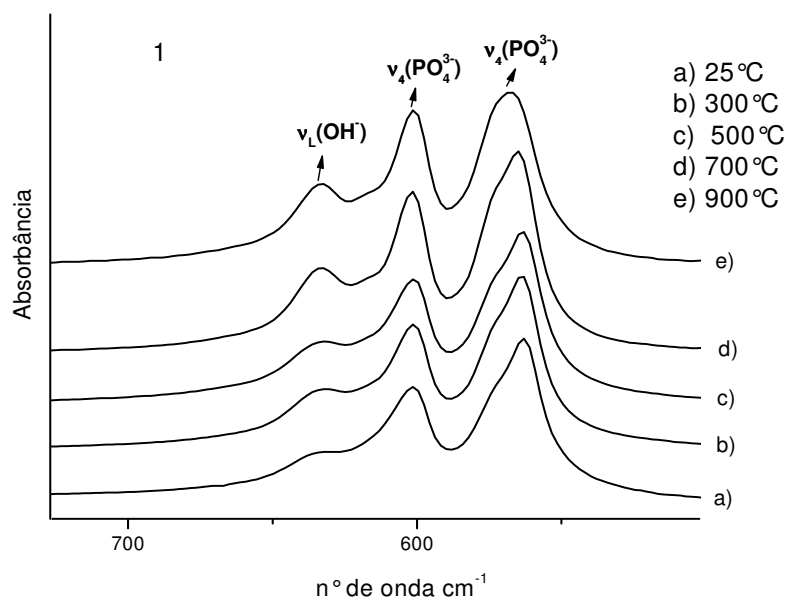


Figura 61 - Amostra SrHA 5% tratada termicamente desde a temperatura ambiente até 900°C por 2 horas. 1) região de 700-500 cm^{-1} e 2) região de 1200 – 900 cm^{-1} .

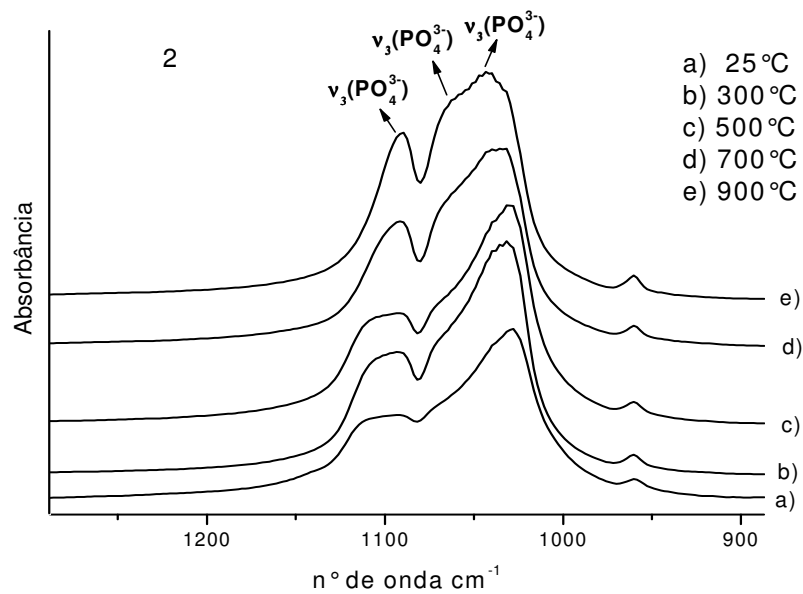
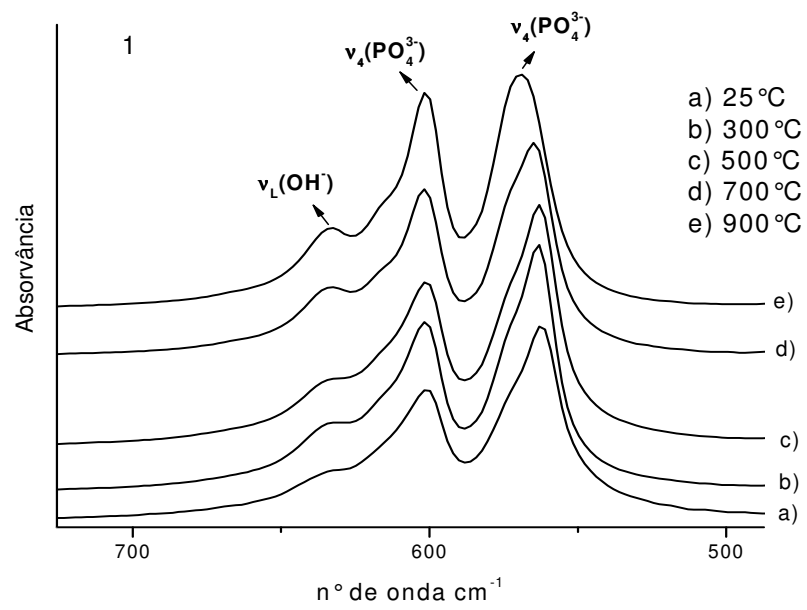


Figura 62 - Amostra SrHA 10% tratada termicamente desde a temperatura ambiente até 900°C por 2 horas. 1) região de 700-500 cm^{-1} e 2) região de 1200 – 900 cm^{-1} .

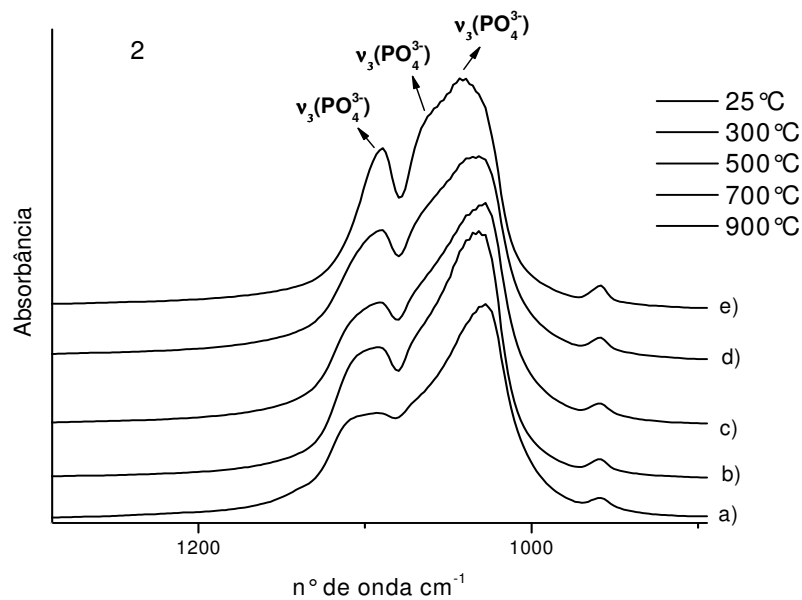
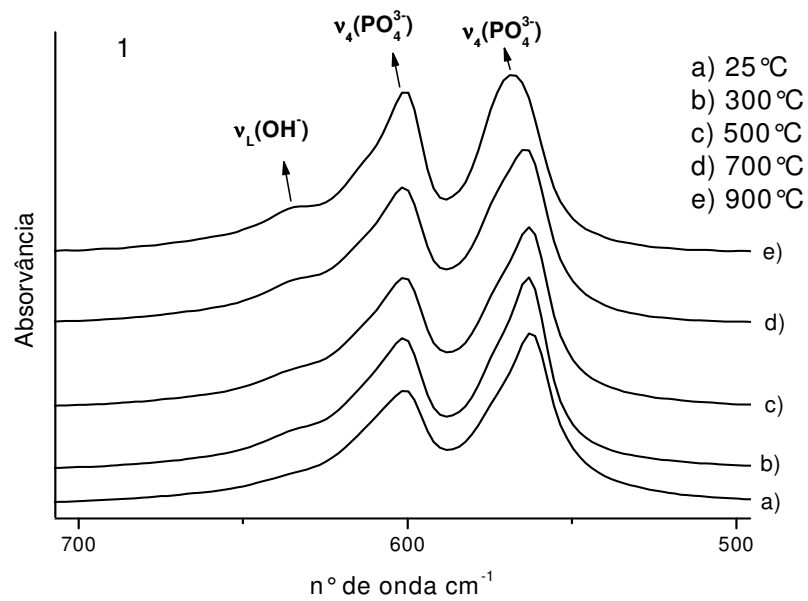


Figura 63 - Amostra SrHA 15% tratada termicamente desde a temperatura ambiente até 900 $^\circ\text{C}$ por 2 horas. 1) região de 700-500 cm^{-1} e 2) região de 1200 – 900 cm^{-1} .

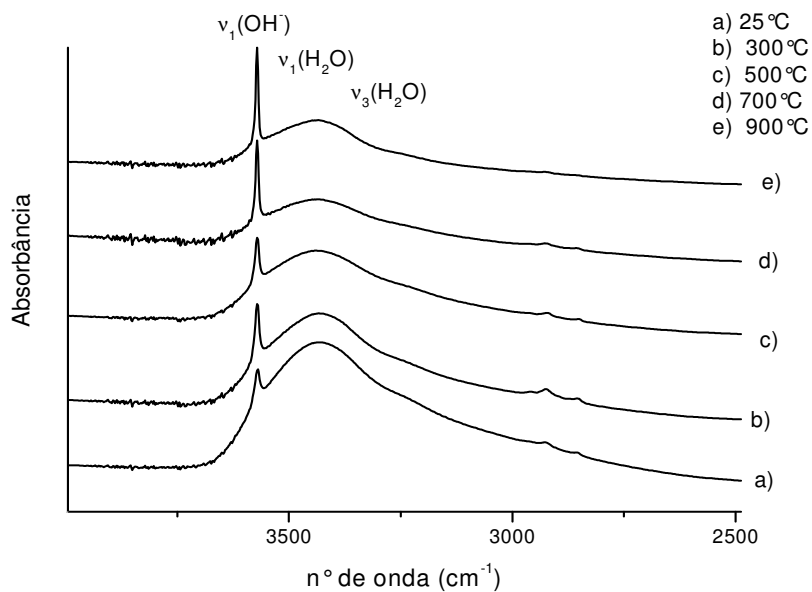


Figura 64 - Comportamentos das bandas de correspondentes ao modos $\nu_1(\text{H}_2\text{O})$, $\nu_3(\text{H}_2\text{O})$ e $\nu_1(\text{OH}^-)$ com a calcinação para a amostra SrHA 1%.

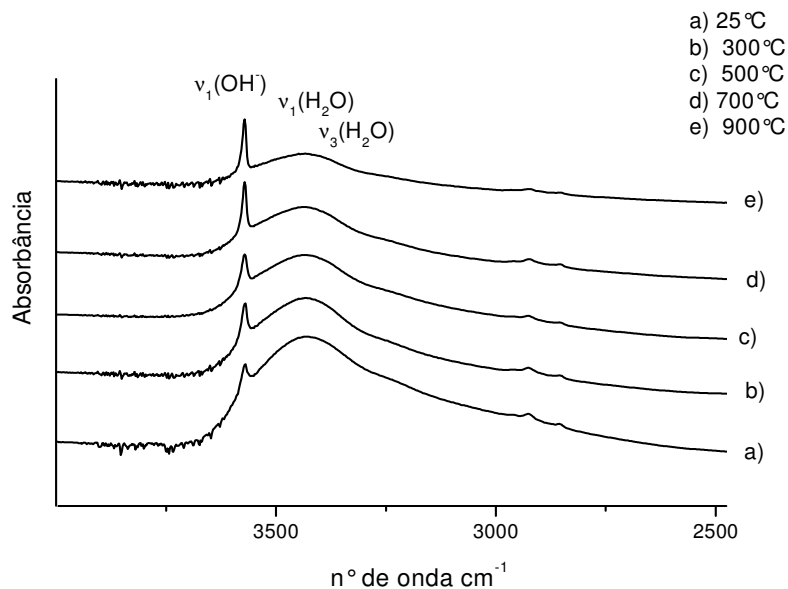


Figura 65 -Comportamentos das bandas de correspondentes ao modos $\nu_1(\text{H}_2\text{O})$, $\nu_3(\text{H}_2\text{O})$ e $\nu_1(\text{OH}^-)$ com a calcinação para a amostra SrHA 5%.

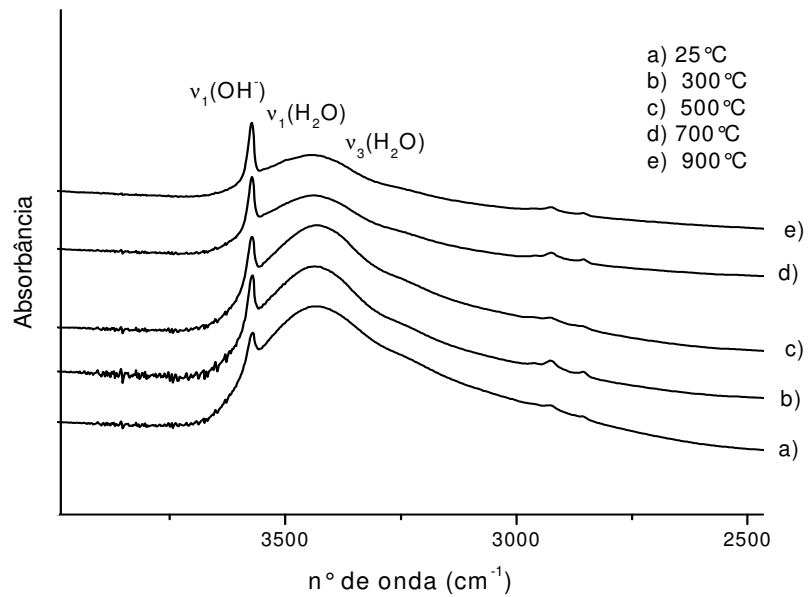


Figura 66 - Comportamentos das bandas de correspondentes aos modos $\nu_1(\text{H}_2\text{O})$, $\nu_3(\text{H}_2\text{O})$ e $\nu_1(\text{OH}^-)$ com a calcinação para a amostra SrHA 10%.

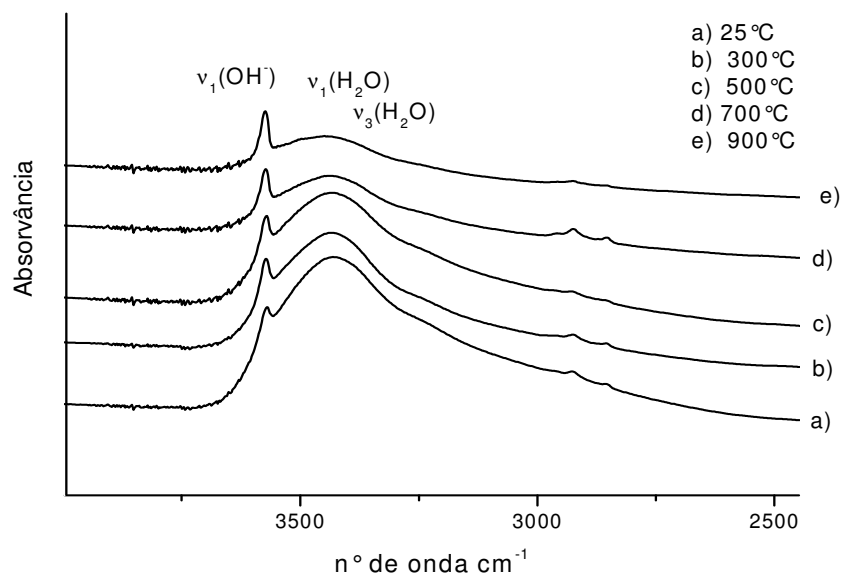


Figura 67 - Comportamentos das bandas de correspondentes aos modos $\nu_1(\text{H}_2\text{O})$, $\nu_3(\text{H}_2\text{O})$ e $\nu_1(\text{OH}^-)$ com o tratamento térmico.

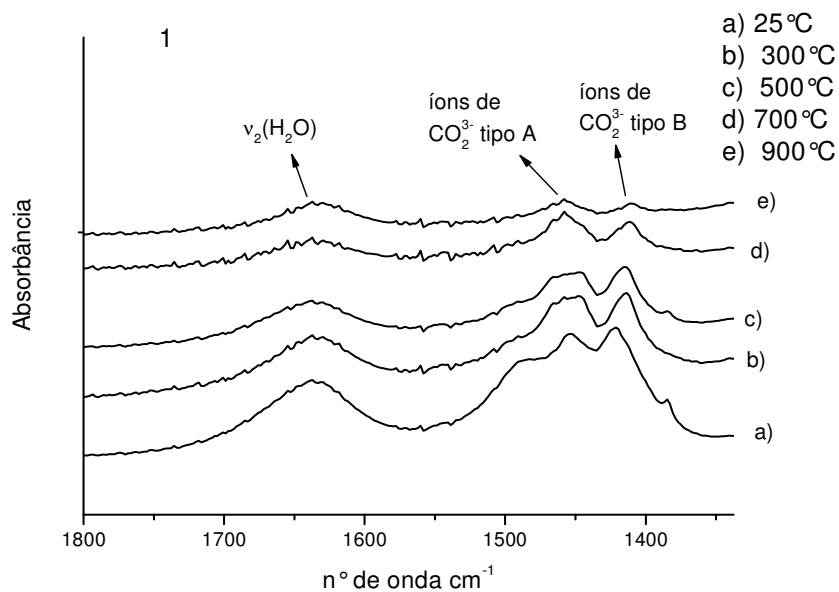


Figura 68 - O comportamento da banda devida ao modo de deformação das moléculas de água $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ e das bandas correspondentes as impurezas de carbonato CO_3^{2-} tanto do tipo A como do tipo B para a amostra SrHA 1%.

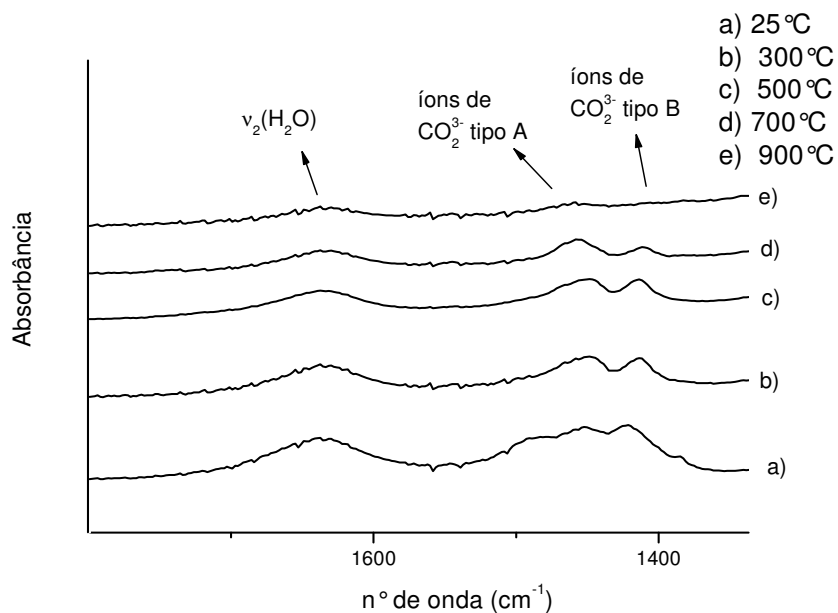


Figura 69 - O comportamento da banda devida ao modo de deformação das moléculas de água $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ e das bandas correspondentes as impurezas de carbonato CO_3^{2-} tanto do tipo A como do tipo B para a amostra SrHA 5%.

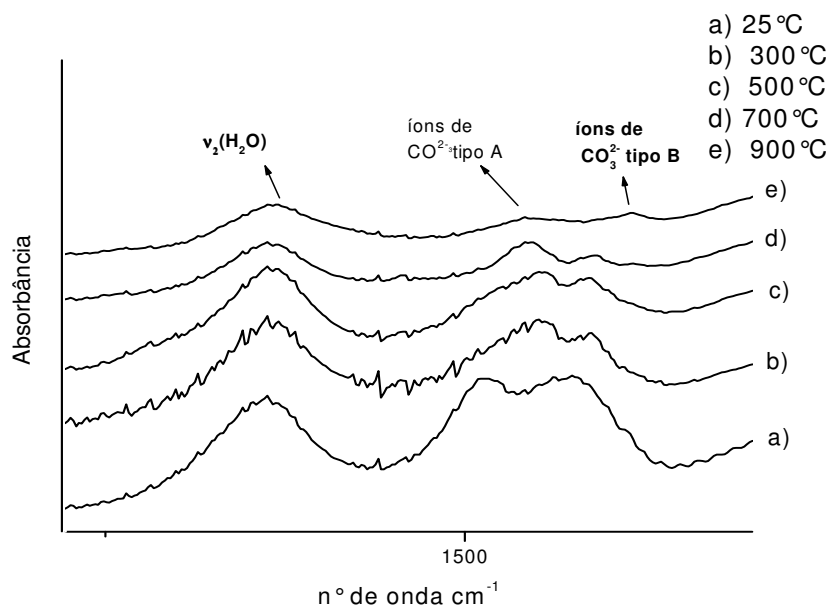


Figura 70 - O comportamento da banda devida ao modo de deformação das moléculas de água $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ e das bandas correspondentes as impurezas de carbonato CO_3^{2-} tanto do tipo A como do tipo B para a amostra SrHA 10%.

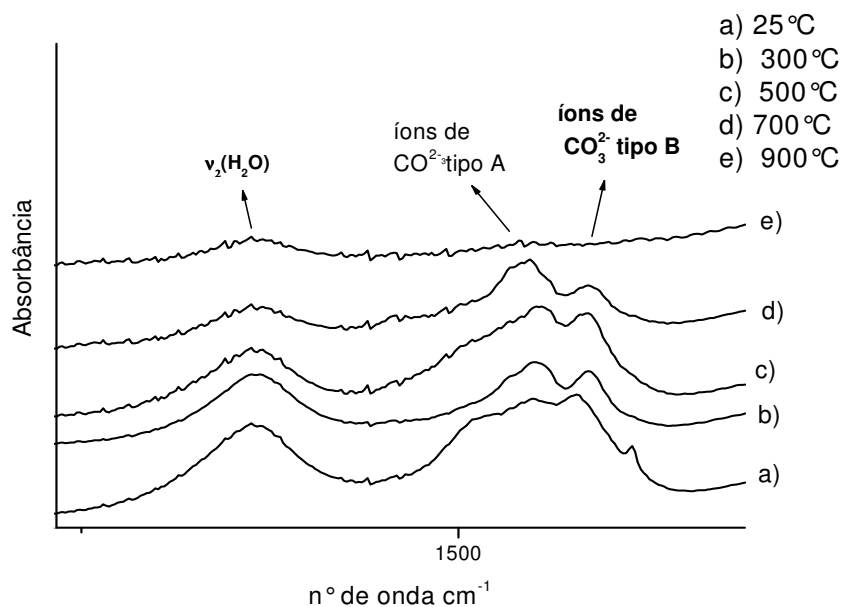


Figura 71 - O comportamento da banda devida ao modo de deformação das moléculas de água $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ e das bandas correspondentes as impurezas de carbonato CO_3^{2-} tanto do tipo A como do tipo B para a amostra SrHA 15%.

4.5 Espectroscopia de Absorção da Estrutura Fina de Raios X (EXAFS)

A técnica de EXAFS foi utilizada para estudar a vizinhança em torno do Sr^{2+} . A amostra contendo 15 % do metal foi escolhida para o estudo porque foi a menor concentração do metal onde foi possível obter um espectro com intensidade adequada para um estudo quantitativo. A análise por EXAFS da amostra de hidroxiapatita contendo 15% molar de Sr^{2+} , SrHA 15% , na borda K do Ca e do Sr foi realizada utilizando-se o pacote Ifeffit que contém os seguintes programas: Athena no qual extrai-se o sinal de EXAFS (as oscilações), Atoms que prepara o arquivo FEFF.inp (modelo prévio) e o Artemis que realiza a simulação do espectro de EXAFS.

O arquivo FEFF.inp contém a lista com as coordenadas atômicas e para tanto é necessário entrar com os dados estruturais da amostras: as respectivas posições atômicas, os parâmetros de rede e o grupo espacial que no presente trabalho foi obtido pelo refinamento por Rietveld. O cálculo das fases e amplitude de espalhamento se deu mediante o programa Feff8.20

A amostra de estrôncio apatita com teor molar de 15% de Sr não calcinada foi analisada por EXAFS nas bordas K do Ca e do Sr. A amostra calcinada a 700°C por 2 horas, em atmosfera normal, foi analisada na borda K do Ca. Os espectros de absorção normalizados obtidos são apresentados nas Figuras 72-74 onde o espectro em vermelho representa a absorção da linha de base calculada (Ca ou Sr). De posse dos espectros de absorção, foram extraídas as oscilações de EXAFS e para tanto foi necessário mudar a dependência do espectro de absorção em função da energia do fóton para o vetor de onda do fotoelétron por meio da relação:

$$k = \left[(2m/\hbar^2)(E - E_0) \right]^{1/2} \quad (4.0)$$

onde E_0 é a energia de absorção da borda, m é a massa do elétron. A Figura de 75 mostra as oscilações de EXAFS na borda K do Ca num domínio de k variando na faixa de $2 < k < 8.5$ \AA^{-1} que foram multiplicadas por k^3 com objetivo de ponderar as oscilações de EXAFS. Os

espectros indicam que não há diferenças significativas entre a amostra não calcinada e a calcinada a 700 ° C. Para a borda K do Sr as oscilações de EXAFS são representadas pela Figura 76 num domínio de $2 < k < 10 \text{ \AA}^{-1}$ com ponderação k^3 . O módulo da transformada de Fourier dos espectros de EXAFS para da amostra HA calcinada a 900 °C e da SrHA 15% não calcinada e calcinada a 700 °C, nas bordas K do Ca, são apresentados na Figura 77. Comparando-se os espectros da distribuição radial das amostras observa-se que as três amostras apresentam o mesmo perfil e intensidade de pico na região correspondente à primeira esfera de coordenação ($r = 5 \times 10^{-1} \text{ nm}$). Na segunda esfera de coordenação (2° pico) as amostras não calcinadas e calcinadas contendo Sr^{2+} apresentaram picos com menor intensidade que a hidroxiapatita não dopada e calcinada a 900 °C. Essa diminuição na intensidade dos picos pode ser atribuída a um aumento da desordem estrutural causada pela presença do Sr^{2+} . Levando-se em conta que a diminuição de intensidade ocorre na borda do cálcio que é o elemento matriz da estrutura pode-se concluir que o estrôncio aumenta a desordem em toda estrutura da HA. Além disto, pode-se observar que as amostras dopadas e calcinadas possuem picos mais intensos que as não calcinadas. Isto pode ser explicado pela influência do tratamento térmico no ordenamento da estrutura.

A presença de frações não ordenadas na segunda esfera de coordenação dificultou a simulação dos espectros nesta região. Por isto, o ajuste dos espectros para as amostras de SrHA 15% não calcinadas na borda K do Ca e do Sr e calcinadas a 700°C, na borda K do Ca, restringiu-se à primeira esfera de coordenação ($0 < r < 2.6 \times 10^{-1} \text{ nm}$) que corresponde a ligação Ca - O.

O ajuste foi realizado utilizando-se todos os possíveis espalhamentos (caminhos) devido a cada um dos vizinhos do átomo absorvedor. Os espalhamentos podem ser do tipo simples e múltiplos. Estes caminhos são obtidos pelo cálculo do Feff. A Tabela 13 (borda do Ca do tipo I) e a Tabela 14 (borda do Ca do tipo II) mostram os resultados obtidos através do Feff820 no domínio da primeira esfera de coordenação. Dois caminhos contribuem para o ajuste da primeira esfera de coordenação na borda K do sítio do Ca(I). Eles correspondem a contribuição dos átomos de O(I) e O(II) situados a uma distância de 2,438 Å e 2,458 Å com degenerescência igual a três. Pela Tabela 13 verifica-se que quatro caminhos correspondentes aos oxigênios II, III e da hidroxila contribuem para o ajuste da primeira esfera de coordenação

na borda K do sítio II do Ca. Estes íons estão situados a uma distância entre 2.37 a 2.56 Å. O ajuste final na borda K do Sr e do Ca deveria ser realizado pela superposição dos caminhos na borda do Ca(I) e Ca(II). Por conta do aumento da desordem estrutural associada à incorporação do Sr²⁺, a estratégia adotada para ajustar a primeira esfera de coordenação deu-se da seguinte forma: ao invés de se introduzir caminhos individuais para cada íon, considerou-se uma distância média para todos os átomos de oxigênio envolvidos na primeira esfera de coordenação. A distância média escolhida foi de $r = 2,438 \cdot 10^{-1} \text{ nm}$ e S_0^2 (obtido pelo Feff820) foi mantido. Os demais parâmetros foram variados: NC (número de coordenação), o dr variação da distância, o ΔE_0 e o fator de Debye Waller σ^2 . O ajuste foi realizado até a distância de $r = 0.26 \text{ nm}$ que corresponde a 1ª esfera de coordenação.

O ajuste na borda K do Ca e do Sr mediante o programa Artemis foi realizado no domínio de $2 < k < 8 \times 10^1 \text{ (nm)}^{-1}$, sendo usado o valor teórico de $S_0^2 = 0.954$ para a borda K do Ca e $S_0^2 = 0.916$ para a borda K do Sr. Estes valores foram obtidos pelo programa Feff820. Os resultados obtidos pelo Artemis são mostrados na Tabela 15 no qual o R Fator é o indicador de qualidade do ajuste. As Figuras 78-80 mostram os resultados da simulação para o módulo da transformada de Fourier, a parte real e a imaginária da transformada de Fourier na 1ª esfera de coordenação em que pode-se observar a concordância entre o experimental e o ajustado pelo Artemis.

A Tabela 14 mostra os resultados da simulação. Verifica-se que na borda do cálcio a coordenação Ca-O assume um valor próximo a 6 que é a coordenação esperada para o cálcio na HA não dopada, conforme mostra a Figura 9. Portanto, pode-se concluir que o estrôncio aumenta a desordem da estrutura, mas não afeta o número de coordenação do cálcio com a sua primeira esfera de coordenação. Na borda do estrôncio verifica-se o número de coordenação Sr-O é de 4.5 está abaixo da coordenação esperada para uma HA não dopada. Deste resultado pode-se concluir que a substituição do cálcio pelo estrôncio muda as vizinhanças deste último. As distâncias Sr-O são maiores (2.41 Å) que as de Ca-O (2.38 Å). Este processo poderia envolver um maior afastamento de um dos oxigênios fazendo com que a coordenação do cátion com os primeiros vizinhos seja reduzida de 6 para 4.5. Verifica-se também pela Tabela 14 que o fator de Debye-Waller, σ^2 , na borda do estrôncio (8.0) é bem

menor que o valor de σ^2 na borda do cálcio (11.7 ± 0.2) indicando uma maior desordem nas vizinhanças deste último. Este aumento da ordem do sítio do estrôncio poderia estar relacionado com a diminuição da coordenação com a primeira esfera de coordenação.

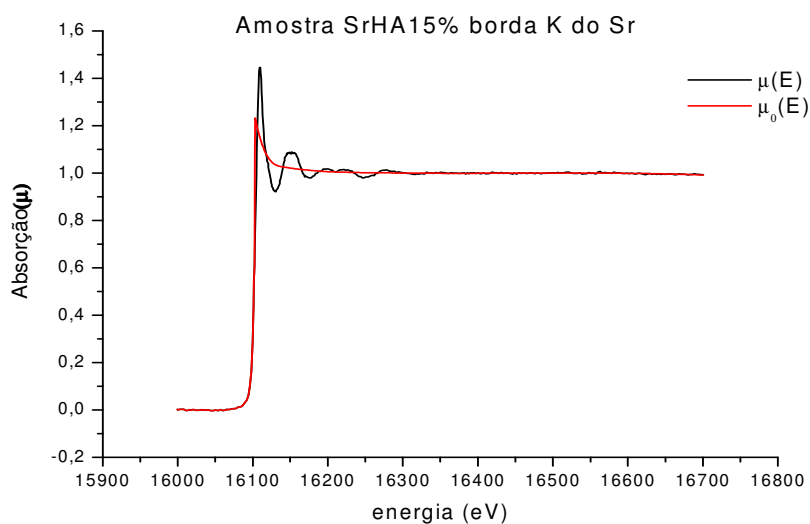


Figura 72 - Espectro de absorção normalizado da amostra SrHA15% na borda K do Sr.

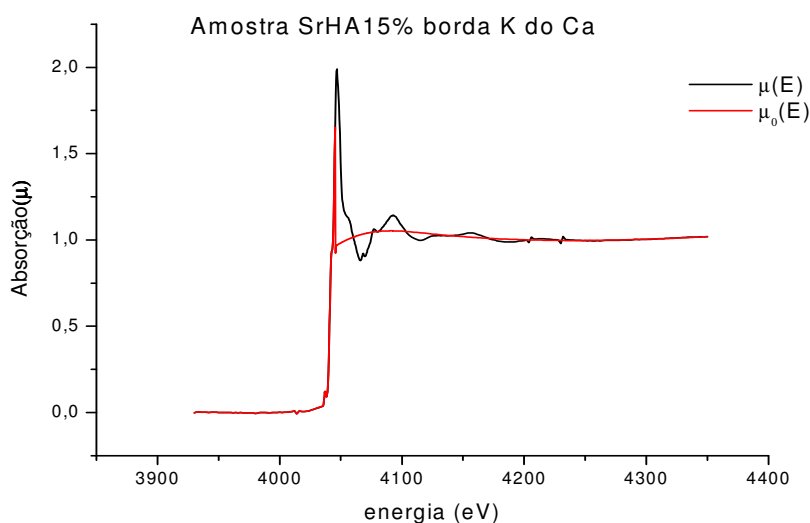


Figura 73 - Espectro de absorção normalizado da amostra SrHA15% na borda K do Ca.

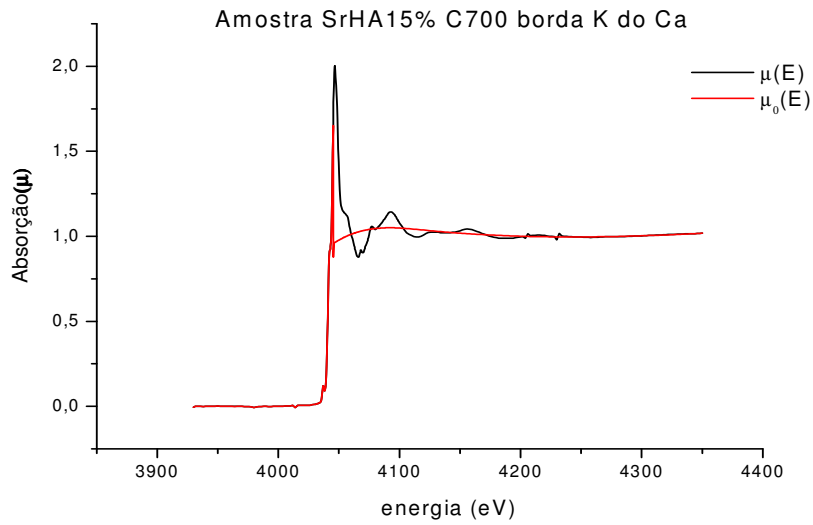


Figura 74- Espectro de absorção normalizado da amostra SrHA15% tratada a 700 ° C na borda K do Ca.

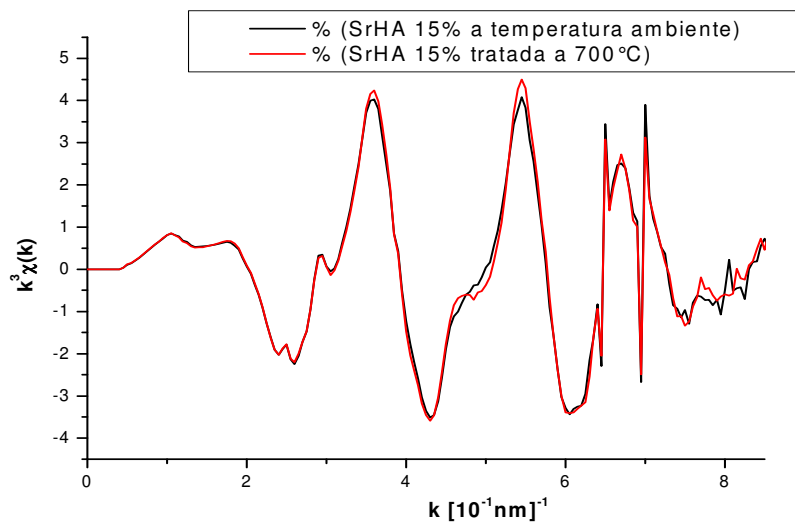


Figura 75 – Oscilações EXAFS na borda K do Ca para amostra SrHA 15% a temperatura ambiente e tratada a 700°C.

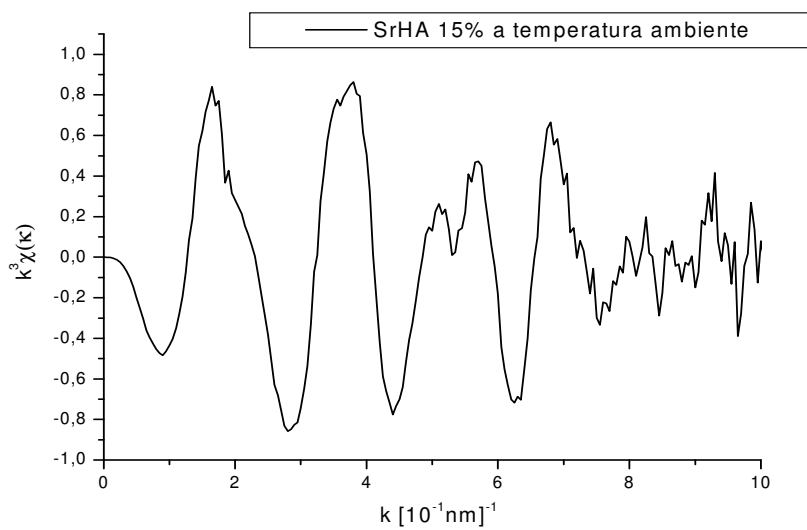


Figura 76 – Oscilações EXAFS na borda K do Sr para amostra SrHA 15% a temperatura ambiente.

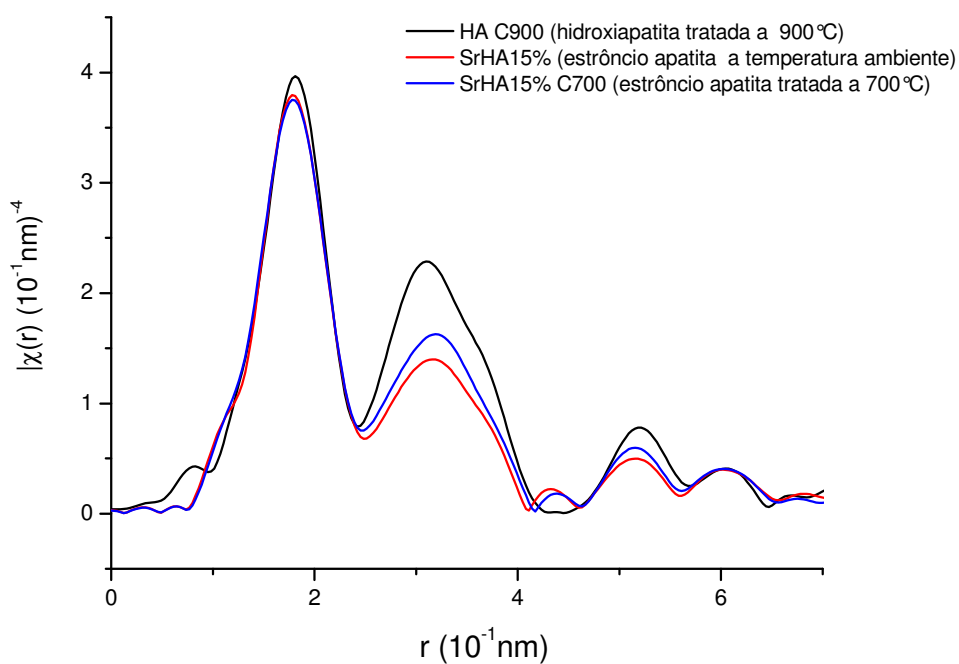


Figura 77 - Módulo da transformada de Fourier dos espectros da amostra HA calcinada a 900°C e da SrHA 15% não calcinada e calcinada a 700 °C, nas bordas K do Ca.

Tabela 13 – Caminhos de espalhamento descrevendo a 1ª esfera de coordenação na borda K do sítio I do Ca.

Caminho	Degenerescência	Átomo	Distância (Å)	Amplitude (%)
1	3	O(I)	2,438	100
2	3	O(II)	2,458	98,15

Tabela 14 - Caminhos de espalhamento descrevendo a 1ª esfera de coordenação na borda K do sítio II do Ca.

Caminho	Degenerescência	Átomo	Distância (Å)	Amplitude (%)
1	2	O(III)	2,373	100
2	1	OH	2,381	49,60
3	1	O(II)	2,450	46,37
4	2	O(III)	2,570	82,83

Tabela 15 – Resultados obtidos pelo Artemis para o ajuste da 1ª esfera de coordenação nas bordas K do Ca e Sr.

Amostra	R Fator (%)	NC	ΔE_0 (eV)	r (10 ⁻¹ nm)	$\sigma^2 \cdot 10^{-3} (10^{-1} \text{ nm})^{-2}$
SrHA15% (Ca)	1,00	5,85 ± 1,11	-7,89 ± 1,73	2,39 ± 0,01	11,53 ± 2,92
SrHA15% a 700°C (Ca)	1,45	6,00 ± 1,39	-8,12 ± 2,11	2,38 ± 0,02	11,92 ± 3,57
SrHA 15% (Sr)	2,6	4,49 ± 1,30	-1,25 ± 0,75	2,41 ± 0,02	7,98 ± 4,42

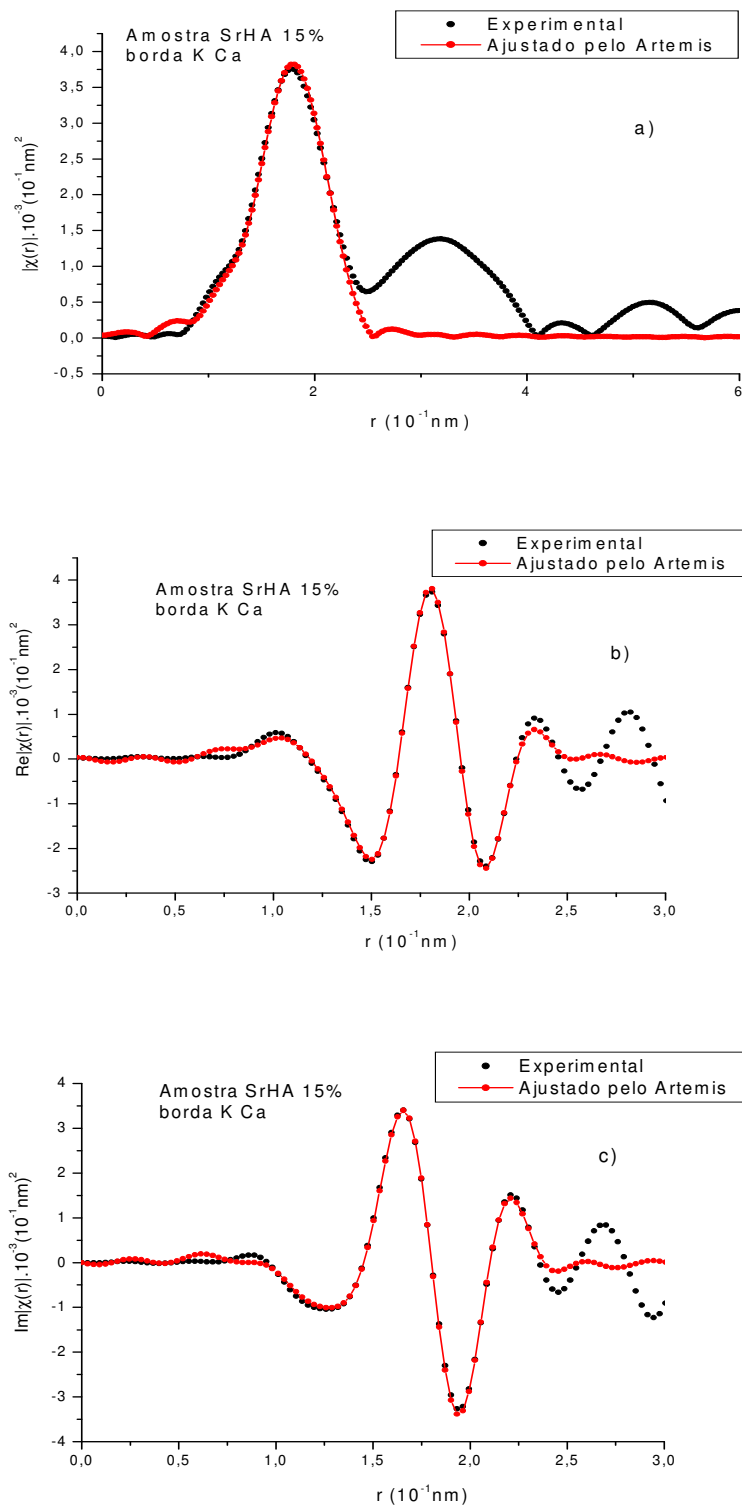


Figura 78 – Simulação da amostra SrHA 15% na borda K do Ca: a) Módulo da transformada de Fourier, b) a parte real da transformada de Fourier e c) a parte imaginária da transformada de Fourier.

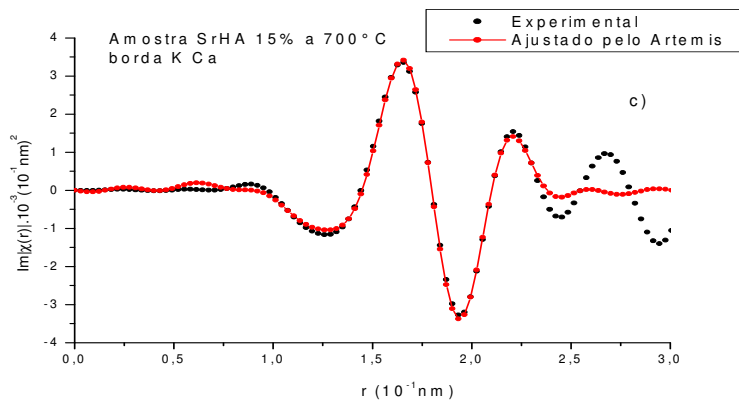
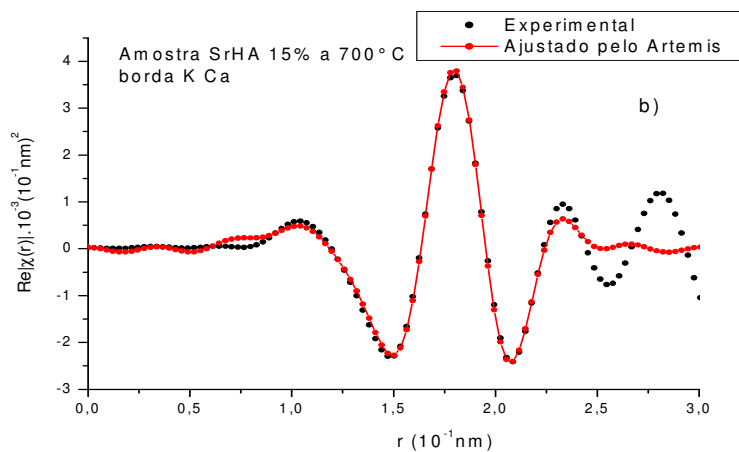
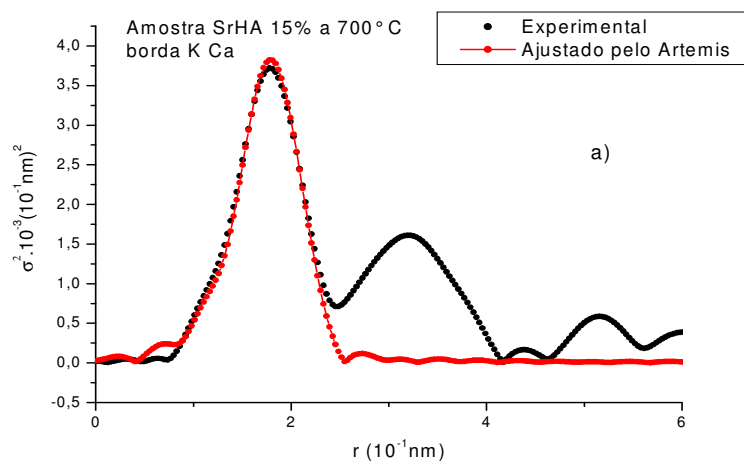


Figura 79 – Simulação da amostra SrHA 15% a 700° C na borda K do Ca: a) Módulo da transformada de Fourier, b) a parte real da transformada de Fourier e c) a parte imaginária da transformada de Fourier.

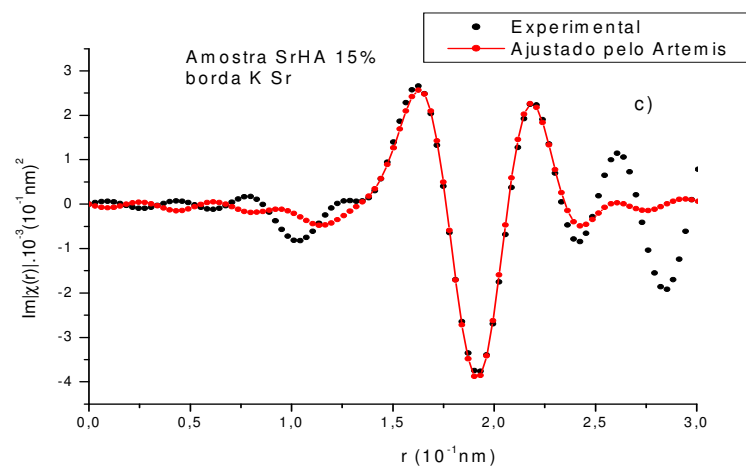
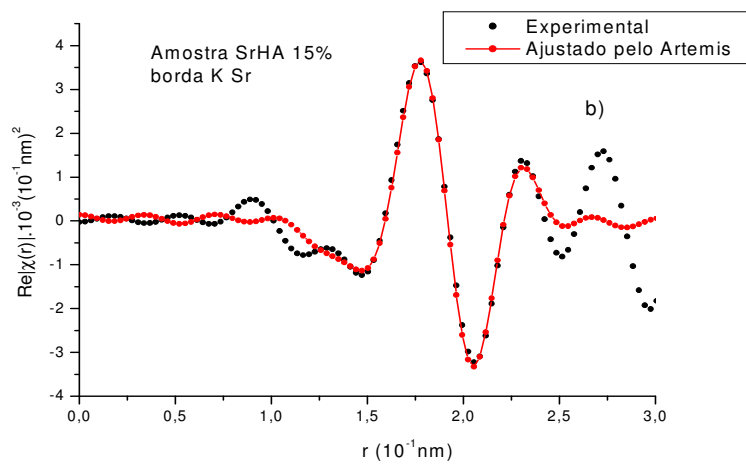
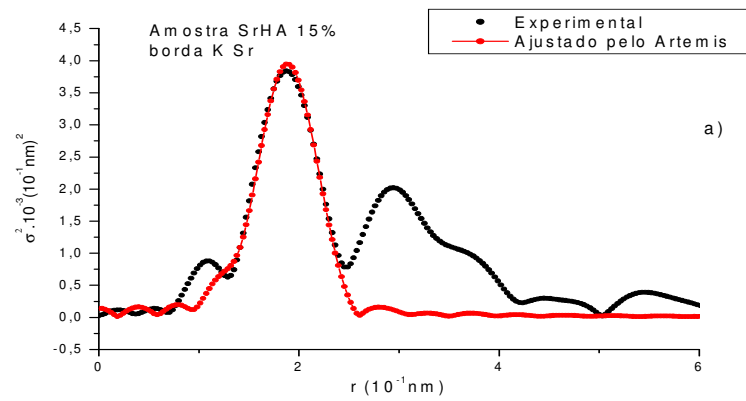


Figura 80 – Simulação da amostra SrHA 15% na borda K do Sr: a) Módulo da transformada de Fourier, b) a parte real da transformada de Fourier e c) a parte imaginária da transformada de Fourier.

3.5 Espectroscopia de Fotoelétrons de raios X (XPS)

A análise das propriedades superficiais de um biomaterial é de extrema importância pois é na superfície que ocorrem as interações do biomaterial com o meio biológico. Neste trabalho investigou-se a composição da superfície das HA dopadas com Sr^{2+} por meio da técnica de XPS.

A superfície das amostras dopadas com 5%, 10% e 15% molar de Sr^{2+} apresentaram composição química com picos associados aos íons Ca, P, O, Sr e de carbono devido a contaminação da amostra com carbono de origem orgânica e por carbonato (inerente da técnica de XPS) característicos da superfície da HA conforme Raikar, (1997).

A Figura 81 mostra os espectros completos das amostras dopadas com 5%, 10% e 15% molar de Sr^{2+} , os picos presentes nos espectros são associados aos íons Ca, P, O, Sr. A Figura 82 mostra a região do espectro de XPS que contém os picos identificados como sendo correspondentes ao Ca 2p que são próprios da fase majoritária (HA). Por meio desses espectros obteve-se a energia de ligação referente aos picos do Ca 2p e calculou-se a sua área, estimando-se a quantidade de Ca na superfície das amostras. Esses resultados são apresentados na Tabela 16 onde observamos que a concentração de Ca diminui com o aumento do teor de Sr^{2+} na HA que é consequência da substituição do Ca^{2+} pelo Sr^{2+} .

Os espectros na região que contém os picos correspondentes ao P 2p são apresentados na Figura 83. Nas amostras contendo 5% e 15% de Sr^{2+} observa-se os picos correspondentes ao P 2p e um pico associado a uma espécie não identificada. A Tabela 17 mostra a energia do pico do P 2p, a área obtida e a razão entre a área e o fator de sensibilidade do P na superfície. Podemos observar que a concentração de P na superfície da amostra com 10% de Sr^{2+} é menor do que as demais amostras.

Na região entre 310 – 260 eV conforme Figura 84, observam-se picos correspondentes aos átomos de carbono. Identifica-se um pico correspondente ao elemento de transição Sr 3p_{3/2} na amostra com 5% de Sr^{2+} (SrHA 5%) que aumenta de intensidade com o teor de Sr^{2+} na HA. O pico correspondente ao elemento de transição Sr 3p_{1/2} aparece na

mesma região como pode-se observar nas amostras com teores de 10% e 15% de Sr² (SrHA 10% e SrHA 15%). Os resultados obtidos para os picos correspondentes ao elemento de transição Sr 3p são dados na Tabela 18 e mostram a concentração de Sr²⁺ na superfície.

Na região compreendida entre 600-500 eV observamos o pico correspondente ao oxigênio O 1s próprio da fase HA em todas as amostras e, além deste outros dois picos que indicam a presença de outra espécie na superfície das amostras como mostra a Figura 85.

Por meio dos valores de área e de sensibilidade de cada elemento estimou-se a razão (Ca+Sr)/P da superfície das amostras obtendo-se como resultados: para a amostra com 5% molar de Sr²⁺ (Ca+Sr)/P = 1,57, para a amostra com 10% molar de Sr²⁺ (Ca+Sr)/P = 1,22. A amostra SrHA 15% molar de Sr²⁺ apresentou um pico de P 2p muito alargado sugerindo a existência de mais de espécie deste elemento. Por isto a razão (Ca+Sr)/P não foi determinada para esta amostra. Os resultados da razão (Ca+Sr)/P mostram que a estequiometria da superfície da SrHA é diferente da estequiometria do interior conforme é verificado para a hidroxiapatita pura.

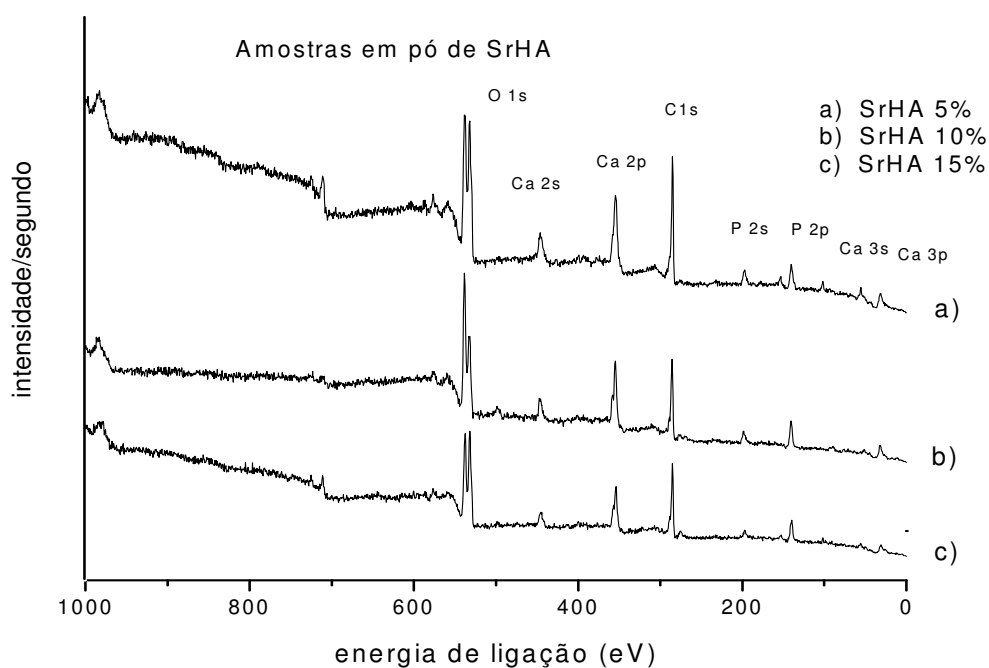


Figura 81 - Espectro completo de XPS das amostras de SrHA

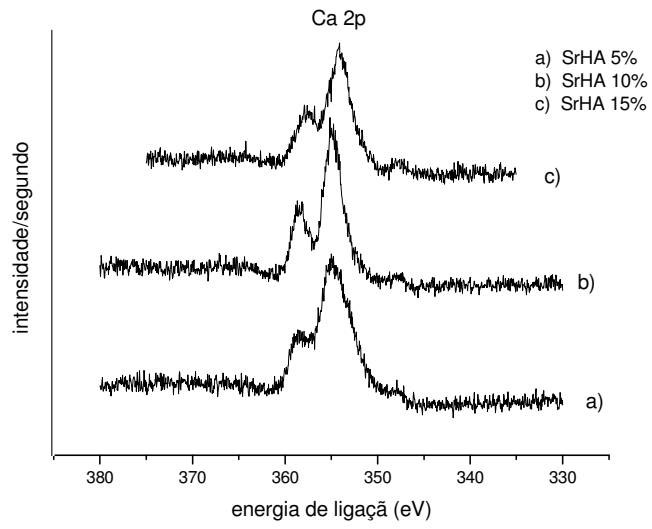


Figura 82 - Espectro de XPS na região que contém Ca 2p

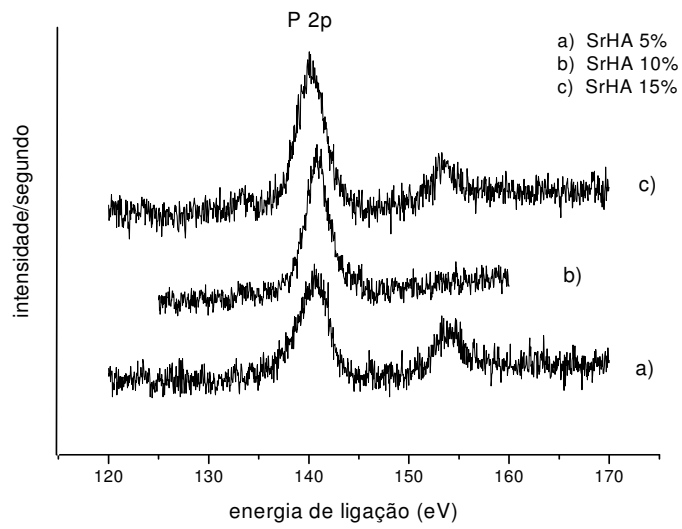


Figura 83 - Espectro de XPS das amostras de SrHA na região que contém os picos de P 2p.

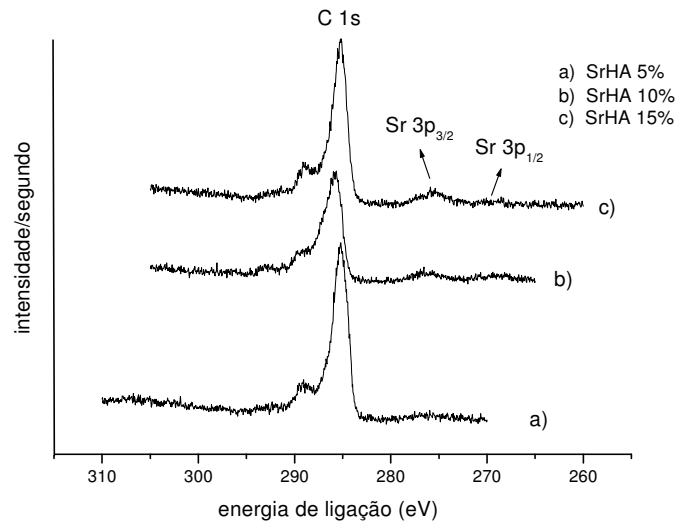


Figura 84 - Espectro de XPS das amostras de SrHA na região entre 310-260 eV.

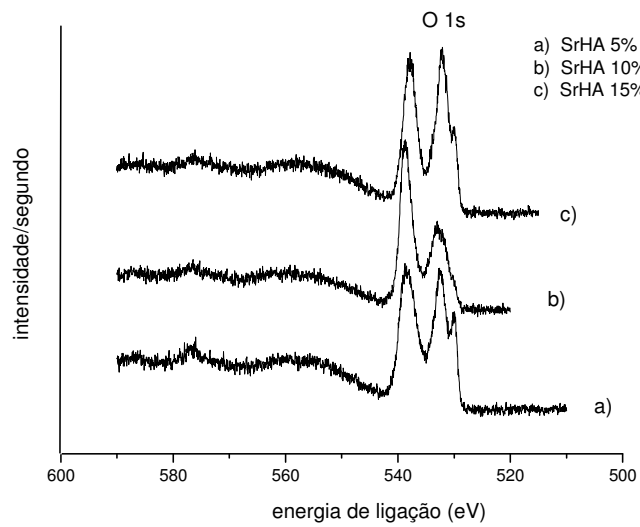


Figura 85 - Espectro de XPS das amostras de SrHA na região entre 600-550 eV.

Tabela 16 – Dados de XPS obtidos para o elemento de transição Ca 2p das amostras de SrHA.

Amostra	Elemento de transição	Energia de ligação (eV)	Área do pico(A) (eV.I/s)	Fator de sensibilidade(FS)	A/FS Ca
SrHA 5%	Ca 2p _{3/2}	354,3	1590	3,39	470
	Ca 2p _{1/2}	358	298	1,74	
SrHA 10%	Ca 2p _{3/2}	354,8	1071	3,39	306
	Ca 2p _{1/2}	358	500	1,74	
SrHA 15%	Ca 2p _{3/2}	354	958	3,39	264
	Ca 2p _{1/2}	357	395	1,74	

Tabela 17 – Dados de XPS obtidos para o elemento de transição P 2p das amostras de SrHA.

Amostra	Elemento de transição	Energia de ligação (eV)	Área do pico(A) (eV.I/s)	Fator de sensibilidade(FS)	A/FS P
SrHA 5%	P 2p	140,5	404	1,25	323
SrHA 10%	P 2p	140,8	371	1,25	297
SrHA 15%	P 2p	140	548	1,25	438

Tabela 18 - Dados de XPS obtidos para o elemento de transição Sr 2p das amostras de SrHA.

Amostra	Elemento de transição	Energia do pico (eV)	Área do pico(A) (eV.I/s)	Fator de sensibilidade(FS)	A/FS Sr
SrHA 5%	Sr 2p _{3/2}	275,96	143	3,78	38
	Sr 2p _{1/2}			1,93	
SrHA 10%	Sr 2p _{3/2}	276,56	176	3,78	56
	Sr 2p _{1/2}	269,4	144	1,93	
SrHA 15%	Sr 2p _{3/2}	275,88	227	3,78	57
	Sr 2p _{1/2}	268,52	101	1,93	

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

Neste trabalho utilizou-se o método de preparação por via úmida inversa em condições controladas (pH, temperatura de síntese, estequiometria, velocidades de agitação, concentrações dos reagentes, velocidade de adição) para sintetizar hidroxiapatitas nanoestruturadas dopadas com diferentes concentrações de estrôncio. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X gerados por radiação síncrotron, EXAFS, FTIR, XPS, microscopia eletrônica de transmissão e fluorescência de raios X. Deste trabalho de tese obteve-se as seguintes conclusões:

- 1) As amostras sintetizadas pela via da precipitação em solução aquosa possuem características morfológicas e estruturais diferentes daquelas preparadas em altas temperaturas. Pelo método utilizado neste trabalho as amostras são constituídas por cristais aciculares de dimensões nanométricas e o aumento da concentração de estrôncio diminui os tamanhos médios dos cristalitos segundo a direção ao longo do eixo c (L_{002}). O tamanho do cristal no plano ab não é afetado pela incorporação do metal.
- 2) A substituição do cálcio pelo estrôncio leva a uma desordem estrutural da hidroxiapatita e uma instabilidade frente a tratamentos térmicos que aumenta com o teor do metal. A SrHA decompõe-se em baixas temperaturas ($T \approx 700 \text{ }^\circ\text{C}$) formando um fosfato misto de cálcio e estrôncio, $\text{Ca}_{(3-x)}\text{Sr}_x(\text{PO}_4)_2$.
- 3) A substituição do Ca^{2+} pelo Sr^{2+} na hidroxiapatita leva a uma expansão dos parâmetros de rede nos eixos a=b e c com o aumento do teor de estrôncio na estrutura da HA. Os parâmetros de rede da SrHA preparada em meio aquoso são superiores aos da SrHA preparadas em altas temperaturas, devido à presença na

estrutura de águas de cristalização e íons carbonatos.

- 4) Existe uma preferência do íon Sr^{2+} pelo sítio II do Ca a partir da concentração de 5% molar de Sr^{2+} e que esta preferência aumenta com a quantidade de Sr^{2+} na estrutura da HA. Verificou-se que a preferência pela ocupação do sítio do Ca (II) é maior nas amostras nano-estruturadas e sintetizadas em solução aquosa.
- 5) A ocupação do sítio do Ca(I) satura em concentrações maiores que 10% molar do metal. Estes resultados sugerem que a energia associada à ocupação do sítio do Ca(I) pelo estrôncio é maior que a do Ca(II) e que as condições termodinâmicas existentes em baixas temperaturas não facilitam a ocupação deste sítio. Este comportamento não é verificado nas amostras sintetizadas em altas temperaturas.
- 6) O tratamento térmico aumenta a cristalinidade da SrHA e a morfologia dos cristais tornando-os menores ao longo da direção c e maiores ao longo do plano ab. Ao mesmo tempo o tratamento térmico induz uma migração do Sr^{2+} do sítio do Ca(I) para o Ca(II).
- 7) Resultados obtidos pela técnica de EXAFS mostraram que o número de coordenação do Sr^{2+} é menor que do Ca^{2+} , indicando que a substituição introduz fortes modificações na estrutura local dos sítios.
- 8) A superfície das amostras de HA contendo Sr^{2+} possuem uma estequiometria (Ca+Sr)/P inferior ao interior da estrutura. Esse resultado também é verificado na HA pura.
- 9) As propriedades da HA substituindo o Ca^{2+} pelo Sr^{2+} dependem fortemente do método de preparação. Materiais nanoestruturados são produzidos em baixa temperatura.

BIBLIOGRAFIA

- BRES, EF. et al. *Theoretical detection of a dark contrast line in twinned apatite biocrystal and its possible correlation with the chemical properties of human dentine and enamel crystals*. Biophys J, v. 50, p. 1185-1193. 1986.
- BIGI, A. et al. *Structural refinements of strontium substituted hydroxyapatites*. Materials Science Forum. Switzerland, v. 278-281, p. 814-819. 1998.
- BROWN, W.E.; EIDELMAN, N.; TOMAZIC, B.. *Octacalcium phosphate as a precursor in biomineral formation*. Ad. Dent. Res, v.1, p. 306-313. 1987.
- BONNET, J.P. D.; SU, Y.; TSOUDEROS, Y. R. B.. J. Bone Miner. Res., v. 7, p. 306. 1992.
- BUEHLER, J. et al. *Strontium ranelate inhibits bone resorption whilst maintaining bone formation in alveolar bone in monkeys*. Bone: (in press).
- CHRISTOFFERSEN, J. et al. *Effects of strontium ions on growth and dissolution of hydroxyapatite and on bone mineral detection*. Bone, v. 20, n. 1, p. 47-54. January 1997.
- CULLITY, B.D. *Elements of x-ray diffraction*. Adilson- Wesley Publis: 1967.
- DAHL, S.G. et al. *Incorporation and distribution of strontium in bone*. Bone, v. 28, n. 4, p. 446-453. 2001.
- ENGEL, G.; KLEE, W.E. *I.R. spectra of the phosphate ions in various apatites*. J. Inorg. Nucl. Chem., v. 32, p. 1837-1843. 1970.
- FETHERSTONE, J.D.B. et al. *Acid reactivity of carbonate apatite with strontium and fluoride substitution*. J. Dent Res, n. 62, p. 1049-1053. 1983.
- FOWLER, B.O. *Infrared studies of apatites. I. Vibrational assignments for calcium, strontium and barium hydroxyapatites utilizing isotopic substitution*. Inorganic Chemistry, v. 13, n. 1, p. 194-207. 1974.
- GRYNPAS, M.D.; MARIE, P.J. *Effects of low doses of strontium on bone quality and quantify in rats*. Bone, v. 11, p. 313-319. 1990.
- HARRIES, J.E.; HUKINS, D.W.L.; HASNAIN, S.S. *Analysis of the EXAFS spectrum of hydroxyapatite*. J. Phys. C: Solid State Phys., v. 19, p. 6859-6872. 1986.
- HENCH, L.L.. *Bioceramics, A clinical success*. Journal of the American Ceramic Society., 1998.
- HUGHES, J. M. et al. *Ordering of divalent cations in the apatite structure: crystal structure refinements of natural Mn- and Sr-bearing apatite*. American mineralogist, Oxford, v.76, p. 1857-1862. 1991.

HENCH, L.L.; JONES, J.R. *Biomaterials, artificial organs and tissue engineering*. Woodhead publishing limited. Cambridge England: 2005.

JIANG, M.; ELLIS, D.E.; TERRA, J. *Characterization of electronic structure and bonding in hydroxyapatite: Zn substitution for Ca*. Philosophical Magazine A, v. 82, n. 11, p. 2357-2377. 2002.

JOLLY, W.L. *The synthesis characterization of inorganic compounds*. Prentice Hall, 1970, p. 231

COATES, J. *Interpretation of infrared spectra, A practical approach*. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000.

KANNAN, S.; PINA, S.; FERREIRA, M.F. *Formation of strontium-stabilized β -tricalcium phosphate from calcium-deficient apatite*. J. Am. Ceram. Soc., Aveiro, v. 89, n. 10, p. 3277-3280. 2006.

KIM, H.W. et al. *Strontium substituted calcium phosphate biphasic ceramics obtained by powder precipitation*. School of Materials science and Engineering, Seoul, p. 1129-1134. 2004.

LEGEROS, R.Z. et al. *Formation and stability of apatite: Effects of some cationic substituents*. In: Proc. 2nd International Congress on Phosphorus Compounds., 1980, Boston, p. 89-103.

LEGEROS, R.Z. Et al. *Pathological calcifications associated with uremia: two types of calcium phosphate deposits*. Calcif Tissue Res, n. 13, p.173-185. 1973.

MACCONNEL, D. Bull. Soc. Fr. Mineral Cryst, v.97, p.237. 1974.

MARIE, P. J. et al. *Mechanisms of action and therapeutic potential of strontium in bone*. Calcif Tissue Int, Lyon, v. 69, p. 121-129. 2001.

MARKOVIC, M.; FOWLER, B.O.; TUNG, M. S. *Preparation and comprehensive characterization of a calcium hydroxyapatite reference material*. J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol, Gaithersburg, v. 109, n. 6, p. 553-568. 2004.

MATHEW, M.; TAKAGI, S. *Structure of biological minerals in dental research*. J. Res. Natl. Stand. Technol, v. 106, n. 6, p. 1035-1044. 2001.

NOUNAH, A.; SZILAGYI, J.; LACOUT, J.L. *La substitution calcium- cadmium dans les hydroxyapatites*. Ann. Chim, France, n. 15, p. 409-419, dec. 1990.

NARASARAJU, T.S.B.; PHEBE, D.E. *Some physical aspects of hydroxyapatite*. Journal of Materials science, v. 31, p. 1-21. 1996.

PLESHKO, N.; BOSKEY, A.; MENDELSON, R.. *Novel infrared spectroscopy method for*

the determination of crystallinity of hydroxyapatite minerals. Biophys. J., v. 60, p. 786-793. 1991.

PARFITT, A.M.. *Calcified tissue International*, v. 36 (Suppl), p. 123. 1984.

POSNER, A.S.; KAY, M.I.; YOUNG, R.A. *Crystal structure of hydroxyapatite.* Nature, v. 204, p 1050-1051. 1964

RAIKAR, G.N.; ONG, J.L.; LUCAS, L.C. *Hydroxyapatite characterized by XPS.* Surface Science Spectra, v. 4, n. 1, p. 9-13. 1997.

RAVEL, B. *Introduction to EXAFS analysis using theoretical standart.* The naval Research Laboratory, version 0.02:2001.

REY, C. et al. *The carbonate environment in bone mineral: A resolution-enhanced Fourier transform infrared spectroscopy study.* Calcif. Tissue Int., v. 45, p. 157-164. 1989.

STEPHENS, P.W. *Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction.* J. Appl. Cryst, v. 32, p. 281-289. 1999.

SHPAK, A.P.; KARBOVSKII, V.L.; VAKHNEEY, A.G. *Electronic structure of isomorphically substituted strontium apatite.* Journal of electronic Spectroscopy and Related Phenomena, p. 585-589. 2004.

SUCHSNEK, W.; YOSHIMURA, M.. *Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants.* J. Mater. Res., v. 13, n. 1, p. 94-106. 1997.

TANAKA, H. et al. *Influence of thermal treatment on the structure of calcium hydroxyapatite.* Phys. Chem. Chem. Phys., v. 2, p. 2647-2650. 2000.

TRAUTZ, O.R. Crystalline organization of dental mineral; in Miles AEW (ed): *Structure and chemical organization of teeth.* New York, Academic Press, p. 165-200. 1967.

VERBERCKMOES, S. C. et al. *Effects of strontium on the physicochemical characteristics of hydroxyapatite.* Calcif. Tissue Int.,v. 75, p. 405-415. 2004.

VLAIC, G.; OLIVI, L. *EXAFS spectroscopy: a brief introduction.* Croat. Chem. Acta, v. 77, n. 3, p. 427-433. 2004.

YUAN-FEI, F.; DE-MIN, C.. *Influence of Sr²⁺ on strontium substituted hydroxyapatite's (Sr-HA).* J. Oral Tissue Eng., v.2, n. 2, p.76-80. 2005.

YOUNG, R.A. *The Rietveld method.* International Union of Crystallography Oxford University Press: 1995.

APÊNDICE A

Coordenadas atômicas para a amostra não dopada e para as amostras dopadas com estrôncio e não calcinadas.

Tabela 19 – Coordenadas atômicas da amostra HA.

Átomo	Coordenada x	Coordenada y	Coordenada z
Ca(i)	0,33330	0,66667	0,00310
Ca(ii)	0,24423	0,98916	0,25000
P	0,39686	0,98916	0,25000
O(i)	0,33182	0,48776	0,25000
O(ii)	0,58532	0,46683	0,25000
O(iii)	0,34124	0,25902	0,06989
O(iv)	0,00000	0,00000	0,18819

Tabela 20 – Coordenadas atômicas da amostra contendo 1% molar de Sr²⁺ (SrHA 1%)

Átomo	Coordenada x	Coordenada y	Coordenada z
Sr(i)	0,33330	0,66667	0,00073
Ca(i)	0,33330	0,66667	0,00073
Sr(ii)	0,24437	0,99187	0,25000
Ca(ii)	0,24437	0,99187	0,25000
P	0,39740	0,36860	0,25000
O(i)	0,33182	0,48603	0,25000
O(ii)	0,58771	0,46416	0,25000
O(iii)	0,34202	0,25963	0,07216
O(iv)	0,00000	0,00000	0,19214

Tabela 21 – Coordenadas atômicas da amostra contendo 5% molar de Sr²⁺ (SrHA 5%).

Átomo	Coordenada x	Coordenada y	Coordenada z
Sr(i)	0,33330	0,66667	0,00129
Ca(i)	0,33330	0,66667	0,00129
Sr(ii)	0,24412	0,99139	0,25000
Ca(ii)	0,24412	0,99139	0,25000
P	0,39733	0,36828	0,25000
O(i)	0,33215	0,48667	0,25000
O(ii)	0,58635	0,46291	0,25000
O(iii)	0,34182	0,25965	0,07204
O(iv)	0,00000	0,00000	0,19292

Tabela 22 – Coordenadas atômicas da amostra contendo 10% molar de Sr²⁺ (SrHA 10%).

Átomo	Coordenada x	Coordenada y	Coordenada z
Sr(i)	0,33330	0,66667	-0,00014
Ca(i)	0,33330	0,66667	-0,00014
Sr(ii)	0,24398	0,99122	0,25000
Ca(ii)	0,24398	0,99122	0,25000
P	0,39823	0,36937	0,25000
O(i)	0,33150	0,48394	0,25000
O(ii)	0,58974	0,46406	0,25000
O(iii)	0,34018	0,25863	0,06902
O(iv)	0,00000	0,00000	0,18498

Tabela 23 – Coordenadas atômicas da amostra contendo 15% molar de Sr²⁺ (SrHA 15%).

Átomo	Coordenada x	Coordenada y	Coordenada z
Sr(i)	0,33330	0,66667	0,00106
Ca(i)	0,33330	0,66667	0,00106
Sr(ii)	0,24151	0,98967	0,25000
Ca(ii)	0,24151	0,98967	0,25000
P	0,39621	0,36843	0,25000
O(i)	0,33669	0,48689	0,25000
O(ii)	0,58434	0,46057	0,25000
O(iii)	0,34157	0,26161	0,07330
O(iv)	0,00000	0,00000	0,18657

Primeiro nível de coordenação para a amostra não dopada e para as amostras dopadas com estrôncio e não calcinadas.

Tabela 24 – Primeiro nível de coordenação da amostra HA. Os números em romanos em parênteses correspondem aos sítios.

Átomo	Átomo coordenado	Número coordenação	Distância atômica (Å)	Ângulo(°)
M(I)	3(I),3(II)	6	M(I)-O(I) ≈ 2,42 M(I)-O(II) ≈ 2,47 O(I)-O(I) ≈ 2,94 O(II)-O(II) ≈ 2,45 M(I)-M(I) ≈ 3,42	O(I)-M(I)-O(I) ≈ 75.1 O(II)-M(I)-O(II) ≈ 75.7
M(II)	O(II),4O(III),OH	6	M(II)-O(II) ≈ 2,39 M(II)-OH ≈ 2,38 M(II)-O(III) ≈ 2.36, 2.53 M(II)-M(II) ≈ 4.08	O(III) _A -M(II)-O(III) _A ≈ 141.9 O(III) _B -M(II)-O(III) _B ≈ 57.8 O(III) _A -M(II)-O(II) ≈ 86.2 O(III) _B -M(II)-O(II) ≈ 75
P	O(I),O(II),2O(III)	4	P-O(I) ≈ 1.53 P-O(II) ≈ 1.52 P-O(III) ≈ 1.51	O(I)-P-O(II) ≈ 110.7 O(I)-P-O(III) ≈ 111.3 O(II)-P-O(III) ≈ 107.7
O(I)	P,2Ca (I)	3		
O(II)	P,2Ca (I),C(II)	4		
O(III)	P,2Ca (II)	3		
O _H	3Ca (II),H	4		

Tabela 25 – Primeiro nível de coordenação da amostra contendo 1% molar de Sr²⁺ (SrHA 1%). Os números em romanos em parênteses correspondem aos sítios.

Átomo	Átomo coordenado	Número coordenação	Distância atômica (Å)	Ângulo(°)
M(I)	3(I),3(II)	6	M(I)-O(I) ≈ 2,41 M(I)-O(II) ≈ 2,45 O(I)-O(I) ≈ 2,94 O(II)-O(II) ≈ 3,00 M(I)-M(I) ≈ 3,44	O(I)-M(I)-O(I) ≈ 75 O(II)-M(I)-O(II) ≈ 75,6
M(II)	O(II),4O(III),OH	6	M(II)-O(II) ≈ 2,38 M(II)-OH ≈ 2,38 M(II)-O(III) ≈ 2.35, 2.53 M(II)-M(II) ≈ 4,08	O(III) _A -M(II)-O(III) _A ≈ 141.2 O(III) _B -M(II)-O(III) _B ≈ 57.9 O(III) _A -M(II)- O(II) ≈ 85.9 O(III) _B -M(II)- O(II) ≈ 74.4
P	O(I),O(II),2O(III)	4	P-O(I) ≈ 1.52 P-O(II) ≈ 1.56 P-O(III) ≈ 1.51	O(I)-P-O(II) ≈ 110.6 O(I)-P-O(III) ≈ 111.6 O(II)-P-O(III) ≈ 107.5
O(I)	P,2Ca (I)	3		
O(II)	P,2Ca(I),Ca (II)	4		
O(III)	P,2Ca (II)	3		
O _H	3Ca (II),H	4		

Tabela 26 – Primeiro nível de coordenação da amostra contendo 5% molar de Sr²⁺ (SrHA 5%). Os números em romanos em parênteses correspondem aos sítios.

Átomo	Átomo coordenado	Número coordenação	Distância atômica (Å)	Ângulo(°)
M(I)	3(I),3(II)	6	M(I)-O(I) ≈ 2,43 M(I)-O(II) ≈ 2,44 O(I)-O(I) ≈ 2,98 O(II)-O(II) ≈ 2,97 M(I)-M(I) ≈ 3,45	O(I)-M(I)-O(I) ≈ 75.8 O(II)-M(I)-O(II) ≈ 74.8
M(II)	O(II),4O(III),OH	6	M(II)-O(II) ≈ 2,38 M(II)-OH ≈ 2,39 M(II)-O(III) ≈ 2.34, 2.51 M(II)-M(II) ≈ 4.08	O(III) _A -M(II)-O(III) _A ≈ 141.9 O(III) _B -M(II)-O(III) _B ≈ 59.5 O(III) _A -M(II)-O(II) ≈ 87.1 O(III) _B -M(II)-O(II) ≈ 75.1
P	O(I),O(II),2O(III)	4	P-O(I) ≈ 1.50 P-O(II) ≈ 1.56 P-O(III) ≈ 1.55	O(I)-P-O(II) ≈ 112.3 O(I)-P-O(III) ≈ 110.4 O(II)-P-O(III) ≈ 108.5
O(I)	P,2Ca (I)	3		
O(II)	P,2Ca (I),CA(II)	4		
O(III)	P,2Ca (II)	3		
O _H	3Ca (II),H	4		

Tabela 27 – Primeiro nível de coordenação da amostra contendo 10% molar de Sr²⁺ (SrHA 10%). Os números em romanos em parênteses correspondem aos sítios.

Átomo	Átomo coordenado	Número coordenação	Distância atômica (Å)	Ângulo(°)
M(I)	3(I),3(II)	6	M(I)-O(I) ≈ 2,44 M(I)-O(II) ≈ 2,44 O(I)-O(I) ≈ 2,98 O(II)-O(II) ≈ 2,98 M(I)-M(I) ≈ 3,46	O(I)-M(I)-O(I) ≈ 75.3 O(II)-M(I)-O(II) ≈ 75.3
M(II)	O(II),4O(III),OH	6	M(II)-O(II) ≈ 2,40 M(II)-OH ≈ 2,40 M(II)-O(III) ≈ 2.34, 2.55 M(II)-M(II) ≈ 4.08	O(III) _A -M(II)-O(III) _A ≈ 141.7 O(III) _B -M(II)-O(III) _B ≈ 58.9 O(III) _A -M(II)-O(II) ≈ 86.2 O(III) _B -M(II)-O(II) ≈ 74.2
P	O(I),O(II),2O(III)	4	P-O(I) ≈ 1.50 P-O(II) ≈ 1.57 P-O(III) ≈ 1.55	O(I)-P-O(II) ≈ 111.7 O(I)-P-O(III) ≈ 110.7 O(II)-P-O(III) ≈ 107.7
O(I)	P,2Ca (I)	3		
O(II)	P,2Ca (I),Ca (II)	4		
O(III)	P,2Ca (II)	3		
O _H	3Ca (II),H	4		

Tabela 28 – Primeiro nível de coordenação da amostra contendo 15% molar de Sr²⁺ (SrHA 15%). Os números em romanos em parênteses correspondem aos sítios.

Átomo	Átomo coordenado	Número coordenação	Distância atômica (Å)	Ângulo (°)
M(I)	3(I),3(II)	6	M(I)-O(I) ≈ 2,45 M(I)-O(II) ≈ 2,45 O(I)-O(I) ≈ 2,53 O(II)-O(II) ≈ 2,97 M(I)-M(I) ≈ 3,44	O(I)-M(I)-O(I) ≈ 76.1 O(II)-M(I)-O(II) ≈ 74.6
M(II)	O(II),4O(III),OH	6	M(II)-O(II) ≈ 2,41 M(II)-OH ≈ 2,40 M(II)-O(III) ≈ 2.34, 2.54 M(II)-M(II) ≈ 4.08	O(III) _A -M(II)-O(III) _A ≈ 142.6 O(III) _B -M(II)-O(III) _B ≈ 59 O(III) _A -M(II)-O(II) ≈ 86.6 O(III) _B -M(II)-O(II) ≈ 74.8
P	O(I),O(II),2O(III)	4	P-O(I) ≈ 1.47 P-O(II) ≈ 1.57 P-O(III) ≈ 1.56	O(I)-P-O(II) ≈ 112.3 O(I)-P-O(III) ≈ 110.5 O(II)-P-O(III) ≈ 108.4
O(I)	P,2Ca (I)	3		
O(II)	P,2Ca (I),Ca (II)	4		
O(III)	P,2Ca (II)	3		
O _H	3Ca (II),H	4		

APÊNDICE B

Simulações dos espectros de ftir por absorbância na região de 700 – 500 cm^{-1} para a amostra srha 5% em diferentes temperaturas, utilizando-se funções pseudo voigt.

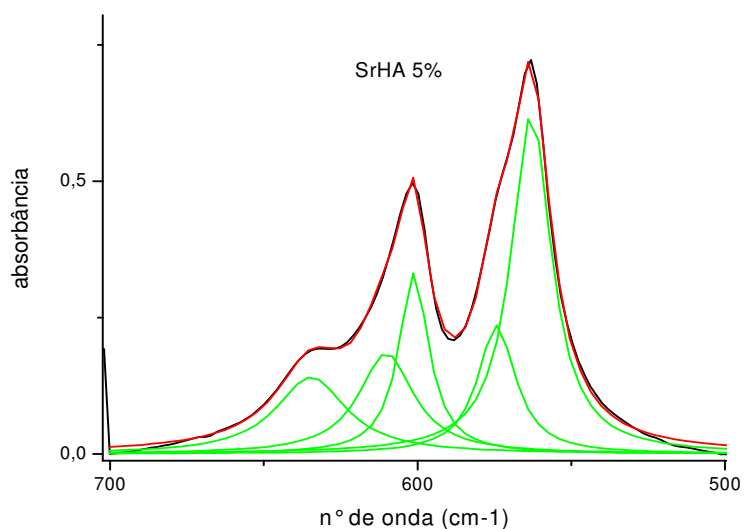


Figura 86 – Simulação do espectro: o experimental (preto), a simulação (vermelho) e picos usados para a simulação (verde).

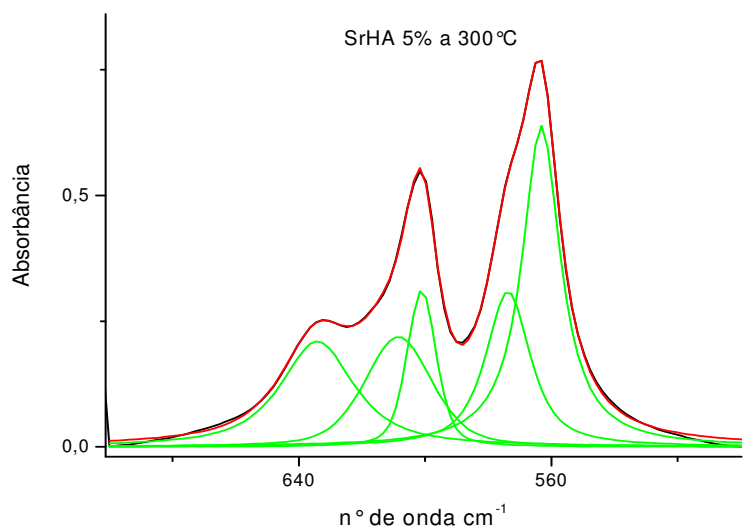


Figura 87 – Simulação do espectro: o experimental (preto), a simulação (vermelho) e picos usados para a simulação (verde).

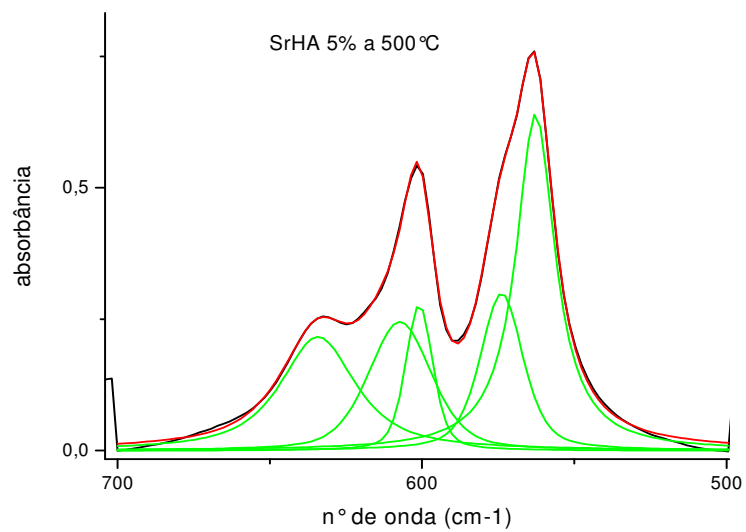


Figura 88 – simulação do espectro: o experimental (preto), a simulação (vermelho) e picos usados para a simulação (verde).

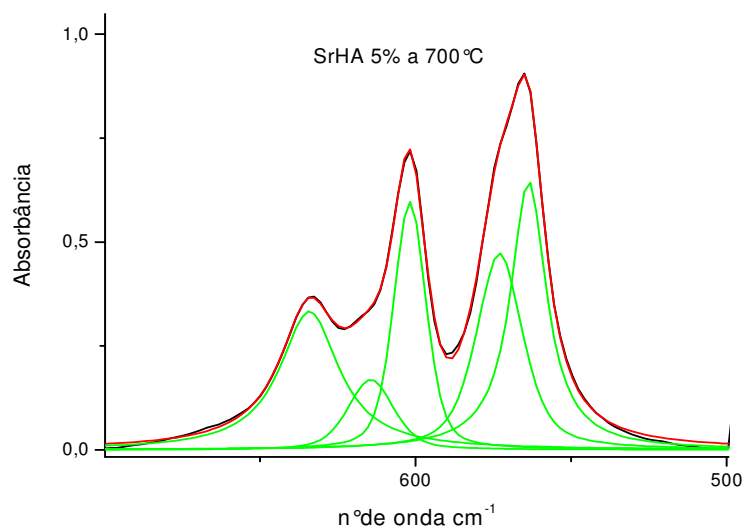


Figura 89 – simulação do espectro: o experimental (preto), a simulação (vermelho) e picos usados para a simulação (verde).

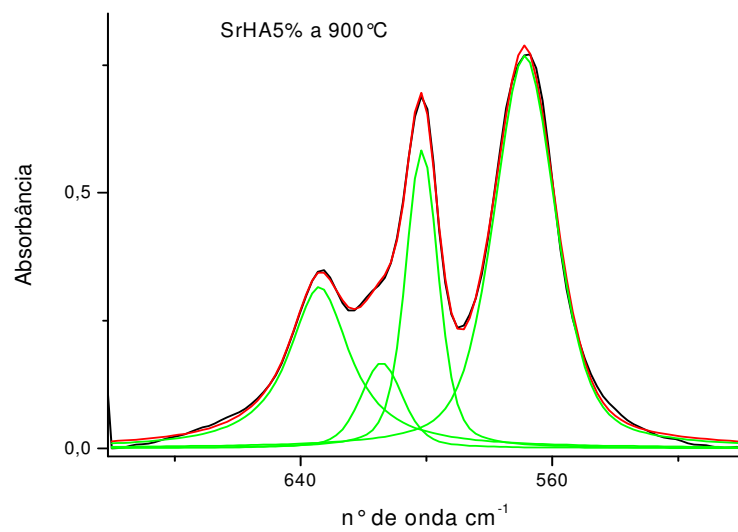


Figura 89 – simulação do espectro: o experimental (preto), a simulação (vermelho) e picos usados para a simulação (verde).