

SÍNTESE DA HIDROXIAPATITA E REFINAMENTO ESTRUTURAL POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Jorge Correa de Araújo*

Faculdade de Formação de Professores, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rua Dr. Francisco Portela, 1470, 24435-005 São Gonçalo – RJ, Brasil

Lídia Sena

Divisão de Metrologia de Materiais, Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial, Av. N. Sra. das Graças, 50, 25250-020 Duque de Caxias – RJ, Brasil

Ivan Napoleão Bastos

Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rua Alberto Rangel, s/n, 28601-970 Nova Friburgo – RJ, Brasil

Glória Dulce de Almeida Soares

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade Universitária, 21941-972 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

Recebido em 11/9/06; aceito em 27/4/07; publicado na web em 25/10/07

SYNTHESIS OF HYDROXYAPATITE AND STRUCTURAL REFINEMENT BY X-RAY DIFFRACTION. A sample of hydroxyapatite was synthesized and its crystalline structure was analyzed by X-ray diffraction by means of the Rietveld method. Two functions were used to fit the peak profiles, modified Voigt (TCHZ) and Pearson VII. The occupational factors and lattice parameters obtained by both models show that the sample does not contain relevant cationic substitutions. The interatomic distances from Ca1 to oxygens O1, O2 and O3 were adequate for a pure hydroxyapatite without defect at site Ca1. Besides, the use of multiple lines in planes (300) and (002) associated with the model Pearson VII resulted in good agreement with the TCHZ model with respect to the size-strain effects with an ellipsoidal shape of crystallites. In conclusion, the procedures adopted in the synthesis of hydroxyapatite produced a pure and crystalline material. The experimental results of transmission electron microscopy confirmed the predicted shape of crystals.

Keywords: hydroxyapatite; X-ray diffraction; Rietveld method.

INTRODUÇÃO

Os fosfatos de cálcio sintéticos e naturais são amplamente empregados na medicina e na odontologia para a reparação de perdas de tecidos ósseos devido à sua alta compatibilidade. Dentre estes fosfatos, a hidroxiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ – HAP possui grande importância pois é o que apresenta maior estabilidade termodinâmica próxima da temperatura ambiente¹. Além disto, a possibilidade de revestir metais com estes fosfatos permite associar a resistência mecânica do substrato metálico com a bio-compatibilidade da hidroxiapatita. Entretanto, a hidroxiapatita permite diversas substituições atômicas durante seu processamento² que podem modificar seu desempenho clínico, devido às modificações químicas e estruturais. Assim sendo, suas diversas propriedades, tais como cristalinidade, substituição atômica (ou iônica), tamanho de cristallitos e anisotropia, precisam ser determinadas para que se assegure seu adequado comportamento *in vivo*³.

O controle de tais parâmetros estruturais é importante, pois variam de acordo com a metodologia empregada na preparação da amostra⁴. Por exemplo, Baig *et al.*⁵ mostraram que a solubilidade aparente de apatitas carbonatadas apresenta forte correlação com o parâmetro de deformação Lorentziana da função de ajuste do perfil utilizada.

No presente artigo, os alargamentos das linhas de difração de uma amostra de hidroxiapatita sintética (HAP) são analisados pelo método de refinamento de Rietveld⁶ com duas funções de ajuste para o perfil da difração das linhas de reflexões com o objetivo de

identificar se o procedimento de síntese foi adequado para se produzir uma hidroxiapatita pura; comparar os desempenhos destas funções por meio de seus parâmetros e de seus indicadores numéricos de ajuste ao padrão de difração experimental; obter informações sobre os valores dos parâmetros ocupacionais atômicos, parâmetros de rede e parâmetros posicionais para investigar possíveis migrações catiônicas nos sítios do Ca ou aniônicas nos sítios do P e OH e obter uma visualização da forma média aparente dos cristallitos anisotrópicos no plano binário.

PARTE EXPERIMENTAL

Material

Uma amostra de HAP estequiométrica (razão molar Ca/P=1,67) foi produzida pela adição controlada de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ a uma solução aquosa de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ a 80 °C e pH 10,0. O pH foi ajustado à temperatura ambiente. Após mistura dos reagentes e maturação por 2 h do material obtido, o precipitado foi separado por filtração, lavado repetidamente com água deionizada, e seco a 100 °C por 24 h. Uma amostra de LaB_6 (hexaboreto de lantânio) foi usada como referência para avaliar o erro instrumental do difratômetro utilizado. Este composto é conhecido por possuir alta cristalinidade e permite obter linhas de difração bem resolvidas. Os dados de difração do LaB_6 foram refinados pelo método de Rietveld com a função TCHZ (Thompson-Cox-Hastings)⁷ para obter os parâmetros da função de resolução instrumental. A partir destes resultados pôde-se realizar a análise da estrutura da amostra de HAP sintetizada empregando duas funções de ajuste do perfil de difração Pearson VII⁸ (P7) e TCHZ.

*e-mail: jcaraujo@iprj.uerj.br

Difração de raios X

Os dados da difração de raios X (DRX) da amostra de hidroxiapatita foram obtidos de um difratômetro da marca HGZ/4 com um gerador Seifert ID 3000 usando a radiação $\text{CuK}\alpha$, com monocromador de grafite, sendo a tensão e a corrente utilizadas 40 KV e 40 mA, respectivamente. A varredura angular 2θ foi variada de 10 a 100° , com o passo de $0,02^\circ$ e o tempo de 1 s. A região 2θ de 10 a 18° foi excluída do refinamento da HAP devido ao excesso de ruído da radiação de fundo. O material padrão usado para modelar a resolução instrumental foi o hexaborreto de lantânio (LaB_6 , com tamanho dos cristalitos menor que $10 \mu\text{m}$, e pureza declarada pelo fabricante igual a 99%). Os dados do padrão LaB_6 foram obtidos com o mesmo equipamento, sendo que a faixa de leitura utilizada foi de 10 a 120° , com o passo de $0,02^\circ$ e o tempo de 1 s. Adicionalmente à simulação computacional, algumas amostras de hidroxiapatita foram examinadas em microscopia eletrônica de transmissão para obter a forma dos grãos de hidroxiapatita. Neste ensaio empregou-se uma tensão de aceleração de elétrons de 100 KV.

Refinamento pelo método de Rietveld

O programa de refinamento estrutural de Rietveld utilizado neste trabalho foi o Fullprof⁹. O objetivo principal do Método de Rietveld é o refinamento de estruturas cristalinas com os dados da difração de pó por meio de modelos teóricos usando o método dos mínimos quadrados. O modelo usado para descrever o perfil da amostra policristalina, corrigido o ruído de fundo, é baseado na expressão⁷:

$$y_i^{cal} = \sum w_{ik} S_k^2 \quad (1)$$

S_k contém as informações estruturais e w_{ik} descreve o perfil da k -ésima reflexão de Bragg que contribui para a intensidade no ponto i . O termo não-estrutural da Equação 1 é dado pela expressão:

$$w_{ik} = t_j^j L_k f_{ik}(\Delta 2\theta_{ik}) \quad (2)$$

onde t é o passo do intervalo, j é o fator de multiplicidade, L_k é o fator Lorentz de polarização e $f_{ik}(\Delta 2\theta_{ik})$ é a função que descreve a forma do perfil do pico de difração. O parâmetro a ser minimizado é o resíduo R_y dado por:

$$R_y(x) = \sum w_i (y_i^{exp} - y_i^{cal})^2 \quad (3)$$

onde y_i^{exp} e y_i^{cal} são, respectivamente, as intensidades observadas e calculadas no i -ésimo passo (na escala 2θ), $w_i = \frac{1}{\text{var } y_i^{exp}}$, e x é o vetor n -dimensional cujas coordenadas são os parâmetros a serem refinados. Os parâmetros mais usados para avaliar o ajuste entre y_i^{exp} e y_i^{cal} em cada passo são os índices numéricos R_{wp} e R_{exp} definidos como,

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i (y_i^{exp} - y_i^{cal})^2}{\sum w_i (y_i^{exp})^2} \right]^{1/2} \quad (4)$$

$$R_{exp} = \left[\frac{(N - P)}{\sum w_i (y_i^{exp})^2} \right]^{1/2} \quad (5)$$

onde N é o número dos pontos i , e P é o número de parâmetros

refinados. Os valores típicos destes índices numéricos de ajuste do refinamento devem ser inferiores a 30% para a difração de raios-X, dependendo em parte do tempo de contagem usado, do grau de orientação preferencial, do número de parâmetros refinados e dos parâmetros experimentais, instrumentais e das características da amostra.

O indicador numérico R_{wp} é estatisticamente o mais significativo, pois o numerador (Equação 4) é o resíduo a ser minimizado. Segundo Young¹⁰, além dos critérios numéricos que indicam a discordância entre os dados calculados pelo modelo teórico e do padrão observado, é considerado de fundamental importância o critério gráfico de ajuste, que representa a diferença entre as curvas dos dados calculados e os dados observados. Dois outros indicadores numéricos são também utilizados, o R -Bragg (R_b) que deve ser inferior a 5% e o "goodness of fit" χ^2 que deve ser inferior a 1,7%, sendo definido pelo quociente entre as Equações 4 e 5.

Correção da radiação de fundo

O ruído de fundo pode ser refinado pelo modelo funcional, a seis parâmetros, dado pela expressão⁹:

$$Y_{bi}^{cal} = \left[\sum_0^5 B_m \frac{T_i}{BKPOS} - 1 \right]^m \quad (6)$$

onde o parâmetro $BKPOS$ é um valor que deve ser fornecido para cada aplicação.

Função de perfil

Foram utilizadas duas funções para representar cada pico de reflexão, TCHZ e Pearson VII (P7). A função TCHZ possui dois modelos de anisotropias, um para acomodar os alargamentos decorrentes dos tamanhos dos cristalitos, e outro para ajustar os alargamentos decorrentes dos efeitos das microdeformações da rede. Para a função TCHZ, as contribuições Gaussianas e Lorentzianas para os alargamentos a meia altura são dadas por⁹:

$$(2w_G)^2 = [U + (1 - \xi)^2 D_{ST}^2] \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{I_G}{(\cos \theta)^2} \quad (7)$$

$$2W_L = [X + \xi D_{ST}(a_D)] \tan \theta + \frac{[Y + F(a_D)]}{\cos \theta} \quad (8)$$

Os parâmetros V e W são associados às características do equipamento de medida; os demais têm os seguintes significados: U e X são parâmetros associados às microdeformações da célula unitária, enquanto os parâmetros Y , I_G e α_z são termos dependentes dos tamanhos dos cristalitos. As funções $D_{ST}(\alpha_D)$ e $F(\alpha_z)$ têm diferentes formas de serem expressas, dependendo do modelo usado para acomodar as contribuições dos alargamentos decorrentes das anisotropias de tamanho de cristalito e microdeformação de rede. O parâmetro ξ fornece a medida da contribuição Lorentziana dos alargamentos anisotrópicos oriundos dos efeitos das microdeformações. O modelo usado para descrever os alargamentos anisotrópicos decorrentes dos tamanhos dos cristalitos com a função TCHZ é baseado em uma expansão dos coeficientes dos harmônicos esféricos¹¹. O modelo funcional para as contribuições anisotrópicas dos alargamentos decorrentes dos efeitos das microdeformações com a função TCHZ foi baseado em uma forma quártica do espaço recíproco¹². Com o modelo funcional P7, foi aplicada também a mesma forma quártica no espaço recíproco para acomodar os alargamentos oriundos das microdeformações. Com este modelo, somente os alar-

Tabela 1. Parâmetros da função de resolução instrumental

Ux10 ⁴	Vx 10 ⁴	Wx10 ⁴	Amostra LaB ₆ – Método RR		Z	R _{wp} %	R _{exp} %
			Xx10 ⁴	Yx10 ⁴			
60,1(52)	-157,4(93)	105,3(38)	315,7(48)	254,9(19)	0,00(0)	0,00	16,6

gamentos de perfil decorrentes das anisotropias de deformação de rede são considerados. Isto parece coerente com os alargamentos de deformação com o modelo TCHZ quando o parâmetro ξ foi zerado. O programa calcula as larguras integrais do modelo TCHZ pela expressão⁹:

$$\beta^{TCHZ} = \frac{\pi w}{\left[(\eta + (1 - \eta)(\pi \ln 2)^{1/2} (\cos^{-1} \theta)) \left(\frac{\pi}{180} \right) \right]} \quad (9)$$

Para a função P7, os alargamentos integrais² podem ser calculados pela Equação 9, devida a Langford *et al.*¹³

$$\beta = \frac{\pi w 2^{2(1-m)} \Gamma(2m-1)}{(2^{m-1})^2 \Gamma(m)^2} \quad (10)$$

onde Γ é a função gama e m é o parâmetro que regula o decaimento da forma do pico.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Correção dos efeitos instrumentais

O material padrão LaB₆ foi usado para modelar a função de resolução instrumental com o método de refinamento de Rietveld (RR). As larguras a meia altura, $2w_g$, e as integrais, β_g , indicam os alargamentos dos picos de difração do padrão, já descontados os efeitos da radiação α_2 . Os parâmetros da função de resolução instrumental são dados na Tabela 1. Durante o refinamento dos dados de difração pelo método dos mínimos quadrados, o programa de ajuste removeu computacionalmente os efeitos de espalhamento devido à radiação α_2 por meio do refinamento dos parâmetros U_2 , V_2 e W_2 do segundo comprimento de onda. A Figura 1 mostra o gráfico contendo os alargamentos de Rietveld e o ajuste destes alargamentos pelos parâmetros da equação de Caglioti *et al.*¹⁴. Os resultados destes alargamentos instrumentais, que incluem o da própria radiação, concordam com o modelo de Caglioti *et al.* É essencial minimizar os efeitos dos alargamentos instrumentais quando se pretende analisar a estrutura da amostra. A Tabela 2 mostra os parâmetros dos alargamentos instrumentais já descontados os efeitos da radiação α_2 com a Equação 11.

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

Observa-se que, a partir de aproximadamente 80° do ângulo duplo, a parcela do alargamento devido ao erro da própria técnica se acentua bastante. Isto se deve à dependência com o termo tangente e com o quadrado da tangente que tendem ao infinito quando a tangente se aproxima de $\pi/2$. Portanto, o erro instrumental não é constante, mas fortemente dependente da faixa angular no qual a medida foi realizada.

Análise da estrutura da HAP

O modelo estrutural inicial usado no refinamento de Rietveld

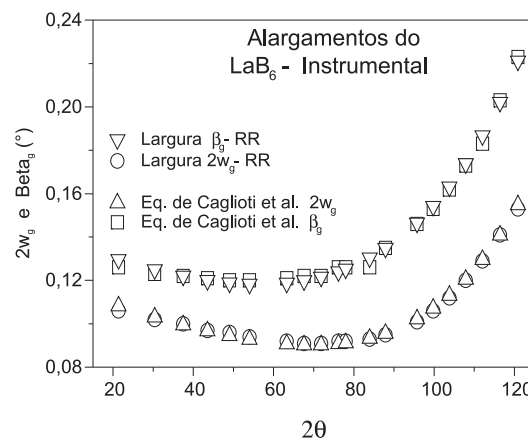


Figura 1. Alargamentos $2w_g$ e β_g em função de 2θ para o padrão LaB₆ ajustados pela Equação (4) comparados com os alargamentos $2w_g$ e β_g pelo refinamento de Rietveld com as equações 5 (a-b) com o modelo TCHZ

Tabela 2. Parâmetros $2w_g$ e β_g da amostra LaB₆ pela equação de Caglioti *et al.*¹⁴

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

para a HAP foi o empregado por Sudarsanan e Young¹⁵ com o grupo espacial hexagonal P63/m. A estrutura da hidroxiapatita, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ consiste de uma célula unitária hexagonal. Ela possui dois sítios cristalográficos independentes para o Ca, aqui denominados *Ca1* e *Ca2*; um para o P; quatro para o O e um para o H. No ajuste com a função TCHZ foram refinados sucessivamente a posição 2θ , o fator escala, os parâmetros da radiação de fundo, os parâmetros de rede, os parâmetros das larguras dos perfis, os parâmetros de assimetrias, as coordenadas atômicas e os fatores ocupacionais (FO). Os parâmetros de deslocamento atômico (PDA) foram fixados e conseqüentemente não foram refinados por causa da alta correlação com os fatores ocupacionais, o que causa instabilidades numéricas durante os refinamentos. O parâmetro ocupacional do P, a coordenada z do átomo *Ca1*, e as coordenadas x e y do átomo *Ca2* não foram refinados, estando desta forma mantidos constantes para obedecer a critérios cristalográficos. Ao todo trinta e sete parâmetros foram refinados pelos dois modelos funcionais. Ao usar a função P7 foram refinados todos os parâmetros posicionais, exceto a coordenada z do átomo *Ca1*. Os perfis experimentais e calculados da HAP podem ser comparados nas Figuras 2 e 3 com o refinamento de Rietveld para as duas funções de perfil. Nestas figuras, a curva inferior significa a diferença entre os dados de difração calculados pelo modelo teórico e os dados das intensidades obtidos experimentalmente da amostra.

Os resultados dos refinamentos apresentados nas Tabelas 3 e 4 mostram que não existem variações importantes das posições atômicas. Com relação aos valores dos fatores de ocupação atômica

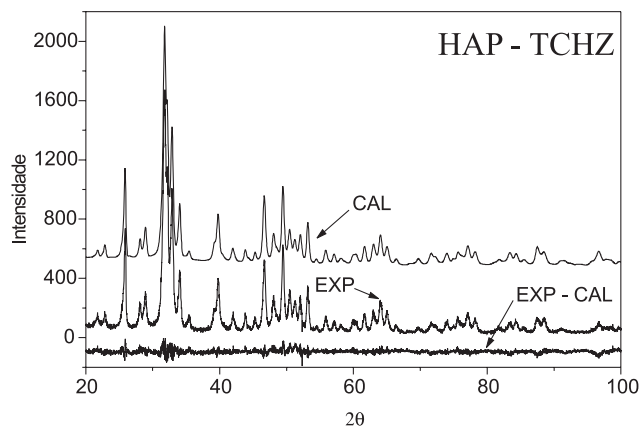


Figura 2. Intensidades calculadas e experimentais da HAP refinada pelo método de Rietveld com a função de perfil TCHZ

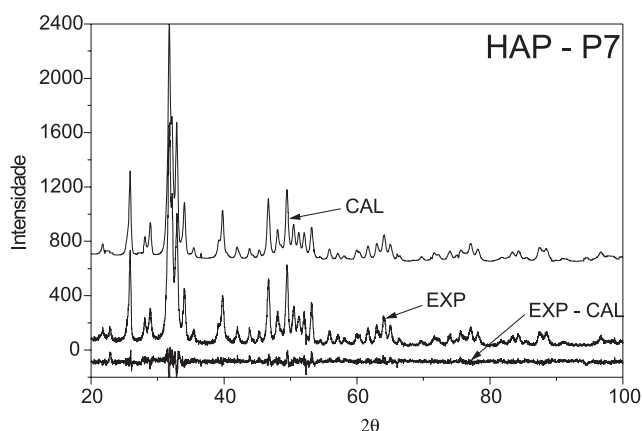


Figura 3. Intensidades calculadas e experimentais da HAP refinada pelo método de Rietveld com a função de perfil P7

nota-se que a maior variação em relação aos limites cristalográficos aceitáveis é inferior a 8% no caso de emprego da função P7. Entretanto, os parâmetros posicionais (exceto a coordenada z do $Ca1$) puderam variar mais livremente que no modelo TCHZ, onde algumas restrições adicionais tornaram-se necessárias.

Na Tabela 5 encontram-se os parâmetros da forma de ajuste das reflexões da HAP pelos dois modelos de perfil utilizados. No modelo TCHZ foram utilizados sete parâmetros, enquanto com o modelo P7, somente cinco parâmetros foram necessários para se obter um bom ajuste da forma do perfil. Os indicadores numéricos dos dois modelos são praticamente os mesmos, mas o R_B é bem melhor com a função P7. Foram selecionadas as distâncias interatômicas entre os átomos de $Ca1$ (neste sítio) e os oxigênios $O1$, $O2$ e $O3$ (em diferentes sítios). Tais distâncias podem sofrer

Tabela 3. Resultados dos parâmetros estruturais refinados da HAP - TCHZ

a (Å)	c (Å)	$R_{wp}(\%)$	R_B	χ^2
9,415541(4)	6,875756(8)	16,3	4,35	1,67
Átomos	x	y	z	FO
O1	0,33302(6)	0,48863(6)	0,25000	0,50294 (8)
O2	0,59170(2)	0,46405(4)	0,25000	0,51212(1)
O3	0,34497(6)	0,25913(4)	0,07013(7)	1,02872(4)
P	0,39827(5)	0,36649(5)	0,25000	0,50000(0)
Ca1	0,33333	0,66667	0,00140(0)	0,31612(3)
Ca2	0,24660	0,99310	0,25000	0,50000(0)
OH	0,00000	0,00000	0,19500(0)	0,16675(1)

Tabela 4. Resultados dos parâmetros estruturais refinados da HAP -P7

a (Å)	c (Å)	$R_{wp}(\%)$	R_B	χ^2
9,414875(6)	6,876128(5)	15,8	3,25	1,56
Átomos	x	y	z	FO
O1	0,32873(9)	0,48385(8)	0,25000	0,54149(4)
O2	0,58728(4)	0,46687(6)	0,25000	0,54264(9)
O3	0,33738(7)	0,25509(8)	0,07177(3)	0,97502(3)
P	0,39754(1)	0,36769(6)	0,25000	0,49168(8)
Ca1	0,35036(5)	0,66667	0,00200(0)	0,35694(7)
Ca2	0,24554(7)	0,99216(6)	0,25000	0,50543(8)
OH	0,00000	0,00000	0,19315(8)	0,17407(2)

variações significativas quando há substituição de átomos solutos para estes locais. Em alguns casos, os desvios médios percentuais podem ser maiores que 5%. Conforme pode ser visto na Tabela 6, as distâncias atômicas obtidas para a HAP sintetizada sem introdução de átomos solutos estão em boa concordância com os resultados da HAP de referência padrão¹⁶. Nestas tabelas, os números entre os parêntesis indicam o desvio padrão do último dígito significativo. Quando este valor for igual a zero, significa que o parâmetro foi fixado. As coordenadas sem os parêntesis são imposições de natureza cristalográfica, e por isto não foram refinadas.

Na Figura 4 é mostrada a diferença entre os ajustes P7 e TCHZ. Nota-se que de uma forma geral são bem concordantes e não se observam desvios devido à faixa angular, tal como se observa para a influência do erro instrumental em altos ângulos.

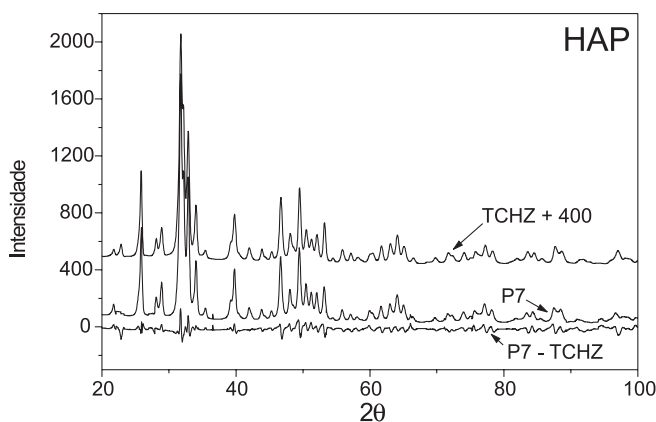
Na Tabela 6 foram selecionadas as distâncias interatômicas entre os átomos de $Ca1$ (neste sítio) e os oxigênios $O1$, $O2$ e $O3$ (em diferentes sítios). As distâncias obtidas para a HAP sintetizadas são bastante próximas da HAP da referência padrão¹⁶, indicando que o processo de síntese utilizou reagentes de elevada pureza química e que o procedimento experimental também preservou estas

Tabela 5. Parâmetros para as larguras das linhas da HAP

TCHZ Harmônicos esféricos / Forma quártica				
U=0,000000(0)	V= 0,000000(0)	W=0,000000(0)	$Y_{00}=4,279700$	$Y_{20}=-1,697198$
X=0,000000(0)	Y= 0,000000(0)	Z = 0,043807	$Y_{40}=0,036531$	$Y_{60}=0,846853$
$S_{400}=0,064282$	$\xi = 0,00000(0)$			$Y_{66+}=-0,176235$
P7 Formulação generalizada para deformações				
U=0,006000(0)*	V=-0,012980(0)	W=0,009610(0)		STR4=0,450000
X=0,148784	Y=0,000000(0)	Z=0,129435		

Tabela 6. Distâncias interatômicas entre átomos da hidroxiapatita

D(Å)	HAP (padrão)	TCHZ	P7
Ca1 – O1	2,406	2,3931	2,3582
Ca1 – O2	2,452	2,4228	2,3804
Ca1 – O3	2,828	2,7907	2,9007
Média	2,562	2,5355	2,5464

**Figura 4.** Diferença entre os ajustes TCHZ e P7. A curva TCHZ foi deslocada de 400 unidades arbitrárias para melhor visualização

características de qualidade, permitindo a produção de uma HAP bastante pura e com boa cristalinidade. Os valores médios das distâncias têm um desvio médio percentual inferior a 1% para a TCHZ e 0,1% para P7 em relação a distância média padrão.

Na Tabela 7 são mostrados os parâmetros dos alargamentos das linhas (00l) e (k00) com os diferentes modelos funcionais de ajuste dos perfis de difração. Tais linhas são importantes na análise de amostras, pois informam sobre a geometria dos cristalitos no plano xz e o índice de anisotropia da amostra. O programa com a função TCHZ permite obter os alargamentos intrínsecos das larguras integrais β_f e as suas contribuições Lorentzianas, β_L , e Gaussianas, β_G , para cada vetor de espalhamento no espaço recíproco. Entretanto, nem os alargamentos intrínsecos da largura a meia-altura, $2w_f$, nem o parâmetro de Voigt, Φ_f que modelam o formato dos picos estão disponíveis. Esta dificuldade foi contornada realizando uma interpolação linear da tabela empírica fornecida por Langford *et al.*¹³. No caso da P7 o programa⁹ só fornece os alargamentos experimentais a meia-altura e o parâmetro do decaimento da cauda dos picos, m . Neste caso, para o cálculo das larguras $2w_f$ e β_f foi seguido o procedimento descrito por Langford *et al.*¹³.

O cálculo das larguras integrais pode ser diretamente obtido da Tabela 8, com os parâmetros $2w$ e Φ ($=2w/\beta$). A Tabela 8 traz as larguras $2w_f$ e β_f para as linhas múltiplas selecionadas com as diferentes funções de perfil. A maior discrepância é observada na reflexão (600) devido possivelmente à interferência da radiação de fundo em uma linha de fraca intensidade integrada. Diferenças de até 0,20°

Tabela 7. Parâmetros das larguras experimentais das reflexões (00l) e (k00) para a HAP

(hkl)	TCHZ				P7		
	2θ (°)	2w (°)	η	Φ	2w (°)	m	Φ
(002)	25,893	0,344	0,616	0,769	0,378	1,323	0,758
(300)	32,928	0,460	0,700	0,716	0,383	1,200	0,661
(004)	53,241	0,374	0,637	0,756	0,408	1,020	0,710
(600)	69,058	0,563	0,756	0,711	0,440	1,000	0,655

Tabela 8. Parâmetros das larguras das reflexões (00l) e (k00) para a HAP

(hkl)	TCHZ				P7		
	2θ (°)	2w _f (°)	β_f (°)	Φ_f	2w _f (°)	β_f (°)	Φ_f
(002)	25,893	0,336	0,395	0,850	0,369	0,401	0,922
(300)	32,928	0,318	0,581	0,764	0,320	0,487	0,658
(004)	53,241	0,338	0,428	0,790	0,372	0,498	0,747
(600)	69,058	0,508	0,724	0,701	0,380	0,573	0,655

entre duas linhas ajustadas por funções de perfil diferentes podem ser obtidas usando um método de refinamento por método de mínimos quadrados¹³. A linha correspondente ao plano (600) é de fraca intensidade integrada e, portanto, raramente modelada na literatura.

Análise da geometria dos cristalitos

As linhas de reflexões (00l) e (k00) da HAP geralmente permitem obter uma relação entre os tamanhos médios aparentes dos cristalitos nas direções (300) e (002). A razão destas magnitudes dá a medida do índice de anisotropia do cristal. O programa “Fullprof”, quando implementa o modelo TCHZ, gera dados referentes à microestrutura nas várias direções cristalográficas do espaço recíproco do vetor de espalhamento. No caso do modelo P7 este procedimento não é possível, porém pode ser realizado a partir do uso conjunto do método de linhas múltiplas devido a Schoening¹⁷. A Tabela 9 contém os dados microestruturais e dos tamanhos aparentes dos cristalitos anisotrópicos nas direções (002) e (300). Os resultados dos dois modelos funcionais indicam que os cristalitos têm uma forma média aparente elipsoidal, notadamente com o modelo TCHZ. A razão L_{002}/L_{300} traduz o índice de anisotropia da amostra. Assim sendo, a amostra é considerada isotrópica se a razão é próxima da unidade. No estudo realizado, a amostra apresentou índice de anisotropia 1,25 com o modelo P7 e 1,43 com a função TCHZ. Os valores da deformação $\epsilon_{(002)}$ e $\epsilon_{(300)}$ não foram calculados porque o único parâmetro não-nulo de deformação refinado com o modelo acionado pela TCHZ é o S_400. Os alargamentos das deformações anisotrópicas nestas direções dependem do parâmetro S_004, que no refinamento foi fixado como zero.

A Figura 5 apresenta a forma média aparente dos cristalitos da HAP no plano binário usando o programa GFourier⁹ obtido do refinamento dos coeficientes dos harmônicos esféricos com o modelo TCHZ. Esta abordagem permite criar uma visualização dos resultados obtidos pela função de densidade de espalhamento eletrônica dentro da célula unitária de um material de qualquer simetria. Na representação no plano binário, nota-se a forma elíptica dos cristalitos da HAP.

É possível ainda calcular a função de densidade eletrônica e

Tabela 9. Tamanho médio aparente L(Å) e deformações ϵ_{hkl} dos cristais anisotrópicos da HAP

(hkl)	TCHZ		P7	
	L_{hkl} (Å)	$\epsilon_{(hkl)}$	L_{hkl} (Å)	$\epsilon_{(hkl)}$
(002)	226	—	244	0,0052
(300)	158	0,0010	195	0,0013
		$L_{(002)}/L_{(300)} = 1,43$	$L_{(002)}/L_{(300)} = 1,25$	
(004)	226	—	224	0,0052
(060)	158	0,0010	195	0,0013

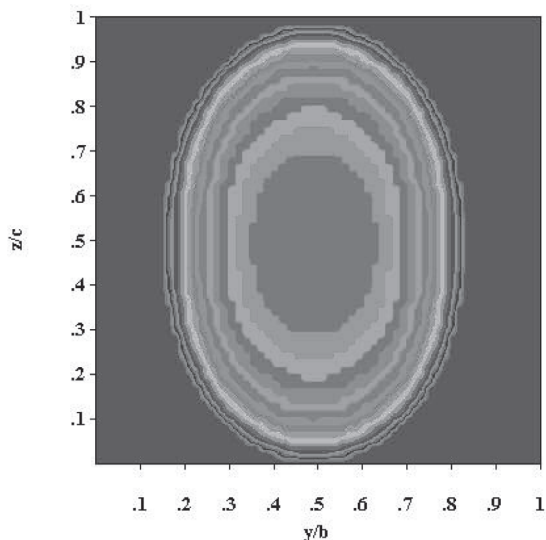


Figura 5. Forma média aparente do cristal no plano (y/b , z/c) obtido do refinamento com os harmônicos esféricos da HAP (TCHZ)

avaliar a distribuição espacial dos cristalitos¹⁸:

$$p(r) = \frac{1}{V} \sum_H F(H) e^{-2\pi i (H \cdot r)} \quad (12)$$

onde r é o vetor de espaçamento entre regiões de forte densidade eletrônica, V representa o volume da célula unitária, H e o vetor de difração no espaço recíproco, sendo proporcional à intensidade integrada que pode ser medida experimentalmente. Desta forma $p(r)$ indica a distribuição volumétrica de elétrons. Os mapas de Fourier fornecem uma visualização do formato dos cristalitos.

Os valores médios dos parâmetros $\eta = 0,735$ e $m = 0,983$ indicam que os alargamentos das linhas de difração das amostras têm tendência Lorentziana, principalmente para o modelo P7, cujo valor se aproxima de 1,00.

A excentricidade ξ da elipse é a razão entre a distância focal c e o comprimento do maior eixo a , sendo $\frac{c}{a} < 1$.

$$\xi = \sqrt{1 - \left(\frac{b}{a}\right)^2} \Rightarrow \frac{b}{a} = \sqrt{1 - \xi^2} \quad (13)$$

Se $\xi \rightarrow 1 \Rightarrow \frac{b}{a} \rightarrow 0 \Rightarrow a \rightarrow \infty$, assim, a elipse é alongada. Se $\xi \rightarrow 0$ e $a=b$ tem-se uma circunferência. Empregando os resultados obtidos do refinamento é possível calcular a excentricidade

dos cristalitos empregando a equação $\frac{x^2}{L_{300}^2(b)} + \frac{z^2}{L_{002}^2(b)} = 1$. Para o modelo P7 tem-se então $a=22,4 \text{ nm}$ e $b=19,5 \text{ nm}$, que resulta numa excentricidade de 0,50. Para o modelo TCHZ $a=22,6 \text{ nm}$ e $b=15,8 \text{ nm}$ resultando numa excentricidade de 0,72. Destes resultados teóricos conclui-se que os cristalitos têm forma elipsoidal para ambos os modelos empregados, sendo o eixo b aproximadamente 20% maior que o a com o modelo P7 e cerca de 30% com o modelo TCHZ.

As análises em microscopia eletrônica de transmissão de algumas hidroxiapatitas sintetizadas em laboratório mostram que as formas dos cristalitos variam de esferas a agulhas (“needle-like”), como mostradas nas Figuras 6 e 7. Estes resultados experimentais corroboram a

forma simulada dos cristalitos previstos com o refinamento com harmônicos esféricos da HAP utilizando o modelo TCHZ (Figura 5).

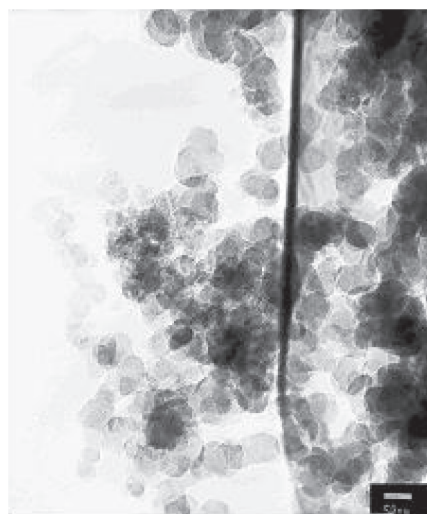


Figura 6. Amostras de hidroxiapatitas sintéticas analisadas com microscopia eletrônica de transmissão mostram cristalitos com formatos aproximadamente esféricos



Figura 7. Amostras de hidroxiapatitas sintéticas analisadas em microscopia eletrônica de transmissão mostram cristalitos em forma de agulhas

CONCLUSÃO

A amostra de hidroxiapatita analisada por difração de raios-X com aplicação do método de Rietveld com duas funções distintas para o ajuste do perfil não contém impurezas substitucionais catiônicas ou aniônicas significativas quando avaliada pelos fatores ocupacionais atômicos e pelos parâmetros de rede. Conseqüentemente as distâncias atômicas ficaram, em geral, dentro dos valores padrões. Confirmando a hipótese de que não houve migrações catiônicas significativas para esta cerâmica sintética têm-se os seguintes argumentos adicionais obtidos por ambos os modelos: as distâncias interatômicas entre os átomos $Ca1$ e os oxigênios $O1$, $O2$ e $O3$ não variaram significativamente com os refinamentos; isto teria ocorrido caso houvesse substituições catiônicas significativas para o sítio do $Ca1$. Além disto, não foram verificadas variações signifi-

cativas dos fatores ocupacionais com diferentes modelos funcionais, pois caso isso tivesse acontecido, a possibilidade de ter havido migrações atômicas teria de ser investigada. Para o ajuste do perfil das reflexões, a função TCHZ utilizou sete parâmetros (seis para os efeitos dos tamanhos e um para as deformações), enquanto a P7, apenas cinco. O parâmetro de mistura Lorentziana ξ com o modelo TCHZ durante o refinamento convergia para zero, provocando instabilidades e por isto foi anulado. Com este modelo funcional, pode-se concluir que os alargamentos dos efeitos das microdeformações da célula unitária são de natureza eminentemente Gaussiana. Os indicadores de discordância R_{wp} e χ^2 para os dois refinamentos ficaram próximos, mas o R_B para a P7 apresentou melhor resultado. Resumidamente, o modelo P7 teve um desempenho ligeiramente melhor que a TCHZ, pelos baixos indicadores numéricos de discordância obtidos, derivados da maior flexibilidade de seus parâmetros na adequação da forma de perfil. Os tamanhos aparentes e as micro-deformações nas direções da célula (300) e (002) foram calculadas internamente pelo programa com o modelo TCHZ, e pelo método de Schoening de linhas múltiplas com a forma P7. Os resultados apresentaram razoável concordância e pôde ainda ser notado que a forma média aparente dos cristalitos da HAP é mais acentuadamente elipsoidal com o modelo TCHZ. Os resultados experimentais de microscopia eletrônica de transmissão corroboram o formato elipsoidal da hidroxiapatita estudada.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq (CT-Saúde), à FAPERJ, à bolsa ProCiência/UERJ o suporte financeiro, e também ao Dr. A. Rossi do CBPF pela cessão de algumas amostras.

REFERÊNCIAS

1. Andrade, M. C.; Filgueiras, M. R. T.; Ogasawara, T.; J. *Biomed. Mater. Res.* **1999**, *46*, 441.
2. Costa, A. C.; Soares, G. A.; Calixto, R.; Rossi, A. M.; *Key Eng. Mat.* **2004**, *254-256*, 119.
3. Kokubo, T.; Takadama, T.; *Biomaterials* **2006**, *27*, 2907.
4. Mir, M.; Rossi, A. M.; Mascarenhas, Y. P.; *Resumos da 17ª Reunião da Sociedade Brasileira de Cristalografia*, Campinas, Brasil, 2005.
5. Baig, A. A.; Fox, J. L.; Hsu, J.; Wang, Z.; Otsuka, M.; Higuchi, W. I.; LeGeros, R.; *J. Colloid. Interface. Sci.* **1996**, *179*, 608.
6. Rietveld, H. M.; *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 65.
7. Thompson, P.; Cox, J. B.; Hastings, J.; *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, *20*, 79.
8. Hall, M. M. Jr.; Veeraraghavan, V. G.; Rubin, H.; Whinchell, P. G.; *J. Appl. Crystallogr.* **1977**, *10*, 66.
9. [www.computer.bali.saclay.cea.fr, diretório pub/divers/fullp](http://www.computer.bali.saclay.cea.fr/diretorio/pub/divers/fullp), acessada em Maio 2006.
10. Young, R. A.; *Introduction to the Rietveld Method*, Oxford University Press: London, 1993.
11. Jarvinen, M.; *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 525.
12. Stephens, P. W.; *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 281.
13. Langford, J. I.; Delhez, R.; De Keijser, Th. H.; Mittemeijer, E. J.; *Aust. J. Phys.* **1988**, *41*, 173.
14. Caglioti, G.; Paoletti, A.; Ricci, F. P.; *Introduction to the Rietveld Method*; Young, R. A., ed.; Oxford University Press: London, 1993.
15. Sudarsanan, K.; Young, R. A.; *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1968**, *25*, 1534.
16. Bigi, A.; Ripamonti, A.; *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1989**, *45*, 247.
17. Schoening, F. R. L.; *Acta Crystallogr.* **1965**, *18*, 975.
18. Woolfson, M. M.; *An Introduction to X-ray Crystallography*, 2nd edition, Cambridge University Press: London, 1997.