



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ANÁLISE DAS TRANSFORMAÇÕES DE FASE DA  
HIDROXIAPATITA EM TEMPERATURAS ALTAS POR DIFRAÇÃO  
DE RAIOS X COM APLICAÇÃO DO MÉTODO DE RIETVELD**

**ELIZABETH FANCIO**

Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Doutor em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear - Aplicações

Orientador:  
*Dr. Nelson Batista de Lima*

São Paulo  
2005

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO



**ANÁLISE DAS TRANSFORMAÇÕES DE FASE  
DA HIDROXIAPATITA EM TEMPERATURAS ALTAS POR  
DIFRAÇÃO DE RAIOS X COM APLICAÇÃO**

**DO MÉTODO DE RIETVELD**

Elizabeth Fancio



Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Doutor em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear-Aplicações.

Orientador:  
Dr. Nelson Batista de Lima

São Paulo  
2005

615.464

F199a

**“ Se eu falar em língua de homens e de anjos,  
mas não tiver amor, terei me tornado um latão  
que ressoa ou um címbalo que retine.**

**E se eu tiver o dom de profetizar  
e conhecer todos os segredos sagrados  
e com todo o conhecimento,  
e se eu tiver toda a fé,  
mas não tiver amor, nada serei.”**

*Coríntios 13: 8*

## **Agradecimentos :**

À FAPESP , pelo apoio financeiro que tornou possível a realização deste trabalho.

Ao Dr.Nelson Batista de Lima , por sua constante disposição e empenho na orientação deste trabalho.

Ao Dr.Carlos de Oliveira Paiva Santos pelo incentivo, pela disposição no esclarecimento das dúvidas que surgiram durante a execução do trabalho.

Ao Dr.Flavio Machado de Souza Carvalho, por sua amizade, por dividir sua experiência na aplicação do programa de execução do método de Rietveld .

À Dra. Marcia Carvalho de Abreu Fantini, pela amizade e colaboração dispensados na revisão dos resultados experimentais.

À Marilene Morelli Serna, pela colaboração na parte experimental durante a coleta de dados.

Ao Dr. Fabio Furlan Ferreira, pela colaboração nas medidas realizadas no LNLS.

Ao Dr.Valter Ussui pela colaboração na parte experimental no tratamento térmico das amostras .

À Dra. Dolores Ribeiro Ricci Lazar, pelo constante apoio e interesse .

Ao Dr.José Roberto Martinelli, pelas medidas do tamanho médio de partículas dos materiais analisados neste trabalho.

**e à todos, cujo apoio, interesse e sugestões foram indispensáveis para a conclusão deste trabalho.**

# **ANÁLISE DAS TRANSFORMAÇÕES DE FASE DA HIDROXIAPATITA EM TEMPERATURAS ALTAS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X COM APLICAÇÃO DO MÉTODO DE RIETVELD**

## **RESUMO**

O desenvolvimento de materiais biocerâmicos e sua aplicação na substituição de tecidos ósseos humanos danificados, tem sido objeto de grande interesse na área de pesquisa de biomateriais nas últimas décadas. A pesquisa nesta área tem como principal objetivo a sintetização de materiais que possibilitem mais opções em relação a propriedades mecânicas, biocompatibilidade e facilidade na aplicação.

A produção comercial de compostos à base de fosfatos de cálcio tem como principal produto a hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ).

A hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) é o principal componente dos tecidos ósseos. A hidroxiapatita sintética tem sido aplicada com bons resultados no recobrimentos de próteses, preenchimento de tecido ósseo em fraturas e cirurgias em que há remoção destes tecidos.

A sintetização da hidroxiapatita sintética passa por processos de tratamento térmico que afetam a estrutura e microestrutura do produto final. A aplicação de recobrimentos em substratos metálicos por deposição de plasma também exige a utilização de temperaturas altas. As condições extremas de aquecimento e resfriamento levam à formação de fases amorfas e metaestáveis.

O estudo das fases resultantes na decomposição térmica é importante para estabelecer parâmetros tecnológicos que possibilitem a obtenção de materiais com estrutura e bioatividade pré-determinadas.

Os processos de tratamento térmico que levam à decomposição da hidroxiapatita podendo originar os seguintes produtos : TTCP ( $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2$ ),  $\alpha$ -TCP ( $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ),  $\beta$ -TCP ( $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ), CPP ( $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) e CaO. A presença destes fosfatos de cálcio afeta principalmente a solubilidade do material "in vivo".

A técnica de difração de raios X possibilita a identificação qualitativa e a quantificação das fases presentes.

A análise de padrões de difração de raios X tem possibilitado a obtenção de dados cada vez mais precisos desde o desenvolvimento do método de Rietveld . O método é baseado nos aspectos teóricos da física da difração de raios X, de forma que as rotinas dos programas de aplicação são elaboradas a partir dos conceitos envolvidos.

As análises por difração X com aplicação do método de Rietveld realizadas neste trabalho foram : identificação e quantificação de fases contidas em hidroxiapatitas comerciais; análise quantitativa de fases dos produtos da decomposição térmica de hidroxiapatita durante o tratamento térmico e após o resfriamento; determinação da variação do tamanho médio de cristalitos, microdeformação e cristalização de hidroxiapatita contendo fase amorfa e decomposição térmica de hidroxiapatita em temperaturas acima do ponto de fusão. Os padrões de difração de raios X foram coletados para hidroxiapatita na forma de pó.

A aplicação do método de Rietveld mostrou-se indispensável na análise dos padrões de difração de raios X devido à complexidade dos padrões obtidos.

Os resultados obtidos com a aplicação do método de Rietveld foram coerentes e conclusivos, para as análises quantitativa e qualitativa dos padrões de difração de raios X da hidroxiapatita na determinação das modificações estruturais e formação dos produtos da decomposição térmica .

**X RAY POWDER DIFFRACTION PHASE ANALYSIS BY RIETVELD  
METHOD OF HYDROXYAPATITE SINTERED AT HIGH TEMPERATURES**

**ABSTRACT**

The development of bioceramics materials and the application in the replacement of damaged bone tissues has been an important research area. The calcium phosphates commercial products are limited and the hydroxyapatite ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) is the most commonly applied. The aim of this research area is the improvement of mechanical properties and biocompatibility of synthetic materials. Hydroxyapatite (HAP)  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  is the principal reinforcing component of bone tissues. Synthetic hydroxyapatite has been successfully applied in clinical uses for femoral prosthesis coatings, space filling in bone fractures and after bone tumor removal.

The HAP synthesis requires a heat treatment process, particularly during crystallization, sintering and cooling, which affects the structure and microstructure of the final product. The plasma spraying technique for hydroxyapatite coatings on metallic substrates also requires high temperatures.

The high temperatures reached during heat treatment process causes the formation of metastable and amorphous phases. The phases that can be formed are: TTCP ( $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2$ ),  $\alpha$ -TCP ( $\alpha$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ),  $\beta$ -TCP ( $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ), CPP ( $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) e CaO. The phases formed during heating process affect the implant solubility.

The studies of the mechanisms involved in the hydroxyapatite thermal decomposition are important to design and control the technological parameters to obtain predetermined structural composition and bioactivity.

The quality control of synthetic hydroxyapatite can be performed by X ray diffraction technique for identification and quantification of crystalline and amorphous compounds.

The Rietveld method has been applied in X ray diffraction analysis for structural and quantitative analysis of ceramic materials in recent decades.

The method is based in theoretical aspects of diffraction physics and the routines of the application programs are constructed considering the concepts involved in theory.

The X ray powder diffraction analysis by Rietveld method applied in this research were: qualitative and quantitative phase analysis for commercial hydroxyapatite; quantitative phase analysis of the thermal decomposition products for hydroxyapatite during heating and after cooling process; crystallite size and strain evaluation; crystallization process for hydroxyapatite containing amorphous phase and thermal decomposition beyond the melting point. The X ray diffraction (XRD) patterns were obtained during the heating and after cooling for HAP in powder form.

The Rietveld method application was an indispensable tool in this research considering the high complexity of the analyzed X ray powder diffraction patterns.

The results obtained by Rietveld method were coherent and conclusive for the qualitative and quantitative phase analysis of X ray powder diffraction hydroxyapatite patterns, the structural changes determination and products of thermal decomposition.

## SUMÁRIO

<b>I. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>II. OBJETIVOS</b> .....	4
<b>III. COMPOSTOS À BASE DE FOSFATO DE CÁLCIO: CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES</b> .....	5
<b>IV. HIDROXIAPATITA: TRANSFORMAÇÕES DE FASE EM TEMPERATURAS ALTAS</b> .....	10
IV.1. Introdução.....	10
IV.2. Estudos dos efeitos da sinterização na hidroxiapatita: Compostos resultantes da decomposição térmica.....	13
IV.3. Recobrimentos por deposição de plasma.....	21
<b>V. ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X</b> .....	26
V.1. Introdução.....	26
V.2. Fator de estrutura.....	26
V.3. Intensidade do feixe difratado.....	28
V.4. Difrátômetros de raios X.....	29
V.5. Difração de raios X por radiação síncrotron.....	31
<b>VI. MÉTODO DE RIETVELD</b> .....	34
VI.1. Método dos mínimos quadrados.....	38
VI.2. Funções do perfil do padrão de difração.....	40
VI.3. Análise quantitativa de fases pelo método do Rietveld .....	43
VI.4. Avaliação do refinamento.....	49
VI.4.1. Resíduos, correlação serial e matriz de correlação.....	50
VI.4.2. Gráficos dos padrões calculado e observado .....	54
VI.5. Tamanho médio de cristalitos e microdeformação.....	54
VI.5.1. Determinação do tamanho médio de cristalitos e microdeformação pelo método de Rietveld.....	58

VI.6. Método de Rietveld: considerações sobre a aplicação dos modelos matemáticos durante o refinamento.....	60
VI.7. Aplicação do método de Rietveld na análise de fosfatos de cálcio .....	62
<b>VII. COMPOSTOS À BASE DE FOSFATO DE CÁLCIO: PROCESSOS DE OBTENÇÃO E PADRÕES DE DIFRAÇÃO TEÓRICOS.....</b>	<b>65</b>
VII.1. HIDROXIAPATITA (HAP) E OXIHIDROXIAPATITA (OHAP) .....	66
VII.1.1. Processos de obtenção.....	66
VII.1.2. Características estruturais e cristalográficas.....	67
VII.1.2. Padrão de difração teórico.....	68
VII.2. HIDROXIAPATITA IMPERFEITA.....	69
VII.2.1. Processos de obtenção.....	69
VII.2.2. Características estruturais e cristalográficas .....	70
VII.3. HIDROXIAPATITA MONOCLÍNICA.....	71
VII.3.1. Processos de obtenção.....	71
VII.3.2. Características estruturais e cristalográficas .....	71
VII.3.3. Padrão de difração teórico.....	74
VII.4. FOSFATO OCTACÁLCICO.....	75
VII.4.1. Processos de obtenção.....	75
VII.4.2. Características estruturais e cristalográficas.....	75
VII.4.3. Padrão de difração teórico.....	77
VII.5. FOSFATO TRICÁLCICO $\alpha$ E $\beta$ .....	77
VII.5.1. Processos de obtenção.....	77
VII.5.2. Características estruturais e cristalográficas.....	78
VII.5.3. Padrões de difração teóricos.....	80
VII.6. FOSFATO TETRACÁLCICO.....	81
VII.6.1. Processos de obtenção.....	81

VII.6.2. Características estruturais e cristalográficas.....	81
VII.6.3. Padrões de difração teóricos.....	83
VII.7. OXIAPATITA.....	83
VII.7.1. Processos de obtenção.....	83
VII.7.2. Características estruturais e cristalográficas.....	84
VII.7.3. Padrões de difração teóricos.....	85
VII.8. FOSFATO DE CÁLCIO AMORFO (ACP).....	86
VII.9. FOSFATO DICÁLCICO OU ORTOFOSFATO DE CÁLCIO HIDROGENADO E FOSFATO DE CÁLCIO DI-HIDRATADO (DCP E DCPD).....	86
VII.9.1. Processos de obtenção.....	86
VII.9.2. Características estruturais e cristalográficas.....	86
VII.9.3. Padrões de difração teóricos.....	89
VII.10. PIROFOSFATO DE CÁLCIO OU DIFOSFATO DE CÁLCIO $\alpha$ E $\beta$ .....	90
VII.10.1. Processos de obtenção.....	90
VII.10.2. Características estruturais e cristalográficas.....	91
VII.10.3. Padrões de difração teóricos.....	93
VII.11. FOSFATO MONOCÁLCICO E FOSFATO MONOCÁLCICO MONOHIDRATADO....	95
VII.11.1. Processos de obtenção.....	95
VII.11.2. Características estruturais e cristalográficas.....	95
VII.11.3. Padrões de difração teóricos.....	96
VII.12. HIDRÓXIDO DE CÁLCIO.....	97
VII.12.1. Processos de obtenção.....	97
VII.12.2. Características estruturais e cristalográficas.....	98
VII.12.3. Padrão de difração teórico.....	98
VII.13. ÓXIDO DE CÁLCIO.....	99
VII.13.1. Processos de obtenção.....	99

VII.13.2. Características estruturais e cristalográficas.....	99
VII.13.3. Padrão de difração teórico.....	100
<b>VIII. ETAPA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>101</b>
VIII.1. Introdução.....	101
VIII.2. Materiais utilizados.....	104
<b>CAPÍTULO I. CARACTERIZAÇÃO DE FOSFATOS DE CÁLCIO COMERCIAIS.....</b>	<b>105</b>
<b>CAPÍTULO II. ANÁLISE QUALITATIVA, QUANTITATIVA E ESTRUTURAL DE HIDROXIAPATITA DURANTE O AQUECIMENTO EM TEMPERATURAS ALTAS.....</b>	<b>156</b>
<b>CAPÍTULO III. ANÁLISE QUALITATIVA, QUANTITATIVA E ESTRUTURAL DE HIDROXIAPATITA APÓS O RESFRIAMENTO .....</b>	<b>177</b>
<b>CAPÍTULO IV. ESTUDO DA CRISTALIZAÇÃO, DETERMINAÇÃO DO TAMANHO MÉDIO DE CRISTALITOS E MICRODEFORMAÇÃO COM O AUMENTO DA TEMPERATURA PARA HIDROXIAPATITA.....</b>	<b>199</b>
<b>CAPÍTULO V. ANÁLISE DAS TRANSFORMAÇÕES DE FASE POR DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA NA HIDROXIAPATITA SINTERIZADA.....</b>	<b>223</b>
<b>CAPÍTULO VI. ANÁLISE QUALITATIVA, QUANTITATIVA E ESTRUTURAL DA HIDROXIAPATITA SINTERIZADA ACIMA DO PONTO DE FUSÃO.....</b>	<b>235</b>
<b>IX. CONCLUSÕES.....</b>	<b>241</b>
<b>X. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>243</b>
<b>APÊNDICE I.....</b>	<b>251</b>

## I. INTRODUÇÃO

O primeiro material biocerâmico proposto para a substituição de partes ósseas foi a alumina sinterizada ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), em 1932 (CINI,1975). Além da alumina, outros óxidos cerâmicos como  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{CaO}$  também foram utilizados. Um estudo realizado por Bhaskar et al. (BHASKAR et al.,1971) demonstrou que a biocompatibilidade de cerâmicas à base de fosfato de cálcio era maior do que a dos óxidos utilizados, até esta época.

As cerâmicas à base de fosfato de cálcio ou biocerâmicas podem ser utilizadas, com formato específico, em implantes ou próteses. Podem ser utilizadas também, na forma de pó, para preenchimento de espaços, durante o processo de reparação óssea natural, como recobrimento de um substrato ou como segunda fase de um compósito.

Os minerais de fosfato de cálcio, sendo os constituintes primários dos tecidos ósseos, têm melhor capacidade de integração direta por reabsorção ou por possibilitar o crescimento de interfaces ósseas em sua estrutura porosa. Dentre estes compostos, a hidroxiapatita (HAP),  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)(\text{OH})_2$ , é reconhecida por sua biocompatibilidade e aplicação na promoção da biointegração em tecidos ósseos.

Os tecidos ósseos são constituídos de duas fases principais, uma orgânica, principalmente colágeno, e uma fase inorgânica, composta por fosfatos de cálcio, tendo como composição primária a HAP. Outros fosfatos presentes em menores porcentagens nos ossos são: pirofosfato de cálcio (CPP;  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ), fosfato tricálcico (TCP;  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) e fosfato tetracálcico (TTCP  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ ) (RAO et al.,1997).

A fase inorgânica ou apatita biológica tem como características: variação na estequiometria e na razão Ca/P e alta concentração de defeitos estruturais. Pode-

se verificar a presença de grandes quantidades de íons como  $\text{CO}_3^{2-}$ , citrato,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Na}^+$  e traços de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  e outros íons metálicos.

A HAP e o  $\beta$ -TCP são os materiais mais utilizados para implantes em cirurgia oral e plástica ou para preenchimento de cavidades originadas por fraturas com perda óssea e remoção de tumores. Comercialmente, um dos materiais mais encontrados é o fosfato de cálcio bifásico (BCP). O BCP é constituído pelas fases HAP e  $\beta$ -TCP (BOHNER,2000).

O alcance da diversidade das aplicações inclui isolantes em implantes do ouvido médio, implantes de órbita em olhos artificiais, dispositivos subcutâneos para inoculação de medicamentos, adição em cirurgia maxilofacial ou aumento da profundidade óssea em mandíbulas, recobrimentos em pilares cilíndricos para implantes dentários e recobrimento de hastes para próteses do osso ilíaco.

A HAP sintética tem sido aplicada com sucesso no campo da ortopedia e, devido a sua bioatividade, promove o crescimento ósseo diretamente na superfície. Novos mecanismos e procedimentos tem sido desenvolvidos utilizando esta propriedade, como o recobrimento de próteses femurais com HAP para fixação biológica direta da prótese no osso.

A maioria das técnicas utilizadas na sintetização da HAP utilizam uma fonte de calor durante as reações em estado sólido, consolidação do pó em um material monolítico sinterizado ou um recobrimento.

As temperaturas aplicadas na preparação da HAP por métodos de prensagem podem variar de  $900^\circ\text{C}$  a  $1300^\circ\text{C}$ . O tratamento térmico acima de  $800^\circ\text{C}$  pode causar a dissociação da estrutura, levando à formação de  $\beta$ -TCP, TTCP,  $\alpha$ -TCP e CaO (HENCH,1994).

Uma técnica bastante utilizada na aplicação dos compostos de fosfatos de cálcio é a deposição por plasma.

A preparação de recobrimentos por deposição por plasma envolve várias mudanças de fase que ocorrem em temperaturas altas. O material pode ser aquecido a milhares de graus e projetado em altas velocidades no substrato para formar o recobrimento. Estas condições de aquecimento e resfriamento extremos podem gerar fases metaestáveis resultantes do resfriamento rápido.

As tecnologias que tem sido aplicadas em laboratórios incluem deposição por laser pulsado, pulverização por magnetron e deposição térmica (GROSS & BERNDT,1998).

Os mecanismos de decomposição térmica podem ser relacionados ao controle do processo de decomposição durante o tratamento térmico e à influência do método de síntese na estabilidade térmica do material, para se obter uma estrutura de composição pré-determinada.

A composição química das diferentes fases formadas depende do método utilizado na preparação, das condições de tratamento térmico e resfriamento e da presença ou ausência de vapor de água (TUFEKCI et al.,1999).

A técnica de difração de raios X pode determinar a cristalinidade, concentrações de outras fases e parâmetros de rede dos constituintes do material.

Em 1926 DeJong publicou o primeiro estudo do tecido ósseo por DRX, no qual ele identificou a apatita como a única fase mineral.

Ele também notou o acentuado alargamento dos picos de difração da apatita óssea, atribuída ao pequeno tamanho de partículas. Estudos posteriores mostraram a presença de outras fases, incluindo fosfato de cálcio amorfo (ACP),  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ; fosfato de cálcio di-hidratado (DCPD),  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e fosfato octacálcico (OCP)  $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (GERMINE & PARSONS,1988).

A complexidade dos padrões de difração de raios X obtidos para estes materiais pode ser tratada pelo método de Rietveld (RIETVELD,1969), possibilitando a obtenção de dados estruturais e cristalográficos com a utilização do padrão de difração total.

Além da técnica de DRX, as técnicas mais utilizadas para caracterização destes compostos são: microscopia eletrônica de varredura e transmissão (MEV e MET), espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), espectrometria de Fourier por infra-vermelho (FTIR), termogravimetria (TGA).

## II. OBJETIVOS

O objetivo deste estudo é a análise quantitativa de fases de compostos à base de fosfato de cálcio, por difração de raios X com aplicação do método de Rietveld.

O estudo destes materiais será feito pelas seguintes etapas:

- 1) Identificação, quantificação e caracterização das fases formadas durante o tratamento térmico da Hidroxiapatita (HAP) cristalina e com porcentagem de fase amorfa:  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ .
- 2) Determinação das temperaturas para transformações de fases durante o tratamento térmico de HAPs com diferentes graus de cristalinidade.
- 3) Determinação das seguintes características estruturais utilizando o método de Rietveld :
  - a) Análise quantitativa das fases formadas durante o tratamento térmico.
  - b) Cálculo do tamanho médio de cristalitos e/ou microdeformação.
  - d) Cálculo da porcentagem de fase amorfa.

### III. COMPOSTOS À BASE DE FOSFATO DE CÁLCIO: CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES

A hidroxiapatita (HAP),  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , é um composto específico da família das apatitas com propriedades e estrutura cristalográfica definidos.

A HAP pertence ao sistema hexagonal, representada pelo grupo espacial  $\text{P6}_3/\text{m}$ . A representação da célula unitária pode ser vista na figura 1.

Os átomos de cálcio estão distribuídos de forma que 4 ocupam as posições Ca(I) : 2 em  $z=0$  e 2 em  $z=0,5$ . Os outros 6 átomos ocupam as posições Ca(II) : um grupo de 3 átomos descreve um triângulo em  $z=0,25$  e o outro grupo de 3 em  $z=0,75$ . Os grupos OH estão localizados nas arestas da célula unitária em  $z=0,25$  e  $z=0,75$ . Os 6 tetraedros fosfato formam um arranjo helicoidal em  $z=0,25$  e  $z=0,75$ . Os grupos  $\text{PO}_4$  formam a base que estabiliza a estrutura. Os oxigênios pertencentes aos grupos fosfato são descritos como  $\text{O}_I, \text{O}_{II}$  e  $\text{O}_{III}$  (HENCH,1994).

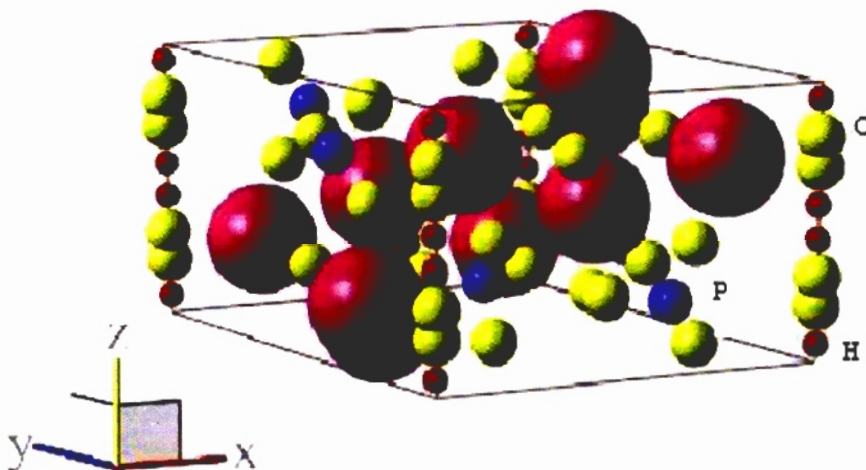


Figura 1- Representação da estrutura da hidroxiapatita

As apatitas biológicas compreendem as fases minerais de tecidos calcificados como ossos, dentina e esmalte dentário e algumas calcificações patológicas (cálculos dentários, salivares e pedras urinárias). Estes tecidos e calcificações são referidos como HAP, com composição  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Entretanto, as apatitas biológicas diferem da HAP pura na estequiometria, composição, cristalinidade e propriedades físicas e mecânicas. Além disso, podem ser deficientes em cálcio e sempre apresentam substituição de fosfatos ( $\text{PO}_4$ ) por carbonatos ( $\text{CO}_3$ ).

A HAP tem composição teórica : 39,68% em peso de Ca; 18,45% em peso de P; razão Ca/P = 2,151 e razão molar Ca/P = 1,667 no ar, em temperatura ambiente (HENCH,1994). Quando a razão molar é menor que 1,67 as fases oxiapatita, OAP,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_2\text{O}$ ,  $\beta$ -TCP (fosfato tricálcico beta),  $\alpha$ -TCP (fosfato tricálcico alfa), TTCP,  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ , (fosfato tetracálcico), podem estar presentes dependendo da temperatura e das condições de tratamento térmico. Para razões molares menores que 1,67, verifica-se a presença de CaO, óxido de cálcio.

De acordo com as normas ASTM : F 1185-88, 1990, do Catálogo Anual de Padrões ASTM, seção 13, a composição aceitável de HAP comercial deve conter 95% de HAP, de acordo com a análise por difração de raios X. A concentração de traços de elementos (ppm máximo) deve ser As= 3; Cd=5; Hg = 5; Pb = 30 e metais pesados = 50. A HAP é associada com uma composição que contenha menos de 5% em peso de  $\beta$ -TCP.

A HAP biológica pode ter estrutura monoclinica devido às tensões e distorções resultantes destes fatores (TUFEKCI et al.,1999) . A HAP biológica apresenta inclusão de carbonatos (3% a 4% para o esmalte dos dentes) que podem ser estruturalmente substituídos por grupos fosfato.

A HAP tem estrutura hexagonal ou monoclinica com razão Ca / P = 1,67. Quando a razão molar Ca/P é 1,50 é obtida a hidroxiapatita deficiente em cálcio (DHAP)  $(Ca_9(PO_4)_6(OH)_2)$ . Variações na razão Ca/P e substituições de outros íons resultam em diferentes solubilidades e biocompatibilidade.

A biocompatibilidade e propriedades mecânicas são afetadas também pelas propriedades cristalográficas, tensões microscópicas e residuais (ROGERS,1997).

As biocerâmicas mais estudadas e aplicadas clinicamente são a HAP e o  $\beta$ -TCP.

Estudos experimentais demonstraram que a estrutura do fosfato tricálcico [TCP;  $\beta$ - $Ca_3(PO_4)_2$ ] tem maior bioatividade que a HAP. Entretanto, as cerâmicas HAP são mais estáveis, com biodegradação mais lenta (MERRY et al.,1998). Para recobrimentos por deposição de plasma, é necessária a supressão da formação da fase  $\beta$ -TCP. Esta fase apresenta alta dissolução "in vivo", levando a instabilidade mecânica do implante. Por outro lado, as misturas HAP/  $\beta$ -TCP estimulam o crescimento do osso, sendo utilizadas para enxertos.

A tendência de biodegradação dos fosfatos de cálcio ocorre na seguinte ordem: ACP [CaO] > TTCP[ $Ca(PO_4)_2O$ ] > TCP[ $Ca_3(PO_4)_2$ ] > HAP. A solubilidade e a capacidade de ligação ao tecido ósseo depende da fase cristalina.

O TTCP dissolve-se rapidamente e o óxido de cálcio reage em ambientes aquosos. Variações na razão Ca / P e substituições de outros íons, como fluoretos, resultam em diferentes solubilidades (LOPES et al.,1999).

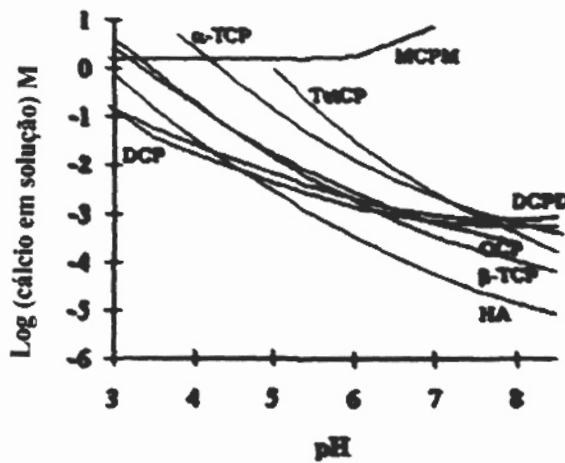
A resposta *in vivo* pode ser alterada por pequenas variações na razão Ca/P e pela presença de outras fases além da HAP. A presença de uma pequena porcentagem de CaO ( 5% em peso) pode causar inibição da formação óssea do implante. A hidratação do CaO no ambiente fisiológico eleva o pH pela formação e dissolução do  $Ca(OH)_2$  (HING et al.,2001).

As tecnologias que tem sido aplicadas em laboratórios incluem deposição por laser pulsado, pulverização por magnetron e deposição térmica.

Os compostos de fosfato de cálcio são produzidos a partir de uma solução aquosa adicionada a um dos vários fosfatos de cálcio. Os fosfatos de cálcio dissolvem e precipitam em compostos menos solúveis.

Durante a reação de precipitação, os cristais de fosfato de cálcio crescem e formam uma mistura que resulta em um material com rigidez mecânica

A figura 2 mostra a curva de solubilidade de alguns Compostos de fosfato de cálcio.



**Figura 2- Curvas de solubilidade dos fosfatos de cálcio (BOHNER, 2000)**

Os métodos desenvolvidos para preparação da HAP apresentam várias estequiometrias para as proporções Ca/P e  $\beta$ -TCP a partir de soluções aquosas por precipitação de sais solúveis de cálcio/fósforo e ácido fosfórico.

A solubilidade dos fosfatos de cálcio em biominerais são controladas por vários parâmetros, como temperatura e pH. Para pH 7, a ordem de solubilidade em ordem crescente é: HAP,  $\beta$ -TCP, OCP, DCP e DCPD. Entretanto, para pH < 4,3 o DCPD é mais estável que a HAP.

A maioria dos compostos de fosfato de cálcio utilizados *in vivo*, com exceção do pirofosfato de cálcio ( $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ), contém em sua estrutura o grupo ortofosfato  $\text{PO}_4^{3-}$ .

Os fosfatos de cálcio podem ser divididos em duas categorias:

i) Compostos de fosfato de cálcio obtidos por precipitação em solução aquosa à temperaturas próximas da temperatura ambiente. Entre estes compostos estão o DCPD, OCP, DHAP, MCPM, DCP e ACP. A maioria destes compostos de fosfato de cálcio encontram-se nos tecidos humanos.

ii) Compostos de fosfato de cálcio obtidos por reação térmica em temperaturas altas. Os compostos de fosfato de cálcio utilizados na medicina são compostos obtidos em temperaturas altas, como o  $\beta$ -TCP, HAP e ou fosfatos bicálcicos (BCP). O  $\alpha$ -TCP e TTCP são utilizados como base para obtenção de outros compostos (BOHNER, 2000).

As principais cerâmicas Ca-P disponíveis comercialmente são a HAP, TCP e BCP. Estudos da dissolução de cerâmicas de fosfato de cálcio mostraram que o  $\beta$ -TCP é mais solúvel que a HAP. A solubilidade do BCP será próxima a do  $\beta$ -TCP ou HAP dependendo da razão dos conteúdos destes compostos na cerâmica.

A solubilidade destas cerâmicas pode ser modificada por variações em sua composição (impurezas ou substituição).

Além disto, depende da forma pela qual é introduzida no meio biológico: na forma de pó ou massa, densa ou porosa. As características estruturais: cristalinidade, tamanho de partículas, morfologia, superfície e defeitos também influenciam significativamente a solubilidade. As HAP e  $\beta$ -TCP utilizadas em aplicações clínicas apresentam alta cristalinidade. Estes materiais apresentam diferenças importantes em relação as apatitas biológicas, que contém carbonato e são deficientes em cálcio, isto é, não estequiométrica, e frequentemente incluem cátions, como  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Cl^-$ , e  $F^-$ . O grau de cristalinidade é baixo, com tamanho de cristais menor que  $0.2\mu m$  (RANGAVITTAL et al.,2000).

#### **IV. HIDROXIAPATITA : TRANSFORMAÇÕES DE FASE EM TEMPERATURAS ALTAS**

##### **IV.1. Introdução**

A aplicação de temperaturas altas na preparação para aplicação biológica da hidroxiapatita ocorre na deposição por plasma em substratos metálicos e na sinterização do material para utilização na forma sólida.

Técnicas de prensagem também são utilizadas, com aplicação simultânea e contínua de pressão e temperatura. Este processo possibilita a redução da temperatura de densificação. Entretanto, o equipamento necessário é caro e limita a geometria do produto final. Outro método é a compressão por pressão isostática a quente, que resulta em maior densidade e maior tensão de compressão que o método convencional (pressão uniaxial) de compactação.

A pureza, composição e tamanho de partículas da preparação da apatita antes da tratamento térmico, a temperatura e condições de tratamento térmico

são os fatores que influenciam o tipo e quantidade de outras fases e/ou compostos de fosfatos de cálcio que estarão presentes na HAP. As temperaturas podem variar de 950°C a 1500°C.

Neste intervalo de temperatura, os seguintes fosfatos podem ser formados com ou sem adição da fase óxido de cálcio:  $\beta$ -TCP,  $\alpha$ -TCP (resultante da transformação do  $\beta$ -TCP em temperaturas acima de 1300°C), TTCP e oxipatita.

A tratamento térmico da HAP acima de 900°C pode formar fosfato dicálcico, DCP,  $\text{CaHPO}_4$ . O DCP não é estável nestas temperaturas, transformando-se em  $\beta$ -TCP e pirofosfato de cálcio  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Quando a tratamento térmico é feita com pressão de vapor de água em torno de 500mmHg, a formação de outras fases Ca-P é minimizada tornando a HAP mais estável.

A razão molar Ca/P é um dos fatores que determina as propriedades da HAP. A razão molar das HAP comerciais pode variar de 1,57 a 1,70 (HENCH & WILSON,1993).

As propriedades mecânicas da hidroxiapatita densa são afetadas pelas condições de tratamento térmico e prensagem do pó. Várias propriedades mecânicas são diminuídas com o aumento da porosidade. A densidade, tamanho de grãos, tensão de compressão e torsão, módulo elástico aumentam com a temperatura de tratamento térmico de 1150°C a 1350°C.

A tenacidade à fratura da HAP sinterizada a 1100°C e 1150°C aumenta. Entre 1150°C e 1250°C não são observadas mudanças significativas. Acima de 1250°C a tenacidade à fratura diminui para um valor menor que o valor obtido para a HAP sinterizada a 1100°C. Além disso a presença de  $\beta$ -TCP também contribui para redução da tenacidade à fratura. A diferença nos valores das propriedades mecânicas é atribuída também a preparação do pó.

Os métodos de preparação causam diferenças na composição e no tamanho de grãos ( tamanho de grãos menores aumentam a tenacidade à fratura).

A resistência à fadiga da HAP é cerca de 5 vezes menor em ambiente fisiológico, o que resulta na falha de implantes (HENCH & WILSON, 1993).

A HAP desidrata gradualmente em temperaturas altas. A perda de íons  $\text{OH}^-$  leva a transformação em OHAP. A OHAP tem um grande número de vacâncias em sua estrutura.

A remoção de água da rede da HAP produz uma solução de HAP e oxihidroxiapatitas ou, alternativamente, uma combinação de HAP e OHAP, dependendo das condições de aquecimento e resfriamento.

O processo pode ser representado pela fórmula :  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-2x}\text{O}_x\Box_x$ , onde  $\Box$  representa uma vacância neutra na subrede da  $\text{OH}^-$ , no equilíbrio com o vapor de água a uma pressão parcial específica de  $p$  Torr.,  $x$  representa o número de vacâncias que são acompanhadas por íons oxigênio bivalentemente carregados (CHUN-JEN LIAO et al.,1999).

A OAP é formada no limite, quando  $x=1$ .

Níveis de hidroxila deficientes podem ser medidos por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman, ressonância nuclear magnética e análise termogravimétrica; entretanto, não é possível a diferenciação entre a solução sólida e seus componentes individuais.

A existência da OHAP geralmente é negada, admitindo-se que a desidratação causa destruição da rede cristalina originando uma mistura de TTCP e TCP.(CHUN-JEN LIAO et al.,1999).

## **IV.2. Estudos dos efeitos do tratamento térmico na hidroxiapatita : Compostos resultantes da decomposição térmica**

As propriedades mecânicas da HAP pura impedem a aplicação em implantes onde a carga de força aplicada exigida é alta, como ossos artificiais ou dentes.

O controle preciso da microestrutura e o uso de reforços, pode contribuir para o aumento da tenacidade à fratura.

O tratamento térmico da HAP melhora as propriedades do material, reduzindo os defeitos na rede cristalina. A diferença na quantidade e tipo de defeitos formados causa diferenças na reatividade *'in vivo'*. Entretanto, o tratamento térmico é complicada por ser a HAP uma fase hidratada, que é decomposta em temperaturas entre 1200°C e 1450°C.

A decomposição resulta da desidroxilação acima de um ponto crítico. Para temperaturas abaixo do ponto crítico a estrutura da HAP é retida apesar da desidroxilação e reidrata durante o resfriamento em atmosfera úmida. Se o ponto crítico é excedido, ocorre a desidroxilação completa e irreversível, resultando no colapso da estrutura da HAP e decomposição.

A desidroxilação reversível ocorre em torno de 800°C, onde cerca de 75-80% dos grupos hidroxila podem ser recuperados. O ponto crítico, ou seja, a temperatura de decomposição ocorre entre 1200°C e 1450°C. O valor exato depende das características do pó. As fases formadas são principalmente  $\alpha$ -TCP e  $\beta$ -TCP (GÖLLER & OKTAR, 2002).

O estudo de hidroxiapatitas comerciais mostrou variação significativa nas razões Ca/P, que variaram de 1,40 a 1,70.

As amostras com Ca/P entre 1,40 e 1,58 apresentaram a formação da fase TCP acima de 800°C, ou seja, em temperaturas abaixo das temperaturas de decomposição da HAP estequiométrica (MEENAN et al.,2001).

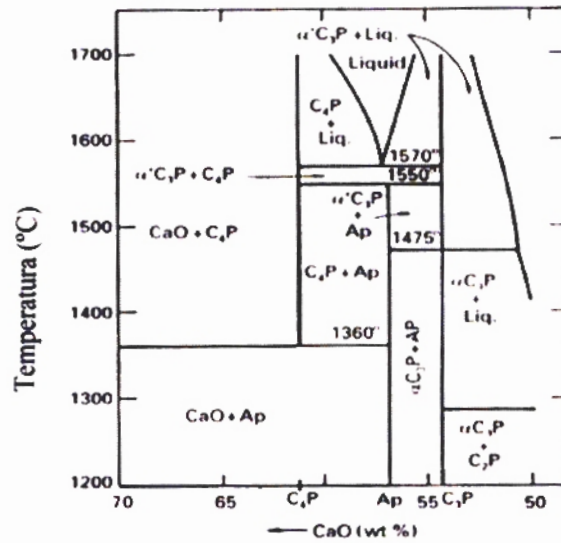


Figura 3 - Diagrama de Fases da HAP(RIBOUD,1973)

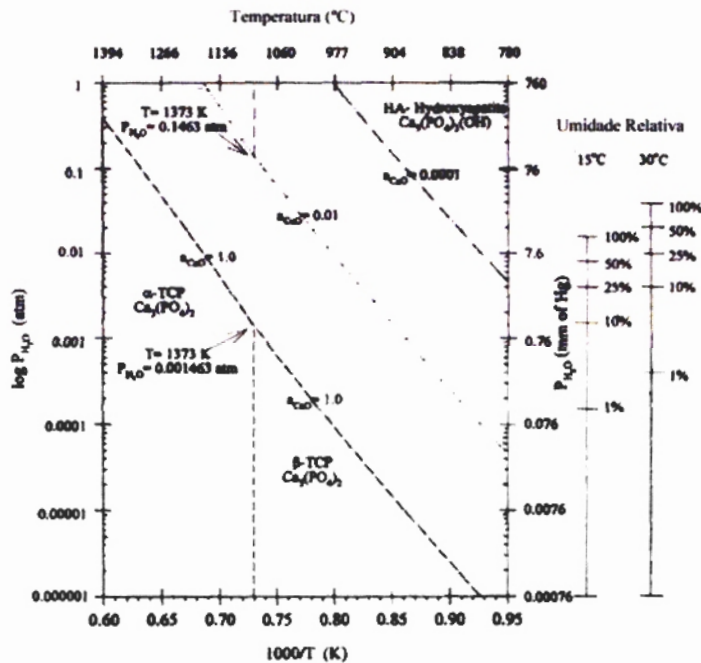


Figura 4- Diagrama de Fases da HAP- (LANGSTAFF et al.,1999)

O diagrama de fases, que pode ser visto nas figuras 3 e 4 é útil para a avaliação inicial dos compostos formados (RIBOUD,1973).

Entretanto, os produtos da decomposição térmica da HAP depende de vários fatores. O método aplicado na sintetização e o tratamento do material antes da tratamento térmico determina os compostos resultantes. Além disso, o grau de cristalinidade, pureza e tamanho de partículas do material inicial são dados importantes. Os métodos experimentais, como atmosfera, taxas de aquecimento e resfriamento e tempo de tratamento térmico.

As publicações encontradas na literatura apresentam diferenças nas conclusões obtidas para os produtos da decomposição térmica.

Estão descritos abaixo, alguns resumos de estudos realizados encontrados na literatura. Pode-se observar que, em alguns casos, para condições experimentais semelhantes as conclusões diferem.

i) Amostras de HAP comercial foram aquecidas da temperatura ambiente até 1500°C para investigação do processo de decomposição térmica da HAP em atmosfera ambiente.

A HAP em forma de pó foi aquecida em forno de SiC, com taxa de aquecimento de 10°C/min, mantida por 1 hora e resfriada até a temperatura ambiente. O processo foi repetido para diferentes temperaturas, variando de 1000°C a 1500°C.

Não existe diferença significativa entre os padrões de difração de raios X de 1000°C-1350°C, onde se encontra somente a presença de hidroxiapatita estequiométrica. A HAP perde gradualmente íons OH<sup>-</sup> transformando-se em OHAP

$$(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \Rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O} + \text{H}_2\text{O}$$

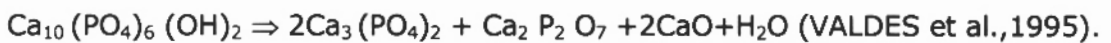
Acima de 1360°C, a OHAP é transformada em TTCP ( Ca<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>9</sub>) e α-TCP ( Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ) (CHUN-JEN LIAO et al., 1999).

**ii)** A hidroxiapatita foi preparada utilizando corais porosos do mar cubano, por método hidrotérmico. A partir do pó resultante, com tamanho de partículas < 100 $\mu$ m, foram produzidas pastilhas com 13mm de diâmetro e 1,5mm de espessura sob pressão de 100MPa.

Quatro grupos de amostras foram sinterizadas a 1150°C, por duas horas, com taxa de aquecimento de 10°C/min. Durante a tratamento térmico a 1150°C em atmosfera ambiente a HAP se decompõe formando  $\beta$ -TCP.

Para a amostra submetida à tratamento térmico e resfriamento lento, encontrou-se 60% de HAP, 40% TCP, três picos de DCP e um pico de CaO.

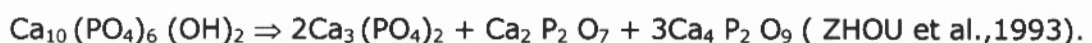
Reação a 1150°C:



**iii)** A hidroxiapatita foi preparada por precipitação a partir de solução aquosa.

O aquecimento foi feito da temperatura ambiente até 1550°C no ar, em intervalos de 50°C. Após o aquecimento foram retiradas imediatamente do forno, sendo resfriadas em temperatura ambiente.

Os resultados mostraram que a HAP não se decompõe até 1200°C. No intervalo de temperatura entre 1200°C e 1400°C a HAP perde gradualmente íons  $\text{OH}^-$ , formando-se oxiapatita. A oxiapatita decompõe-se em torno de 1450°C, resultando na formação de  $\beta$ -TCP, DCP e TTCP de acordo com a reação:



**iv)** O material utilizado neste trabalho foi HAP ( Merck 2196, Germany) na forma de pó. O pó foi compactado inicialmente com 40MPa de pressão uniaxial. As pastilhas formadas neste processo foram submetidas a 200MPa de pressão isostática por resfriamento.

As pastilhas foram sinterizadas no ar em temperaturas de 1000°C a 1450°C, com taxa de aquecimento de 2°/min, por duas horas.

Os padrões de difração das amostras sinterizadas abaixo de 1350°C não indicam a presença de outra fase além da HAP. A decomposição da HAP começa a 1400°C, quando aparecem picos de  $\alpha$ -TCP. A tratamento térmico a 1450°C resulta na decomposição da HAP, formando-se  $\beta$ -TCP, TTCP e CaO.

A razão molar medida para a HAP foi de  $1,67 \pm 0,02$ . Como este valor é similar ao valor estequiométrico, nenhuma outra fase foi encontrada quando a HAP foi sinterizada até 1350°C. Qualquer desvio do valor estequiométrico resultaria na formação de  $\beta$ -TCP nas amostras sinterizadas abaixo de 1350°C .

A presença do CaO encontrado neste material, quando sinterizado a 1450°C pode ser atribuída a uma rota de decomposição alternativa, de acordo com a reação:



Tempos de tratamento térmico e razões molares Ca/P maiores podem levar à decomposição em temperaturas mais baixas (MURALITHRAN & RAMESH,2000).

**v)** A hidroxiapatita foi preparada por precipitação a partir de solução aquosa. Após a filtragem o produto seco foi submetido à moagem e tratamento térmico no ar à 800°C por 3 horas. O produto foi moído novamente e compactado com pressão de 350MPa.

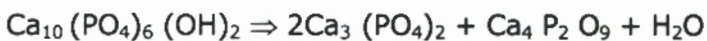
A HAP foi sinterizada no ar por quatro horas a 1100°C, 1200°C, 1300°C e 1350°C.

O tratamento térmico a 1100°C levou à decomposição e observou-se um pico de  $\beta$ -TCP. Quando a temperatura atinge 1300°C surgem picos de TTCP. Para 1350°C parte do  $\beta$ -TCP é convertido em  $\alpha$ -TCP (WANG & CHAKI,1993).

**vi)** Amostras de HAP comerciais, obtidas a partir de corais e sintéticas, foram submetidas a temperaturas variando de 20°C a 1600°C.

Todas as quatro amostras analisadas não apresentaram decomposição até 1300°C.

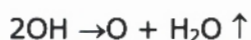
Acima de 1300°C pode se verificar a reação :



Para a temperatura de 1470°C, encontrou-se hidroxiapatita e trifosfato de cálcio (TCP). Quando a temperatura atinge 1570°C o padrão de difração de raios X mostra somente a presença de TCP (LOCARDI et al.,1993).

**vii)** Aquecimento da temperatura ambiente até 1550°C :

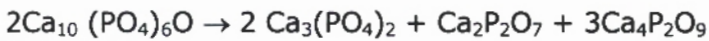
- O aquecimento da HAP até 700°C não apresenta mudanças de fase. Neste intervalo pode ocorrer cristalização do material, com redução na quantidade de fase amorfa.
- 1200°-1400°C : Neste intervalo de temperatura HAP perde gradualmente OH. No espectro infravermelho, pode-se verificar que a HAP perde completamente os íons OH a 1300°C. O teste TGA mostra que toda molécula de HAP perde H<sub>2</sub>O, de acordo com a reação:



□ é uma vacância e  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}\square$  é denominada oxiapatita. Um dos lugares que era ocupado por dois grupos  $\text{OH}^-$  em uma célula unitária HAP, agora é ocupado por um átomo de oxigênio e o outro é uma vacância. Os dois membros não podem ser diferenciados estruturalmente e diferem apenas nos parâmetros de rede.

- 1400°-1550°C :

A oxiapatita se decompõe em torno de 1450°C :



(GROSS & BERNDT, 1998)

**viii)** Aquecimento da temperatura ambiente até 1450°C :

- 1000° e 1200°C : As principais mudanças ocorrem na ocupação do oxigênio e na ligação  $\text{Ca}(2)\text{-O}(\text{H})$ . Existe uma redução no comprimento da ligação  $\text{Ca}(2)\text{-O}(\text{H})$  entre 1000 e 1200°C, que é acompanhada por uma redução na posição de ocupação de 0.554 para 0.487. Esta mudança é também refletida na distância  $\text{Ca}(2)\text{-Ca}(2)$  através do canal hidróxido.
- Acima de 1000°C : ocorre perda de carbonato levando a contração dos canais. O comprimento do eixo a e do volume da célula unitária são reduzidos.

Amostras sinterizadas a 1450°C por 1h apresentam uma mistura de três fases. As amostras sinterizadas a 1400°C, no entanto, permanecem HAP pura.

A variação das condições de calcinação tem pequenos, mas significantes efeitos na estrutura da HAP.

Temperaturas acima de 1000°C mas abaixo de 1450°C são necessárias para eliminar o carbonato, mas a expansão da calcinação nestas temperaturas pode resultar na formação de íons óxido por perda de água.

(ABRAHAMS & KNOWLES,1994).

#### **ix) Aquecimento no vácuo:**

O aumento da cristalinidade dos recobrimentos, indicada pela redução na largura do pico 31,8° 2θ, foi observada em todas as HAP tratadas no intervalo de temperatura entre 630-850°C. Quando a temperatura de recozimento é maior que 850°C começa a decomposição da HAP, com aumento da porcentagem das fases α e β-TCP e TTCP. A fase CaO é encontrada em quantidades pequenas. A 1000°C encontra-se de 20-37% das fases α e β-TCP e TTCP.

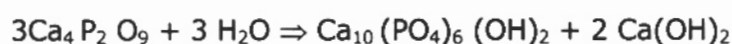
- Calcinação no vácuo por 4h a 1000, 1100, 1200 e 1300°C:

A decomposição da HAP começa em 900°C, com formação de picos da α-TCP. Portanto, a decomposição da HAP ocorre em temperaturas mais baixas que no ar. (WANG et al.,1995).

#### **x) Aquecimento em vapor de água**

Muitos pesquisadores concordam que a HAP é estável em atmosfera de vapor de água até 1200°C, enquanto alguns reportam que a HAP pode ser parcialmente decomposta no intervalo entre 800°C e 1200°C em fosfato tricálcico. TTCP e α-TCP são convertidos em HAP por uma reação hidrolítica em atmosfera úmida.

- Reações hidrolíticas :



Quando a HAP é sinterizada em ambiente úmido, não é observado deslocamento dos picos de DRX até a calcinação a 1300°C por 4h. Os padrões de DRX obtidos em ambiente úmido e calcinação por 4h para 1100°, 1200° e 1300° e 1350°C, não apresentaram decomposição da HAP. (LIN et al.,2000).

### **IV.3. Recobrimentos por deposição de plasma**

Recobrimentos cerâmicos por deposição de plasma são formados por um feixe de partículas produzidas por injeção de HAP, com tamanho de partículas entre 20-50µm, num jato de plasma em alta temperatura e velocidade onde são aceleradas e fundidas. O recobrimento é formado por sucessivos impactos de partículas liquefeitas no substrato, que se espalham para formar uma lâmina com poucos micrômetros de espessura. A solidificação ocorre a uma taxa de  $> 100K s^{-1}$  (MCPHERSON et al.,1995).

O desempenho destes implantes *'in vivo'* exige a otimização da rugosidade superficial, porosidade e adesão para que as células possam se multiplicar e resistência a absorção suficiente para garantir a integridade da camada do recobrimento.

A pureza química, composição das fases, cristalinidade, tenacidade a fratura, porosidade, a adesão e coesão do implante devem ser cuidadosamente controladas. Entretanto a fusão da HAP causa desidroxilação (formação de OAP) e formação de produtos de decomposição ( fosfato tricálcico (TCP), fosfato de cálcio amorfo (ACP), fosfato tetracálcico (TTCP) e óxido de cálcio (CaO)).

Parte da HAP pode ser decomposta durante a deposição de plasma, de acordo com a reação:



(KWEH et al.,2002).

Os produtos de decomposição dissolvem rapidamente na ordem : CaO>TTCP>ACP>TCP>HAP, comprometendo a estabilidade do implante pela liberação de íons  $\text{Ca}^{2+}$ . A presença destes íons é desejável na interface implante-tecido para estimulação da remodelação do tecido ósseo. Entretanto, níveis excessivos de íons  $\text{Ca}^{2+}$  alteram o pH local causando efeitos citotóxicos nas células (HEIMANN et al.,2001).

Os recobrimentos de HAP quando preparados para deposição por plasma consistem de uma mistura de fases cristalina e amorfa.

A fase amorfa quando localizada na superfície externa do recobrimento promove o crescimento do tecido ósseo, comparado a HAP cristalina sinterizada. Entretanto, a alta dissolução da fase amorfa pode afetar a estabilidade do implante (TONG et al.,1998). A cristalinidade e composição dos recobrimentos, assim como as tensões microscópicas e residuais, podem afetar o desempenho mecânico e biológico do implante.

O recobrimento pode degradar rapidamente *in vivo* devido a dissolução das fases solúveis formadas. Uma forma de controlar a quantidade de fase amorfa é o tratamento térmico após a deposição por plasma (GROSS & BERNDT,1998).

A otimização dos processos de tratamento térmico tem sido estudada para que a fase amorfa e fases decompostas sejam recristalizadas em HAP. Recobrimentos tratados em temperaturas altas (490°C) ficam mais suscetíveis a fraturas.

Os recobrimentos tratados em temperaturas mais baixas (125°C), formam HAP nanocristalina, aumentando a resistência à fadiga, devido a melhor tenacidade da fase nanocristalina. Entretanto, a dissolução ocorre por erosão, o que aumenta a solubilidade do implante.

A conversão total da fase amorfa para HAP totalmente cristalina não é benéfica ao recobrimento em relação a integridade (WEIDONG et al.,2001).

Os estudos realizados por H.Li et al., (H.LI et al., 2002) enfatizam a importância da melhora nas propriedades mecânicas do recobrimento de HAP recristalizado, no que se refere aos módulos de adesão, cisalhamento e elasticidade.

Os estudos realizados, mostram que em torno de 700°C a recristalização da HAP é completa (ZYMAN et al.,1994), (KWEH et al.,(2002).

A formação da fase amorfa depende de três fatores principais : desidroxilação das partículas durante a deposição, a taxa de resfriamento quando atingem o substrato metálico e a temperatura do substrato (GROSS et al.,1998).

A deposição por injeção de plasma pode causar distorções na rede da HAP. O eixo a é menor que na HAP estequiométrica e o eixo c é maior. A distorção da célula unitária pode ser devida a vários fatores:

- i) Substituições iônicas na rede da apatita. A acomodação da rede para receber uma substituição iônica leva a modificação das dimensões da célula unitária.
- ii) Tensão residual no recobrimento. Os recobrimentos são muito finos (0,83µm) e produzidos a altas temperaturas, a tensão residual pode existir devido a diferença nos coeficientes de expansão térmica do substrato (titânio) e o recobrimento de apatita.

A estrutura dos recobrimentos por deposição de plasma é uma função complexa de um grande número de variáveis de processamento. Wolke et al., observaram que os recobrimentos formados por deposição de plasma no ar utilizando pós de 45µm resultaram em um padrão de DRX com presença de grande quantidade de material amorfo (RIELLO et al.,1995).

Alguns fatores são importantes nas propriedades dos recobrimentos obtidos, como a potência aplicada na deposição, a distância de aplicação do substrato e o tamanho de partículas. O tamanho de partículas influencia a trajetória das partículas na chama de plasma, o estado líquido das partículas, a porosidade e rugosidade de superfície dos recobrimentos (WEIDONG et al.,1996).

O tamanho de partículas afeta também a formação da fase amorfa. O tamanho de partículas menor permite maior transferência de calor e maior difusão de íons hidroxila na superfície da partículas fundidas durante a deposição.(GROSS et al.,1998).

Quando a partícula fundida atinge o substrato a área desidroxilada em contato com o substrato forma a fase amorfa., mas a área hidroxilada é mais favorável na formação da fase cristalina.

Além disso, no substrato, a taxa de resfriamento é menor devido a dissipação de calor no material sólido e, portanto, a porção desidroxilada não participando da formação da fase amorfa, cristaliza na forma oxapatita. A OAP requer rearranjos atômicos menores para a cristalização e para taxas maiores de resfriamento, a cristalização ocorre preferencialmente em fosfato tricálcico e fosfato tetracálcico. Quando as condições de resfriamento são suficientemente lentas, a OAP e HAP são produzidas proporcionalmente a concentração de íons hidroxila na fusão.

Uma fase amorfa é identificada nos recobrimentos de HAP por uma elevação da radiação de fundo(RF) no padrão de DRX em torno de  $31^\circ 2\theta$ . A quantidade de fase amorfa formada depende da taxa de resfriamento, que pode ser modificada de acordo com o substrato ou da temperatura do recobrimento. Evitar a formação da fase amorfa é difícil e só é possível quando estabelecida baixa perda de hidroxilas ou temperatura do substrato suficientemente alta.

Algumas regiões deficientes em hidroxila que não formam a fase amorfa são cristalizadas em oxapatita. Isto pode ser identificado por DRX. O eixo *c* da célula unitária da oxapatita é um pouco maior que da HAP, produzindo a separação dos picos destes planos com um componente na direção *c*.

O pequeno tamanho de cristais e a grande concentração de defeitos produzidos pelo rápido resfriamento produz um alargamento nos picos, dificultando a detecção das fases (GIRARDIN et al.,2000).

## V. ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

### V.1. INTRODUÇÃO

A unidade básica de uma amostra cristalina é a célula unitária. A rede cristalina define a forma e o tamanho da célula unitária e o arranjo periódico no espaço. As arestas da célula unitária para a maioria dos sólidos inorgânicos apresentam medidas de 3 a 20Å.

Os centros de espalhamento encontram-se em uma rede tridimensional, e algumas direções podem difratar. A difração ocorre somente quando o feixe incidente forma um ângulo apropriado em relação ao cristal.

A interferência construtiva ocorre quando o ângulo de incidência igual ao ângulo de difração,  $\theta$ , satisfaz a condição de Bragg:  $\lambda = 2 d \sin\theta$ , onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação e  $d$  é o espaçamento perpendicular entre os planos da rede.

### V.2. FATOR DE ESTRUTURA

A intensidade dos feixes difratados depende dos tipos de átomos que constituem o cristal e seu arranjo na célula unitária.

O espalhamento causado pelos elétrons na célula unitária resulta em uma função de interferência complexa. A amplitude total do feixe espalhado é a soma das contribuições de todos os elétrons, ou seja é proporcional a  $Z$  (número atômico).

Para os feixes espalhados na direção da incidência,  $\theta = 0$ , os raios estão em fase e a amplitude é somada. Quando o ângulo  $\theta$  é diferente de zero as trajetórias dos raios espalhados são diferentes e a diferença de fase resulta em interferência.

A medida desta diferença de fase é contida em um fator exponencial que define a mudança de amplitude em função das posições dos átomos.

A combinação deste fator de fase e do fator de espalhamento atômico resulta o fator de estrutura :

$$F_{hkl} = \sum_{n=1} f_n \exp( 2\pi i ( hx_n + ky_n + lz_n) ) \quad (1)$$

onde  $f_n$  é o fator de espalhamento para o átomo n

$h, k, l$  são os índices de Miller

$x_n, y_n, z_n$  são as coordenadas de posição do enésimo átomo

$$f_n = f_0 \exp ( -B \text{sen}^2 \theta / \lambda ) \quad (2)$$

onde  $f_0$  é o fator de espalhamento a temperatura do zero absoluto

$B$  é a amplitude média de vibração normal à direção de difração

A amplitude total do feixe difratado é a soma das contribuições de cada célula unitária nas direções de difração permitidas pela geometria da rede.

O cálculo da intensidade total do feixe difratado além do fator de estrutura, deve incluir correções em função da técnica experimental e da amostra analisada.

A intensidade medida é proporcional ao módulo do quadrado do fator de estrutura. (SMITH,1981), (WARREN,1959).

### V.3. INTENSIDADE DO FEIXE DIFRATADO

A intensidade de feixes de raios X difratados, medida em um difratômetro de raios X acoplado a um monocromador, por uma amostra policristalina, com espessura infinita, pode ser escrita para uma determinada reflexão (KLUG & ALEXANDER, 1974). :

$$I_{hkl} = \left\{ (I_0 A \lambda^3 / 32 \pi) [(\mu_0 / 4 \pi)^2 e^4 / m^2 c^4] (1 / 2 \mu) (1 / V^2) \times \right. \\ \left. [F]^2 p (1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\theta_m / \sin^2 \theta \cos \theta) \right\} e^{-2M} \}_{hkl} \quad (3)$$

$I_0$  = intensidade do feixe incidente

$r$  = raio do difratômetro ( distância da amostra ao detetor )

$\lambda$  = comprimento de onda da radiação X

$c$  = velocidade da luz

$e$  e  $m_e$  = carga e massa do elétron

$e^{-2M}$  = fator temperatura

$p$  = fator de multiplicidade

$V$  = volume da célula unitária da fase

$(1 + \cos^2 2\theta)$

———— = correções de Lorentz e polarização

$(\sin^2 \theta \cos \theta)$

$\mu$  = coeficiente de absorção linear

$2\theta_m$  = ângulo de difração do monocromador

#### V.4. DIFRATÔMETROS DE RAIOS X

As amostras a serem analisadas por difração de raios X podem estar na forma de monocristais ou policristais.

As amostras policristalinas são utilizadas na técnica conhecida como método do pó, onde utiliza-se um pó fino constituído por cristalitos orientados aleatoriamente. A incidência de um feixe de radiação monocromática na amostra irá produzir um padrão de círculos concêntricos (KLUG & ALEXANDER,1974).

As técnicas para aplicação do método do pó começaram a ser desenvolvidas em 1920 (SMITH,1981). As técnicas mais conhecidas e utilizadas até hoje são a câmara de Debye-Scherrer e câmara de Guinier. A característica comum destas técnicas é a utilização de um filme para a coleta dos dados.

Os difratômetros de raios X, foram desenvolvidos um pouco mais tarde, entre 1950 e 1960, sendo automatizados em 1980 (BISH & POST,1989). Estes equipamentos apresentam muitas vantagens, como: rapidez e precisão na coleta de dados por um detetor de raios X e facilidade na preparação e posicionamento das amostras. A geometria mais utilizada para os difratômetros é a de Bragg-Brentano, onde um feixe de radiação monocromática incide em uma amostra na forma de pó compactado, rotacionada em um ângulo  $\theta$ , enquanto os dados são coletados por um detetor que se move em  $2\theta$ .

O padrão de difração obtido por contagens de um detetor é um gráfico da intensidade em função da posição angular.

A posição angular do feixe difratado depende dos espaçamentos entre os planos de átomos na amostra e do comprimento de onda da radiação . A posição das linhas de difração contém dados para identificação de fases, determinação do parâmetro de célula, mudanças de fase (polimorfismo) e os valores da distância interplanar ( $d$ ).

Os métodos para se obter radiação monocromática (na realidade dicromática, pois geralmente o dubleto  $K\alpha_1 / K\alpha_2$  é utilizado) são :

- Utilização de um filtro para a radiação  $\beta$
- Utilização de um monocromador no feixe difratado.

O filtro é utilizado principalmente para modificar a razão  $CuK\alpha$  e  $CuK\beta$ . Escolhendo um material para o filtro com camada de absorção ( "*k edge*") entre a radiação  $K\alpha$  e  $K\beta$  do elemento do alvo do tubo, a taxa de transmissão  $\alpha / \beta$  será melhorada (KLUG & ALEXANDER,1974).

Um monocromador consiste de um monocristal com um detetor posicionado em ângulo correto para coletar o comprimento de onda difratado pelo cristal do monocromador. O monocromador pode ser colocado entre a fonte e a amostra (feixe incidente), ou entre a amostra e o detetor (feixe difratado). A configuração de feixe difratado é mais utilizada porque remove a fluorescência da amostra.

## V.5. DIFRAÇÃO DE RAIOS X POR RADIAÇÃO SÍNCROTRON

O síncrotron é um acelerador de partículas que consiste de um tubo a alto vácuo que emite um feixe. O tubo é contido em um padrão aproximadamente circular.

As partículas são injetadas com energias relativamente baixas e aceleradas para alta energia por indução em cavidades de rádio frequência.

As partículas são direcionadas em torno do círculo por instalação de conjuntos de magnetos que consistem de um dipolo com energia da ordem de um tesla para inclinar o feixe, com quadripolos e sextipolos associados. No síncrotron os processos de aceleração e injeção têm uma taxa de repetição alta (60Hz), pois as partículas não são armazenadas, mas produzidas para colidir com outros feixes ou alvos fixos.

Partículas carregadas aceleradas por campos elétrico ou magnético emitem fótons. Os fótons produzidos no síncrotron não podem ser aplicados diretamente em experimentos de difração. A variação da energia das partículas durante o ciclo de aceleração, variações de corrente, posição das partículas e dimensão do feixe de um ciclo para outro reduz o aproveitamento do equipamento. A maioria da radiação é produzida em anéis de armazenamento, que são dispositivos otimizados para contenção de feixe de partículas (BISH &POST,1989).

Em condições de operação, um anel de armazenamento de alta energia deve ter um vácuo da ordem de  $10^{-9}$  torr. Um exemplo de um equipamento síncrotron é o NSLS ( Brookhaven National Synchrotron Light Source, U.S.A.)( JEPHCOAT et al.,1999).

O NSLS é constituído por dois anéis de armazenamento. Os elétrons gerados em um acelerador (LINAC) são acelerados até a energia de 0,002GeV e injetados no acelerador intermediário no qual a energia é elevada até 0,75 GeV.

Neste ponto os elétrons são transferidos para o anel de armazenamento de vácuo ultravioleta ou para o anel de armazenamento de raios X. Quando a corrente desejada é estabelecida no dispositivo, a energia dos elétrons é elevada a 2,5GeV.

Um feixe de raios X de uma fonte síncrotron é muito intenso, altamente polarizado, e tem uma distribuição de intensidades com energia ou comprimento de onda diferente de qualquer fonte de raios X convencional. Outra característica é uma divergência perpendicular intrínseca em relação ao plano da órbita das partículas no anel de armazenamento. Durante a operação há um decaimento na intensidade do feixe primário devido a perda de elétrons no anel, então qualquer medida quantitativa deve ter um sistema de normalização para manutenção da corrente.

Para partículas com velocidades próximas à velocidade da luz, a direção da emissão é tangencial à órbita. Para o anel de armazenamento com órbitas próximas ao plano horizontal, a radiação é emitida tangencialmente com uma divergência vertical dada por  $\theta_v \cong mc^2 / E \cong 5 \times 10^{-4}$ , onde E é dada em GeV. Esta relação é válida até a proximidade da energia crítica,  $\varepsilon_c$ , que é o valor correspondente ao ponto médio da energia de saída e é proporcional a  $E^2$ .

A colimação intrínseca dos feixes síncrotron na direção vertical é o fator que possibilita alta resolução, enquanto a taxa de contagem é mantida em valores altos. Além disso, os sistemas de detecção e análise podem ser projetados com alto desempenho sinal-ruído.

A radiação produzida é altamente polarizada. O fator de polarização para o componente paralelo aos planos de Bragg é a unidade, enquanto o fator na direção perpendicular é proporcional a  $\cos^2 2\theta$ , ou seja, menor que 1.

Para maximizar a intensidade espalhada, os instrumentos são designados com geometria de espalhamento vertical em relação à amostra.

Para operação estável do anel de armazenamento, os elétrons são distribuídos em corrente uniforme, mas arranjados em grupos. O tempo necessário para que um elétron percorra o anel depende do diâmetro e da energia de operação. Para uma energia de 2,5GeV, o tempo é aproximadamente 570 nanosegundo. A dimensão de um grupo pode ser 10,5cm, então o tempo necessário para que o grupo chegue à saída do feixe é de 0,4 nano segundo (HASTINGS et al.,1984).

O principal problema apresentado por dados coletados no síncrotron é a assimetria dos picos em ângulos baixos.

Existem três fatores importantes que contribuem para a assimetria nos difratômetros convencionais: divergência axial, geometria da amostra e transparência da amostra. Os dois últimos podem ser considerados como efeitos de deslocamento modificados, nos quais partes diferentes da amostra são deslocadas do eixo focal e contribuem para o espalhamento logo abaixo do ângulo de Bragg.

Com a radiação síncrotron altamente colimada e a utilização do cristal analisador, há uma diferença significativa na eliminação dos efeitos de deslocamento.

O uso do cristal analisador elimina erros sistemáticos na posição dos picos. Além disso, substitui a fenda de recepção com alta resolução em ângulos altos.

## VI. MÉTODO DE RIETVELD

O desenvolvimento de métodos computacionais aplicados a difratometria de pó tem possibilitado a análise estrutural de padrões de difração digitalizados. O método de Rietveld é uma aplicação dos princípios básicos de física da difração e de parâmetros cristalográficos fundamentais, como parâmetros de rede, estados de oxidação e posições de ocupação na célula unitária para o cálculo das intensidades do padrão de difração.

O método de Rietveld é baseado na construção de um padrão de difração calculado, de acordo com o modelo estrutural. O padrão calculado é obtido pela introdução direta dos dados cristalográficos, como:

- a) simetria do grupo espacial
- b) posições atômicas
- c) fatores de ocupação
- d) parâmetros de rede

O padrão calculado ao se ajustar ao padrão observado fornece parâmetros estruturais do material e parâmetros do perfil de difração. O termo refinamento no método de Rietveld refere-se ao processo de ajuste do modelo de parâmetros utilizados no cálculo de um padrão de difração, que seja o mais próximo do observado. O refinamento é conduzido pela minimização da soma do quadrado das diferenças entre as intensidades calculadas e observadas, a cada passo angular do padrão de difração.

Os parâmetros, específicos de cada fase, que variam durante o refinamento são:

- a) estruturais: posições atômicas, parâmetros da célula unitária, fatores de ocupação, parâmetros de deslocamento atômico.

b) não estruturais: fator de escala, parâmetros da largura à meia altura (U, V, W), assimetria,  $2\theta$  zero, preferencial e coeficientes da radiação de fundo (YOUNG,1995).

O método de Rietveld é aplicado ao intervalo angular total do padrão de difração, aumentando a precisão dos dados obtidos. O problema de sobreposição de picos é minimizado, permitindo o máximo de extração de informações do padrão de difração.

Os requisitos básicos para o refinamento pelo método de Rietveld são:

- a) medidas precisas de intensidades dadas em intervalos  $2\theta$
- b) um modelo inicial próximo à estrutura real do cristal
- c) um modelo que descreva a forma, largura e erros sistemáticos nas posições dos picos de Bragg (HILL&MADSEN,1987).

O método de Rietveld pode ser aplicado na análise quantitativa de fases, ajuste de parâmetros de célula e estudos estruturais como: determinação de tamanho de cristalitos, distribuição de cátions, incorporação de átomos e formação de vacâncias, posições atômicas e fatores de ocupação.

A partir de métodos matemáticos é possível a construção de um padrão de difração teórico. O padrão calculado é comparado ao padrão observado experimentalmente e as diferenças nas intensidades são minimizadas pelo método de mínimos quadrados (YOUNG,1995) :

$$Q_y = \sum_i w_i (Y_{\text{calc}} - Y_{\text{obs}})^2 \quad (4)$$

O método parte de um modelo estrutural que descreve o fator de estrutura:

$$F_{hkl} = \sum N_j f_j \exp [ 2\pi i ( h x_j + k y_i + l z_j ) ] \exp [ -B_j ( \text{sen}^2 \theta / \lambda^2 ) ] \quad (5)$$

onde  $N_j$  é o fator de ocupação do  $j$ -ésimo átomo;  $f_j$  é fator de espalhamento;  $h, k$  e  $l$  são os índices de Miller;  $x_j, y_j$  e  $z_j$  são as coordenadas atômicas;  $B_j$  é o fator de deslocamento atômico isotrópico;  $\theta$  é o ângulo de difração;  $\lambda$  é o comprimento de onda utilizado na difração de raios X.

A intensidade calculada  $y_{\text{calc}}$  combinada com as possíveis reflexões  $hkl$  e com base no modelo estrutural, constantes físicas e variáveis instrumentais são definidas:

$$y_{\text{calc}} = S \sum_{hkl} L_{hkl} |F_{hkl}|^2 \phi (2\theta_i - 2\theta_{hkl}) P_{hkl} + y_{ib} \quad (6)$$

onde  $S$  é o fator de escala de Rietveld;  $L_{hkl}$  é um fator que contém os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade ;  $\phi$  é a intensidade analítica da função de perfil escolhida;  $P_{hkl}$  é a função de orientação preferencial;  $y_b$  é a intensidade da radiação de fundo no  $i$ -ésimo passo.

Quando  $S$  é combinado com  $Z$ , número de fórmulas por célula unitária,  $M$  massa da fórmula unitária e  $V$ , volume da célula unitária, a fração em peso  $W_p$  da fase  $p$  em uma mistura de  $n$  fases é determinada por:

$$W_p = \frac{S_p(ZMV)_p}{\sum_{i=1}^n S_i(ZMV)_i} \quad (7)$$

Portanto, além da determinação de estruturas cristalográficas a partir de padrões de difração experimentais, é possível determinar a concentração de cada fase em uma mistura.

A quantificação de fases não depende de padrões internos ou externos ou curvas de calibração.

O método dos mínimos quadrados método apresenta algumas vantagens como rapidez de resolução e determinação dos erros estatísticos em cada ciclo do refinamento.

Entretanto, devido à grande correlação das variáveis envolvidas, o método pode levar a divergência dos valores durante os ciclos do refinamento.

O refinamento inclui os parâmetros estruturais e não estruturais durante a execução dos ciclos, o que pode levar à divergência ou falso mínimo quando o padrão observado apresenta sobreposição ou alargamento de picos.

## VI.1. Método dos mínimos quadrados

A aproximação entre os padrões calculado e observado é feita pelo método de mínimos quadrados . A quantidade minimizada é o resíduo R :

$$R = \sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2 \quad (8)$$

onde :

$$w_i = 1/y_i$$

$y_{io}$  = intensidade observada no i-ésimo passo

$y_{ic}$  = intensidade calculada no i-ésimo passo

A intensidade observada é dada pela diferença entre a intensidade total  $y_i$  em cada posição  $2\theta_i$  e intensidade da radiação de fundo,  $B_i$  :

$$y_{io} = y_i - B_i \quad (9)$$

Assumindo a estatística de contagem de Poisson, o fator  $w_i$  a ser aplicado em  $y_{io}$  é:

$$w_i = 1 / [\sigma^2 (y_i) + \sigma^2 (B_i)] \quad (10)$$

A variância  $\sigma^2 (B_i)$  é fixada em zero e o fator  $w_i$  se reduz a :

$$w_i = 1 / y_i \quad (11)$$

A minimização por mínimos quadrados envolve um conjunto de equações que contém as derivadas das intensidades calculadas ,  $y_{ic}$  , em relação aos parâmetros ajustáveis.

As equações são resolvidas por inversão de matriz com elementos  $M_{jk}$ . Os elementos da matriz são dados por :

$$M_{jk} = -\sum_i 2w_i \left[ (y_i - y_{ic}) \frac{\partial^2 y_{ic}}{\partial x_j \partial x_k} - \left( \frac{\partial y_{ic}}{\partial x_j} \right) \left( \frac{\partial y_{ic}}{\partial x_k} \right) \right] \quad (12)$$

onde  $x_j$  e  $x_k$  representam os parâmetros ajustáveis.

Os procedimentos de aproximação por mínimos quadrados levam à inversão de uma matriz  $m \times m$  , onde  $m$  é o número de parâmetros refinados. A função residual não é uma função linear , a solução deve ser encontrada através de um procedimento iterativo que considere as modificações infinitesimais,  $\Delta x_k$  :

$$\Delta x_k = \sum M_{jk}^{-1} \frac{\partial S_y}{\partial x_k} \quad (13)$$

As modificações são aplicadas aos parâmetros iniciais, aproximando o modelo a cada ciclo do refinamento.

O modelo inicial deve ser o mais próximo possível da realidade devido a relação não linear entre os parâmetros ajustáveis as intensidades (SAKATA& COOPER,1979). O desvio padrão para o j-ésimo parâmetro ajustado é dado por :

$$\sigma_j = \left[ M_{jj}^{-1} \frac{\sum w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{N - P + C} \right]^{1/2} \quad (14)$$

$M_{jj}^{-1}$  é o elemento diagonal da inversa da matriz normal,  $N$  é o número de observações,  $P$  é o número de parâmetros ajustados, e  $C$  é o número de vínculos impostos.

## VI.2. Funções do perfil de padrões de difração

A adaptação de uma função matemática que defina adequadamente a forma , largura e posições das reflexões de Bragg é fundamental para obtenção de um ajuste adequado entre o padrões calculado e observado .

O ajuste da forma do perfil dos picos para os padrões de difração de raios X é difícil devido à dependência angular da forma e características microestruturais do material. Estas características são geradas pela combinação dos efeitos instrumentais e da amostra.

As funções do perfil que foram aplicadas no programa DBWS9411 são (YOUNG et al.,1995) :

### 1) PSEUDO-VOIGT

$$\rho V = \eta L + (1-\eta) G \quad (15)$$

$$= \eta \frac{C_i^{1/2}}{\pi H_K} \left/ \left[ 1 + C_i \frac{(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_K^2} \right] \right. + (1-\eta) \frac{C_o^{1/2}}{\pi H_K^{1/2}} \exp \left[ \frac{-C_o (2\theta_i - 2\theta_K)}{H_K^2} \right]$$

O parâmetro  $\eta$ , pode ser refinado como função linear de  $2\theta$  através das variáveis refináveis  $NA$  e  $NB$  :

$$\eta = NA + NB (2\theta)$$

### 2) THOMPSON-COX-HASTINGS PSEUDO VOIGT Mod

$$TCHZ = \eta L + (1-\eta)G \quad (16)$$

onde :

$$\eta = 1.36603 q - 0.47719 q^2 + 0.1116 q^3$$

$$q = \Gamma_L / \Gamma$$

$$\Gamma = (\Gamma_G^5 + A\Gamma_G^4\Gamma_L + B\Gamma_G^3\Gamma_L^2 + C\Gamma_G^2\Gamma_L^3 + D\Gamma_G\Gamma_L^4 + \Gamma_L^5)^{0.2} = H_K$$

$$A = 2.69269$$

$$B = 2.42843$$

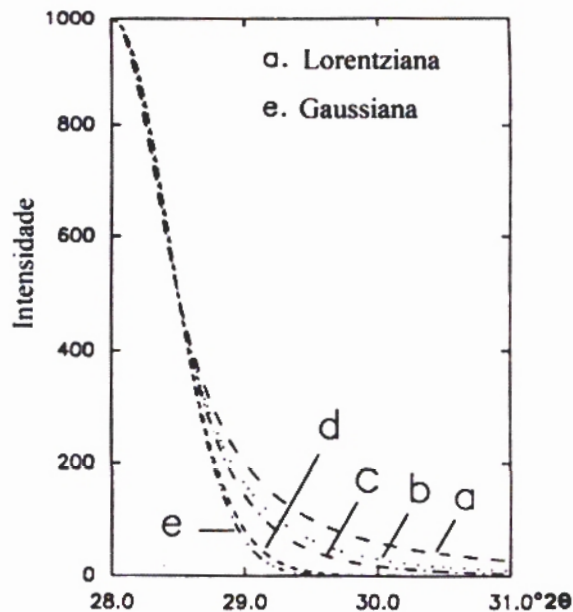
$$C = 4.47163$$

$$D = 0.07842$$

$$\Gamma_G = (U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + Z / \cos^2 \theta)^{1/2}$$

$$\Gamma_L = X \tan \theta + Y / \cos \theta$$

A figura 5 mostra a comparação entre as funções :



**Figura 5- Comparação entre as funções gaussianas, lorentziana e pseudo-Voigt (JONES,1986). (b, c e d representam as formas de perfil intermediárias)**

A utilização de uma função gaussiana quando os picos tem caráter lorentziano significativo pode causar a exclusão parcial da intensidade difratada dos picos e a incorporação desta parte da intensidade na radiação de fundo. Quando o ajuste não é adequado os fatores de ocupação e parâmetros térmicos são fortemente afetados. (AHTEE et al.,1984).

### VI.3. Análise quantitativa de fases pelo método de Rietveld

A teoria envolvida na descrição da análise quantitativa de fases pelo método de Rietveld é semelhante as teorias aplicadas nas análises por métodos tradicionais.

O método consiste no ajuste do padrão de difração experimental com os perfis calculados e radiação de fundo, obtendo-se a informação quantitativa de fases através dos fatores de escala para cada fase na mistura.

A intensidade de uma linha de difração  $h k l$  de uma fase  $\alpha$  é dada por :

$$I_{\alpha,hkl} = \frac{K_{\alpha,hkl} X_{\alpha}}{\rho_{\alpha} (\mu/\rho)_m} \quad (17)$$

onde :

$X_{\alpha}$  = fração em peso da fase  $\alpha$

$\rho_{\alpha}$  = densidade da fase  $\alpha$

$(\mu/\rho)_m$  = coeficiente de absorção de massa da mistura

$K_{\alpha,hkl}$  é uma constante para uma dada estrutura cristalina  $\alpha$  e conjunto de condições experimentais :

$$K_{\alpha,hkl} = \frac{I_o \lambda^3 e^4}{32 \pi r m_e^2 c^4} \frac{M}{2V_\alpha^2} \frac{|F_{i\alpha}|^2 (1 + \cos^2 2\theta) \cos^2 2\theta_m e^{-2m}}{(\sin^2 \theta \cos \theta)} \quad (18)$$

onde :

$I_o$  = intensidade do feixe incidente

$r$  = raio do difratômetro ( distância da amostra ao detector )

$\lambda$  = comprimento de onda da radiação X

$c$  = velocidade da luz

$e, m_e$  = carga e massa do elétron

$M$  = multiplicidade da reflexão  $i$

$V_\alpha$  = volume da célula unitária da fase  $\alpha$

$$\frac{(1 + \cos^2 2\theta) \cos^2 2\theta_m e^{-2m}}{(\sin^2 \theta \cos \theta)}$$

= correções de Lorentz, polarização e

$$(\sin^2 \theta \cos \theta)$$

monocromador

$2\theta_m$  é o ângulo de difração do monocromador

$F_{i\alpha}$  = fator de estrutura para a reflexão  $i$ , que relaciona a intensidade a estrutura cristalina (KLUG & ALEXANDER, 1974)

A constante  $K_{i\alpha}$  da equação (18) pode ser dividida em dois termos .

O primeiro termo :

$$K = \left[ \left( \frac{I_0 \lambda^3}{32 \pi r} \right) \left( \frac{e^4}{m_e^2 c^4} \right) \right] \quad (19)$$

depende das condições experimentais e é independente dos efeitos de ângulo e da amostra.

O segundo termo :

$$R_{hkl} = \left( \frac{M}{V^2} \right) |F|^2 \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\theta_m e^{-2m}}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right)_{hkl} \quad (20)$$

A equação (17) pode ser escrita em termos de (19) e (20) :

$$I_{hkl} = K (1/2\mu) R_{hkl} \quad (21)$$

Em uma mistura a intensidade da reflexão  $hkl$  da fase  $\alpha$  é :

$$I_{\alpha,hkl} = C_{\alpha} K (1/2\mu_m) R_{\alpha,hkl} \quad (22)$$

onde  $C_\alpha$  é a concentração da fase  $\alpha$  e  $\mu_m$  é o coeficiente de absorção linear da mistura.

Em termos da fração em peso,  $W_\alpha$  a equação (22) pode ser escrita :

$$I_{\alpha,hkl} = \frac{W_\alpha}{\rho_\alpha} \frac{K}{2\mu_m} R_{\alpha,hkl} \quad (23)$$

A intensidade em um dado passo é determinada pela equação :

$$y_i(c) = S \sum L_k F_k / I^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{ib}(c) \quad (24)$$

O fator de escala,  $S$ , que determina o ajuste das intensidades, pode ser escrito :

$$S = K / V^2 \mu \quad (25)$$

onde  $V$  é o volume da célula unitária e  $\mu$  é o coeficiente de absorção linear da mistura.

Para uma mistura multifásica a equação (24) pode ser reescrita em função das  $p$  fases contidas na mistura:

$$y_i(c) = \sum_p S_p \sum_k J_{kp} L_{kp} / F_{kp} / ^2 \phi_{kp} + y_{ib} \quad (26)$$

O fator de escala para cada fase é :

$$S_\alpha = C_\alpha K / V_\alpha^2 \mu_m \quad (27)$$

$C_\alpha$  é a fração de volume da fase  $\alpha$   $\mu_m$  é o coeficiente de absorção linear da mistura.

Reescrevendo a equação (38) em termos das frações em peso e do coeficiente de absorção linear da mistura :

$$S_\alpha = W_\alpha K / \rho_\alpha V_\alpha^2 \mu^* \quad (28)$$

onde:

$\mu^*$  é o coeficiente de absorção linear da amostra

$W_\alpha$  é a fração em peso da fase  $\alpha$

$\rho_\alpha$  e  $V_\alpha$  são a densidade e o volume da célula unitária da fase  $\alpha$

Portanto na análise por Rietveld os fatores de escala contém a informação necessária sobre a fração em peso de cada fase. Para uma mistura bifásica :

$$W_{\alpha} = W_{\alpha} / (W_{\alpha} + W_{\beta}) \quad (29)$$

A equação (29) pode ser resolvida para as frações das fases  $\alpha$  e  $\beta$ , resultando em uma equação para a fração em peso da fase  $\alpha$  em termos da informação do fator de escala:

$$W_{\alpha} = S_{\alpha} \rho_{\alpha} V_{\alpha}^2 / (S_{\alpha} \rho_{\alpha} V_{\alpha}^2 + S_{\beta} \rho_{\beta} V_{\beta}^2) \quad (30)$$

As frações em peso são facilmente determinadas, desde que os fatores de escala são refinados no programa e as densidades são avaliadas pelo volume e conteúdo da célula unitária .

A fração em peso do  $i$ -ésimo componente de uma mistura de  $n$  fases pode ser obtida a partir da equação :

$$W_i = S_i M_i V_i / \sum_j S_j M_j V_j \quad (31)$$

Um segundo procedimento que pode ser aplicado ao método de Rietveld é a adição de uma fração em peso conhecida, de um material padrão, como silício ou alumina por exemplo.

Um parâmetro adicional  $C$  pode ser obtido do padrão, sendo  $W_{\alpha}$  um valor conhecido:

$$C = S_{\alpha} \rho_{\alpha} / W_{\alpha} = K (\rho_m / 2\mu_m) \quad (32)$$

Este parâmetro pode ser utilizado para determinar a fração em peso de outras fases da mistura. A fração em peso da fase  $\beta$  :

$$W_{\beta} = S_{\beta} \rho_{\beta} V_{\beta}^2 / C \quad (33)$$

$S_{\beta}$  é um parâmetro refinável,  $\rho_{\beta}$  pode ser calculado da composição e parâmetros de célula da fase e  $C$  é determinada através do padrão. Este método é análogo aos métodos tradicionais de análise quantitativa.

A fração em peso de um componente amorfo pode ser determinada por este método se o perfil do componente amorfo puder ser ajustado pelo polinômio de Rietveld para a radiação de fundo ou por interpolação. A diferença entre a soma das frações em peso dos componentes cristalinos e a unidade é a fração em peso total dos componentes amorfos.

#### VI.4. Avaliação do refinamento

O refinamento pode ser avaliado pela verificação dos parâmetros estruturais e de perfil obtidos e comparação dos resultados com aqueles obtidos para monocristais, observação da plotagem dos padrões calculado e observado ;comparação dos mesmos parâmetros para diferentes funções de perfil e resíduos obtidos. O objetivo dos algoritmos de refinamento aplicados ao ajuste do perfil é obter um conjunto de parâmetros que cause um erro mínimo entre os perfis calculado e observado.

### VI.4.1. Resíduos, correlação serial e matriz de correlação

As quantidades utilizadas para avaliar o progresso do refinamento e a concordância entre o perfil observado e calculado são os resíduos obtidos a partir das diferenças das intensidades observadas e calculadas.

O resíduo  $R_p$  é estimado a partir da seguinte expressão:

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{io} - y_{ic}|}{\sum_i y_{io}} \quad (34)$$

onde  $i$  é o  $i$ -ésimo passo

O resíduo  $R_{WP}$  considera o erro associado a cada valor da intensidade uma função do número de contagens, utilizando o fator de ponderação  $w(2\theta)$ :

$$R_{WP} = \left[ \frac{\sum_i w_i(2\theta_i) (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum_i w(2\theta_i) y_{io}^2} \right]^{1/2} \quad (35)$$

onde  $w(2\theta) = 1 / [\text{variança de } y_{io}] = 1 / y_{io}$

O efeito do fator de ponderação é reduzir a contribuição do erro devido ao desajuste na parte superior dos picos, portanto as regiões mais próximas da borda inferior dos picos devem ser observadas.

Os valores para  $R_{WP}$  para bons resultados é de 2-10%, enquanto que os valores típicos obtidos variam de 10-20% . Para avaliar a qualidade do ajuste compara-se o valor final de  $R_{WP}$  com o valor do erro esperado. O erro esperado é derivado do erro estatístico associado as intensidades medidas :

$$R_{EXP} = \left[ \frac{(N - P)}{\sum_i w(2\theta_i) y_{io}^2} \right]^{1/2} \quad (36)$$

$N$  = número de observações

$P$  = número de parâmetros variáveis

O denominador contém a soma das intensidades observadas, e quanto maior a intensidade no intervalo menor será o resíduo.

Estes resíduos dependem da intensidade da radiação de fundo: o aumento da intensidade da radiação de fundo, implica a redução dos valores de  $R$ .

O cálculo do parâmetro *Índice de qualidade do refinamento* ( "Goodness of fit"-  $Gof$  ) inclui o número de variáveis sob refinamento . Através deste parâmetro pode se avaliar se uma mudança no número de parâmetros pode diminuir o erro residual.

$$Gof = S^2 = \left[ \frac{\sum w(2\theta_i) x (y_{io} - y_{ic})^2}{(N - P)} \right]^{1/2} = (R_{WP} / R_{EXP})^2 \quad (37)$$

Os valores dos desvios padrão são calculados a partir da expressão:

$$\sigma_m^2 = A_{mm}^{-1} S^2 \quad (38)$$

onde  $A_{mm}^{-1}$  é o elemento diagonal da inversa da matriz normal no procedimento de minimização por mínimos quadrados. Se  $S^2$  é diferente da unidade e/ou varia com as condições experimentais, pode se concluir que os fatores de ponderação não são apropriados (a estatística de contagem não é a fonte primária do erro), ou os modelos teóricos para a estrutura ou picos de difração estão incompletos ou incorretos.

O resíduo  $R_B$  é uma medida da concordância entre as intensidades de Bragg medidas e calculadas. As intensidades observadas estão ligadas ao modelo estrutural e  $R_B$  é um indicador do ajuste dos parâmetros estruturais.

$$R_B = \frac{\sum_k |I_{ko} - I_{kc}|}{\sum_k I_{ko}} \quad (39)$$

onde  $I_{ko}$  e  $I_{kc}$  são as intensidades observada e calculada, respectivamente, para as reflexões de Bragg.

$R_{WP}$  é o indicador estatístico que melhor representa a aproximação já que o numerador é o resíduo minimizado no procedimento de mínimos quadrados. Os fatores que modificam  $R_{WP}$  são as diferenças na forma dos picos (como a largura) e a estatística da radiação de fundo.  $R_B$  é menos afetado pela estatística da radiação de fundo, sendo também um indicador importante principalmente da aproximação entre o modelo estrutural calculado e a estrutura real.

A estatística "d" de Durbin-Watson é um teste fundamental para o refinamento no que diz respeito a correlação serial entre os valores sucessivos das intensidades. O valor desta estatística indica a qualidade do ajuste da forma e da área entre as funções de perfil calculadas e observadas. O valor final de "d" deve ser próximo a 2,00.

Fontes de correlação serial são :

- a) Deficiências nas coordenadas atômicas e modelos de parâmetros térmicos para as intensidades integradas.
- b) Variações nas intensidades devido a orientação preferencial
- c) Modelos inadequados para forma e largura de picos
- d) Erros no modelo do parâmetro de célula para as posições dos picos.
- e) Variações não sistemáticas na posições dos picos, forma e largura devido ao tamanho de cristalito e efeitos de deformação.
- f) Parâmetros instrumentais e da amostra incoerentes.

A estatística "d" é calculada a partir da soma sobre as diferenças entre resíduos adjacentes  $\Delta_i$  no padrão:

$$d = \frac{\sum_{i=2}^N (\Delta_i / \sigma_i - \Delta_{i-1} / \sigma_{i-1})^2}{\sum_{i=1}^N (\Delta_i / \sigma_i)^2} \quad (40)$$

$$\Delta_i = y_{i0} - y_{iC} \quad e \quad \sigma_i^2 = y_{i0}$$

A matriz de correlação identifica o grau de correlação entre os parâmetros variáveis durante o refinamento. Os valores contidos na matriz de correlação estão relacionados aos desvios padrão nos cálculos dos parâmetros e aos fatores de relaxação definidos no arquivo de entrada.

A avaliação pode ser feita para cada ciclo e o valor obtido pode variar entre ~100% até valores negativos, que também devem ser considerados. Os valores obtidos devem ser os menores possíveis em módulo, na escala de 0 a 100%.

#### **VI.4.2. Gráficos dos padrões calculado e observado**

Os gráficos do padrão observado, antes do início do refinamento pode ser utilizada na determinação dos valores iniciais para os coeficientes da radiação de fundo, largura à meia altura e parâmetros de célula. Após cada ciclo do refinamento o gráfico do padrão calculado e observado, junto aos valores dos resíduos determinam a adequação dos valores obtidos.

Os detalhes de aproximação para forma e intensidade dos picos e a diferença entre os padrões calculado e observado podem ser avaliados. Além disso, é possível identificar erros relativos ao fator de escala, parâmetros de célula, determinação da estrutura e presença de componentes amorfos.

#### **VI.5. Tamanho médio de cristalitos e microdeformação**

O tamanho médio de cristalitos como indicação da cristalinidade é definido como o tamanho médio do domínio no qual uma partícula do pó tem uma estrutura cristalina que difrata coerentemente.

Para a HAP pode ser estimado da reflexão de maior intensidade ( $2\theta = 31,74^\circ$ ), ainda que esta linha seja composta de duas reflexões coincidentes, (211)e (121).

A determinação do tamanho de cristalitos pode ser feita pela fórmula de Scherrer (KLUG & ALEXANDER,1974) :

$$\Lambda_{hkl} = K\lambda (\beta_{1/2} \cos\theta)^{-1} \quad (41)$$

onde  $K$  é a constante de Scherrer (relacionada a forma do cristalito e a definição de  $\Lambda$  e  $\beta$ ,  $K=0,9$ );  $\lambda$  é o comprimento de onda utilizado em Angstrom;  $\beta_{1/2} = B_{1/2}-b$  é o alargamento do perfil do pico de difração na intensidade à meia altura;  $b$  é o alargamento instrumental, a ser medido a partir de um padrão de pó cristalino perfeito e  $\theta$  é a metade do valor do ângulo de difração para a reflexão  $hkl$ .

A dimensão do cristalito é encontrada em  $\text{\AA}$  quando a largura experimental  $B_{1/2}$  (medida em graus  $2\theta$ ) é substituída em radianos. Esta fórmula presume a ausência de imperfeições na rede do cristalito e dá como resultado o efeito de alargamento de um pequeno cristalito isolado. Um cristalito é definido como um pequeno pacote de planos  $hkl$  arranjados ordenadamente com distância interplanar  $d_{hkl}$  característica. A espessura do pacote pode ser definida como :

$\Lambda_{hkl} = N d_{hkl} (\text{\AA})$  , onde  $N$  deve ser no mínimo 10. Então cristalitos são partes do espalhamento coerente que ocorre dentro de um grão ou partícula (  $1\mu\text{m}$  ou mais). Dentro do cristalito o arranjo atômico é aproximadamente periódico nas três dimensões. Para cristalitos com  $10.000\text{\AA}$  ( $1\mu\text{m}$ ) o efeito de alargamento não é mensurável (KOCH et al.,1990).

A largura de um pico de difração depende da contribuição de dois fatores : alargamento instrumental e da amostra. O alargamento instrumental é devido a divergência do feixe incidente e das fendas de incidência e divergência.

O alargamento dependente da amostra consiste da contribuição do tamanho de cristalitos e tensão. O alargamento ocorre quando quando os cristalitos são pequenos o suficiente para que a interferência destrutiva dos raios X não ocorra para os ângulos próximos aos ângulos de Bragg devido ao reduzido número de planos.

O alargamento por tensão ocorre quando a rede cristalina é distorcida por defeitos e maclas, alterando os espaçamentos interplanares, e portanto, a posição dos ângulos de Bragg.

Pode se estimar o alargamento pela equação :

$$\beta_e = 2 \epsilon \tan \theta_B \quad (42)$$

onde  $\beta_e$  é a largura devida à deformação  $\epsilon$ .

Considerando a contribuição pequena, se comparada ao alargamento pela amostra:

$$\beta_{tot} = \frac{\lambda}{t \cos \theta_B} + 2 \epsilon \tan \theta_B \quad (43)$$

As deformações residuais podem ser estimadas a partir de um determinado plano de reflexão pela equação:

$$\epsilon = \frac{d_o - d_s}{d_s} \quad (44)$$

onde  $\epsilon$  é a deformação para o plano considerado,  $d_o$  é a distância interatômica observada e  $d_s$  é a distância interatômica dada pelo padrão do plano de reflexão.

A tensão residual pode ser calculada usando a relação aplicável para tensão em planos bidimensionais:

$$\sigma = \frac{E\epsilon}{1-\nu} \quad (45)$$

onde  $\sigma$  é o valor da tensão (Mpa),  $E$  e  $\nu$  são os módulos de elasticidade (34Gpa) e razão de Poisson (0,28) da HAP e  $\epsilon$  é a deformação para membros paralelos de um dado plano de reflexão. Esta relação assume que as tensões paralelas ao plano da amostra,  $\sigma_x$  e  $\sigma_y$  são aproximadamente iguais devido a geometria. O terceiro valor da tensão  $\sigma_z$  pode ser considerado igual a zero se a espessura da amostra for pequena.

### VI.5.1. Determinação do tamanho médio de cristalitos e microdeformação pelo método de Rietveld

O programa dbws9411 foi adaptado para fornecer resultados diretos nas análises de tamanho de cristalitos e microdeformação pela implementação de uma subrotina (Paiva-Santos et al.,1999). Os parâmetros instrumentais  $U_i$ ,  $X_i$  e  $Y_i$ , relacionados a determinação da largura à meia altura são lidos em um arquivo com extensão “.dat”.

A função TCHZ modificada é dada por:

$$TCH-pv = \eta L + (1-\eta)G \quad (46)$$

$$\text{Com } \eta = 1,3660q - 0,4771q^2 + 0,116q^3$$

e

$$q = H_L / H$$

A largura à meia altura  $H$  é dada por Thompson, Cox e Hastings :

$$H = [ H_G^5 + A H_G^4 H_L + B H_G^3 H_L^2 + C H_G^2 H_L^3 + D H_G H_L^4 + H_L^5 ]^{0,2}$$

onde :

$$A = 2,69269$$

$$B = 2,42843$$

$$C = 4,47163$$

$$D = 0,07842$$

Os componentes de Gauss ( $H_G$ ) e Lorentz ( $H_L$ ) são :

$$H_G = (U \operatorname{tg}^2 \theta + V \operatorname{tg} \theta + W + Z / \cos^2 \theta)^{1/2} \quad (47)$$

$$H_L = X \operatorname{tg} \theta + Y / \cos \theta \quad (48)$$

Após a leitura dos parâmetros da largura à meia altura, eles são subtraídos dos parâmetros da largura à meia altura da amostra ( $U_s$ ,  $X_s$  e  $Y_s$ ) :

$$\Delta U = U_s - X_s \quad (49)$$

$$\Delta X = X_s - X_i \quad (50)$$

$$\Delta Y = Y_s - Y_i \quad (51)$$

Os componentes de  $H$ , relacionados à microdeformação e tamanho de cristalitos,

$H_d$  e  $H_p$ , podem ser separados em :

$$H_{dG}^2 = (\Delta U) \operatorname{tg}^2 \theta \quad (52)$$

$$H_{pG}^2 = Z / \cos^2 \theta \quad (53)$$

$$H_{dL} = (\Delta X) \operatorname{tg} \theta \quad (54)$$

$$H_{pL} = (\Delta Y) / \cos \theta \quad (55)$$

Estes valores de  $H$  ( $\text{\AA}$ ), podem ser utilizados para o cálculo de microdeformação e tamanho de cristalitos, depois de convertidos para radianos. Podem ser utilizados também para o cálculo de tamanho médio de cristalitos ( $p$ ) e alargamento por microdeformação ( $d$ ), de acordo com as equações 56 e 57 :

$$H_p = [ H_{pG}^5 + A H_{pG}^4 H_{pL} + B H_{pG}^3 H_{pL}^2 + C H_{pG}^2 H_{pL}^3 + D H_{pG} H_{pL}^4 + H_{pL}^5 ]^{0,2} \quad (56)$$

$$H_d = [ H_{dG}^5 + A H_{dG}^4 H_{dL} + B H_{dG}^3 H_{dL}^2 + C H_{dG}^2 H_{dL}^3 + D H_{dG} H_{dL}^4 + H_{dL}^5 ]^{0,2} \quad (57)$$

O tamanho médio de cristalitos é obtido em  $\text{\AA}$  e calculado, após a conversão de  $H_p$  em radianos pela equação de Scherrer:

$$H_p(2\theta) = k\lambda / (p \cos\theta) \quad (58)$$

e a microdeformação é dada por:

$$H_d(2\theta) = k_d \langle \varepsilon \rangle \operatorname{tg}\theta \quad (59)$$

## **VI.6. Método de Rietveld : considerações sobre a aplicação dos modelos matemáticos durante o refinamento**

A aplicação do método de Rietveld depende da formulação de modelos matemáticos que contenham os conceitos físicos da difração de raios X. Além disso, é necessário definir modelos que tratem os efeitos provenientes das características instrumentais e da amostra.

A quantidade e qualidade das informações que poderão ser extraídas do refinamento dependem da definição adequada das condições experimentais instrumentais, condições da coleta de dados e das características do material.

A otimização do padrão de difração coletado é o primeiro passo para facilitar o modelamento das variáveis e obter o melhor resultado possível. Os fatores envolvidos nesta etapa são a preparação adequada da amostra, qualidade do alinhamento e calibração do equipamento, escolha da geometria do equipamento, tipo de radiação e comprimento de onda, intervalo angular, tempo e passo de contagem, escolha das fendas.

Além disso é necessária a extração do máximo de informações do material, visando a minimização dos erros provenientes das características da amostra. O tamanho das partículas e a microestrutura da amostra (defeitos cristalinos, como falhas de empilhamento e substituição) são fatores que podem influenciar o ajuste do perfil de difração obtido (SOLOVYOV,2000), (SCARDI et al.2001).

Entretanto, estas definições podem ser difíceis de estabelecer, pois dependem de um grande número de variáveis. Os critérios de coleta de dados podem variar em função das características do material.

Algumas fontes de erro na aplicação do método são a orientação preferencial, definição da radiação de fundo, alargamento anisotrópico do perfil, formas do perfil, absorção, deslocamento da amostra, transparência da amostra, deslocamento da amostra, extinção,  $2\theta$ -zero, instabilidade do feixe incidente, instabilidade mecânica ou elétrica do equipamento (YOUNG,1995).

Entretanto, alguns destes erros podem ser minimizados mas não totalmente eliminados, de modo que deverão ser incluídos tratamentos matemáticos a serem aplicados durante o refinamento.

A formulação de modelos para determinação dos efeitos de orientação superficial, rugosidade superficial, assimetria, parâmetros térmicos de vibração atômica, absorção, microabsorção, funções de perfil, funções de definição da radiação de fundo têm sido constantemente estudadas.

Os programas de aplicação contém algumas opções para o tratamento destas características do perfil de difração. O ajuste correto do padrão observado ao padrão teórico, depende da escolha de funções adequadas para o padrão de difração obtido (McCUSKER et al.,1999).

Um efeito importante na análise quantitativa de fases é o efeito de microabsorção, que depende do tamanho de partículas e do contraste dos coeficiente de absorção dos materiais envolvidos na análise. Este efeito tem sido tratado pelo método de Brindley (BRINDLEY, G.M.,1945), com bons resultados (TAYLOR & MATULIS,1991), (ELVATI & LUTTEROTTI,1999).

Os resultados do refinamento são influenciados também pela correlação de variáveis, que deve ser observada cuidadosamente. Podem ser citadas as correlações entre os parâmetros térmicos , rugosidade superficial e determinação da radiação de fundo e a influência do refinamento dos fatores de ocupação atômica no fator de escala (McCUSKER et al.,1999).

## **VI.7. APLICAÇÃO DO MÉTODO DE RIETVELD NA ANÁLISE DE FOSFATOS DE CÁLCIO**

O método de Rietveld é uma ferramenta importante para o estudo preciso dos padrões de difração de raios X obtidos para biocerâmicas submetidas a temperaturas altas.

A decomposição térmica pode originar várias fases sobrepostas, de forma que a análise destes materiais exige a deconvolução de picos sobrepostos.

A análise quantitativa de fases por difração de raios X pode ser feita por quatro métodos principais : 1) Método de comparação direta; 2) Método do padrão interno; 3) Método do padrão externo( KLUG & ALEXANDER, 1974) e 4) Regressão linear múltipla ( método de Chung)(CHUNG, 1973).

A aplicação destes métodos é dificultada pela sobreposição dos picos, que ocorre frequentemente nas estruturas de fosfatos de cálcio, padrões de difração onde ocorre baixa concentração de fases e alta concentração de fase amorfa. A análise de recobrimentos por deposição de plasma, por exemplo, não pode ser feita pelo método do padrão interno, pois a moagem do recobrimento altera a cristalinidade do material (PREVÉY & ROTHWELL, 1993).

Apesar dos compostos de fosfato de cálcio apresentarem uma estrutura cristalina complexa é possível determinar a concentração de fases, parâmetros de rede, presença de amorfos, substituição de íons na rede, tamanho médio de cristalitos e tensão residual (YOUNG & WILES, 1982). Os parâmetros de rede determinados pelo método de Rietveld podem ser muito próximos dos valores obtidos para monocristais (KELLER, 1995).

A presença de fosfatos de cálcio amorfos em recobrimentos de HAP é detectada pelo modelamento da radiação de fundo. A aplicação do método de Rietveld permite boa definição da RF ainda que as linhas de difração apresentem alargamento por tamanho de cristalitos e/ou microtensões (LINGHONG et al., 2001), (TAS et al., 1997).

O refinamento dos parâmetros de célula com o MR, pode detectar pequenas distorções na rede relacionadas ao grau de tensão residual e substituições iônicas na rede (RIELLO et al., 1995).

O cálculo do padrão de DRX total permite a discriminação de pequenas concentrações de fases não cristalizadas em relação a RF, possibilitando uma boa estimativa de fases secundárias.

A variação de valores para a razão Ca/P pode alterar a solubilidade e, portanto, a biocompatibilidade do material. Embora os valores da razão Ca/P possam ser determinados por métodos químicos, na determinação pelo MR somente as ligações do componente cristalino são consideradas e os componentes amorfos são isolados. Ainda que os fatores de ocupação atômica estejam correlacionados com os fatores térmicos de deslocamento atômico, a execução cuidadosa do refinamento pode evitar um falso mínimo, levando a resultados comparáveis aos valores obtidos por fluorescência de raios X (ISHIKAWA et al.,1993).

Entre as possibilidades de análise por DRX a literatura aponta a determinação do grau de desidroxilação (TUFECKI et al.,1999), já que os parâmetros de rede podem ser obtidos com precisão suficiente para considerações estequiométricas.

O processo de perda de íons  $\text{OH}^-$  durante o aquecimento da HAP é descrito pela equação:



O grau de desidroxilação pode ser determinado por um fator de solubilidade que está relacionado ao parâmetro de rede  $a$  da HAP. A perda de  $\text{OH}^-$  pode ser a causa da instabilidade de recobrimentos, que são atribuídas à presença de ACP (KELLER,1995).

Os refinamentos das posições atômicas e ocupação dos átomos de O e H, ou grupos hidroxila (OH<sup>-</sup>) devem ser feitos criteriosamente, pois são átomos que resultam menor intensidade de espalhamento devido ao peso atômico baixo (KNOWLES et al.,1996).

Os programas aplicados na análise dos padrões de difração pelo método de Rietveld neste trabalho são o programa GSAS (Generalized Structure Analysis System; Los Alamos National Laboratory) e a versão atualizada do programa dbws9807a (YOUNG et al.,1995), (CCP14, 1994).

Os dados cristalográficos iniciais para definição dos arquivos de entrada dos programas são encontrados nos arquivos ICSD (ICSD,1995). A identificação qualitativa dos padrões de difração coletados são feitas pelos arquivos ICDD (ICDD,1995).

## **VII. COMPOSTOS À BASE DE FOSFATO DE CÁLCIO: PROCESSOS DE OBTENÇÃO E PADRÕES DE DIFRAÇÃO TEÓRICOS**

A pesquisa de dados cristalográficos para construção dos padrões de difração teóricos dos compostos de fosfato de cálcio foi baseada no banco de dados ICSD e arquivos ICDD.

O ICSD apresenta, aproximadamente, sessenta estruturas para estes compostos. Os dados cristalográficos se repetem para algumas estruturas, com variações de parâmetros de rede, posições atômicas e em alguns casos encontra-se modificações de grupo espacial.

A comparação entre o padrão teórico e experimental possibilita a extração de informações qualitativas, quantitativas e estruturais dos materiais envolvidos na análise.

## VII.1. HIDROXIAPATITA (HAP) E OXIHIDROXIAPATITA (OHAP)

### VII.1.1. Processos de obtenção

O processo de obtenção da HAP pode ser feito por precipitação em solução aquosa, com a adição de soluções aquosas fosfatadas com soluções aquosas contendo íons  $\text{Ca}^{++}$ .

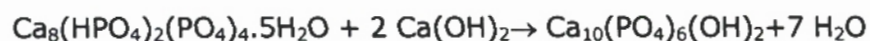
Um dos métodos pode ser a reação (ZHOU et al.,1993) :



Dependendo da estequiometria inicial do sistema e da evolução do pH do ambiente a DCPD pode ser hidrolisada para HAP, de acordo com a reação:



A formação da HAP, a partir do fosfato octacálcico, como fase mais estável do sistema corresponde as seguintes reações:



Ainda que a hidrólise do OCP para HAP seja termodinamicamente favorável, o OCP resulta na formação de apatita somente quando é combinado com  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{OH}^-$  liberados de um composto solúvel.

A fórmula típica da HAP livre de carbonatos é:  $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$  ou oxihidroxiapatita (OHAP), onde  $x$  varia de 0 a 2, resultando em uma razão molar Ca/P entre 1,67 e 1,33. A OHAP é obtida por precipitação em solução aquosa com pH acima de 7 (de MAYER et al.,2000).

### VII.1.2. Características estruturais e cristalográficas

A estrutura da HAP é hexagonal, grupo espacial  $\text{P6}_3/\text{m}$ , e é construída a partir de uma rede tridimensional de óxido de cálcio e poliedro de fosfato. A estrutura apresenta duas posições para o cálcio: Ca(1) localizado na posição octaédrica, enquanto Ca(2) tem coordenação sete. Os átomos Ca(2) estão arranjados de forma que constituem canais paralelos ao eixo  $c$ .

Os íons hidroxila estão localizados nestes canais, mas mostram desordem ao longo do eixo  $c$  sendo deslocados da posição 2a (0;0;0,25) normalmente ocupada nas fluorapatitas, para ocupar parcialmente a posição 4e (0;0;0,19). O tetraedro fosfato na HAP é aproximadamente regular (HENNING et al.,1999). Os íons  $\text{OH}^-$  se distribuem nos canais ao longo do eixo  $c$  com orientação estritamente paralela ao eixo principal  $c$ . A presença de canais na estrutura cristalina é responsável pela porosidade e a consequente atividade superficial da apatita. A HAP pode ser submetida a uma série de substituições isomórficas catiônicas e ânionicas (HUICHUAN et al.,2000).

A principal diferença após as reações de preparação da HAP está na razão molar Ca/P, na porosidade e na cristalinidade da OHAP (BOHNER, 2000).

Os arquivos ICSD e algumas publicações apresentam definições da estrutura da hidroxiapatita.

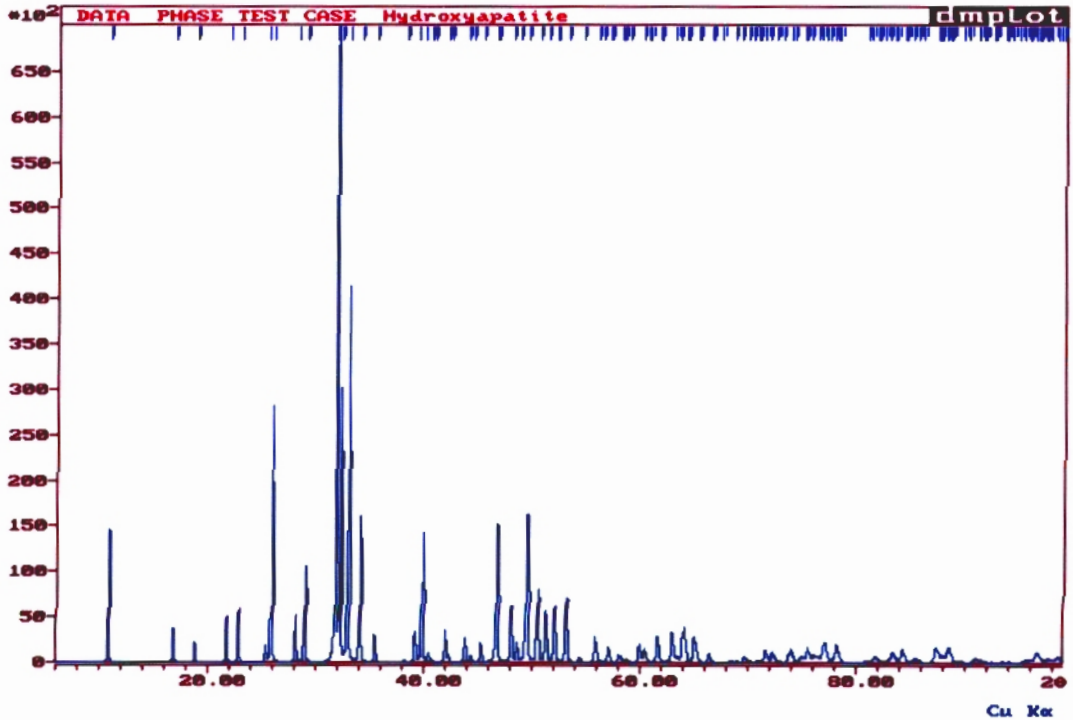
**Tabela 1 - Dados estruturais da HAP**

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$			
<b>Grupo Espacial</b>	P 63/m (176)		
<b>Estrutura Cristalográfica</b>	Hexagonal		
<b>Parâmetros de rede (a,b e c)</b>	9,418 Å	9,418 Å	6,884 Å
<b>Ângulos da célula <math>\alpha, \beta</math> e <math>\gamma</math></b>	90°	90°	120°
<b>Número de fórmulas por célula (Z)</b>	1		
<b>Volume da célula</b>	528,80 Å <sup>3</sup>		
<b>Densidade</b>	3,08 g/cm <sup>3</sup>		
<b>Razão molar Ca/P</b>	1,67		
<b>PDF</b>	9-432		
<b>ICSD</b>	26204;26205;24240;22060;22059;203027; 60521;16742		

**VII.1.3. Padrão de difração teórico**

A estrutura cristalográfica da HAP pode ser encontrada na literatura (KELLER et al.,1995) e nas fichas ICSD. Verifica-se de acordo com o Apêndice I, que o arquivo ICSD contém várias fichas para a hidroxiapatita. As estruturas apresentam pequenas diferenças nos valores das posições atômicas e alguns dados apresentam mudança na referência do eixo cristalográfico, o que não altera os padrões.

A figura 6 mostra o padrão de difração teórico obtido para HAP de acordo com o ICSD 26204, que foi a estrutura encontrada com maior frequência.



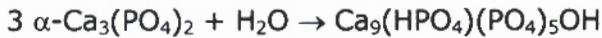
**Figura 6 - Padrão de difração teórico da HAP**

## VII.2. HIDROXIAPATITA IMPERFEITA

### VII.2.1. Processos de obtenção

Sob condições apropriadas como valor de pH, temperatura e tempo, fosfato de cálcio amorfo, ou ACP, ( $\text{Ca}_{10}\text{HPO}_4(\text{PO}_4)_6$ ) é transformado em HAP imperfeita  $\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5(\text{OH})$  (DHAP) e HAP perfeita. A quantidade relativa dos dois produtos é determinada pela razão Ca/P. Se a razão é próxima de 1,67, o produto pode ser HAP e um pouco de DHAP. Quanto menor a razão Ca/P, maior a quantidade de DHAP. Os dois materiais tem estruturas cristalinas semelhantes e ambos pertencem ao grupo espacial  $\text{P6}_3/\text{m}$ .

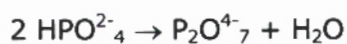
A DHAP pode ser obtida por hidratação do  $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  colocado numa solução de Ringer a 37°C por 24h. Neste processo ocorre a conversão total de  $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  em DHAP por um processo de dissolução e precipitação, resultante da reação (DOROZHKIN,2001):



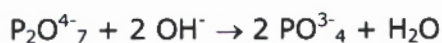
### VII.2.2. Características estruturais e cristalográficas

A análise por FTIR é útil para demonstrar a incorporação da  $\text{HPO}_4^{2-}$  ao invés de grupos  $\text{PO}_4^{3-}$  na rede. A DHAP contém grupos  $\text{HPO}_4$  e hidroxila, que interagem durante a calcinação. A reação resulta na remoção de água e transformação de DHAP em  $\beta\text{-TCP}$ .

A DHAP contém  $\text{HPO}_4^{2-}$  que se transforma em  $\text{P}_2\text{O}_4^{4-}$  de acordo com a reação (DOROZHKIN, 2001) :



Entre 650 e 750°C, ocorre a reação abaixo, junto a uma modificação cristalográfica que origina  $\beta\text{-TCP}$  :



A reação total ocorre de acordo com a equação :



A partir desta equação o valor de  $x$  pode ser calculado pela fração de massa da  $\beta$ -TCP formada na HAP. No caso da HAP, quando submetida a aquecimento até  $1000^{\circ}\text{C}$ ,  $x = 0$  (ISHIKAWA et al.,1993).

### VII.3. HIDROXIAPATITA MONOCLÍNICA

#### VII.3.1. Processos de obtenção

A hidroxiapatita monoclinica pode ser obtida por reações químicas de estado sólido.

A mistura de  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  e  $\text{CaCO}_3$ , na razão molar 3:4, é submetida a  $1100^{\circ}\text{C}$  no vácuo por 20 horas para remoção do  $\text{CO}_2$ , ocorrendo a reação :



Os grãos obtidos são aquecidos a  $900^{\circ}\text{C}$  por 24 horas em atmosfera de vapor, ocorrendo absorção de 1,8% em peso de água. (ELLIOT,1994)

#### VII.3.2. Características estruturais e cristalográficas

A hidroxiapatita monoclinica é uma distorção da estrutura hexagonal, sendo que o que diferencia as estruturas é o eixo cristalográfico  $b=2a$  na estrutura monoclinica.

A substituição de íons  $\text{OH}^-$  por íons  $\text{Cl}^-$ , por exemplo, causa a perda da simetria hexagonal e formação da simetria monoclinica devido às posições alternadas dos átomos de Cl e aumento da rede cristalina na direção  $b$  (HENCH,1994).

Os padrões de difração teóricos das duas estruturas são quase idênticos, diferenciando-se por reflexões de baixa intensidade, como mostram as figuras abaixo :

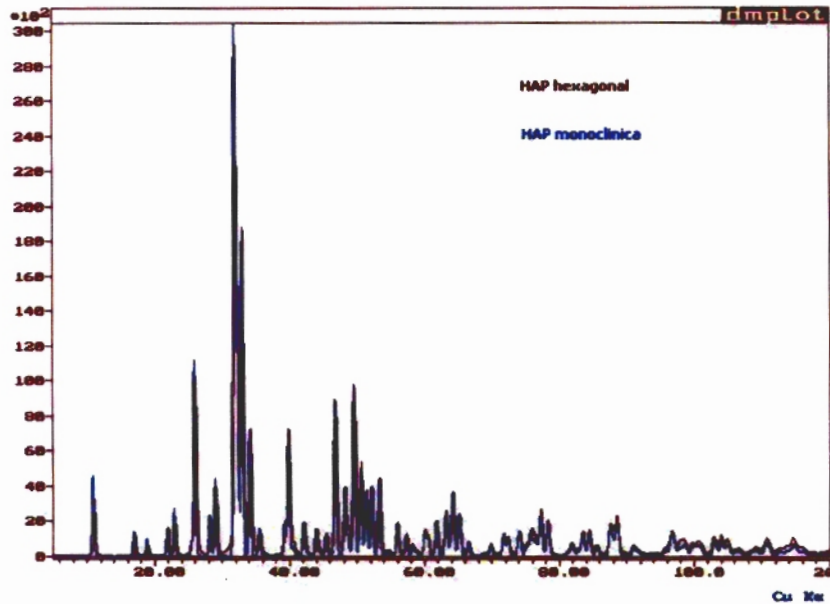


Figura 7 - Padrões de difração teóricos da HAP<sub>m</sub> e HAP<sub>h</sub>

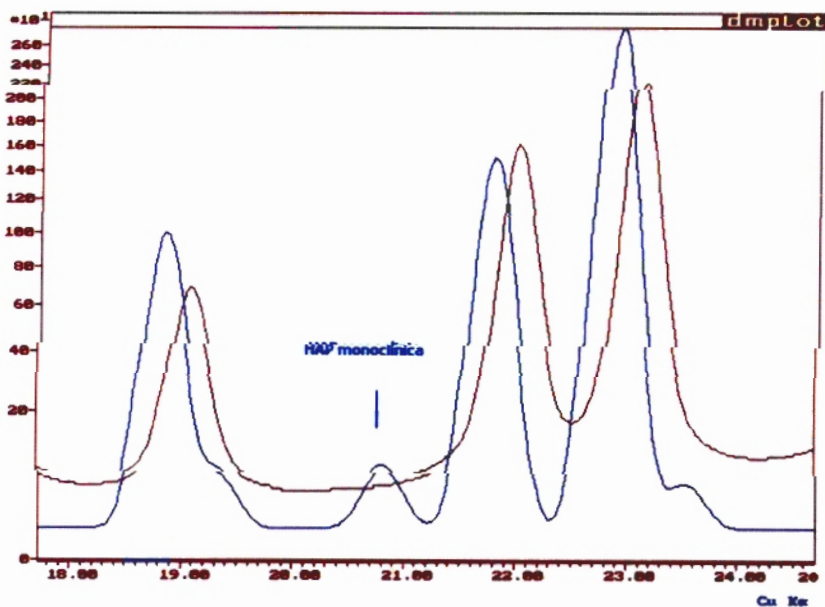


Figura 8 - Padrões de difração teóricos da HAP<sub>m</sub> e HAP<sub>h</sub> no intervalo 18 a

25° 2θ

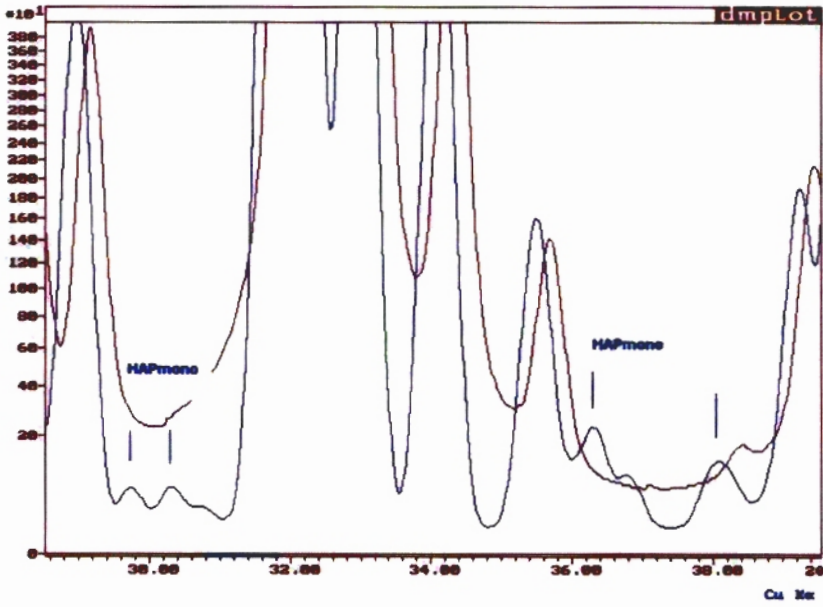


Figura 8a - Padrões de difração teóricos da HAP<sub>m</sub> e HAP<sub>h</sub> no intervalo 29° a 39° 2 $\theta$

Tabela 2 - Dados estruturais da HAP monoclinica

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$			
<b>Grupo Espacial</b>	P 1 1 21/b		
<b>Parâmetros de rede (a,b e c)</b>	9,421Å	18,483Å	6,881Å
<b>Ângulos da célula <math>\alpha, \beta</math> e <math>\gamma</math></b>	90°	90°	120°
<b>Número de fórmulas por célula (Z)</b>	4		
<b>Volume da célula</b>	1058 Å <sup>3</sup>		
<b>Densidade</b>			
<b>Razão molar Ca/P</b>			
<b>ICSD</b>	34457		

## VII.3.3. Padrão de difração teórico

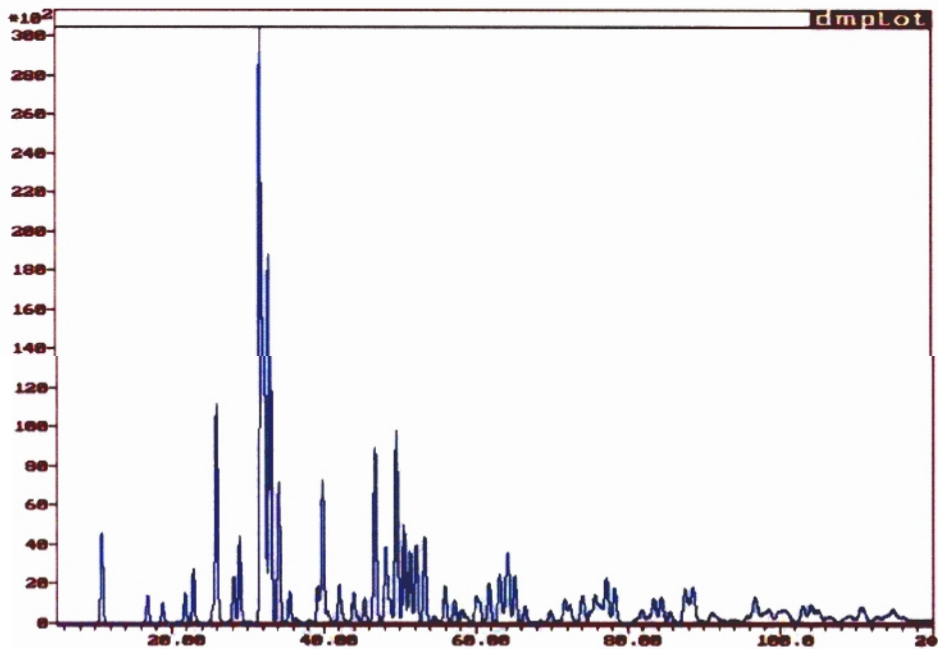


Figura 9 - Padrão de difração teórico da HAP monoclinica

## **VII.4. FOSFATO OCTACÁLCICO**

### **VII.4.1. Processos de obtenção**

O OCP é formado sob condições específicas de temperatura e pH, o que restringe a precipitação em larga escala. Além disso, a cristalização é muito lenta.

O primeiro método estabelecido para obtenção do OCP consiste da hidrólise lenta de DCPD ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) a  $40^\circ\text{C}$  em uma solução de 0,5M de acetato com  $\text{pH} > 6,1$  (CHENG,1985).

O fosfato octacálcico pode ser obtido a partir da hidrólise do DCPD, com  $\text{pH}=6.8$  à temperatura ambiente. O pó de OCP obtido é aquecido por 48h`a  $120^\circ\text{C}$ ,  $160^\circ\text{C}$  e  $200^\circ\text{C}$ . A hidrólise do DCPD pode ser feita com água destilada por um período de três meses (CHICKERUR et al.,1980).

### **VII.4.2. Características estruturais e cristalográficas**

Experimentos envolvendo síntese de HAP demonstraram que o OCP pode ser formado como fase cristalina inicial. Cristais finos de OCP ou camadas finas de OCP podem existir junto a HAP, sem que sejam detectadas por DRX, devido a ausência de periodicidade ao longo de direções da rede distintas (GERMINE et al.,1988).

Tabela 3 - Dados estruturais do OCP

$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2 (\text{PO}_4)_4 (\text{H}_2\text{O})_5$			
<b>Grupo Espacial</b>	P - 1 (2)		
<b>Estrutura Cristalográfica</b>	Triclínico		
<b>Parâmetros de rede (a,b e c)</b>	19,69 2 Å	9,523 Å	6,835 Å
<b>Ângulos da célula <math>\alpha, \beta</math> e <math>\gamma</math></b>	90,2°	92,5°	108,7°
<b>Número de fórmulas por célula (Z)</b>	2		
<b>Volume da célula</b>	1213,1 Å <sup>3</sup>		
<b>Densidade</b>	2,673 g/cm <sup>3</sup>		
<b>Razão molar Ca/P</b>	1,33		
<b>PDF</b>	26-1056		
<b>ICSD</b>	65347		

### VII.4.3. Padrão de difração teórico

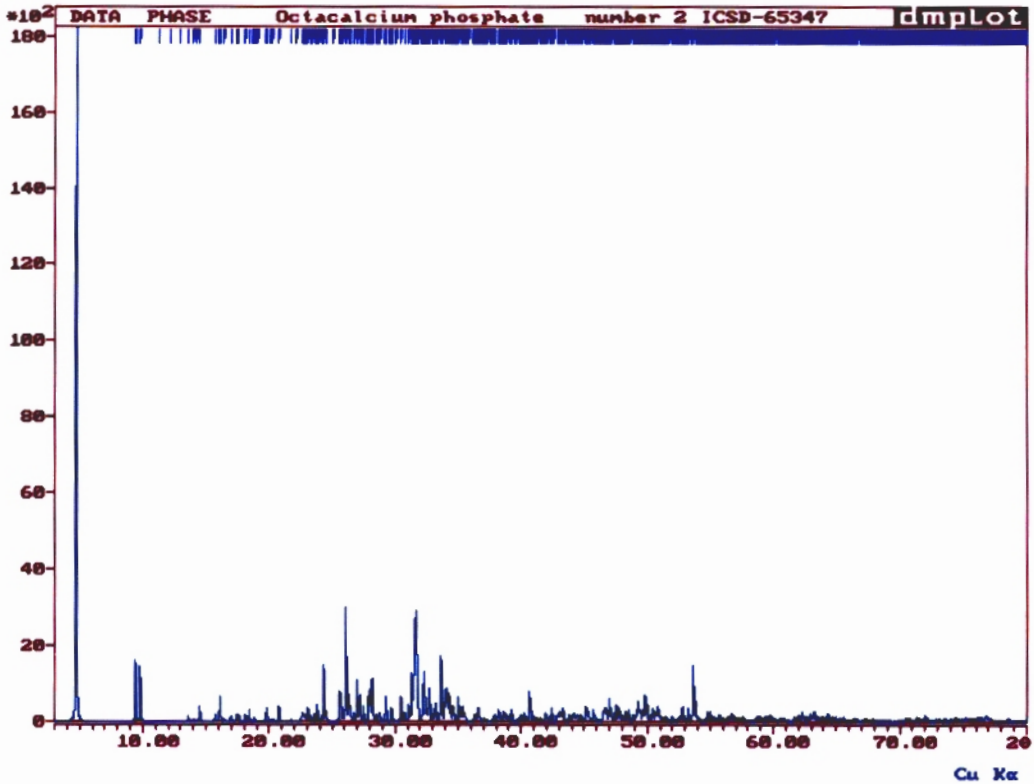


Figura 10 - Padrão de difração teórico do OCP

## VII.5. FOSFATO TRICÁLCICO $\alpha$ e $\beta$

### VII.5.1. Processos de obtenção

As rotas de obtenção mais aplicadas para obtenção do  $\beta$ -TCP são:

- Mistura equimolar de DCPD e OHAP ( $\text{Ca/P} = 1,67$ ) e calcinação.
- Calcinação de OHAP ( $\text{Ca/P} = 1,50$ ). O  $\beta$ -  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  é obtido por tratamento térmico acima de  $650^\circ\text{C}$ .

O  $\alpha$ -TCP pode ser preparado misturando-se HAP e  $\text{CaHPO}_4$  com razão molar 2:1.

A mistura é aquecida no ar por 1h a 1400°C e depois resfriada até a temperatura ambiente.

O  $\alpha$ -TCP se transforma em OHAP (Ca/P=1,50) em solução aquosa. O  $\alpha$ -TCP é mais biodegradável que o  $\beta$ -  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (BOHNER,2000).

### VII.5.2. Características estruturais e cristalográficas

O TCP pode ser estabilizado nas fases  $\alpha$  ou  $\beta$ , dependendo da temperatura aplicada na cristalização.

O  $\beta$ -TCP tem a mesma estrutura do mineral natural *whitlockite*, com pequenas porcentagens Fe, Mn e Mg como impurezas. Este mineral tem simetria trigonal , pertence ao grupo espacial R-3c.

A modificação de alta temperatura, a fase  $\alpha$ -TCP que é estável acima de 1125°C, tem semelhança estrutural com a apatita.

Tabela 4 -Dados estruturais do  $\alpha$ -TCP

$\alpha$ -Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>			
<b>Grupo Espacial</b>	P 1 21/a (14)		
<b>Estrutura Cristalográfica</b>	Monoclínico		
<b>Parâmetros de rede (a,b e c)</b>	12,887 Å	27,280 Å	15,219 Å
<b>Ângulos da célula <math>\alpha</math>, <math>\beta</math> e <math>\gamma</math></b>	90,0°	126,2°	90,0°
<b>Número de fórmulas por célula (Z)</b>	24		
<b>Volume da célula</b>	4.317,5 Å <sup>3</sup>		
<b>Densidade</b>	2,863 g/cm <sup>3</sup>		
<b>Razão molar Ca/P</b>	1,50		
<b>PDF</b>	29-359		
<b>ICSD</b>	923		

Tabela 5 -Dados estruturais do  $\beta$ -TCP

$\beta$ -Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>			
<b>Grupo Espacial</b>	R 3 c H (161)		
<b>Estrutura Cristalográfica</b>	Trigonal		
<b>Parâmetros de rede (a,b e c)</b>	10,439 Å	10,439 Å	37,375 Å
<b>Ângulos da célula <math>\alpha</math>, <math>\beta</math> e <math>\gamma</math></b>	90°	90°	120°
<b>Número de fórmulas por célula (Z)</b>	21		
<b>Volume da célula</b>	3.527,2 Å <sup>3</sup>		
<b>Densidade</b>	3,120 g/cm <sup>3</sup>		
<b>Razão molar Ca/P</b>	1,50		
<b>PDF</b>	9-169		
<b>ICSD</b>	6191		

VII.5.3. Padrões de difração teóricos

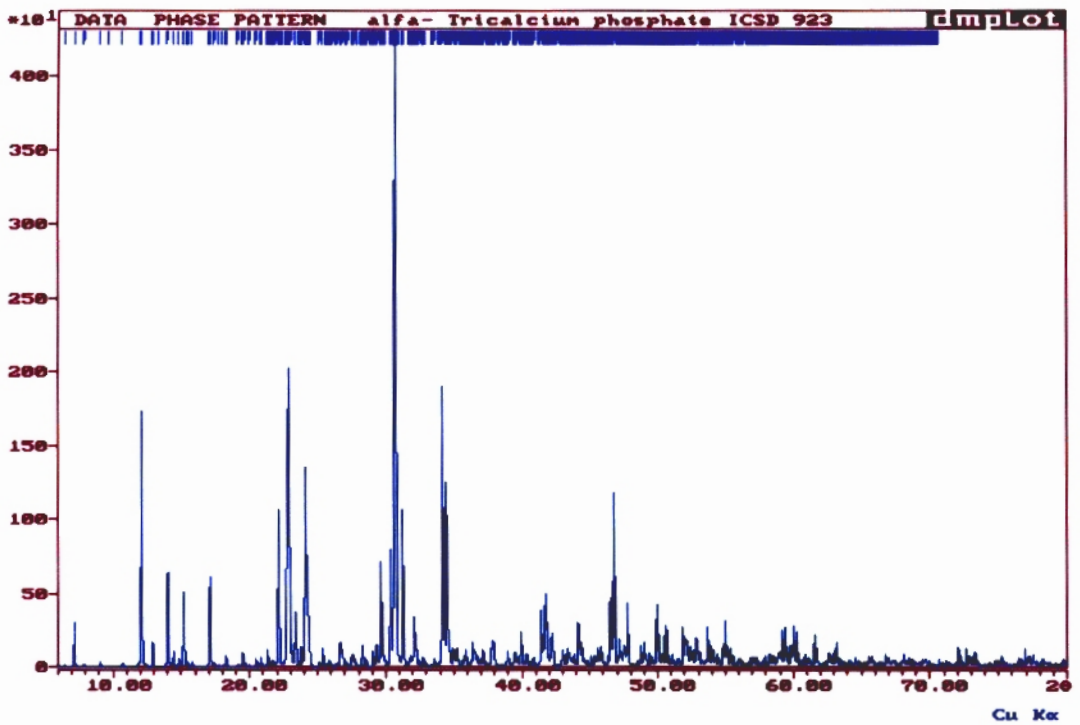


Figura 11 - Padrão de difração teórico do α-TCP

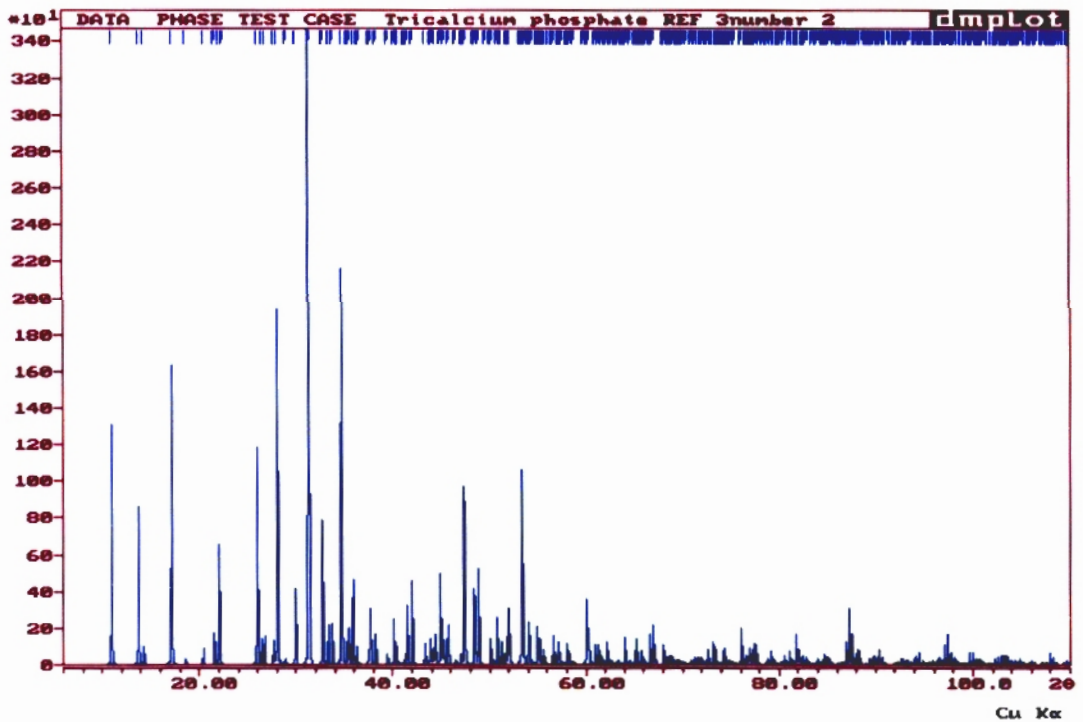


Figura 12 - Padrão de difração teórico do β-TCP

## VII.6. FOSFATO TETRACÁLCICO

### VII.6.1. Processos de obtenção

O TTCP é obtido por uma reação de estado sólido em temperaturas alta( em torno de 1400°C), a partir de uma solução equimolar de  $\text{CaCO}_3$  e DCP. A reação pode ocorrer em atmosfera de vácuo ou por resfriamento rápido para prevenção da hidratação, o que leva à formação de HAP (BOHNER,2000).

### VII.6.2. Características estruturais e cristalográficas

O TTCP é o mais solúvel dos fosfatos de cálcio em  $\text{pH} \sim 5$  e principal componente de muitos Compostos de fosfato de cálcio comercializados. Apesar da alta solubilidade a biodegradação é lenta.A estrutura pode ser descrita como um poliedro onde cada um dos 8 íons  $\text{Ca}^{+2}$  está coordenado com 7 ou 8 dos átomos de oxigênio dos íons  $\text{PO}_4^-$ . Os átomos de oxigênio dos íons do grupo  $\text{PO}_4^-$  estão ligados a 3 ou 4 íons  $\text{Ca}^{+2}$ . O íon óxido  $\text{O}^{-2}(1)$  é coordenado aos íons  $\text{Ca}^{+2}(1), \text{Ca}^{+2}(2), \text{Ca}^{+2}(4), \text{Ca}^{+2}(6)$ , que estão arranjados em um tetraedro em torno de  $\text{O}^{-2}(1)$ . O íon óxido  $\text{O}^{-2}(2)$  está coordenado com os íons  $\text{Ca}^{+2}(3), \text{Ca}^{+2}(5), \text{Ca}^{+2}(7), \text{Ca}^{+2}(8)$  (DICKENS et al.,1973).

Tabela 6 - Dados estruturais do TTCP

$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$			
<b>Grupo Espacial</b>	P 1 21 1 (4) Monoclínico		
<b>Estrutura Cristalográfica</b>	Monoclínico		
<b>Parâmetros de rede (a,b e c)</b>	7,023 Å	11,986 Å	9,473 Å
<b>Ângulos da célula <math>\alpha, \beta</math> e <math>\gamma</math></b>	90°	90,9°	90°
<b>Número de fórmulas por célula (Z)</b>	4		
<b>Volume da célula</b>	797,3 Å <sup>3</sup>		
<b>Densidade</b>	3,056g/cm <sup>3</sup>		
<b>Razão molar Ca/P</b>	2,00		
<b>ICDD</b>	25-1137		
<b>ICSD</b>	2631		

### VII.6.3. Padrão de difração teórico

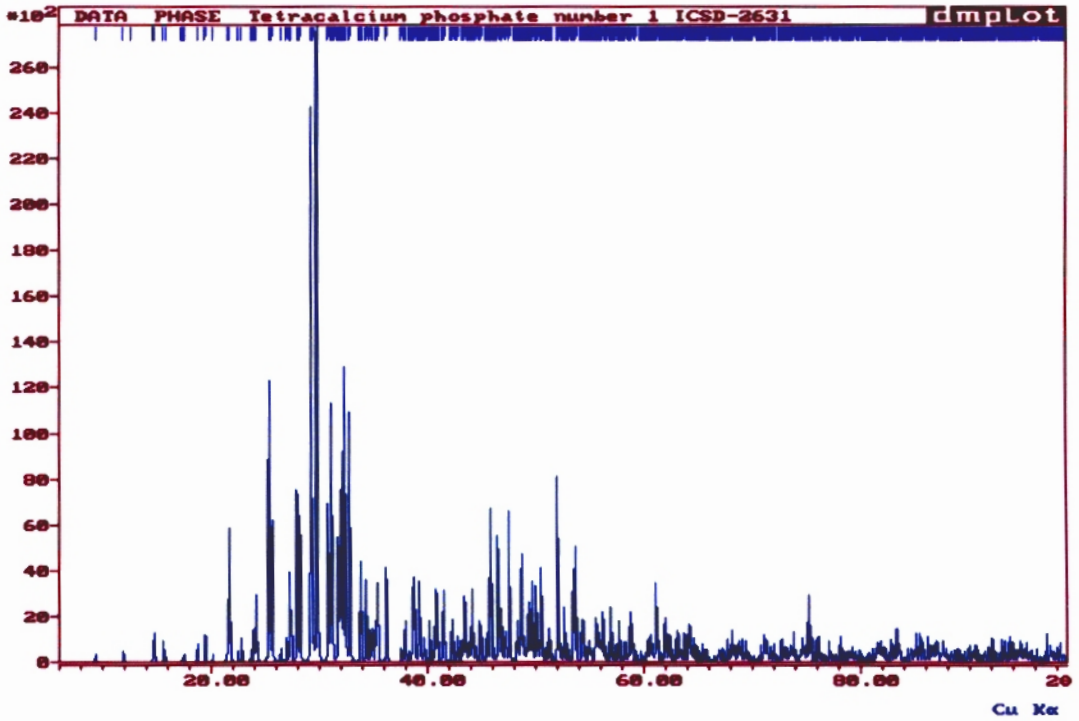


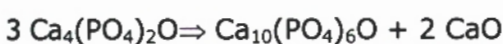
Figura 13 -Padrão de difração teórico do TTCP

## VII.7. OXIAPATITA

### VII.7.1. Processos de obtenção

O produto da desidratação da HAP (em temperaturas acima de 900°C) é a OAP,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ , que é importante como produto intermediário no processo de calcinação das apatitas para uso ortopédico (BOHNER,2000).

A OAP foi observada *in situ* por microscopia eletrônica como produto da decomposição de monóxido de fosfato tetracálcico não estequiométrico,  $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ , no feixe de elétrons de acordo com a reação :



### VII.7.2. Características estruturais e cristalográficas

Quando a HAP desidrata, uma molécula de água é removida para cada dois íons  $\text{OH}^-$  no canal hexagonal. Portanto, no modelo OAP um íon  $\text{O}^{2-}$  é deixado em todo segundo triângulo Ca. A vacância resultante no centro do outro triângulo causa repulsão entre os três íons  $\text{Ca}(2)$ . Como consequência do processo de desidratação, os dois triângulos  $\text{Ca}(2)$  em  $z=1/4$  e  $z=3/4$  tornam-se não equivalentes, eliminando o eixo  $6_3$  e o centro de simetria, e resultando no grupo espacial  $P\bar{6}$  (HENNING et al.,1999).

A DRX utiliza a dimensão maior do eixo c da oxiapatita, que aparece como um deslocamento do pico tipo (00l) para ângulos menores, permitindo a determinação da quantidade de HAP e OAP (GROSS et al.,1998).

Os dados cristalográficos para construção do padrão teórico foram encontrados em publicações(HENNING et al.,1999). Os arquivos PDF e ICSD não apresentam dados compatíveis com a estrutura deste composto.

Tabela 7 - Dados estruturais da OAP

Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> O			
<b>Grupo Espacial</b>	P -6 (174)		
<b>Estrutura Cristalográfica</b>			
<b>Parâmetros de rede (a,b e c)</b>	9,412 Å	9,412 Å	6,874 Å
<b>Ângulos da célula α, β e γ</b>	90°	90°	120°
<b>Número de fórmulas por célula (Z)</b>	1		
<b>Volume da célula</b>	527,74 Å <sup>3</sup>		
<b>Densidade</b>	3,104g/cm <sup>3</sup>		
<b>Razão molar Ca/P</b>	1,67		

## VII.7.3. Padrão de difração teórico

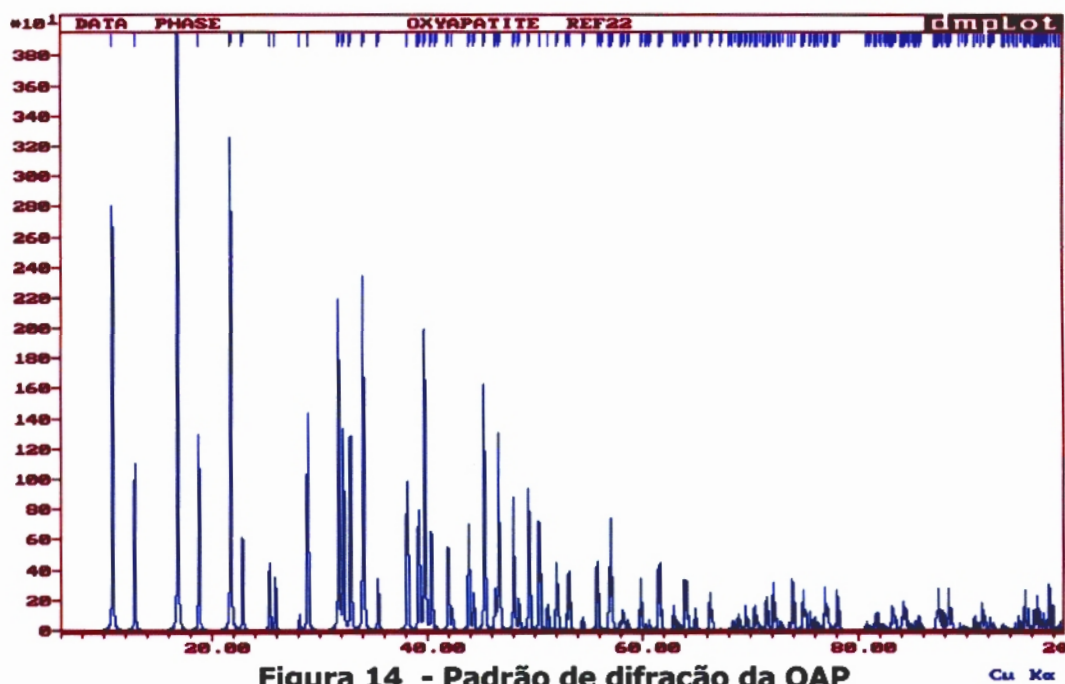


Figura 14 - Padrão de difração da OAP

## VII.8. FOSFATO DE CÁLCIO AMORFO (ACP)

O  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ;  $n=3-4,5$  e  $15-20\% \text{H}_2\text{O}$  é normalmente considerado como tendo razão Ca/P de 1,50. A presença do ACP é evidenciada pela ausência de picos no padrão de difração. ACP é mais solúvel que o DCPD (BOHNER,2000).

## VII.9. FOSFATO DICÁLCICO OU ORTOFOSFATO DE CÁLCIO HIDROGENADO E FOSFATO DICÁLCICO DI-HIDRATADO ( DCP e DCPD)

### VII.9.1. Processos de obtenção

Apesar de o DCP ser o fosfato de cálcio mais estável em pH baixos, é produto da recristalização do  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (DCPD) que precipita mais rapidamente.

O DCPD é o fosfato de cálcio mais fácil de sintetizar. O DCPD pode ser obtido em temperatura ambiente por reação química . Os reagentes  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , são dissolvidos em gel de silicato de sódio (KUMAR et al.,2001).

O DCPD é metaestável e pode ser convertido em DCP (pH<6), OCP(pH 6-7) ou PHA(pH>~7). *In vivo*, é convertido em DHA ou biodegradado e substituído por tecido ósseo.

### VII.9.2. Características estruturais e cristalográficas

O DCPD ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) é biocompatível, biodegradável e osteocondutivo. A estrutura do DCPD é semelhante a do mineral bruxita. Este composto foi detectado no osso, pedras renais e calos de fraturas.

A estrutura do DCP ( $\text{CaHPO}_4$ ) pode corresponder aos grupos espaciais P-1(2) e P1(1), dependendo do tipo de ligação dos átomos de H (CATT et al.,1982). A estrutura do DCP é semelhante a do mineral monetita.

**Tabela 8 -Dados estruturais do DCP**

$\text{CaH PO}_4$			
Grupo Espacial	P -1 (2)/ P 1 (1)		
<b>Parâmetros de rede (a,b e c)</b>	6,910 Å	6,627 Å	6,998 Å
<b>Ângulos da célula <math>\alpha, \beta</math> e <math>\gamma</math></b>	96,3°	103,8°	88,3°
<b>Número de fórmulas por célula (Z)</b>	4		
<b>Volume da célula</b>	309,3 Å <sup>3</sup>		
<b>Densidade</b>	2,90g/cm <sup>3</sup>		
<b>Razão molar Ca/P</b>	1,00		
<b>ICDD</b>	9-80		
<b>ICSD</b>	917, 2745, 10503, 31046, 38128/918		

Tabela 9 -Dados estruturais do DCPD

CaH PO <sub>4</sub> 2 H <sub>2</sub> O			
<b>Grupo Espacial</b>	I 1 a 1 (9)		
<b>Parâmetros de rede (a,b e c)</b>	5,812 Å	15,180Å	6,239 Å
<b>Ângulos da célula <math>\alpha, \beta</math> e <math>\gamma</math></b>	90°	116,4°	90°
<b>Número de fórmulas por célula (Z)</b>	4		
<b>Volume da célula</b>	492,9 Å <sup>3</sup>		
<b>Densidade</b>	2,90g/cm <sup>3</sup>		
<b>Razão molar Ca/P</b>	1,00		
<b>ICDD</b>	11-293		
<b>ICSD</b>	16132		

## VII.9.3. Padrões de difração teóricos

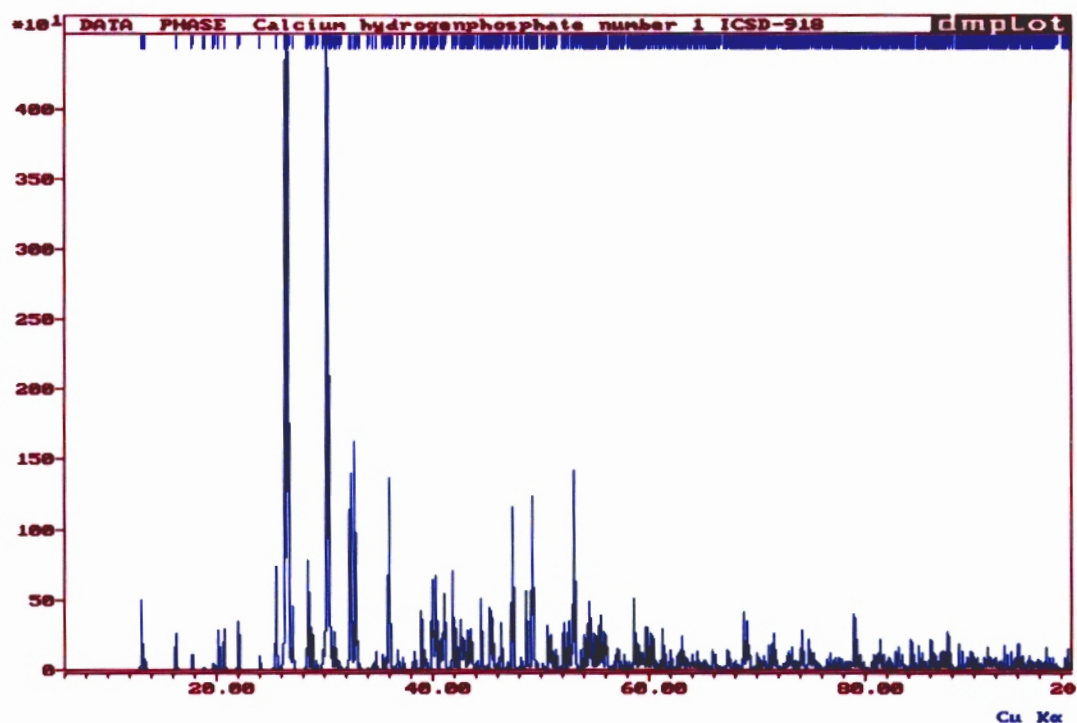


Figura 15 - Padrão de difração teórico do DCP ( P 1)

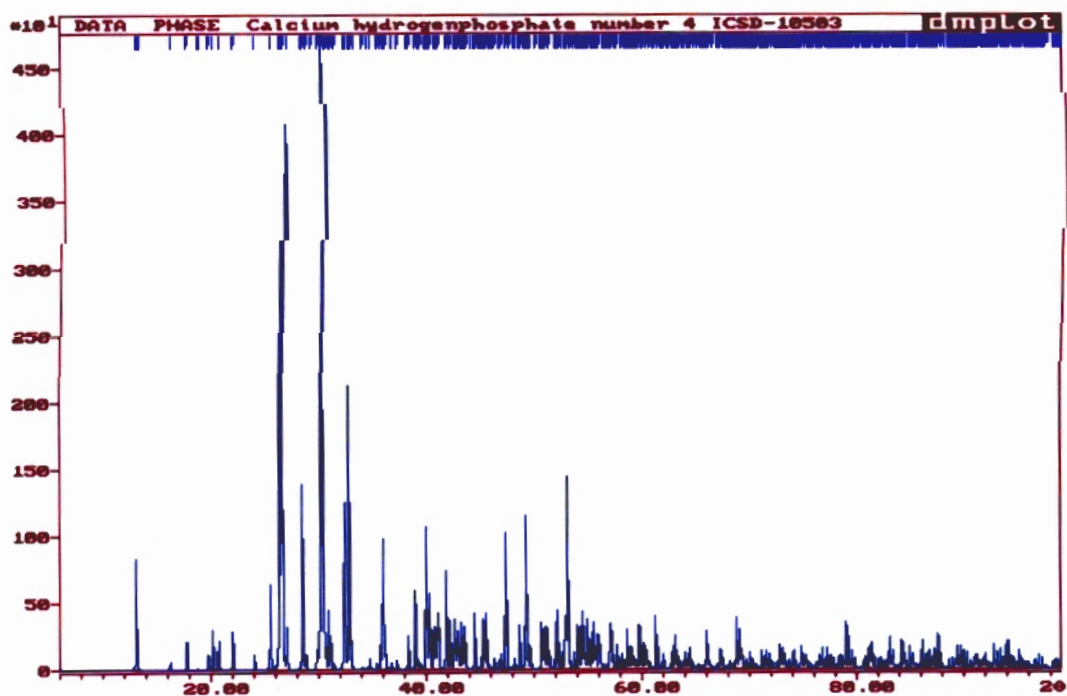


Figura 16 - Padrão de difração teórico do DCP ( P -1)

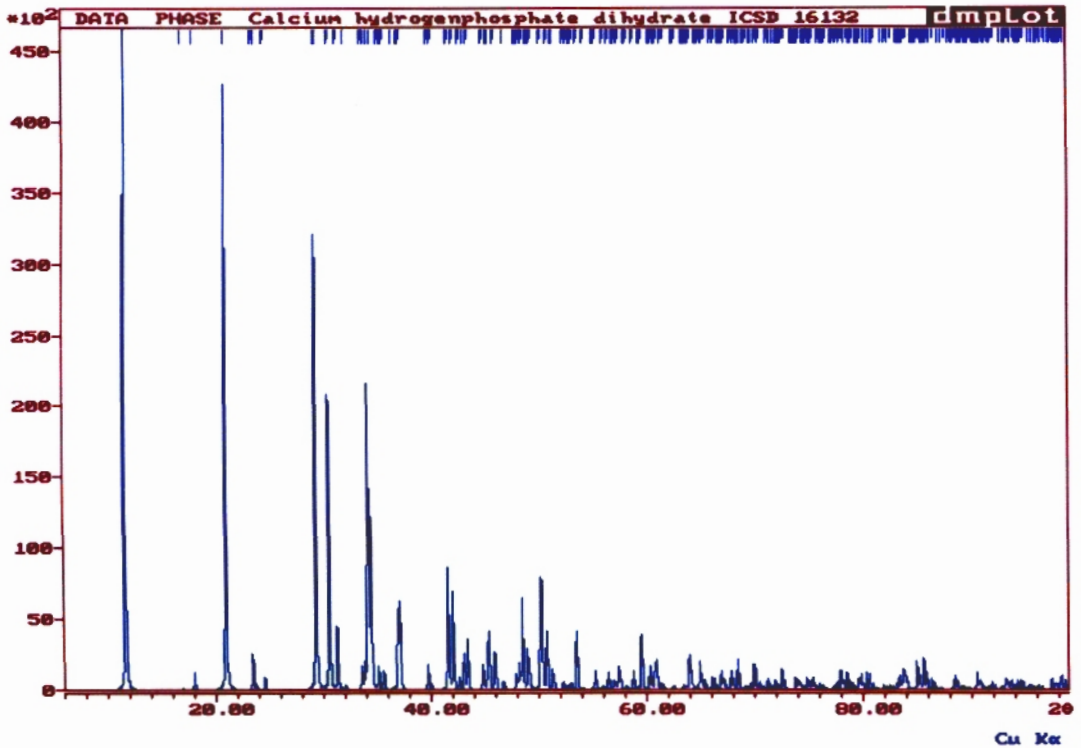


Figura 17 - Padrão de difração teórico do DCPD

## VII.10. PIROFOSFATO DE CÁLCIO OU DIFOSFATO DE CÁLCIO $\alpha$ E $\beta$

### VII.10.1. Processos de obtenção

O  $\alpha$ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ( $\alpha$ -CPP) é obtido pelo aquecimento do  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  até a temperatura  $1140^\circ\text{C}$ , que é o ponto de transição (ICDD-9345).

O  $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ( $\beta$ -CPP) é obtido pelo aquecimento do  $\text{CaHPO}_4$  até a temperatura de  $750^\circ\text{C}$  (ICDD-9-346).

O  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  é obtido pela hidratação do  $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . A cristalização é completada em 7 dias, à temperatura de  $25^\circ\text{C}$  (ICDD 41-488).

## VII.10.2. Características estruturais e cristalográficas

O pirofosfato de cálcio tem a formulação básica  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Os átomos da estrutura deste composto podem ser arranjados em 3 estruturas cristalográficas, dependendo da temperatura e da presença ou ausência de  $\text{H}_2\text{O}$ . Os compostos formados são:  $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

**Tabela 10 - Dados estruturais do  $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$**

$\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$			
<b>Grupo Espacial</b>	P 1 21/n 1 (14) Monoclínico		
<b>Parâmetros de rede (a,b e c)</b>	12,660Å	8,542Å	5,315 Å
<b>Ângulos da célula <math>\alpha</math>, <math>\beta</math> e <math>\gamma</math></b>	90°	90,3°	90°
<b>Número de fórmulas por célula (Z)</b>	4		
<b>Volume da célula</b>	574,8 Å <sup>3</sup>		
<b>Densidade</b>	2,95g/cm <sup>3</sup>		
<b>ICDD</b>	9-345		
<b>ICSD</b>	22225		

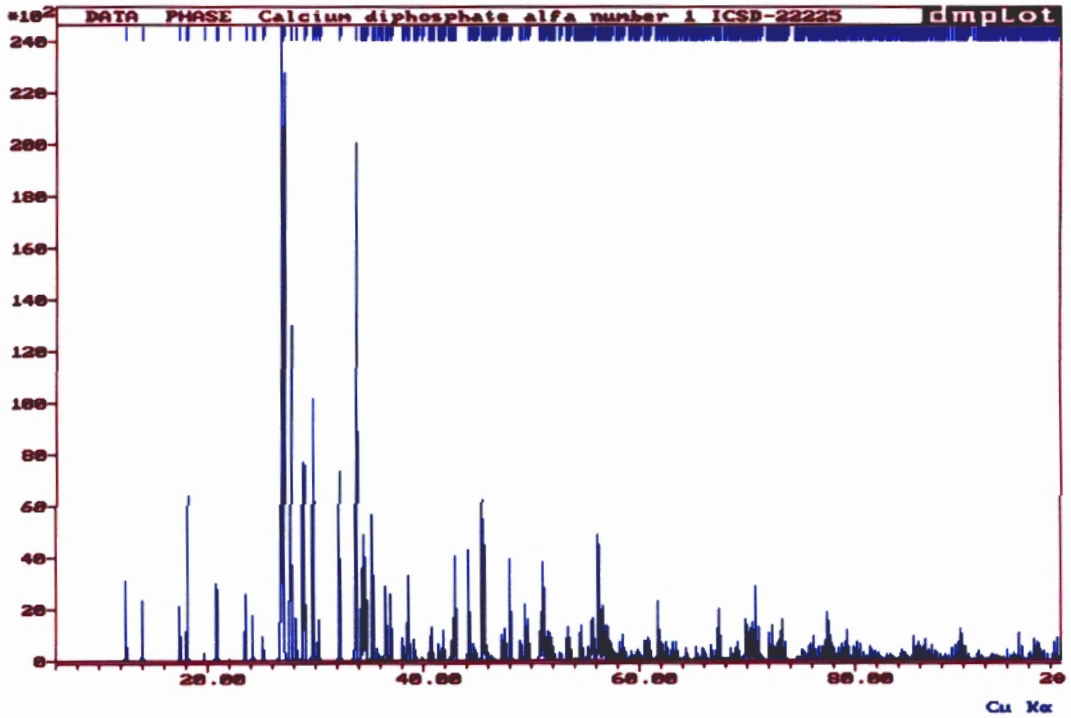
Tabela 11- Dados estruturais do  $\beta$ -  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 

$\beta$ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$			
<b>Grupo Espacial</b>	P 41 (76) Tetragonal		
<b>Parâmetros de rede (a,b e c)</b>	6,686 Å	6,686Å	24,147 Å
<b>Ângulos da célula <math>\alpha</math>, <math>\beta</math> e <math>\gamma</math></b>	90°	90°	90°
<b>Número de fórmulas por célula (Z)</b>	8		
<b>Volume da célula</b>	1079,4Å <sup>3</sup>		
<b>Densidade</b>	3,13g/cm <sup>3</sup>		
<b>ICDD</b>	33-297; 9-346		
<b>ICSD</b>	73712; 14313		

Tabela 12- Dados estruturais do  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 

$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			
<b>Grupo Espacial</b>	P -1 Triclínico		
<b>Parâmetros de rede (a,b e c)</b>	7,365 Å	8,287Å	6,691 Å
<b>Ângulos da célula <math>\alpha</math>, <math>\beta</math> e <math>\gamma</math></b>	103,0°	72,7°	95,0°
<b>Número de fórmulas por célula (Z)</b>	2		
<b>Volume da célula</b>	379,9Å <sup>3</sup>		
<b>Densidade</b>	2,55g/cm <sup>3</sup>		
<b>ICDD</b>	41-488		
<b>ICSD</b>	1912		

## VII.10.3. Padrões de difração teóricos

Figura 18 - Padrão de difração teórico do  $\alpha$ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$

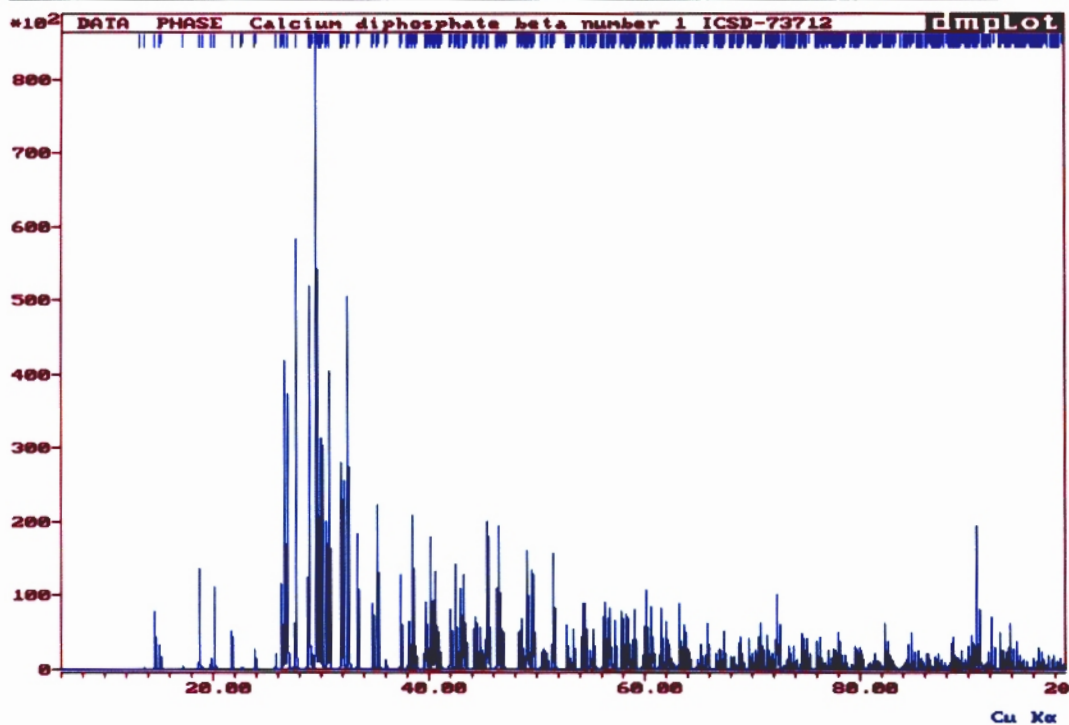


Figura 19- Padrão de difração teórico do  $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$

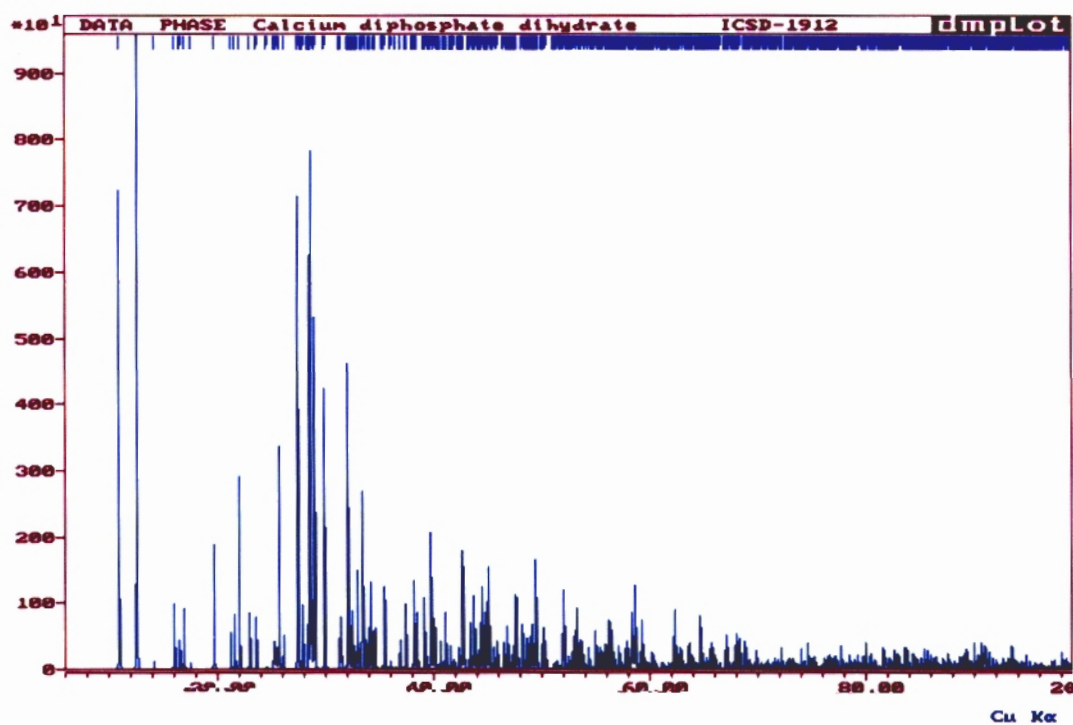


Figura 19a -Padrão de difração teórico do  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

## VII.11. FOSFATO MONOCÁLCICO E FOSFATO MONOCÁLCICO MONOHIDRATADO

### VII.11.1. Processos de obtenção

O  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  (MCP) pode ser obtido pelo aquecimento do  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (MCPM) acima de  $100^\circ\text{C}$ . O MCP é muito similar ao ao MCPM. Estes Compostos de fosfato de cálcio não são biocompatíveis devido à sua acidez, mas são bastante solúveis e podem ser usados como base para sintetização de outros Compostos de fosfato de cálcio (BOHNER,2000).

### VII.11.2. Características estruturais e cristalográficas

Tabela 13 - Dados estruturais do MCP

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$			
Grupo Espacial	P -1 (2) Triclínico		
Parâmetros de rede (a,b e c)	7,558 Å	8,253Å	5,555 Å
Ângulos da célula $\alpha, \beta$ e $\gamma$	$109,9^\circ$	$93,7^\circ$	$109,9^\circ$
Número de fórmulas por célula (Z)	2		
Volume da célula	$301,5\text{Å}^3$		
Densidade	$2,55\text{g}/\text{cm}^3$		
Razão molar Ca/P	0,50		
ICDD	9-390		
ICSD	2632;2633		

Tabela 14 -Dados estruturais do MCPM

Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O			
Grupo Espacial	P -1 (2) Triclínico		
Parâmetros de rede (a,b e c)	5,610 Å	5,610Å	6,460 Å
Ângulos da célula $\alpha$ , $\beta$ e $\gamma$	98,6°	118,0°	83,4°
Número de fórmulas por célula (Z)	2		
Volume da célula	375,7Å <sup>3</sup>		
Densidade	2,22g/cm <sup>3</sup>		
Razão molar Ca/P	0,50		
ICDD	9-347		
ICSD	133;16623		

## VII.11.3. Padrões de difração teóricos

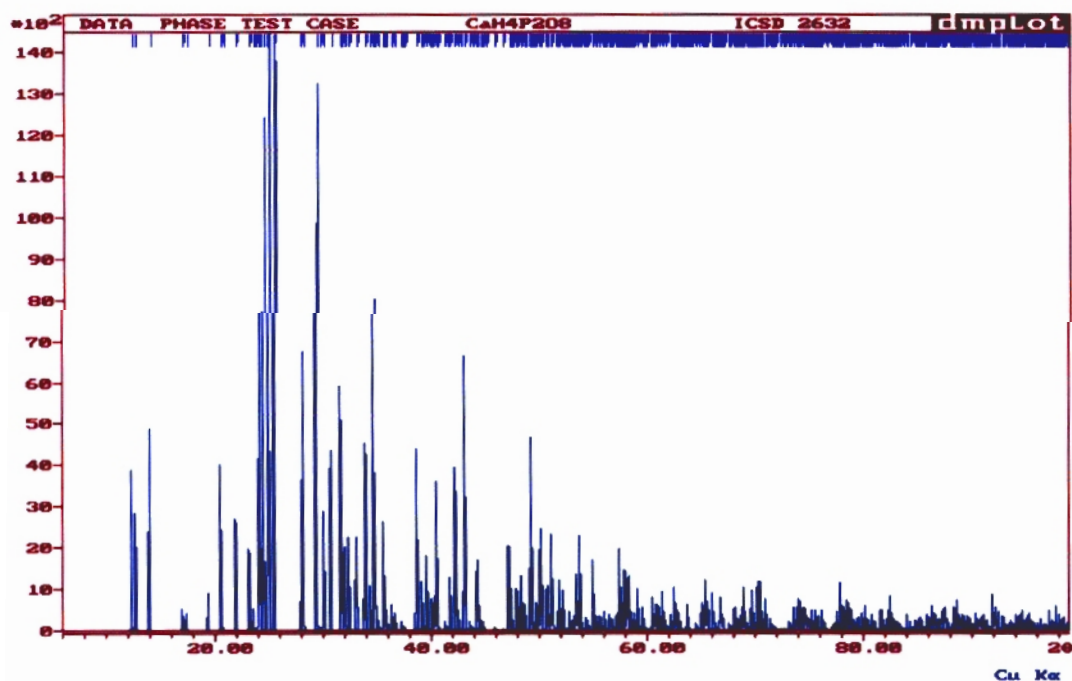


Figura 19b- Padrão de difração teórico do MCP

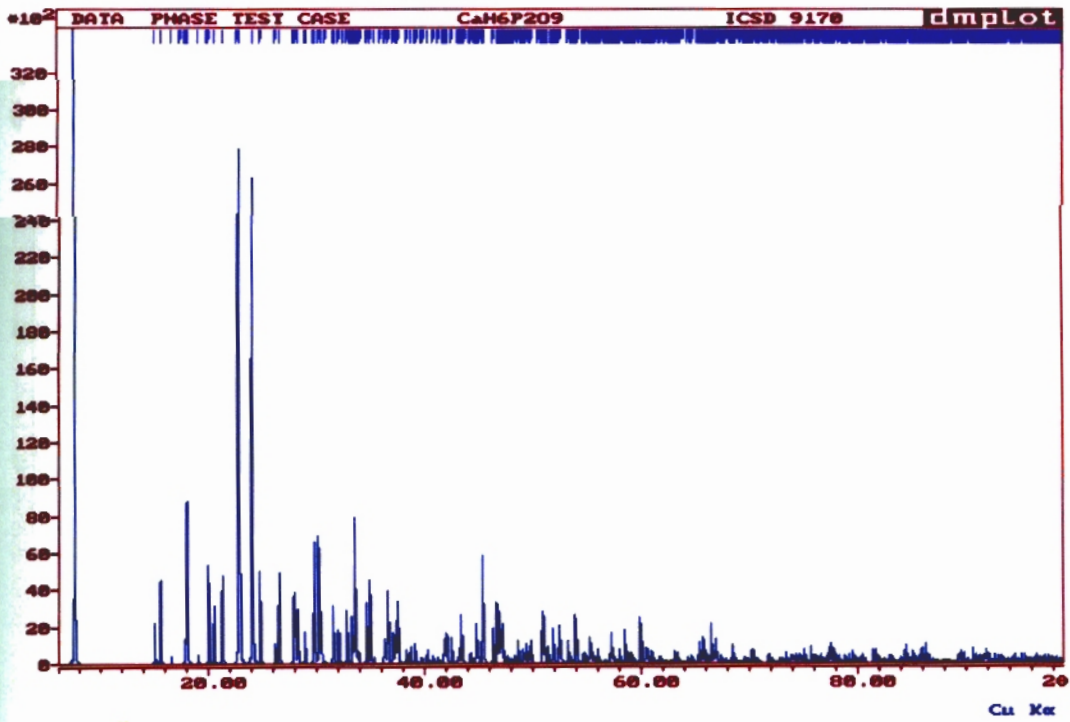


Figura 20 - Padrão de difração teórico do MCPM

## VII.12. HIDRÓXIDO DE CÁLCIO

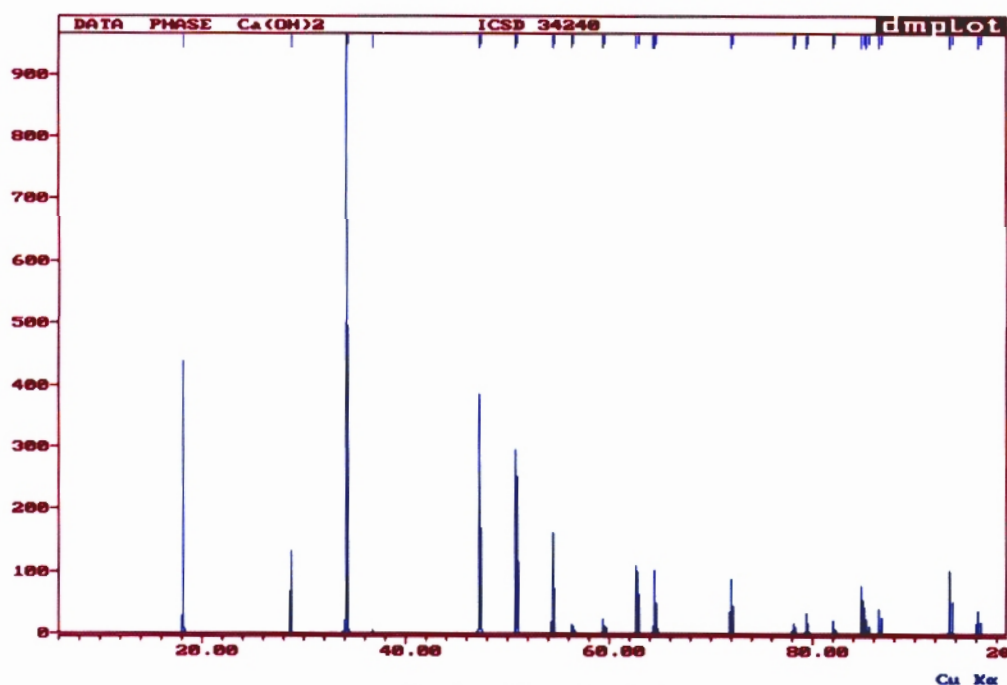
### VII.12.1. Processos de obtenção

O Ca(OH)<sub>2</sub> pode ser formado como um dos produtos da decomposição da HAP em temperaturas altas.

## VII.12.2. Características estruturais e cristalográficas

Tabela 15 - Dados estruturais do  $\text{Ca(OH)}_2$ 

Ca(OH) <sub>2</sub>			
Grupo Espacial	P -3 m 1 Trigonal		
Parâmetros de rede (a,b e c)	3,598 Å	3,598Å	4,940 Å
Ângulos da célula $\alpha, \beta$ e $\gamma$	90°	90°	120°
Número de fórmulas por célula (Z)	1		
Volume da célula	55,4Å <sup>3</sup>		
Densidade	3,15g/cm <sup>3</sup>		
ICDD	4-733		
ICSD	202225;64950;34240		

VII.12.3. Padrão de difração teórico do  $\text{Ca(OH)}_2$ Figura 21 - Padrão de difração teórico do  $\text{Ca(OH)}_2$

## VII.13. ÓXIDO DE CÁLCIO

### VII.13.1. Processos de obtenção

O CaO pode ser um dos produtos da decomposição da HAP em temperaturas altas.

### VII.13.2. Características estruturais e cristalográficas

**Tabela 16-Dados estruturais do CaO**

CaO			
<b>Grupo Espacial</b>	Fm -3 m Cúbico		
<b>Parâmetros de rede (a,b e c)</b>	4,808 Å	4,808Å	4,808 Å
<b>Ângulos da célula <math>\alpha</math>, <math>\beta</math> e <math>\gamma</math></b>	90°	90°	90°
<b>Número de fórmulas por célula (Z)</b>	4		
<b>Volume da célula</b>	111,1Å <sup>3</sup>		
<b>Densidade</b>	3,35g/cm <sup>3</sup>		
<b>ICSD</b>	28905; 60704;60199;61550		

## VII.13.3. Padrão de difração teórico

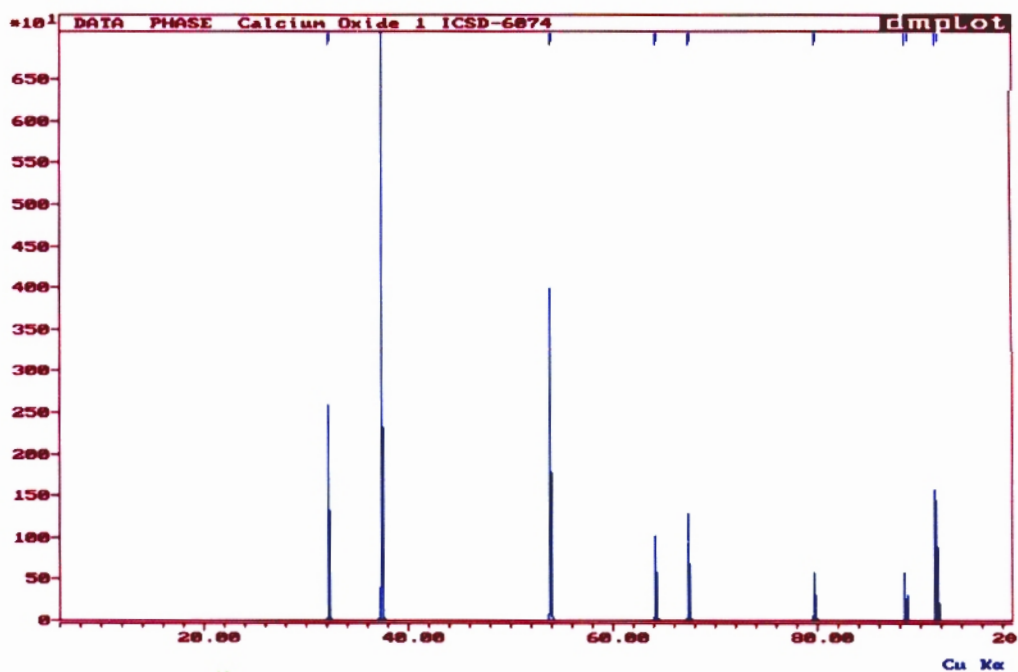


Figura 22 - Padrão de difração teórico do CaO

## VIII. ETAPA EXPERIMENTAL

### VIII.1.INTRODUÇÃO

Os objetivos a serem alcançados neste estudo podem ser vistos sob dois aspectos principais. O primeiro é o estudo do ponto de vista qualitativo e quantitativo das fases formadas sob diversas condições de aquecimento e resfriamento da hidroxiapatita, além de uma breve análise das modificações estruturais ocorridas nos processos de tratamento térmico.

O segundo aspecto se refere aos resultados que podem ser obtidos com a aplicação dos programas utilizados para análises pelo método de Rietveld para difração de raios X.

Os materiais aqui estudados são, sem dúvida, apropriados para este tipo de estudo. Entretanto, a definição das fases presentes é muito dificultada pela sobreposição das reflexões de Bragg.

Durante os refinamentos, foram utilizados todos recursos oferecidos pelos programas de aplicação, além de modificações nas condições experimentais para a maximização da precisão matemática. Entretanto, durante a aplicação do método pode se notar que a busca por uma alta precisão matemática dos resultados nem sempre ofereceu os parâmetros necessários para se alcançar os objetivos deste estudo.

Neste ponto, pode se concluir que em relação a estes objetivos, é de fundamental importância uma análise qualitativa dos padrões de difração coletados.

A definição dos picos de difração em relação a intensidade, posição e sobreposição deve ser tratada cuidadosamente antes de definir os arquivos de entrada do programa, ou seja, as fases presentes.

Apesar das dificuldades encontradas em determinados momentos do estudo, as possibilidades oferecidas com a aplicação do método de Rietveld surpreenderam por sua coerência. Pode-se afirmar que o método de Rietveld foi uma ferramenta indispensável para se obter informações, que com os resultados do estudo de difração de raios X isolados não seria possível.

A etapa experimental foi dividida em 6 capítulos.

O capítulo 1 refere-se ao estudo de alguns fosfatos comerciais, sendo que parte destes materiais foram utilizados na coleta de dados por difração de raios X e aplicação do método de Rietveld.

A estruturação deste capítulo foi feita para investigação dos materiais que poderiam oferecer as melhores condições iniciais para aplicação nas etapas experimentais posteriores. Pode-se notar neste estudo que o conteúdo descrito pelos fabricantes não correspondeu aos resultados obtidos para alguns materiais.

O capítulo 2 tem como objetivo investigar as etapas iniciais envolvidas nas transformações de fase da HAP durante o processo de decomposição térmica. As coletas de dados foram possíveis com a utilização da câmara de temperaturas altas, acessório do equipamento Rigaku, modelo Multiflex.

O capítulo 3 contém a análise dos materiais submetidos a tratamento térmico no capítulo 2 após o resfriamento, concluindo o estudo e definindo qualitativamente e quantitativamente as fases resultantes do processo de tratamento térmico.

No capítulo 4 foi utilizada uma amostra de hidroxiapatita com porcentagem de componente amorfo. Os efeitos do aumento da temperatura na estrutura da hidroxiapatita, determinação do tamanho médio de cristalitos e microdeformação foram analisados por uma rotina implementada no programa dbws9807a.

A proposta do capítulo 5 foi semelhante aos estudos feitos no capítulo 3, sendo que para este estudo foi utilizado um forno que alcança temperaturas de até 1650°C.

O capítulo 6 trata das transformações da hidroxiapatita submetida a temperaturas acima do ponto de fusão. O objetivo deste estudo foi identificar as fases resultantes do processo inicial de fusão.

## VIII.2. MATERIAIS UTILIZADOS

Os materiais utilizados inicialmente foram amostras de hidroxiapatita na forma de pó fino fornecidas pela empresa Plasma-Biototal Ltd.(STEVERSON,2000), denominadas **P214RA e P214RS**. De acordo com as informações fornecidas pela empresa o material é hidroxiapatita pura, com baixa porcentagem (< 1,0%) de concentração de íons ( F, Cl) e óxidos (CO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> e outros). A razão molar Ca/P obtida por FRX é 1,68. O tamanho de partículas é 9,5µm (90%).

A **amostra P214RS** é constituída do mesmo material da amostra **P214RA**. O material foi submetido a sinterização a 1.300°C por 2 horas. Apresenta cor azulada e tamanho de partículas 12µm (90%).

Outras amostras fornecidas pela empresa Plasma-Biototal Ltd. foram :  
**Amostra BCP(β-TCP)** : A informação enviada pela empresa caracteriza esta amostra como β-TCP puro. A presença da HAP foi confirmada pela análise do padrão de difração obtido. O tamanho de partículas é 16µm (90%).

As amostras comerciais que contem HAP e β-TCP são denominadas BCP (fosfato de cálcio bifásico).

**Amostra HAPR-02** : Hidroxiapatita pura, com tamanho de partículas 9,7µm (90%).

**Amostra β-TCP-02** : Fosfato tricálcico beta, com tamanho de partículas 34,0µm (90%) .

Os materiais utilizados adquiridos no Departamento de Engenharia de Materiais - Centro de Processamento de Pós Cerâmicos e Metálicos-Setor de Biomateriais do IPEN, na forma de pó fino foram :

**Amostra HAPam** : HAP com porcentagem de fase amorfa. O tamanho de partículas é  $110\mu\text{m}$  (90%).

**Amostra LaB<sub>6</sub>** : Hexaboreto de lantânio, utilizada como padrão instrumental.

**Amostra Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** : Alumina alfa, utilizada como padrão nas análises quantitativas de fases e padrão para definição da energia utilizada no síncrotron.

## **CAPÍTULO I. CARACTERIZAÇÃO DE FOSFATOS DE CÁLCIO COMERCIAIS**

### **I.1. COLETA DE DADOS E REFINAMENTO PELO MÉTODO DE RIETVELD**

O arquivo ICSD apresenta 9 fichas para a HAP. As fichas podem ser encontradas no Apêndice I, nas páginas 1-9.

As fichas utilizadas como dados iniciais para os arquivos de entrada dos programas dbws9807a e GSAS foram ICSD-26204 e 26205, que se referem à mesma publicação e são, portanto, idênticas; a ficha ICSD-22060 semelhante às anteriores, sendo que o oxigênio da posição 4 é representado junto a um átomo de hidrogênio; a ficha ICSD-203027, onde os eixos x e y são invertidos.

### **I.1.1. Amostra P214RA**

#### **a) Condição da coleta de dados :**

40kV, 20ma

Intervalo angular de  $5^\circ$  a  $130^\circ 2\theta$

Passo de contagem =  $0,02^\circ$

Tempo de contagem = 8s

Fendas de espalhamento, divergência e recepção :  $1/2^\circ$  ,  $1/2^\circ$ , 0,3mm

#### **b) Funções aplicadas no refinamento**

##### **Programa dbws9807a :**

Função de perfil : Pseudo – Voigt (5)

Função de radiação de fundo : refinamento do polinômio de  $5^\circ$  ordem

Função de correção de OP : função March-Dollase

Função de correção da assimetria do perfil : função de assimetria de Rietveld (1969)

Função de correção da rugosidade superficial : (1)

##### **Programa GSAS :**

Critério de convergência : 0,01

Fator de Marquardt : 1,10

Função de perfil : integração pelo método de Simpson (C.J.Howard, 1982)  
(função 2)

Função de radiação de fundo : função 5

Função de correção de OP : função de esféricos harmônicos para HAPh + HAPm e função March-Dollase para a HAP

Função de correção da rugosidade superficial : função 3 ( Suortti et.al)

**c) Resultados do refinamento**

**Arquivo de entrada do programa dbws9807a**

```

HYDROXYAPATITE          P214Ra          Rwp= 11.63%
  0  5  1  0  1  2  0  1  0  1  6  0  0  LINE 2.1
00111 10010 10000 000          LINE 3
  1.54050 1.54430 .50000 90.0000  8.0000  .8009  1.0000 35.0000 .0000
  15 .10 .95 .95 .95 .95          CYCLS EPS RELAX
P_CALC
  5.00 15.00          EXCLUDED REGION
O-2 .0470 .0320 16.0000          SCATTERING SET 2
  3.7504016.51510 2.84294 6.59203 1.54298 .31920 1.6209143.34860 .24206
P-1 .1000 .1200 30.9738          SCATTERING SET 2
-1.73957 2.00000 .36266 4.27224 2.74761 6.95860 5.40399 9.41438 6.26043
  14          PARAMS REFINED
  .0000 .1421 .0000 .0000 .0000 1.0000 .0000 ZER DISP TRANS p q
r t
  .0000 21.0000 .0000 .0000 .0000 .0000 .0000 CODEWORDS
  31.80 16.35 125.23 123.09 .00 .00 BACKGROUND
  51.0000 71.0000 81.0000 111.0000 .0000 .0000 CODEWORDS
PHASE 1 HYDROXYAPATITE          PHASE NUMBER 1
  8 2 1.0000 1.0 1.0 2.0 .00          #ATMS #FU AFQPA
PREFDIR ISWT
P 63/M          SPACE GROUP
CA1 4 CA+2 .33333 .66666 .00100 .50000 .97117 LBL M NTYP x y z B
So
  .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 .00 CODEWORDS
  .00 .00 .00 .00 .00 .00 BETAS
  .00 .00 .00 .00 .00 .00 CODEWORDS
CA2 6 CA+2 .24620 .99215 .25000 .50000 .95088 LBL M NTYP x y z B
So
  .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 .00 CODEWORDS
  .00 .00 .00 .00 .00 .00 BETAS
  .00 .00 .00 .00 .00 .00 CODEWORDS
P 6 P-1 .39890 .36964 .25000 .50000 .91446 LBL M NTYP x y z B
So
  .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 .00 CODEWORDS
  .00 .00 .00 .00 .00 .00 BETAS
  .00 .00 .00 .00 .00 .00 CODEWORDS
O1 6 O-2 .32703 .48386 .25000 1.00000 .92643 LBL M NTYP x y z B
So
  .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 .00 CODEWORDS
  .00 .00 .00 .00 .00 .00 BETAS
  .00 .00 .00 .00 .00 .00 CODEWORDS
O2 6 O-2 .58529 .46366 .25000 1.00000 .92501 LBL M NTYP x y z B
So
  .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 .00 CODEWORDS
  .00 .00 .00 .00 .00 .00 BETAS
  .00 .00 .00 .00 .00 .00 CODEWORDS
O3 12 O-2 .34221 .25785 .07050 1.00000 .89747 LBL M NTYP x y z B
So

```

```

        .00      .00      .00      .00      .00      .00      .00      CODEWORDS
    .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 .00000
        .00      .00      .00      .00      .00      .00      .00      CODEWORDS
OH      4 O-2      .00000 .00000 .20641 1.00000 .39744 LBL M NTYP x y z B
So
        .00      .00      .00      .00      .00      .00      .00      CODEWORDS
    .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 .00000
        .00      .00      .00      .00      .00      .00      .00      CODEWORDS
H      4 H-1      .00000 .00000 .05306 1.00000 .43556 LBL M NTYP x y z B
So
        .00      .00      .00      .00      .00      .00      .00      CODEWORDS
    .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 .00000
        .00      .00      .00      .00      .00      .00      .00      CODEWORDS
.539E-03 .5207      .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 SCALE Bo (OVERALL)
    11.00 140.50
    .02953 -.01956 .04221 .00000 .00000 .00000 .00000 U V W CT Z X Y
    130.30 .30 100.30 .00 .00 .00 .00 .00
    9.4200 9.4200 6.8818 90.0000 90.0000 120.0051 CELL PARAMETERS
    31.00 31.00 41.00 .00 .00 41.00
    .97914 .00000 .03018
R/RCF_ASYM
    120.50 .00 90.50
    .5982 .00000 .00000
(MIX_PARAMS)
    60.50 .00 .00
    .0000 .00000 .00000
SIDE)
    .00 .00 .00
    .0000
    .00 PEARSON ASYM.FACTOR
    
```

**Programa GSAS :**

name	type	ref/damp	fractional coordinates			Mult	Occupancy	Uiso	
CA1	CA	X5 5 F5	0.333333	0.666667	0.002050	4	0.8865	0.00853	
CA2	CA	X5 5 F5	0.246714	0.992951	0.250000	6	0.8649	0.00619	
P3	P	X5 5 F5	0.398422	0.368325	0.250000	6	0.8346	0.00740	
O4	O	X5 5 F5	0.325995	0.483734	0.250000	6	0.9454	0.01525	
O5	O	X5 5 F5	0.583717	0.463566	0.250000	6	0.9679	0.02545	
O6	O	X5 5 F5	0.341467	0.256634	0.068816	12	0.9424	0.02350	
O	O	X5 5 F5	0.000000	0.000000	0.195885	4	0.4599	0.00114	
H8	H	X5 5 5	0.000000	0.000000	0.154657	4	1.0000	0.50506	

**Hist 15 -- Phase 1 (type 2)**

Damping  Peak cutoff  Change Type

<input checked="" type="checkbox"/> GU	<input type="text" value="0.205322E+02"/>	<input type="checkbox"/> GV	<input type="text" value="0.000000E+00"/>	<input checked="" type="checkbox"/> GW	<input type="text" value="0.155190E+01"/>
<input checked="" type="checkbox"/> LX	<input type="text" value="0.101526E+02"/>	<input checked="" type="checkbox"/> LY	<input type="text" value="0.362910E+01"/>	<input checked="" type="checkbox"/> trns	<input type="text" value="0.336020E+01"/>
<input checked="" type="checkbox"/> asym	<input type="text" value="0.980706E+01"/>	<input checked="" type="checkbox"/> shft	<input type="text" value="-0.214246E+02"/>	<input checked="" type="checkbox"/> GP	<input type="text" value="0.631456E+01"/>
<input checked="" type="checkbox"/> stec	<input type="text" value="-0.192611E+01"/>	<input checked="" type="checkbox"/> ptec	<input type="text" value="-0.184036E+01"/>	<input checked="" type="checkbox"/> sfec	<input type="text" value="0.000000E+00"/>
<input checked="" type="checkbox"/> L11	<input type="text" value="0.158550E-01"/>	<input checked="" type="checkbox"/> L22	<input type="text" value="0.000000E+00"/>	<input checked="" type="checkbox"/> L33	<input type="text" value="0.000000E+00"/>
<input checked="" type="checkbox"/> L12	<input type="text" value="-0.850089E-02"/>	<input checked="" type="checkbox"/> L13	<input type="text" value="0.459093E-02"/>	<input checked="" type="checkbox"/> L23	<input type="text" value="0.111755E-01"/>

**March-Dollase Preferential Orientation**

Phase 1	u	v	w	Ratio	Damping
axis 1	<input type="text" value="1.00"/>	<input type="text" value="1.00"/>	<input type="text" value="2.00"/>	<input type="text" value="0.942540"/>	<input checked="" type="checkbox"/>

**Tabela 1 - Valores estruturais teóricos e experimentais para a amostra P214RA**

	<b>Valores teóricos</b>	<b>Dbws9807a</b>	<b>GSAS</b>
<b>Parâmetros de rede</b>	a &b=9,424Å c=6,879 Å	a&b= 9,419Å± 0,002 c=6,881Å ±0,002	a&b= 9,425Å±0,001 c=6,885 Å±0,001
<b>Volume da célula</b>	529,1 Å <sup>3</sup>	528,9 Å <sup>3</sup> ±0,2	529,5Å <sup>3</sup> ±0,3
<b>Densidade</b>	3,140 g/cm <sup>3</sup>	2,886 g/cm <sup>3</sup>	2,862 g/cm <sup>3</sup>

**Tabela 2 - Resíduos obtidos no refinamento da amostra P214RA**

	<b>Resíduos</b>					
	<b>R<sub>E</sub></b>	<b>R<sub>p</sub></b>	<b>R<sub>WP</sub></b>	<b>S</b>	<b>R<sub>B</sub></b>	<b>D<sub>WD</sub></b>
<b>Dbws9807a</b>	7,41	8,71	11,63	1,56	2,69	0,52
<b>GSAS</b>	7,41	7,62	9,67	1,45	4,32	1,03

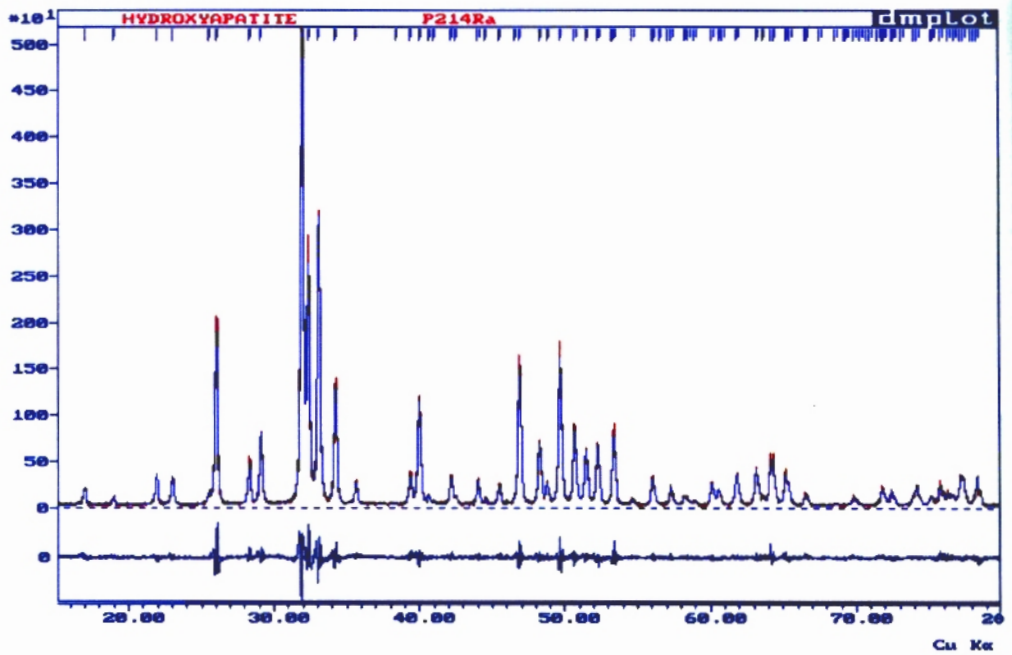


Figura 1 - Plotagem do padrão calculado e observado para a amostra P214RA (dbws9807a)

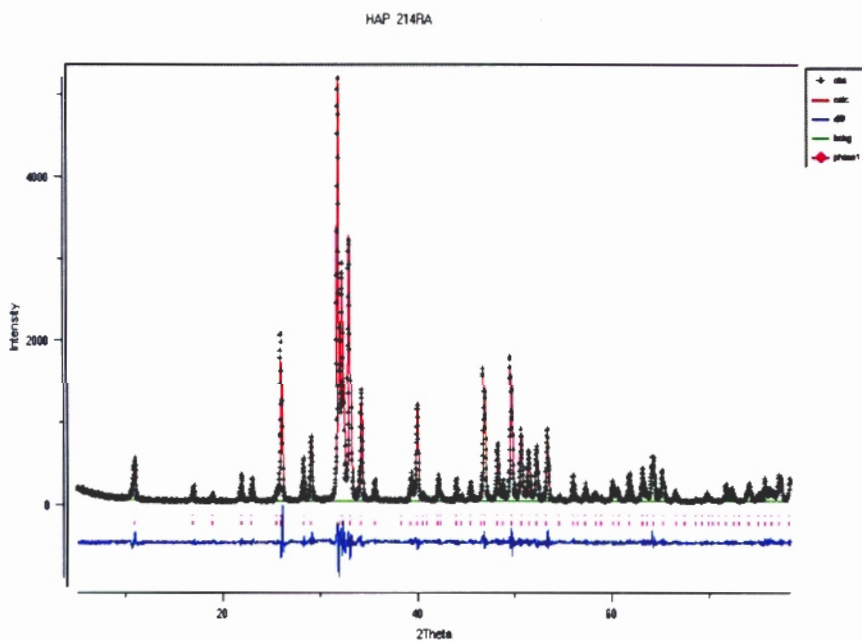


Figura 2 - Plotagem do padrão de difração calculado e observado para a amostra P214RA (GSAS)

#### d) Discussão dos resultados

Os resíduos obtidos no refinamento mostram uma boa aproximação entre o padrão calculado e observado e uma boa definição da estrutura para os dois programas aplicados.

Observando-se a plotagem dos refinamentos nota-se que, na diferença entre os padrões calculado e observado, alguns picos poderiam ser ajustados mais precisamente.

Os padrões de difração das estruturas hexagonal e monoclinica da HAP são muito semelhantes, como foi visto na seção VII.3.

A introdução da estrutura HAP monoclinica, portanto, pode acrescentar dados à definição da estrutura e resolver a aproximação do perfil com maior precisão.

#### I.1.2. Amostra P214RA com inclusão da fase HAP monoclinica

#### c) Resultados do refinamento

##### Arquivo de entrada do programa dbws9807a

```

HYDROXYAPATITE          P214RM          Rwp= 11.63%
 0 5 2 0 1 2 0 1 0 1 6 0 0 LINE 2.1
00111 10010 10000 000 LINE 3
 1.54050 1.54430 .50000 90.0000 6.0000 .8009 1.0000 35.0000 .0000
 20 .10 .95 .95 .95 .95 CYCLS EPS RELAX
P_CALC
 5.00 15.00 EXCLUDED REGION
O-2 .0470 .0320 16.0000 SCATTERING SET 2
 3.7504016.51510 2.84294 6.59203 1.54298 .31920 1.6209143.34860 .24206
P-1 .1000 .1200 30.9738 SCATTERING SET 2
-1.73957 2.00000 .36266 4.27224 2.74761 6.95860 5.40399 9.41438 6.26043
 23 PARAMS REFINED
 .0000 .1581 .0000 .0000 .0000 1.0000 .0000 ZER DISP TRANS p q
r t
 .0000 21.0000 .0000 .0000 .0000 .0000 .0000 CODEWORDS
 67.48 490.04 1860.72 2603.38 1229.09 .00 BACKGROUND
 51.0000 71.0000 81.0000 111.0000 231.0000 .0000 CODEWORDS
PHASE 1 HYDROXYAPATITE PHASE NUMBER 1
 8 2 1.0000 1.0 1.0 2.0 .00 #ATMS #FU AFQPA
PREFDIR ISWT
P 63/M SPACE GROUP

```

CA1	4	CA+2	.33333	.66666	.00163	.50000	1.00000	LBL M NTYP x y z B
So								
			.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	BETAS
	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
CA2	6	CA+2	.24600	.99178	.25000	.50000	1.00000	LBL M NTYP x y z B
So								
			.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	BETAS
	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
P	6	P-1	.39865	.36918	.25000	.50000	1.00000	LBL M NTYP x y z B
So								
			.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	BETAS
	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
O1	6	O-2	.32696	.48611	.25000	1.00000	1.00000	LBL M NTYP x y z B
So								
			.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	BETAS
	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
O2	6	O-2	.58625	.46506	.25000	1.00000	1.00000	LBL M NTYP x y z B
So								
			.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	BETAS
	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
O3	12	O-2	.34259	.25751	.06898	1.00000	1.00000	LBL M NTYP x y z B
So								
			.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	BETAS
	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
OH	4	O-2	.00000	.00000	.20355	1.00000	.50000	LBL M NTYP x y z B
So								
			.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	BETAS
	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
H	4	H-1	.00000	.00000	.39776	1.00000	.50000	LBL M NTYP x y z B
So								
			.00	.00	360.30	.00	.00	CODEWORDS
	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	BETAS
	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
	.345E-03	-.8007						SCALE Bo (OVERALL)
	11.00	150.50						
	.04204	-.01956	.02958	.00000	.00000	.00000	.00000	U V W CT Z X Y
	200.30	.30	100.30	.00	.00	.00	.00	
	9.4209	9.4209	6.8817	90.0000	90.0000	119.9993		CELL PARAMETERS
	31.00	31.00	41.00	.00	.00	41.00		
	.91989	.00000	.04475					PREF1 PREF2
R/RCF_ASYM								
	120.50	.00	90.50					
	.5595	-.0004	.0000					NA NB NC
(MIX_PARAMS)								
	60.50	220.50	.00					
	.0000	.0000	.0000					NA NB NC (HIGH
SIDE)								
	.00	.00	.00					
	.0000							PEARSON ASYM.FACTOR
	.00							
PHASE 2 HYDROXYAPATITE				MONOCLINICA				PHASE NUMBER 2
	22	4	1.0000	2.0	1.0	1.0	.00	#ATMS #FU AFQPA
PREFDIR ISWT								
P 1 1 21/B								SPACE GROUP
CA1	4	CA+2	.35538	.59273	-.01884	1.22000	1.00000	LBL M NTYP x y z B
So								
			.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	BETAS

CA2	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
So	4	CA+2	.34257	.59389	.48038	1.22000	1.00000	.00	LBL M NTYP x y z B
			.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
			.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	BETAS
			.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
CA3	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
So	4	CA+2	.23759	.23789	.25987	1.22000	1.00000	.00	LBL M NTYP x y z B
			.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
			.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	BETAS
			.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
CA4	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
So	4	CA+2	.99648	.62057	.72314	1.22000	1.00000	.00	LBL M NTYP x y z B
			.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
			.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	BETAS
			.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
CA5	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
So	4	CA+2	.28502	.37976	.72601	.75000	1.00000	.00	LBL M NTYP x y z B
			.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
			.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	BETAS
			.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
P1	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
So	4	P	.38157	.43341	.24335	.95000	1.00000	.00	LBL M NTYP x y z B
			.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
			.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	BETAS
			.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
P2	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
So	4	P	.63665	.27149	.25000	.95000	1.00000	.00	LBL M NTYP x y z B
			.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
			.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	BETAS
			.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
P3	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
So	4	P	.06220	.45523	.84069	.95000	1.00000	.00	LBL M NTYP x y z B
			.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
			.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	BETAS
			.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
O1	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
So	4	O-2	.29915	.46567	.29366	1.00000	1.00000	.00	LBL M NTYP x y z B
			.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
			.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	BETAS
			.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
O2	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
So	4	O-2	.65286	.38940	.86429	1.00000	1.00000	.00	LBL M NTYP x y z B
			.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
			.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	BETAS
			.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
O3	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
So	4	O-2	.16016	.57790	.26224	1.00000	1.00000	.00	LBL M NTYP x y z B
			.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
			.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	BETAS
			.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
O4	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
So	4	O-2	.62278	.48569	.26979	1.00000	1.00000	.00	LBL M NTYP x y z B
			.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
			.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	BETAS
			.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
O5	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
So	4	O-2	.53796	.28184	.21155	1.00000	1.00000	.00	LBL M NTYP x y z B
			.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
			.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	BETAS
			.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
O6	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
So	4	O-2	.13007	.52224	.73620	1.00000	1.00000	.00	LBL M NTYP x y z B
			.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
			.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	BETAS

	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00		CODEWORDS
O7	4	O-2	.37814	.39119	.09186	1.00000	1.00000		LBL M NTYP x y z B
So								.00	CODEWORDS
	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000		BETAS
	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00		CODEWORDS
O8	4	O-2	.78090	.29059	.09012	1.00000	1.00000		LBL M NTYP x y z B
So								.00	CODEWORDS
	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000		BETAS
	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00		CODEWORDS
O9	4	O-2	.07441	.43676	.64150	1.00000	1.00000		LBL M NTYP x y z B
So								.00	CODEWORDS
	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000		BETAS
	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00		CODEWORDS
O10	4	O-2	.43029	.32606	.45872	1.00000	1.00000		LBL M NTYP x y z B
So								.00	CODEWORDS
	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000		BETAS
	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00		CODEWORDS
O11	4	O-2	.77101	.28909	.44497	1.00000	1.00000		LBL M NTYP x y z B
So								.00	CODEWORDS
	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000		BETAS
	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00		CODEWORDS
O12	4	O-2	.06419	.41479	1.11254	1.20000	1.00000		LBL M NTYP x y z B
So								.00	CODEWORDS
	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000		BETAS
	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00		CODEWORDS
O13	4	O-2	.98342	.24858	.31419	1.40000	1.00000		LBL M NTYP x y z B
So								.00	CODEWORDS
	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000		BETAS
	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00		CODEWORDS
H	4	H	.00000	.25000	.48641	1.50000	1.00000		LBL M NTYP x y z B
So								.00	CODEWORDS
	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000		BETAS
	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00		CODEWORDS
	.269E-04	.0000							SCALE Bo (OVERALL)
	130.50	.00							
	.11253	.00000	.06241	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	U V W CT Z X Y
	190.20	.00	140.20	.00	.00	.00	.00	.00	
	9.4404	18.9382	6.9090	90.0000	90.0000	120.3670			CELL PARAMETERS
	160.50	170.50	180.50	.00	.00	180.50			
	1.00000	.00000	.00000						PREF1 PREF2
	R/RCF_ASYM								
	.00	.00	.00						
	.3291	.0000	.0000						NA NB NC
	(MIX_PARAMS)								
	210.20	.00	.00						
	.0000	.0000	.0000						NA NB NC (HIGH
	SIDE)								
	.00	.00	.00						
	.0000								PEARSON ASYM.FACTOR
	.00								

## Programa GSAS :

* name	type	ref/damp	fractional coordinates			Mult	Occupancy	Uiso
1 CA1	CA	5 5 5	0.333333	0.666667	0.002515	4	1.0000	0.00853
2 CA2	CA	5 5 5	0.246030	0.993753	0.250000	6	1.0000	0.00619
3 P3	P	5 5 5	0.399034	0.369406	0.250000	6	1.0000	0.00740
4 O4	O	5 5 5	0.326550	0.481387	0.250000	6	1.0000	0.01525
5 O5	O	5 5 5	0.584848	0.460838	0.250000	6	1.0000	0.02545
6 O6	O	5 5 5	0.339534	0.258130	0.069750	12	1.0000	0.02350
7 O	O	5 5 5	0.000000	0.000000	0.194131	4	0.5000	0.00114
8 H8	H	5 5 5	0.000000	0.000000	0.187915	4	0.5000	0.50506

* name	type	ref/damp	fractional coordinates			Mult	Occupancy	Uiso
1 O	O	5 5 0	0.327509	0.490705	0.260498	4	1.0000	0.06361
2 O	O	5 5 0	0.460446	0.308152	0.783922	4	1.0000	0.04927
3 O	O	5 5 0	0.168511	0.567204	0.336303	4	1.0000	0.01872
4 O	O	5 5 0	0.583054	0.490440	0.230574	4	1.0000	0.01402
5 O	O	5 5 0	0.567427	0.325401	0.225104	4	1.0000	0.03400
6 O	O	5 5 0	0.139093	0.555007	0.781524	4	1.0000	0.04450
7 O	O	5 5 0	0.309824	0.354152	0.076496	4	1.0000	0.03109
8 O	O	5 5 0	0.734460	0.286041	0.003947	4	1.0000	0.00417
9 O	O	5 5 0	0.075852	0.394606	0.587274	4	1.0000	0.02499
10 O	O	5 5 0	0.392784	0.387992	0.441194	4	1.0000	0.04113
11 O	O	5 5 0	0.764522	0.308909	0.473417	4	1.0000	0.00539
12 O	O	5 5 0	0.125659	0.454739	1.000140	4	1.0000	0.00473
13 Ca	CA	5 5 0	0.365192	0.580706	0.017804	4	1.0000	0.03245
14 Ca	CA	5 5 0	0.336992	0.578551	0.481401	4	1.0000	0.01032
15 Ca	CA	5 5 0	0.241535	0.250460	0.271547	4	1.0000	0.02789
16 Ca	CA	5 5 0	0.995439	0.615391	0.753305	4	1.0000	0.01306
17 Ca	CA	5 5 0	0.271824	0.378712	0.743723	4	1.0000	0.00580
18 P	P	5 5 0	0.388176	0.445811	0.256421	4	1.0000	0.04445
19 P	P	5 5 0	0.637281	0.280576	0.244841	4	1.0000	0.02146
20 P	P	5 5 0	0.025943	0.449338	0.742505	4	1.0000	0.00650
21 O	O	5 5 0	0.969649	0.247126	0.318883	4	1.0000	0.02107
22 H	H	0 0 0	0.000000	0.250000	0.439200	4	1.0000	0.02500

-Hist 15 - Phase 1 (type 2)

Damping <input type="text" value="4"/>		Peak cutoff <input type="text" value="0.00100"/>		Change Type	
GU <input checked="" type="checkbox"/>	<input type="text" value="0.000000E+00"/>	GV <input type="checkbox"/>	<input type="text" value="0.000000E+00"/>	GW <input checked="" type="checkbox"/>	<input type="text" value="0.168008E+02"/>
LX <input checked="" type="checkbox"/>	<input type="text" value="0.673523E+01"/>	LY <input checked="" type="checkbox"/>	<input type="text" value="0.727793E+01"/>	trns <input checked="" type="checkbox"/>	<input type="text" value="0.817677E+00"/>
asym <input checked="" type="checkbox"/>	<input type="text" value="0.557546E+01"/>	shft <input checked="" type="checkbox"/>	<input type="text" value="-0.208374E+02"/>	GP <input checked="" type="checkbox"/>	<input type="text" value="0.000000E+00"/>
stec <input checked="" type="checkbox"/>	<input type="text" value="-0.757286E+00"/>	ptec <input checked="" type="checkbox"/>	<input type="text" value="-0.286374E+01"/>	sfec <input checked="" type="checkbox"/>	<input type="text" value="0.000000E+00"/>
L11 <input checked="" type="checkbox"/>	<input type="text" value="0.000000E+00"/>	L22 <input checked="" type="checkbox"/>	<input type="text" value="0.000000E+00"/>	L33 <input checked="" type="checkbox"/>	<input type="text" value="0.366602E-03"/>
L12 <input checked="" type="checkbox"/>	<input type="text" value="0.626925E-02"/>	L13 <input checked="" type="checkbox"/>	<input type="text" value="0.286800E-02"/>	L23 <input checked="" type="checkbox"/>	<input type="text" value="0.434897E-03"/>

-Hist 15 - Phase 2 (type 2)

Damping <input type="text" value="4"/>		Peak cutoff <input type="text" value="0.10000"/>		Change Type	
GU <input checked="" type="checkbox"/>	<input type="text" value="0.000000E+00"/>	GV <input type="checkbox"/>	<input type="text" value="0.000000E+00"/>	GW <input checked="" type="checkbox"/>	<input type="text" value="0.199559E+01"/>
LX <input checked="" type="checkbox"/>	<input type="text" value="0.104841E+02"/>	LY <input checked="" type="checkbox"/>	<input type="text" value="0.186901E+01"/>	trns <input checked="" type="checkbox"/>	<input type="text" value="0.611532E-01"/>
asym <input checked="" type="checkbox"/>	<input type="text" value="0.822587E+01"/>	shft <input checked="" type="checkbox"/>	<input type="text" value="-0.630709E+01"/>	GP <input checked="" type="checkbox"/>	<input type="text" value="0.000000E+00"/>
stec <input checked="" type="checkbox"/>	<input type="text" value="-0.118526E+00"/>	ptec <input checked="" type="checkbox"/>	<input type="text" value="0.275734E+00"/>	sfec <input checked="" type="checkbox"/>	<input type="text" value="0.000000E+00"/>
L11 <input checked="" type="checkbox"/>	<input type="text" value="0.526028E-02"/>	L22 <input checked="" type="checkbox"/>	<input type="text" value="0.103295E-01"/>	L33 <input checked="" type="checkbox"/>	<input type="text" value="0.115378E-01"/>
L12 <input checked="" type="checkbox"/>	<input type="text" value="0.733973E-02"/>	L13 <input checked="" type="checkbox"/>	<input type="text" value="0.575892E-01"/>	L23 <input checked="" type="checkbox"/>	<input type="text" value="0.302441E-01"/>

-Spherical Harmonic Terms: (l,m,n) & coeffs

(2,0,0)	(4,0,0)	(6,0,-6)	(6,0,0)	(6,0,6)	(8,0,-6)
<input type="text" value="0.0350"/>	<input type="text" value="-0.0536"/>	<input type="text" value="0.4588"/>	<input type="text" value="0.0430"/>	<input type="text" value="-0.5667"/>	<input type="text" value="-0.1818"/>
(8,0,0)	(8,0,8)				
<input type="text" value="0.3270"/>	<input type="text" value="0.0442"/>				
Texture index = 1.0500					

**Tabela 3 - Valores estruturais teóricos e experimentais dos parâmetros de rede para a amostra P214RA**

HAP hexagonal	Valores teóricos	Dbws9807a	GSAS
<b>Parâmetros de rede</b>	a &b= 9,424Å c=6,879 Å	a &b= 9,419Å ± 0,003 c=6,882Å ±0,002	a&b= 9,423Å±0,002 c=6,884 Å±0,002
<b>Volume da célula</b>	529,1 Å <sup>3</sup>	528,8 Å <sup>3</sup> ±0,3	529,3Å <sup>3</sup> ±0,1
<b>Densidade</b>	3,140 g/cm <sup>3</sup>	3,156 g/cm <sup>3</sup>	3,127 g/cm <sup>3</sup>

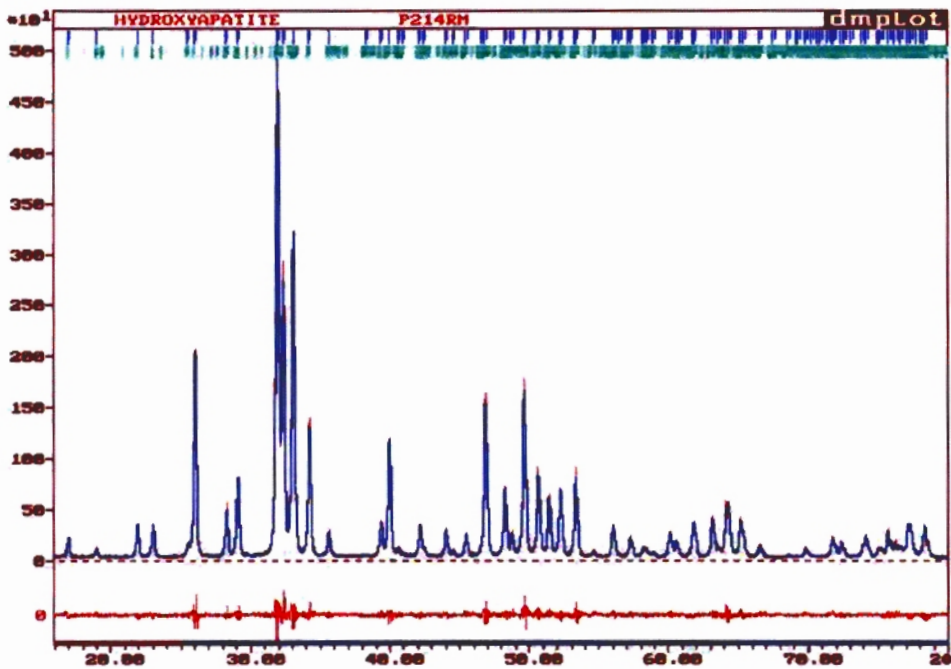
HAP monoclinica	Valores teóricos	Dbws9807a	GSAS
<b>Parâmetros de rede</b>	a =9,421 Å b=18,843Å c=6,881 Å	a =9,422Å ± 0,001 b=18,914 Å ± 0,001 c=6,896 Å ±0,001	A=9,417Å ± 0,001 b=18,856Å±0,002 c=6,881 Å ±0,002
<b>Volume da célula</b>	1058,0 Å <sup>3</sup>	1064,4 Å <sup>3</sup> ±0,1	1057,8Å <sup>3</sup> ±0,1
<b>Densidade</b>	3,120 g/cm <sup>3</sup>	3,136 g/cm <sup>3</sup>	3,154 g/cm <sup>3</sup>

**Tabela 4- Resíduos obtidos no refinamento da amostra P214RA**

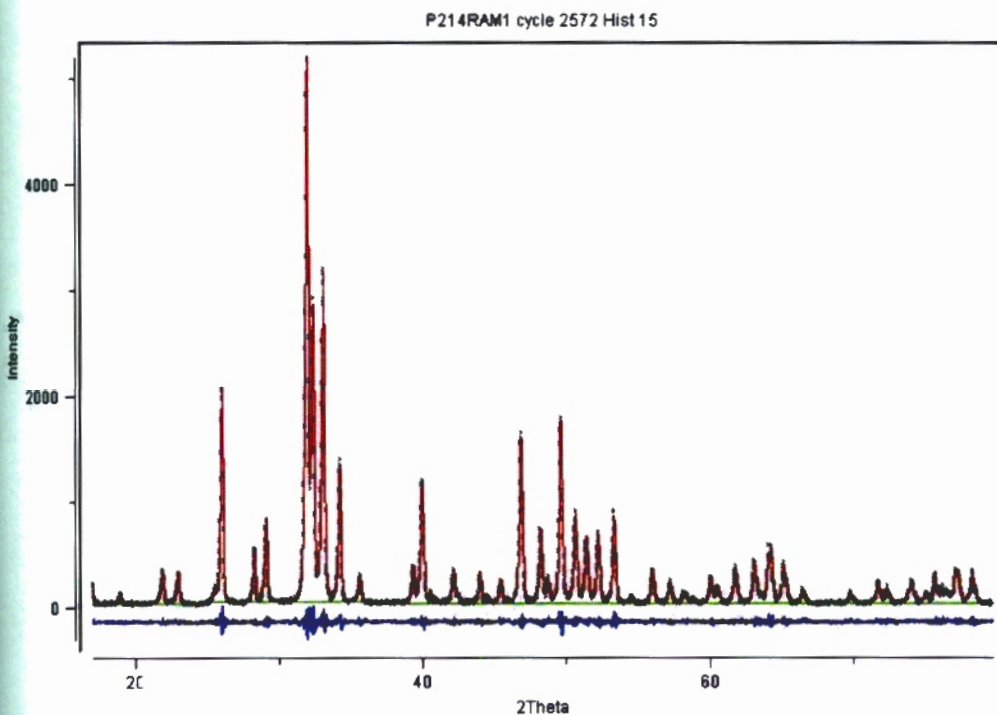
	<b>Resíduos</b>					
	<b>R<sub>E</sub></b>	<b>R<sub>P</sub></b>	<b>R<sub>WP</sub></b>	<b>S</b>	<b>R<sub>B</sub></b>	<b>D<sub>WD</sub></b>
<b>Dbws9807a</b>	7,41	7,15	9,85	1,32	2,51 (HAPh) 3,45(HAPm)	0,83
<b>GSAS</b>	7,41	6,59	9,42	1,24	2,69	1,39

**Tabela 5 – Porcentagens de fase obtidas no refinamento da amostra P214RA**

<b>Porcentagem de Fases</b>	<b>Dbws9807a</b>	<b>GSAS</b>
<b>HAP hexagonal</b>	<b>76,1 ± 1,4</b>	<b>76,9 ± 0,0</b>
<b>HAP monoclinica</b>	<b>23,9 ± 1,2</b>	<b>23,1 ± 0,0</b>



**Figura 3- Plotagem do padrão calculado e observado para a amostra P214RA (dbws9807a)**



**Figura 4 - Plotagem do padrão calculado e observado para a amostra P214RA (GSAS)**

A inclusão da estrutura monoclinica no refinamento melhorou consideravelmente os resultados.

Os dois programas apresentaram resíduos menores e maior estatística de contagens (Dwd), o que indica melhor definição dos dados estruturais.

As densidades calculadas para a HAP hexagonal estão mais próximas dos valores teóricos depois da inclusão da fase monoclinica.

O resultado final das porcentagem de fases são semelhantes para os dois programas de aplicação.

### **I.1.2. Amostra P214RS**

#### **a) Condição da coleta de dados :**

40kV, 20ma

Intervalo angular de  $5^\circ$  a  $130^\circ$   $2\theta$

Passo de contagem =  $0,02^\circ$

Tempo de contagem = 8s

Fendas de espalhamento, divergência e recepção :  $1/2^\circ$  ,  $1/2^\circ$ , 0,3mm

#### **b) Funções aplicadas no refinamento**

##### **Programa dbws9807a :**

Função de perfil : Pseudo – Voigt (5)

Função de radiação de fundo : refinamento do polinômio de  $5^\circ$  ordem

Função de correção de OP : função March-Dollase

Função de correção da assimetria do perfil : função de assimetria de Rietveld (1969)

Função de correção da rugosidade superficial : Combinação dos modelos de Sparks e Sourtti (1)

**Programa GSAS :**

Critério de convergência : 0,01

Fator de Marquardt : 1,20

Função de perfil : Pseudo-Voigt, com descrição da assimetria devido a divergência axial (Finger, Cox &amp; Jephcoat (1994) (função3)

Função de radiação de fundo : função 2

Função de correção de OP : função March-Dollase

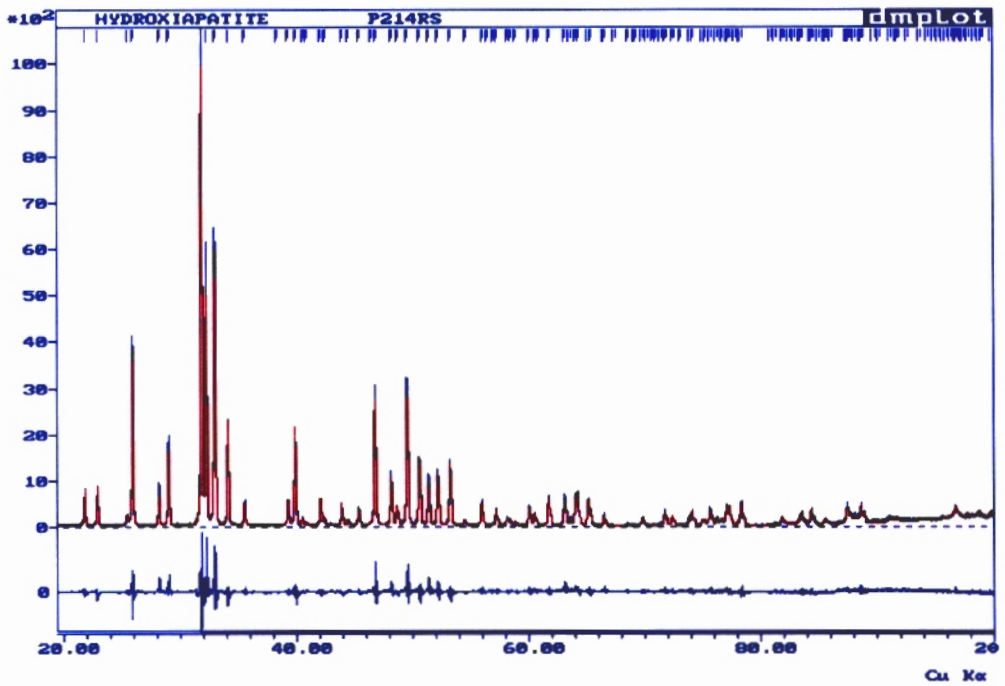
Função de correção da rugosidade superficial : função 3

**c) Resultados do refinamento****Tabela 6- Valores estruturais teóricos e experimentais para a amostra P214RS**

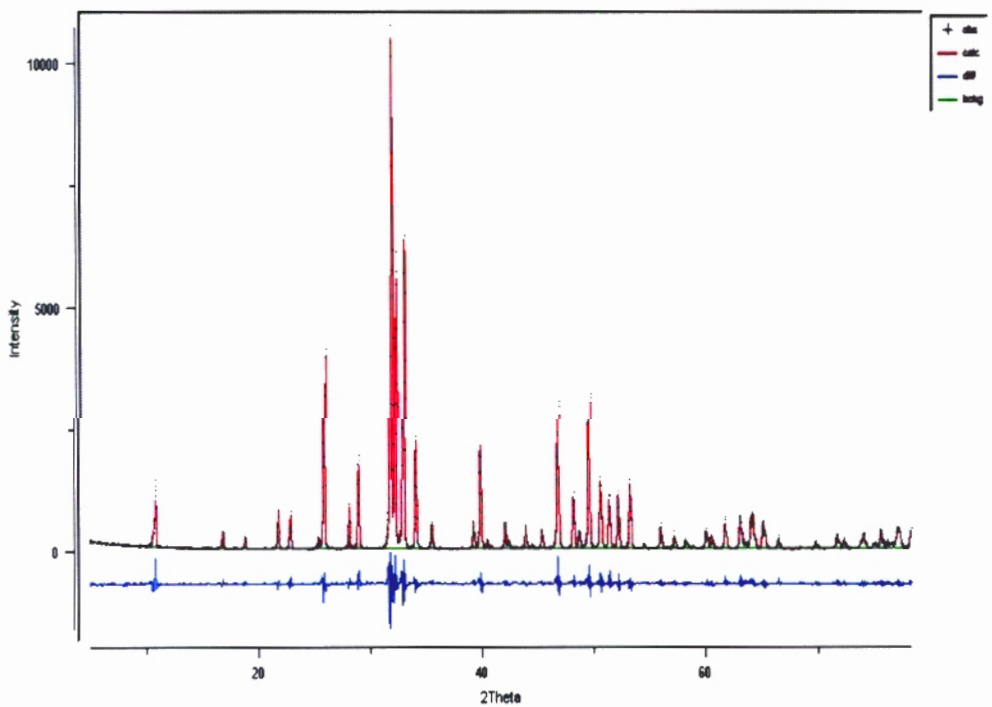
	<b>Valores teóricos</b>	<b>dbws9807a</b>	<b>GSAS</b>
<b>Parâmetros de rede</b>	a & b = 9,424 Å c = 6,879 Å	a & b = 9,408 Å ± 0,001 c = 6,879 Å ± 0,001	a & b = 9,409 Å ± 0,005 c = 6,886 Å ± 0,003
<b>Volume da célula</b>	529,1 Å <sup>3</sup>	527,3 Å <sup>3</sup> ± 0,2	527,4 Å <sup>3</sup> ± 0,2
<b>Densidade</b>	3,140 g/cm <sup>3</sup>	2,816 g/cm <sup>3</sup>	2,874 g/cm <sup>3</sup>

**Tabela 7 - Resíduos obtidos no refinamento da amostra P214RS**

	<b>Resíduos</b>					
	<b>R<sub>E</sub></b>	<b>R<sub>P</sub></b>	<b>R<sub>WP</sub></b>	<b>S</b>	<b>R<sub>B</sub></b>	<b>D<sub>WD</sub></b>
<b>Dbws9807a</b>	6,35	10,97	13,96	2,18	4,02	0,810
<b>GSAS</b>	6,35	8,64	11,78	1,67	4,70	0,887



**Figura 5 - Plotagem do padrão de difração calculado e observado para a amostra P214RS (dbws9807a)**



**Figura 6- Plotagem do padrão de difração calculado e observado para a amostra P214RS (GSAS)**

#### d) Discussão dos resultados

A amostra P214RS é o resultado da amostra P214RA sinterizada a 1300°C por 2 horas. O processo levou a um aumento no tamanho de partículas de 9,5µm para 12µm, o que modificou a largura dos picos significativamente, como mostram as figuras 3 e 5. A convergência dos resultados foi mais lenta e os resíduos obtidos maiores que para a amostra P214RA.

#### I.1.2.1. Amostra P214RS com inclusão da fase HAP monoclinica

#### c) Resultados do refinamento

**Tabela 8 - Valores estruturais teóricos e experimentais dos parâmetros de rede para a amostra P214RS**

	<b>Valores teóricos</b>	<b>dbws9807a</b>	<b>GSAS</b>
<b>Parâmetros de rede</b>	a &b= 9,424Å c=6,879 Å	a &b= 9,408Å ± 0,002 c=6,879Å ±0,003	a &b= 9,408Å±0,001 c=6,879 Å±0,001
<b>Volume da célula</b>	529,1 Å <sup>3</sup>	527,4 Å <sup>3</sup> ±0,2	527,3Å <sup>3</sup> ±0,2
<b>Densidade</b>	3,140 g/cm <sup>3</sup>	3,148g/cm <sup>3</sup>	3,148 g/cm <sup>3</sup>

HAP monoclinica	Valores teóricos	Dbws9807a	GSAS
<b>Parâmetros de rede</b>	a = 9,421 Å b = 18,843 Å c = 6,881 Å	a = 9,433 Å ± 0,001 b = 18,865 Å ± 0,001 c = 6,889 Å ± 0,001	a = 9,416 Å ± 0,002 b = 18,830 Å ± 0,002 c = 6,881 Å ± 0,002
<b>Volume da célula</b>	1058,0 Å <sup>3</sup>	1061,9 Å <sup>3</sup> ± 0,1	1057,8 Å <sup>3</sup> ± 0,1
<b>Densidade</b>	3,120 g/cm <sup>3</sup>	3,143 g/cm <sup>3</sup>	2,943 g/cm <sup>3</sup>

Tabela 9 - Resíduos obtidos no refinamento da amostra P214RS

	Resíduos					
	R <sub>E</sub>	R <sub>P</sub>	R <sub>WP</sub>	S	R <sub>B</sub>	D <sub>WD</sub>
<b>Dbws9807a</b>	6,70	8,53	11,35	1,69	3,86/5,28	0,96
<b>GSAS</b>	6,70	7,19	9,84	1,47	4,60	1,14

Tabela 10 – Porcentagens de fase obtidas no refinamento da amostra P214RS

Porcentagem de Fases	Dbws9807a	GSAS
<b>HAP hexagonal</b>	<b>72,5 ± 1,3</b>	<b>72,0 ± 0,4</b>
<b>HAP monoclinica</b>	<b>27,5 ± 1,2</b>	<b>28,0 ± 0,3</b>

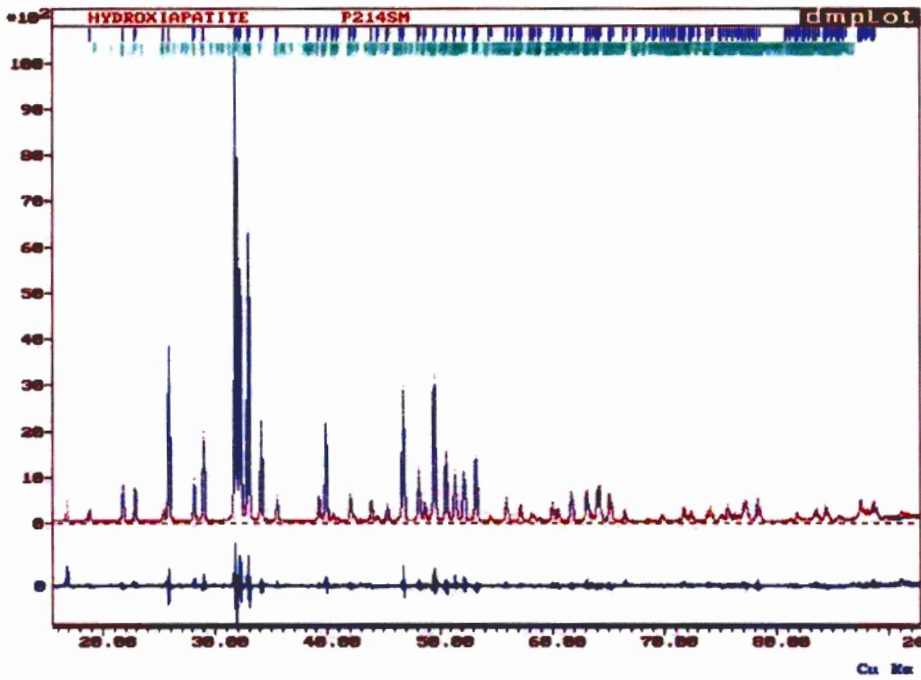


Figura 7 - Plotagem do padrão de difração calculado e observado para a amostra P214RS (dbws9807a)

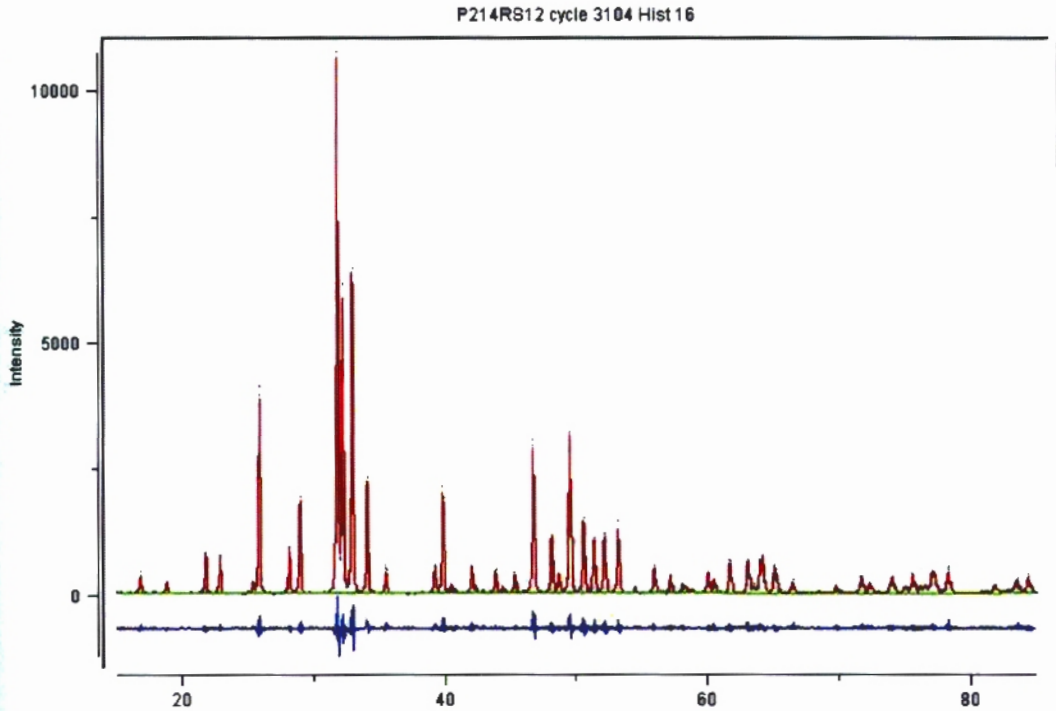


Figura 8 - Plotagem do padrão de difração calculado e observado para a amostra P214RS (GSAS)

A introdução da fase monoclinica resultou na redução significativa dos resíduos.

As porcentagens de fase monoclinica aumentaram em relação a amostra P214RA.

Os resultados para o refinamento das posições atômicas, comparados as fichas ICSD-26204 e ICSD-34457, reproduzidas nas páginas 1 e 10 do Apêndice I mostrou desvio maior neste caso.

### **I.1.3. Amostra BCP**

#### **a) Condição da coleta de dados :**

40kV, 20ma

Intervalo angular de  $5^\circ$  a  $80^\circ$   $2\theta$

Passo de contagem =  $0,02^\circ$

Tempo de contagem = 10s

Fendas de espalhamento, divergência e recepção :  $1/2^\circ$  ,  $1/2^\circ$ , 0,3mm

#### **b) Funções aplicadas nos refinamentos**

##### **Programa dbws9807a :**

Função de perfil : Pseudo - Voigt (5)

Função de radiação de fundo : refinamento do polinômio de  $5^\circ$  ordem

Função de correção de OP : função March-Dollase

Função de correção da assimetria do perfil : função de assimetria de Rietveld (1969)

Função de correção da rugosidade superficial : função (1)

##### **Programa GSAS :**

Função de perfil : integração pelo método de Simpson (C.J.Howard, 1982) (função 2)

Função de radiação de fundo : função 2 (16 termos)

Função de correção de OP : função March-Dollase

Função de correção da rugosidade superficial : modelo exponencial de Sourtti (1972) (3)

### c) Resultados do refinamento

**Tabela 11 - Valores estruturais teóricos e experimentais para a amostra BCP (HAP)**

HAP	Valores teóricos	dbws9807a	GSAS
<b>Parâmetros de rede</b>	a &b= 9,424Å c=6,879 Å	a &b= 9,422Å ± 0,002 c=6,882Å ±0,003	a &b= 9,434Å±0,002 c=6,892Å±0,002
<b>Volume da célula</b>	529,1 Å <sup>3</sup>	529,1 Å <sup>3</sup> ±0,1	531,7 Å <sup>3</sup> ±0,1
<b>Densidade</b>	3,140 g/cm <sup>3</sup>	3,119 g/cm <sup>3</sup>	3,153 g/cm <sup>3</sup>

β-TCP	Valores teóricos	dbws9807a	GSAS
<b>Parâmetros de rede</b>	a &b= 10,439Å c=37,375 Å	a &b= 10,428Å ± 0,002 c=37,379Å ±0,002	a &b= 10,438Å±0,001 c=37,476Å ±0,001
<b>Volume da célula</b>	3527,2 Å <sup>3</sup>	3516,8 Å <sup>3</sup> ±0,6	3530,7Å <sup>3</sup> ±0,1
<b>Densidade</b>	3,120 g/cm <sup>3</sup>	2,956 g/cm <sup>3</sup>	3,132 g/cm <sup>3</sup>

Tabela 12- Resíduos obtidos no refinamento da amostra BCP

	Resíduos					
	$R_E$	$R_p$	$R_{WP}$	S	$R_B$	$D_{WD}$
<b>Dbws9807a</b>	8,41	10,17	0,14,14	1,68	7,96 ( $\beta$ -TCP) 6,15 (HAP)	0,54
<b>GSAS</b>	8,41	8,32	11,61	1,50	6,63	0,91

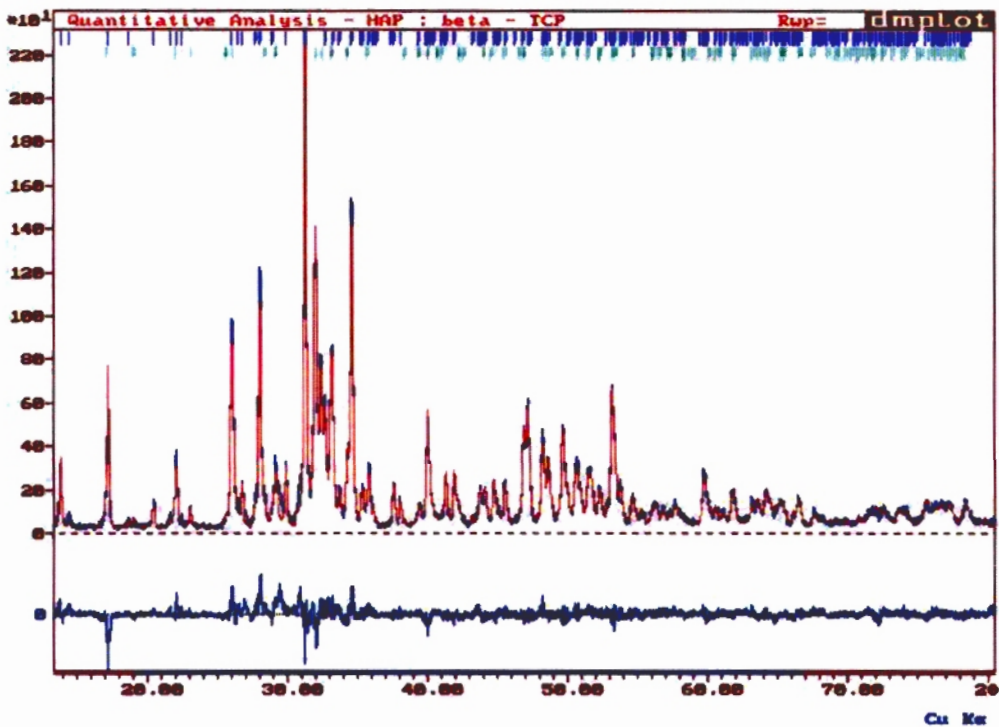
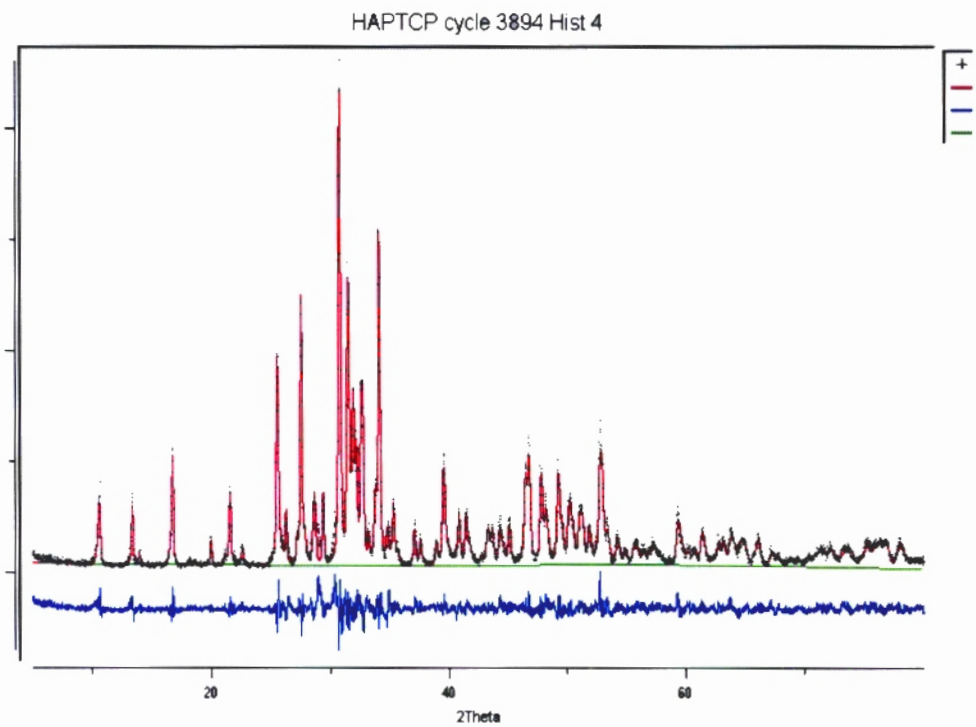


Figura 9- Plotagem do padrão de difração calculado e observado para a amostra BCP (dbws9807a)



**Figura 10 - Plotagem do padrão de difração calculado e observado para a amostra BCP(GSAS)**

**Tabela 13 – Porcentagens de fase obtidas no refinamento da amostra BCP**

<b>Porcentagem de Fases</b>	<b>Dbws9807a</b>	<b>GSAS</b>
HAP	$43,6 \pm 0,8$	$41,6 \pm 0,3$
$\beta$ -TCP	$56,4 \pm 0,7$	$58,4 \pm 0,2$

#### **d) Discussão dos resultados**

A estrutura teórica do  $\beta$ -TCP definida por Keller (KELLER,1995), utilizada para construção do arquivo de entrada inicial, apresentou convergência melhor que a estrutura encontrada no arquivo ICSD-6191, página 19 do apêndice I.

Os resultados obtidos para os dois programas de aplicação apresentam diferenças nas porcentagens de fase, parâmetros de rede e densidade.

Entretanto, foi possível estimar a composição do material. Os fosfatos de cálcio comercializados que contém cerca de 60% de  $\beta$ -TCP são denominados BCP (fosfato de cálcio bifásico).

Analisando-se os resultados finais conclui-se que a composição deste material não corresponde à descrição da embalagem original, que o caracteriza como  $\beta$ -TCP.

#### **I.1.4. Amostra HAPR-02**

##### **a) Condição da coleta de dados :**

40kV, 20ma

Intervalo angular de  $3^\circ$  a  $100^\circ$   $2\theta$

Passo de contagem =  $0,02^\circ$

Tempo de contagem = 8s e 15s

Fendas de espalhamento, divergência e recepção :  $1/2^\circ$  ,  $1/2^\circ$  , 0,3mm

## **b) Funções aplicadas no refinamento**

### **Programa dbws9807a :**

Função de perfil : Pseudo - Voigt (5)

Função de radiação de fundo : refinamento do polinômio de 5° ordem

Função de correção de OP : função March-Dollase

Função de correção da assimetria do perfil : função de assimetria de Rietveld (1969)

Função de correção da rugosidade superficial : modelo exponencial de Sourtti(1972) (3)

### **Programa GSAS :**

Critério de convergência : 0,01

Fator Marquardt : 1,10

Função de perfil (t=8s, HAPh): Pseudo-Voigt, com descrição da assimetria devido divergência axial (Finger, Cox & Jephcoat (1994) (função3)

Função de perfil (t=15s, HAPh): Função pseudo-Voigt com descrição para microdeformação (função4)

Função de perfil (t=8s, HAPh + HAPm): Pseudo-Voigt, com descrição da assimetria devido divergência axial (Finger, Cox & Jephcoat (1994) (função3)

Função de perfil (t=15s, HAPh + HAPm): Pseudo-Voigt, com descrição da assimetria devido divergência axial (Finger, Cox & Jephcoat (1994) (função3)

Função de radiação de fundo (t=8s,HAPh) : função 5 (20 termos)

Função de radiação de fundo (t=8s,HAPh + HAPm): função 2 (36 termos)

Função de radiação de fundo (t=15s,HAPh) : função 2 (36termos)

Função de radiação de fundo (t=15s,HAPh+HAPm) : função 2 (36termos)

Função de correção de OP : Função de esféricos harmônicos

Função de correção da rugosidade superficial : modelo exponencial de

Sourtti(1972) (3)

### c) Resultados do refinamento

**Tabela 14 - Valores estruturais teóricos e experimentais para a amostra HAPR-02**

HAP (t=8s)	Valores teóricos	Dbws9807a	GSAS
<b>Parâmetros de rede</b>	a &b= 9,424Å c=6,879 Å	a &b= 9,421Å ± 0,001 c=6,882Å ±0,001	a &b= 9,437Å±0,003 c=6,894 Å±0,003
<b>Volume da célula</b>	529,1 Å <sup>3</sup>	529,0 Å <sup>3</sup> ±0,1	531,8 Å <sup>3</sup> ±0,3
<b>Densidade</b>	3,140 g/cm <sup>3</sup>	3,015 g/cm <sup>3</sup>	3,137 g/cm <sup>3</sup>

HAP (t=15s)	Valores teóricos	Dbws9807a	GSAS
<b>Parâmetros de rede</b>	a &b= 9,424Å c=6,879 Å	a &b= 9,414Å ± 0,003 c=6,882Å ±0,003	a &b= 9,441Å±0,001 c=6,897 Å±0,001
<b>Volume da célula</b>	529,1 Å <sup>3</sup>	528,6 Å <sup>3</sup> ±0,4	532,4 Å <sup>3</sup> ±0,3
<b>Densidade</b>	3,140 g/cm <sup>3</sup>	3,084 g/cm <sup>3</sup>	3,135 g/cm <sup>3</sup>

Tabela 15- Resíduos obtidos no refinamento da amostra HAPR-02

	Resíduos (t=8s)					
	R <sub>E</sub>	R <sub>P</sub>	R <sub>WP</sub>	S	R <sub>B</sub>	D <sub>WD</sub>
<b>Dbws9807a</b>	6,48	7,44	9,81	1,51	4,05	0,44
<b>GSAS</b>	6,48	5,29	7,50	1,26	3,76	1,32

	Resíduos (t=15s)					
	R <sub>E</sub>	R <sub>P</sub>	R <sub>WP</sub>	S	R <sub>B</sub>	D <sub>WD</sub>
<b>Dbws9807a</b>	3,99	6,88	9,24	2,31	3,86	0,37
<b>GSAS</b>	3,99	3,70	5,30	1,34	3,76	1,34

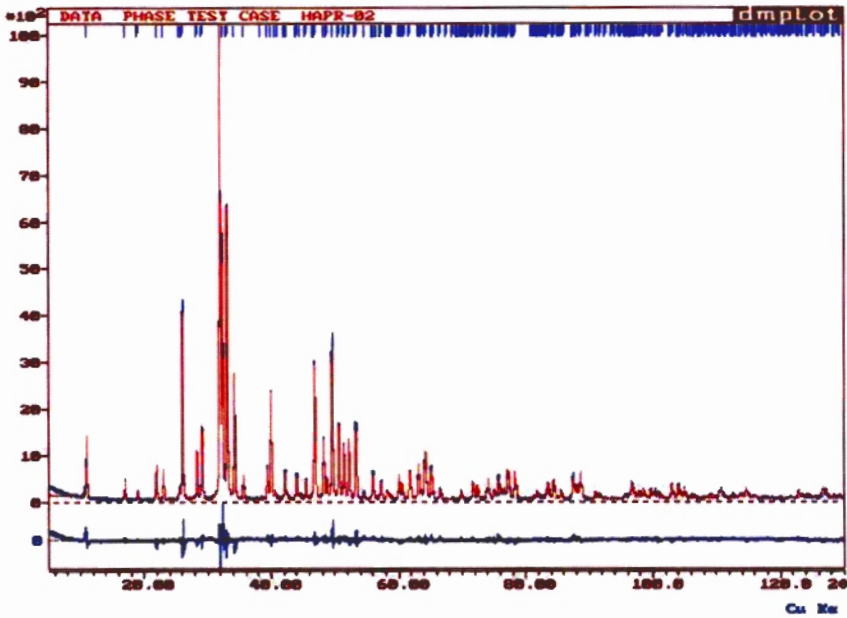


Figura 11 - Plotagem do padrão de difração calculado e observado para a amostra HAPR-02 (dbws9807a) (t=8s)

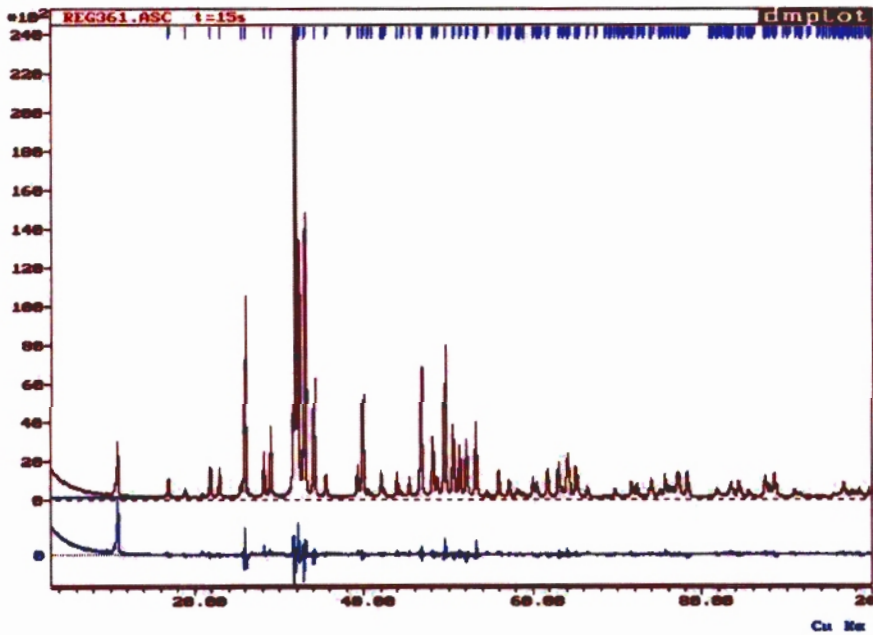
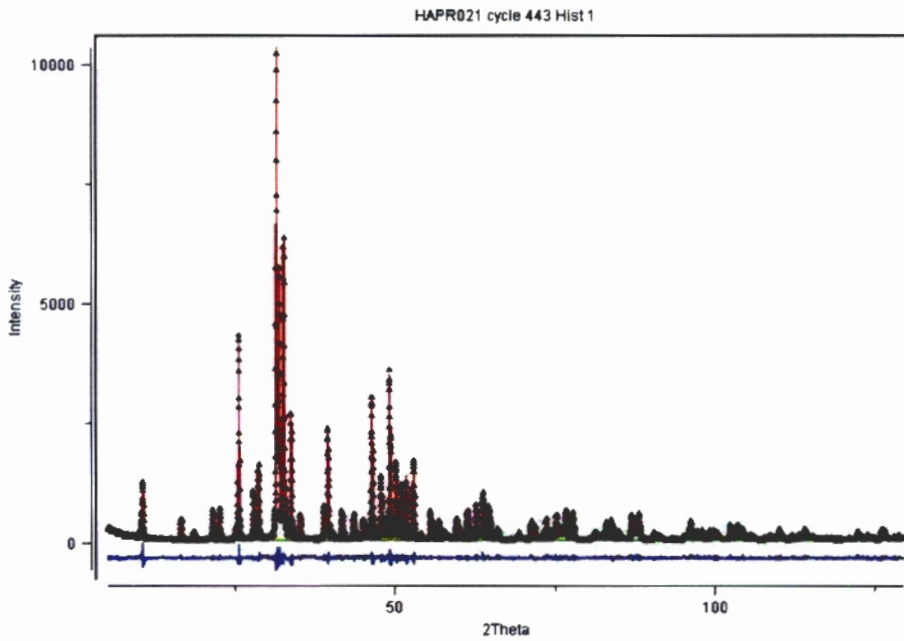
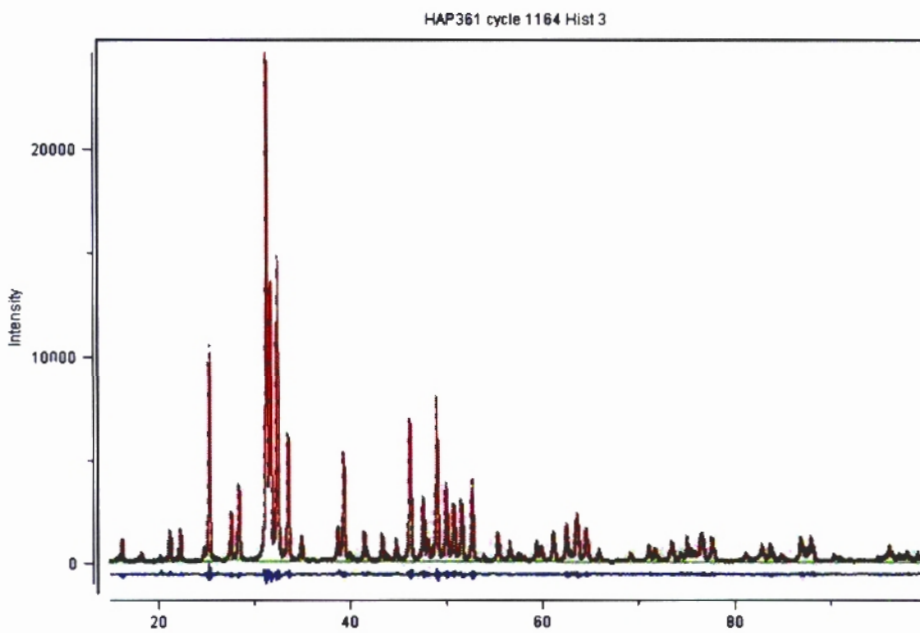


Figura 12- Plotagem do padrão de difração calculado e observado para a amostra HAPR-02 (dbws9807a) (t=15s)



**Figura 13 - Plotagem do padrão de difração calculado e observado para a amostra HAPR-02 (GSAS) (t=8s)**



**Figura 14 - Plotagem do padrão de difração calculado e observado para a amostra HAPR-02 (GSAS) (t=15s)**

#### **d) Discussão dos resultados**

Os valores obtidos para as posições atômicas e fatores de ocupação nos dois programas estão próximos.

A aplicação da correção por esféricos harmônicos do programa GSAS apresentou boa convergência, diminuindo os valores obtidos para os resíduos. Os parâmetros de rede também apresentaram diferenças significativas entre os valores obtidos para os dois programas.

A convergência do refinamento para o tempo de contagem 15s com o programa dbws907a foi difícil, levando a resíduos maiores.

Os parâmetros de rede, que para o refinamento com o programa GSAS resultam em valores maiores que os teóricos para  $t=8s$ , apresentam valores ainda maiores para  $t=15s$ . A posição das reflexões de Bragg estão bem definidas, e a correção para  $2\theta$  zero não modificou os resultados.

As posições atômicas refinadas para o tempo de contagem 8s e 15s estão próximas aos valores das fichas ICSD.

A sobreposição dos padrões de difração obtidos para  $t=15s$  e  $t=8s$ , na figura 15, mostra a presença da fase monoclinica quando o tempo de contagem é maior.

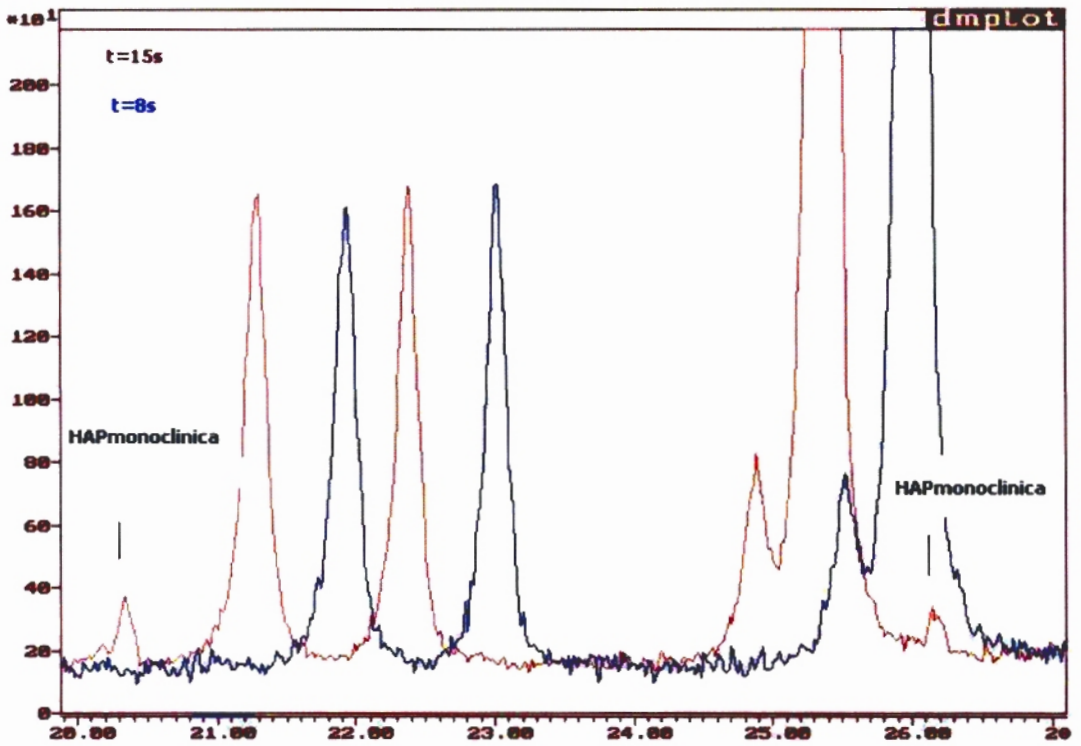


Figura 15- Sobreposição dos dados coletados para  $t=15s$  e  $t=8s$  no intervalo  $20^\circ$  a  $27^\circ 2\theta$

## I.1.4.1. Amostra HAPR-02 com inclusão da fase HAP monoclinica

## a) Resultados do refinamento

Tabela 16 - Valores estruturais teóricos e experimentais para a amostra HAPR-02

HAP (t=8s)	Valores teóricos	Dbws9807a	GSAS
<b>Parâmetros de rede</b>	a &b= 9,424Å c=6,879 Å	a &b= 9,421Å ± 0,001 c=6,882Å ±0,001	a &b= 9,437Å±0,003 c=6,894 Å±0,003
<b>Volume da célula</b>	529,1 Å <sup>3</sup>	529,0 Å <sup>3</sup> ±0,1	531,8 Å <sup>3</sup> ±0,2
<b>Densidade</b>	3,140 g/cm <sup>3</sup>	3,154 g/cm <sup>3</sup>	3,137 g/cm <sup>3</sup>

HAP monoclinica (t=8s)	Valores teóricos	Dbws9807a	GSAS
<b>Parâmetros de rede</b>	a =9,421 Å b=18,843Å c=6,881 Å	a =9,422Å ± 0,001 b=18,938 Å ± 0,001 c=6,891 Å ±0,001	a=9,477Å ± 0,003 b=18,948Å±0,007 c=6,915 Å ±0,004
<b>Volume da célula</b>	1058,0 Å <sup>3</sup>	1061,6 Å <sup>3</sup> ±0,1	1075,0Å <sup>3</sup> ±0,5
<b>Densidade</b>	3,120 g/cm <sup>3</sup>	3,143 g/cm <sup>3</sup>	3,103g/cm <sup>3</sup>

**Tabela 17 - Valores estruturais teóricos e experimentais para a amostra HAPR-02**

HAP (t=15s)	Valores teóricos	Dbws9807a	GSAS
<b>Parâmetros de rede</b>	a &b= 9,424Å c=6,879 Å	————	a &b= 9,441Å±0,001 c=6,897 Å±0,003
<b>Volume da célula</b>	529,1 Å <sup>3</sup>	————	532,4 Å <sup>3</sup> ±0,2
<b>Densidade</b>	3,140 g/cm <sup>3</sup>	————	3,135 g/cm <sup>3</sup>

HAP monoclinica (t=15s)	Valores teóricos	Dbws9807a	GSAS
<b>Parâmetros de rede</b>	a =9,421 Å b=18,843Å c=6,881 Å	————	a=9,462Å ± 0,001 b=18,947Å±0,004 c=6,914 Å ±0,004
<b>Volume da célula</b>	1058,0 Å <sup>3</sup>	————	1072,5Å <sup>3</sup> ±0,3
<b>Densidade</b>	3,120 g/cm <sup>3</sup>	————	3,021 g/cm <sup>3</sup>

Tabela 18- Resíduos obtidos no refinamento da amostra HAPR-02

	Resíduos (t=8s)					
	R <sub>E</sub>	R <sub>P</sub>	R <sub>WP</sub>	S	R <sub>B</sub>	D <sub>WD</sub>
<b>Dbws9807a</b>	6,48	6,03	8,10	1,29	2,44/ 2,97	0,91
<b>GSAS</b>	6,48	5,06	7,12	1,24	3,46	1,43

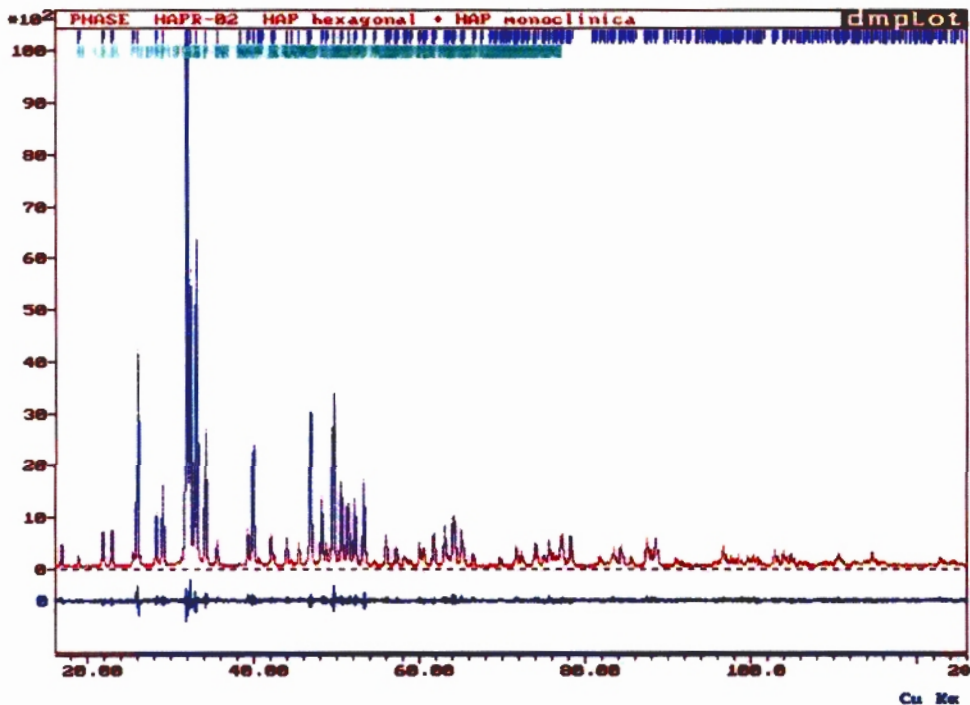
	Resíduos(t=15s)					
	R <sub>E</sub>	R <sub>P</sub>	R <sub>WP</sub>	S	R <sub>B</sub>	D <sub>WD</sub>
<b>Dbws9807a</b>	—	—	—	—	—	—
<b>GSAS</b>	3,99	3,21	4,46	1,19	3,12	1,524

Tabela 19- Porcentagens de fase obtidas no refinamento da amostra HAPR-02

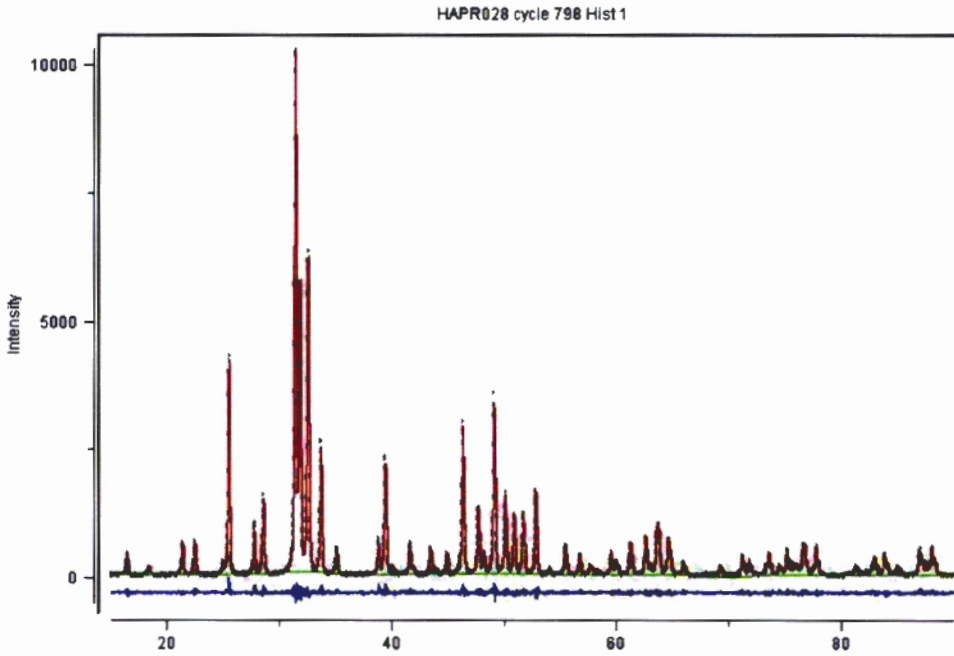
Porcentagem de Fases	Dbws9807a		GSAS	
	t=8s	t=15s	t=8s	t=15s
HAP hexagonal	83,0 ±0,5	—	81,5 ±0,5	83,5 ±0,5
HAP monoclinica	17,00±1,7	—	18,5 ±0,4	16,5±0,5

O refinamento dos dados coletados para  $t=15s$  não apresentou boa convergência após a introdução da fase monoclinica com a aplicação do programa dbws9807a e, por isso, foi excluído.

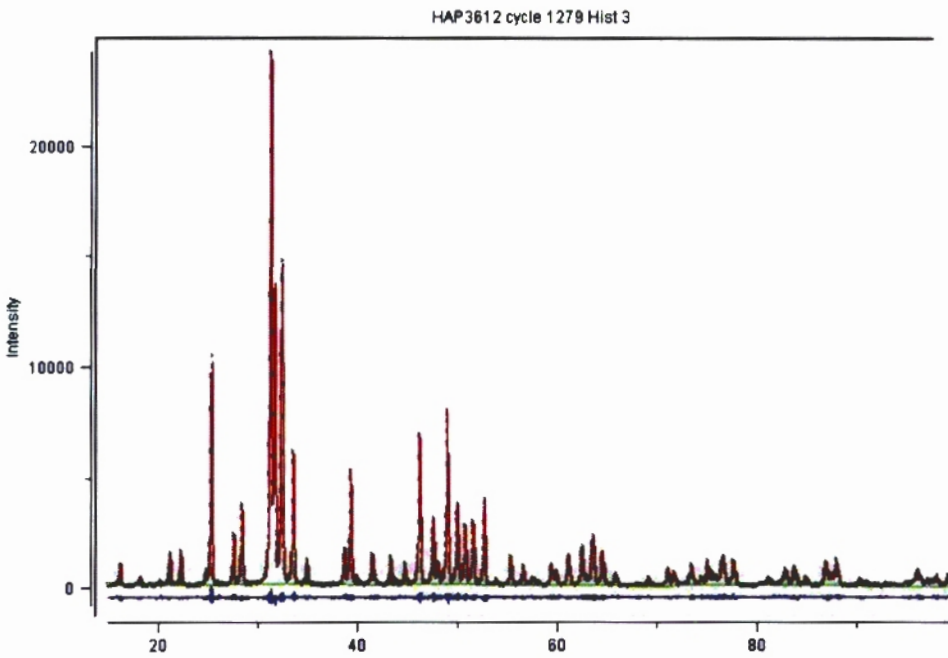
As porcentagens de fase não são significativamente influenciadas pelo tempo de contagem, como mostra a tabela 20. Ainda que para  $t=8s$ , o pico que caracteriza a presença da  $HAP_M$ , em  $20,8^\circ 2\theta$ , não seja visível no padrão coletado a porcentagem calculada para a fase monoclinica não difere significativamente da porcentagem obtida para  $t=15s$ .



**Figura 16 - Plotagem do padrão de difração calculado e observado para a amostra HAPR-02 (dbws9807a) ( $t=8s$ )**



**Figura 17 - Plotagem do padrão de difração calculado e observado para a amostra HAPR-02 (GSAS) (t=8s)**



**Figura 18 - Plotagem do padrão de difração calculado e observado para a amostra HAPR-02 (GSAS) (t=15s)**

**I.1.5. Amostra  $\beta$ -TCP-02 : Fosfato tricálcico beta****a) Condição da coleta de dados :**

40kV, 20ma

Intervalo angular de  $5^\circ$  a  $130^\circ$   $2\theta$ Passo de contagem =  $0,02^\circ$ 

Tempo de contagem = 8s

Fendas de espalhamento, divergência e recepção :  $1/2^\circ$  ,  $1/2^\circ$  , 0,3mm**b) Funções aplicadas no refinamento****Programa dbws9807a :**

Função de perfil : Pseudo – Voigt (5)

Função de radiação de fundo : refinamento do polinômio de  $5^\circ$  ordem

Função de correção de OP : função March-Dollase

Função de correção da assimetria do perfil : função de assimetria de Rietveld (1969)

Função de correção da rugosidade superficial : modelo exponencial de Sourtti(1972) (3)

**c) Resultados do refinamento****Arquivo de entrada do programa dbws9807a :**

```

DATA PHASE TEST CASE Tricalcium phosphate REF ICSD 6191
0 5 1 0 0 2 0 1 0 3 6 0 0 LINE 2
.100111 10010 10000 000 LINE 3
1.54050 1.54430 .50000 90.0000 8.0000 .8009 1.0000 35.0000 .0000
10 .10 .95 .95 .95 .95 CYCLS EPS RELAX P_CALC
O-2 .0470 .0320 16.0000 SCATTERING SET 2

```

Etapa Experimental

3.7504016.51510	2.84294	6.59203	1.54298	.31920	1.6209143.34860	.24206	
P-1	.1000	.1200	30.9738				SCATTERING SET 2
-1.73957	2.00000	.36266	4.27224	2.74761	6.95860	5.40399	9.41438 6.26043
16							PARAMS REFINED
.0000	.0875	.0000	1.0000	.0076	.0000	.0000	ZER DISP TRANS p q r t
.0000	21.0000	.0000	.0000	120.5000	.0000	.0000	CODEWORDS
69.76	-66.23	-77.01	416.42	559.71		.00	BACKGROUND
51.0000	61.0000	71.0000	91.0000	101.0000		.0000	CODEWORDS
PHASE 1 TRICALCIUM PHOSPHATE							PHASE NUMBER 1
18	3	1.0000	.0	2.0	5.0	.00	#ATMS #FU AFQPA
PREFDIR ISWT							
R 3 C H							
							SPACE GROUP
CA1	18	CA+2	-.27446	-.14339	.16747	.43500	.98831 LBL M NTYP x y z B So
			.00	.00	.00	.20	.00 CODEWORDS
			.00000	.00000	.00000	.00000	.00000 BETAS
			.00	.00	.00	.00	.00 CODEWORDS
CA2	18	CA+2	-.37832	-.17773	-.03248	.58351	.96835 LBL M NTYP x y z B So
			.00	.00	.00	.20	.00 CODEWORDS
			.00000	.00000	.00000	.00000	.00000 BETAS
			.00	.00	.00	.00	.00 CODEWORDS
CA3	18	CA+2	-.26942	-.14923	.06175	.61797	1.00000 LBL M NTYP x y z B So
			.00	.00	.00	.20	.00 CODEWORDS
			.00000	.00000	.00000	.00000	.00000 BETAS
			.00	.00	.00	.00	.00 CODEWORDS
CA4	6	CA+2	.00000	.00000	-.08291	.36830	.97623 LBL M NTYP x y z B So
			.00	.00	.00	.20	.00 CODEWORDS
			.00000	.00000	.00000	.00000	.00000 BETAS
			.00	.00	.00	.00	.00 CODEWORDS
CA5	6	CA+2	.00000	.00000	-.26580	.44090	.97622 LBL M NTYP x y z B So
			.00	.00	.00	.20	.00 CODEWORDS
			.00000	.00000	.00000	.00000	.00000 BETAS
			.00	.00	.00	.00	.00 CODEWORDS
P1	6	P-1	.00000	.00000	.00000	.70536	1.00000 LBL M NTYP x y z B So
			.00	.00	.00	.00	.00 CODEWORDS
			.00000	.00000	.00000	.00000	.00000 BETAS
			.00	.00	.00	.00	.00 CODEWORDS
P2	18	P-1	-.31074	-.13739	-.13082	.65119	.90978 LBL M NTYP x y z B So
			.00	.00	.00	.00	.00 CODEWORDS
			.00000	.00000	.00000	.00000	.00000 BETAS
			.00	.00	.00	.00	.00 CODEWORDS
P3	18	P-1	-.34684	-.15846	-.23323	.36433	.89742 LBL M NTYP x y z B So
			.00	.00	.00	.00	.00 CODEWORDS
			.00000	.00000	.00000	.00000	.00000 BETAS
			.00	.00	.00	.00	.00 CODEWORDS
Q1	18	Q-2	.00652	-.14292	-.01803	1.85948	.95358 LBL M NTYP x y z B So
			.00	.00	.00	.00	.00 CODEWORDS
			.00000	.00000	.00000	.00000	.00000 BETAS
			.00	.00	.00	.00	.00 CODEWORDS
O2	6	O-2	.00000	.00000	.03512	1.26392	.96896 LBL M NTYP x y z B So
			.00	.00	.00	.00	.00 CODEWORDS
			.00000	.00000	.00000	.00000	.00000 BETAS
			.00	.00	.00	.00	.00 CODEWORDS
O3	18	O-2	-.25575	-.08276	-.09108	1.52234	.93011 LBL M NTYP x y z B So
			.00	.00	.00	.00	.00 CODEWORDS
			.00000	.00000	.00000	.00000	.00000 BETAS
			.00	.00	.00	.00	.00 CODEWORDS
O4	18	O-2	-.22942	-.22254	-.14119	1.21927	.94794 LBL M NTYP x y z B So
			.00	.00	.00	.00	.00 CODEWORDS
			.00000	.00000	.00000	.00000	.00000 BETAS
			.00	.00	.00	.00	.00 CODEWORDS

05	18	0-2	-.27539	.00419	-.15283	1.95415	.99024	LBL M NTYP x y z B So	
			.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS	
			.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	BETAS	
			.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS	
06	18	0-2	-.47460	-.24299	-.13790	.93078	.95189	LBL M NTYP x y z B So	
			.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS	
			.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	BETAS	
			.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS	
07	18	0-2	-.40168	-.04881	-.21779	.80701	1.00000	LBL M NTYP x y z B So	
			.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS	
			.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	BETAS	
			.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS	
08	18	0-2	-.43353	-.30598	-.21459	.74343	.95943	LBL M NTYP x y z B So	
			.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS	
			.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	BETAS	
			.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS	
09	18	0-2	-.18082	-.07324	-.22353	.79316	1.00000	LBL M NTYP x y z B So	
			.550.30	.560.30	.570.30	.00	.00	CODEWORDS	
			.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	BETAS	
			.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS	
010	18	0-2	-.36440	-.17178	-.27061	.84625	1.00000	LBL M NTYP x y z B So	
			.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS	
			.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	BETAS	
			.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS	
			.226E-04	.2279				SCALE Bo (OVERALL)	
			11.00	160.50					
			.05202	-.02743	.02456	.00000	.00000	.00000	U V W CT Z X Y
			110.30	150.30	80.30	.00	.00	.00	.00
			10.4328	10.4328	37.3797	90.0000	90.0000	120.0585	CELL PARAMETERS
			31.00	31.00	41.00	.00	.00	41.00	
			1.00000	.00000	.34784				PREF1 PREF2 R/RCF_ASYM
			.00	.00	130.30				
			.4779	.0000	.0000				NA NB NC (MIX_PARAMS)
			140.30	.00	.00				
			.0000	.0000	.0000				NA NB NC (HIGH SIDE)
			.00	.00	.00				
			.0000						PEARSON ASYM.FACTOR
			.00						

**Tabela 20 - Valores estruturais teóricos e experimentais para a amostra  $\beta$ -TCP-02**

$\beta$ -TCP -02	Valores teóricos	Dbws9807a
<b>Parâmetros de rede</b>	a=10,439Å b=37,375 Å	a=10,433Å±0,003 b=37,379 Å±0,003
<b>Volume da célula</b>	3527,20 Å <sup>3</sup>	3521,05 Å <sup>3</sup> ±0,18
<b>Densidade</b>	3,120g/cm <sup>3</sup>	3,028g/cm <sup>3</sup>

Tabela 21 - Resíduos obtidos no refinamento da amostra  $\beta$ -TCP -02

	Resíduos					
	$R_E$	$R_p$	$R_{WP}$	S	$R_B$	$D_{WD}$
Dbws9807a	6,33	10,14	13,62	2,15	6,66	0,43

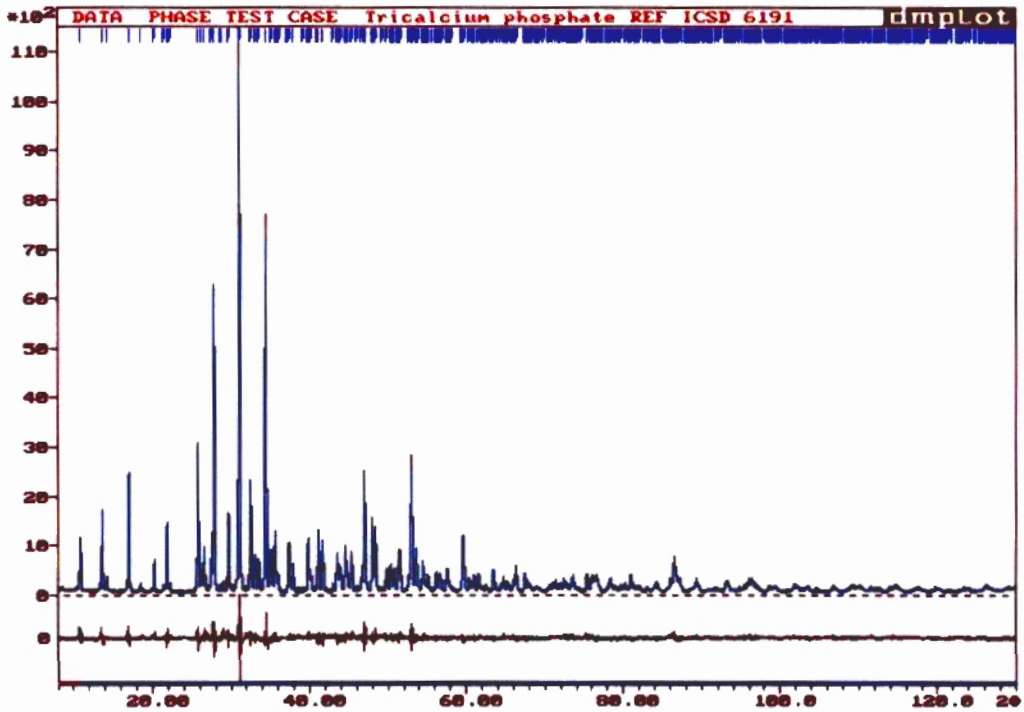
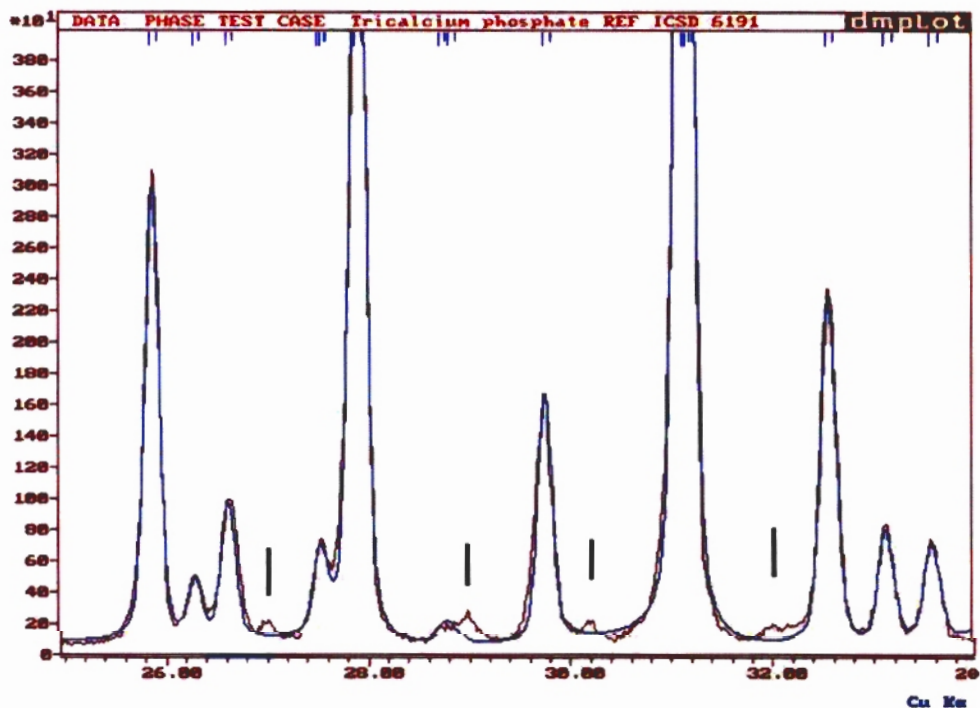


Figura 19 – Plotagem do refinamento da amostra  $\beta$ -TCP -02

**d) Discussão dos resultados**

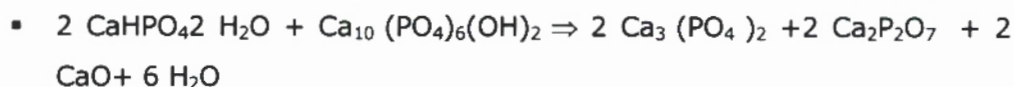
Os resíduos obtidos estão com valores acima do esperado, sendo S um pouco maior que o valor desejado. Observando-se o intervalo angular de  $5^\circ$  a  $32^\circ 2\theta$ , encontra-se alguns picos de baixa intensidade, pertencentes a outra fase.

O refinamento das posições atômicas apresenta pequena variação, em relação a estrutura definida na ficha ICSD 6191 do apêndice I, página 19.

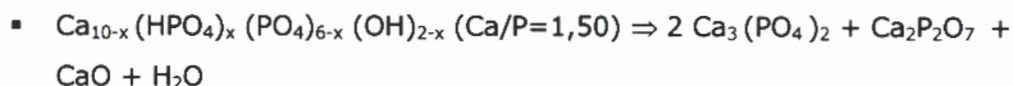


**Figura 20 – Plotagem do refinamento da amostra  $\beta$ -TCP -02 no intervalo  $25^\circ$  a  $33^\circ 2\theta$**

Considerando-se as rotas de obtenção do  $\beta$ -TCP :



ou



Portanto, a presença destes picos deve-se às fases  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  e  $\text{CaO}$ .

A fase  $\text{CaO}$  não pode ser refinada. Pode-se supor que a fase  $\text{CaO}$ , que deve estar presente para completar a estequiometria da reação, esteja em concentração muito baixa.

### Arquivo de entrada do programa dbws9807a :

```

DATA PHASE TEST CASE Tricalcium phosphate + beta Ca2P2O7
 0 5 2 0 1 2 0 1 0 3 6 0 0 LINE 2.1
00111 10010 10000 000 LINE 3
 1.54050 1.54430 .50000 90.0000 8.0000 .8009 1.0000 35.0000 .0000
 10 .10 .95 .95 .95 .95 CYCLS EPS RELAX P_CALC
 5.00 12.00 EXCLUDED REGION
O-2 .0470 .0320 16.0000 SCATTERING SET 2
 3.7504016.51510 2.84294 6.59203 1.54298 .31920 1.6209143.34860 .24206
P-1 .1000 .1200 30.9738 SCATTERING SET 2
-1.73957 2.00000 .36266 4.27224 2.74761 6.95860 5.40399 9.41438 6.26043
 23 PARAMS REFINED
 .0000 .0809 .0000 1.0000 .0029 .0000 .0000 ZER DISP TRANS p q r t
 .0000 21.0000 .0000 .0000 .3000 .0000 .0000 CODEWORDS
 63.34 -38.39 -64.72 258.08 387.08 .00 BACKGROUND
 51.0000 61.0000 71.0000 91.0000 101.0000 .0000 CODEWORDS
PHASE 1 TRICALCIUM PHOSPHATE PHASE NUMBER 1
 18 3 1.0000 .0 2.0 .0 .00 #ATMS #FU AFQPA
PREFDIR ISWT
R 3 C H SPACE GROUP
CA1 18 CA+2 -.27446 -.14339 .16747 .43500 .98831 LBL M NTYP x y z B So
 .00 .00 .00 .00 .00 CODEWORDS
 .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 BETAS
 .00 .00 .00 .00 .00 .00 CODEWORDS
CA2 18 CA+2 -.37832 -.17773 -.03248 .58351 .96835 LBL M NTYP x y z B So
 .00 .00 .00 .00 .00 CODEWORDS
    
```



Etapa Experimental

.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
O10	18 O-2	-.36440	-.17178	-.27061	.84625	1.00000	.00	LBL M NTYP x y z B So
.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00	CODEWORDS
.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	BETAS
.226E-04	.0000							CODEWORDS
11.00	130.30							SCALE Bo(OVERALL)
.04519	-.02164	.02289	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	U V W CT Z X Y
110.30	150.30	80.30	.00	.00	.00	.00	.00	
10.4210	10.4210	37.3848	90.0000	90.0000	120.0000			CELL PARAMETERS
31.00	31.00	41.00	.00	.00	41.00			
1.00000	.00000	.39762						PREF1 PREF2 R/RCF_ASYM
.00	.00	220.30						
.4450	.0003	.0000						NA NB NC (MIX_PARAMS)
120.30	140.30	.00						
.0000	.0000	.0000						NA NB NC (HIGH SIDE)
.00	.00	.00						
.0000								PEARSON ASYM.FACTOR
.00								
PHASE 2								PHASE NUMBER 2
22	8 1.0000	.0	1.0	1.0	.00			#ATMS #FU AFQPA
PREFDIR	ISWT							
P 41								SPACE GROUP
CA1	4 CA+2	-.17298	.30745	.00000	.50000	1.00000	.00	LBL M NTYP x y z B So
.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00	CODEWORDS
.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	BETAS
CA2	4 CA+2	.56158	.18304	.14874	.50000	1.00000	.00	LBL M NTYP x y z B So
.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00	CODEWORDS
.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	BETAS
CA3	4 CA+2	.43317	-.13423	.00983	.50000	1.00000	.00	LBL M NTYP x y z B So
.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00	CODEWORDS
.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	BETAS
CA4	4 CA+2	.15774	-.23407	.12597	.50000	1.00000	.00	LBL M NTYP x y z B So
.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00	CODEWORDS
.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	BETAS
P1	4 P-1	-.09956	.75682	.00554	.50000	1.00000	.00	LBL M NTYP x y z B So
.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00	CODEWORDS
.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	BETAS
P2	4 P-1	-.42759	.69421	.09471	.50000	1.00000	.00	LBL M NTYP x y z B So
.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00	CODEWORDS
.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	BETAS
P3	4 P-1	.37670	.30155	-.00154	.50000	1.00000	.00	LBL M NTYP x y z B So
.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00	CODEWORDS
.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	BETAS
P4	4 P-1	-.05531	.21764	.10648	.50000	1.00000	.00	LBL M NTYP x y z B So
.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00	CODEWORDS
.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	BETAS
O1	4 O-2	-.14221	.65369	-.06583	1.00000	1.00000	.00	LBL M NTYP x y z B So
.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00	CODEWORDS
.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	BETAS
O2	4 O-2	-.31055	.97812	-.01704	1.00000	1.00000	.00	LBL M NTYP x y z B So
.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS

		.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	BETAS
		.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
O3	4 O-2	.06188	.75004	.02475	1.00000	1.00000	.00	LBL M NTYP x y z B So
		.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
		.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	BETAS
		.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
O4	4 O-2	-.24791	.52640	.07403	1.00000	1.00000	.00	LBL M NTYP x y z B So
		.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
		.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	BETAS
		.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
O5	4 O-2	.49348	.50174	.15771	1.00000	1.00000	.00	LBL M NTYP x y z B So
		.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
		.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	BETAS
		.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
O6	4 O-2	.43123	.86743	.09698	1.00000	1.00000	.00	LBL M NTYP x y z B So
		.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
		.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	BETAS
		.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
O7	4 O-2	-.21106	.78956	.15834	1.00000	1.00000	.00	LBL M NTYP x y z B So
		.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
		.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	BETAS
		.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
O8	4 O-2	.34901	.57360	-.01368	1.00000	1.00000	.00	LBL M NTYP x y z B So
		.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
		.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	BETAS
		.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
O9	4 O-2	.44520	.20888	.03112	1.00000	1.00000	.00	LBL M NTYP x y z B So
		.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
		.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	BETAS
		.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
O10	4 O-2	.12386	.16486	-.03764	1.00000	1.00000	.00	LBL M NTYP x y z B So
		.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
		.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	BETAS
		.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
O11	4 O-2	.12167	.45473	.07017	1.00000	1.00000	.00	LBL M NTYP x y z B So
		.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
		.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	BETAS
		.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
O12	4 O-2	.08297	.36710	.17623	1.00000	1.00000	.00	LBL M NTYP x y z B So
		.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
		.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	BETAS
		.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
O13	4 O-2	.24491	.18548	.13179	1.00000	1.00000	.00	LBL M NTYP x y z B So
		.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
		.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	BETAS
		.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
O14	4 O-2	-.15965	.20711	.09201	1.00000	1.00000	.00	LBL M NTYP x y z B So
		.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
		.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	BETAS
		.00	.00	.00	.00	.00	.00	CODEWORDS
.123E-04	.0000							SCALE Bo(OVERALL)
160.50	.00							
.24567	-.04265	.01310	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	U V W CT Z X Y
210.50	230.50	190.50	.00	.00	.00	.00	.00	
6.6846	6.6846	24.1691	90.0000	90.0000	90.0000			CELL PARAMETERS
170.50	170.50	180.50	.00	.00	.00			
1.00000	.00000	.00000						PREF1 PREF2 R/RCF_ASYM
.00	.00	.00						
.4444	.0000	.0000						NA NB NC (MIX_PARAMS)
200.50	.50	.00						
.0000	.0000	.0000						NA NB NC (HIGH SIDE)

.00      .00      .00  
 .0000  
 .00

PEARSON ASYM. FACTOR

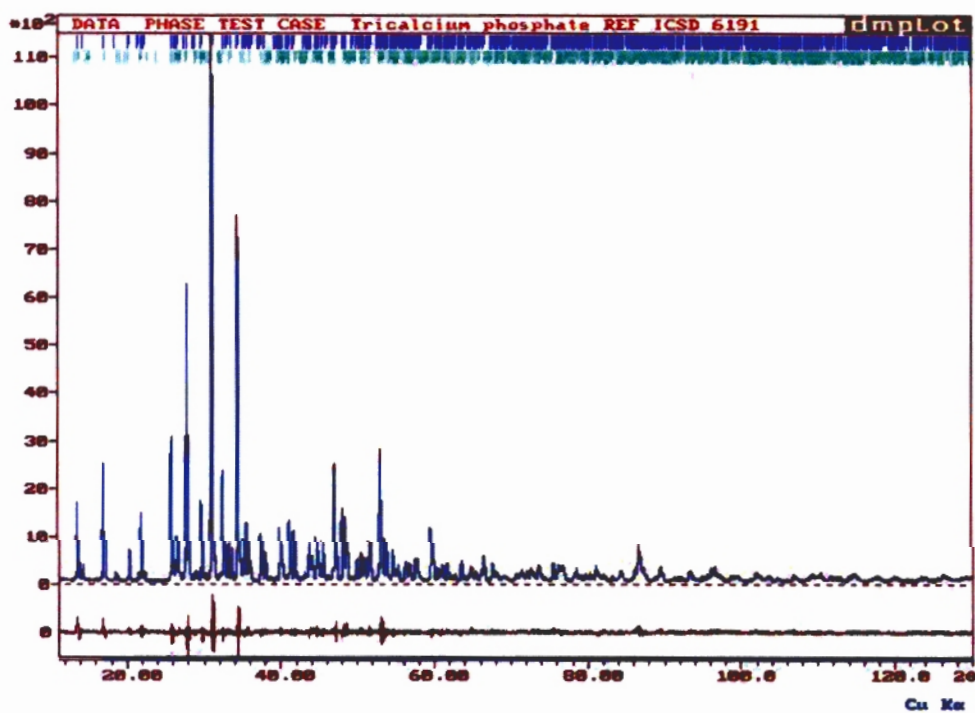
**Tabela 22-Valores estruturais teóricos e experimentais para a amostra  $\beta$ -TCP-02/ $\beta$ -TCP**

$\beta$ -TCP	Valores teóricos	dbws9807a
<b>Parâmetros de rede</b>	a=10,439Å b=37,375 Å	a=10,421Å±0,001 b=37,385 Å±0,003
<b>Volume da célula</b>	3527,20 Å <sup>3</sup>	3517,40 Å <sup>3</sup> ±0,15
<b>Densidade</b>	3,120g/cm <sup>3</sup>	3,012g/cm <sup>3</sup>

$\beta$ -Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Valores teóricos	dbws9807a
<b>Parâmetros de rede</b>	a=6,686Å b=24,147 Å	a=6,684Å±0,003 b=24,168Å±0,004
<b>Volume da célula</b>	1.079,40 Å <sup>3</sup>	1.079,98Å <sup>3</sup> ±0,11
<b>Densidade</b>	3,130g/cm <sup>3</sup>	3,127g/cm <sup>3</sup>

**Tabela 23 - Resíduos obtidos no refinamento da amostra  $\beta$ -TCP/  
 $\beta$ -Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>**

	Resíduos					
	R <sub>E</sub>	R <sub>P</sub>	R <sub>WP</sub>	S	R <sub>B</sub>	D <sub>WD</sub>
<b>Dbws9807a</b>	6,33	7,89	10,55	1,68	4,15/5,81	0,56



**Figura 21 - Plotagem do refinamento da amostra  $\beta$ -TCP -02/  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>**

**Tabela 24 – Porcentagens de fase obtidas no refinamento da amostra  $\beta$ -TCP -02**

<b>Porcentagem de fases</b>	<b>Dbws9807a</b>
<b><math>\beta</math>-TCP</b>	<b>95,3 ± 0,3</b>
<b><math>\beta</math>-Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>	<b>4,7 ± 0,7</b>

Os resíduos foram reduzidos consideravelmente com a adição da fase  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, apesar da baixa concentração desta fase.

As estruturas estão bem definidas e os valores dos parâmetros estruturais estão próximos aos valores teóricos. Os valores das posições atômicas para o  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> apresentam maior desvio quando comparados à ficha ICSD 14313, Apêndice I, página 21.

---

## **CAPÍTULO II. ANÁLISE QUALITATIVA, QUANTITATIVA E ESTRUTURAL DE HIDROXIAPATITA DURANTE TRATAMENTO TÉRMICO EM TEMPERATURAS ALTAS**

A amostra P214RA foi submetida a tratamento térmico nas temperaturas: 800°C, 900°C, 1.100°C, 1.300°C e 1.400°C. A identificação qualitativa das fases formadas é dificultada por dois fatores : a baixa concentração das fases formadas e a forte sobreposição dos picos de Bragg para os fosfatos de cálcio envolvidos no processo.

Os padrões de difração obtidos para as amostras com 800°C e 900°C, apresentaram picos da HAP hexagonal. Para a amostra aquecida a 1100°C, pode se notar a presença de um pico de baixa intensidade em torno de  $20,8^\circ 2\theta$ , característico da HAP monoclinica.

As amostras a 1300°C e 1400°C apresentam transformações de fase. Durante o tratamento térmico, parte da HAP é dissociada podendo originar os compostos : TTCP( $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ ), DCPD( $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ),  $\beta\text{-TCP}$  ( $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ),  $\alpha\text{-TCP}$  ( $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) e CaO. A coleta de dados para tratamento térmico até 1300°C foi realizado em duas condições experimentais diferentes.

### **IIa. Resultados dos refinamentos da amostra P214RA durante tratamento térmico nas temperaturas : 800°C, 900°C e 1.100°C.**

**a) Condições experimentais**

Condição da coleta de dados :

40kV, 30ma

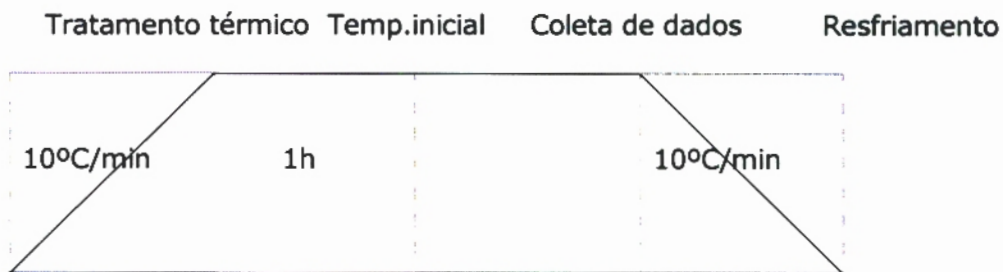
Intervalo angular de  $5^\circ$  a  $80^\circ 2\theta$

Passo de contagem =  $0,02^\circ$

Tempo de contagem = 10s

Fendas de espalhamento, divergência e recepção :  $1/2^\circ$  ,  $1/2^\circ$  , 0,3mm

A amostra P214R foi aquecida e resfriada de acordo com o esquema :



O tratamento térmico foi iniciado a uma taxa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . As temperaturas foram mantidas por 1 hora para estabilização.

O resfriamento foi feito à taxa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

## **b) Funções aplicadas no refinamento**

### **Programa dbws9807a :**

Função de perfil : Pseudo - Voigt (5)

Função de radiação de fundo : refinamento do polinômio de 5° ordem

Função de correção de OP : função March-Dollase

Função de correção da assimetria do perfil : função de assimetria de Rietveld (1969)

Função de correção da rugosidade superficial : modelo exponencial de Sourtti(1972) (3)

## **c) Resultados dos refinamentos**

Durante o refinamento das amostras aquecidas nas temperaturas de 800°C e 900°C, o fator de escala foi zerado para a fase monoclinica. A fase monoclinica foi identificada para a temperatura 1100°C.

**Tabela 25- Resíduos obtidos no refinamento das amostras durante tratamento térmico**

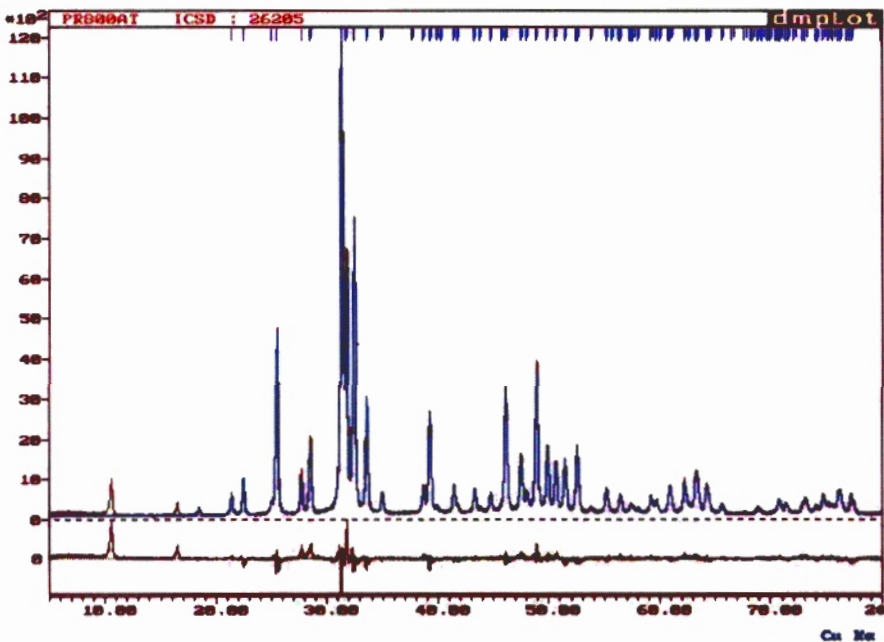
	Resíduos					
	$R_E$	$R_P$	$R_{WP}$	S	$R_B$	$D_{WD}$
<b>800AT</b>	4,37	6,37	8,39	1,91	4,89	0,28
<b>900AT</b>	4,39	7,99	10,28	2,32	5,37	0,23
<b>1100AT</b>	4,98	8,72	9,77	1,95	3,48/9,36	0,32

**Tabela 26-Parâmetros de rede obtidos no refinamento das amostras durante tratamento térmico**

Parâmetros de rede		
	HAPh	HAPm
<b>Valores Teóricos</b>	a &b= 9,424Å c=6,879 Å	a =9,421 Å b=18,843Å c=6,881 Å
<b>800AT</b>	a &b= 9,504Å±0,000 c=6,939Å±0,000	_____
<b>900AT</b>	a &b= 9,514Å±0,000 c=6,948 Å±0,000	_____
<b>1100AT</b>	a&b=9,553Å±0,002 c=6,979 Å±0,005	a=9,564 Å±0,004 b=19,402Å±0,005 c=7,025 Å±0,007

**Tabela 27- Porcentagem de fases obtidas no refinamento das amostras durante tratamento térmico**

Porcentagem de fases		
	HAPh	HAPm
<b>800AT</b>	100,0±0,2	_____
<b>900AT</b>	100,0±0,2	_____
<b>1100AT</b>	94,8 ±0,6	5,2±0,3



**Figura 22- Plotagem do refinamento da amostra P214R durante tratamento térmico a 800°C**

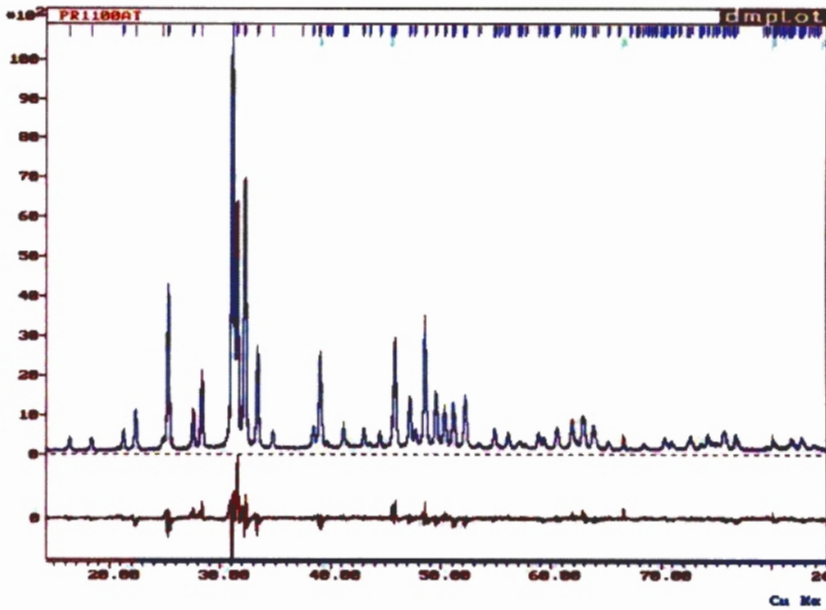


Figura 23- Plotagem do refinamento da amostra durante tratamento térmico a P214R a 1100°C

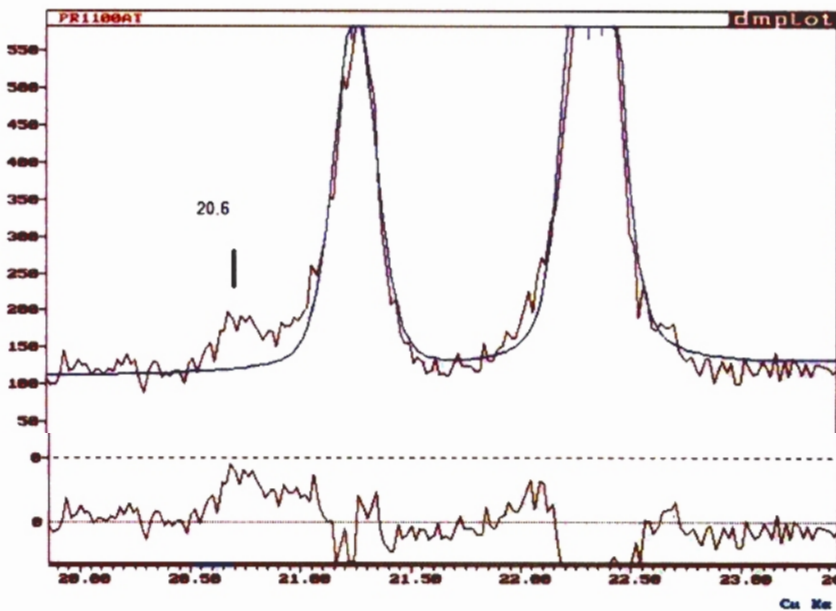


Figura 24- Plotagem do refinamento da amostra P214R durante tratamento térmico a 1100°C no intervalo 20° a 23° 2θ, antes da inclusão da HAP<sub>M</sub>

**IIb. Resultados dos refinamentos da amostra P214RA durante tratamento térmico nas temperaturas 1300°C e 1400°C**

**Amostra aquecida à 1300°C :**

**a) Condições experimentais**

**1° COLETA DE DADOS**

Condição da coleta de dados :

40kV, 20ma

Intervalo angular de 5° a 80° 2 $\theta$

Passo de contagem = 0,02°

Tempo de contagem = 6s

Fendas de espalhamento, divergência e recepção : 1/2° , 1/2°, 0,3mm

**2° COLETA DE DADOS**

Condição da coleta de dados :

40kV, 30ma

Intervalo angular de 5° a 80° 2 $\theta$

Passo de contagem = 0,02°

Tempo de contagem = 10s

Fendas de espalhamento, divergência e recepção : 1/2° , 1/2°, 0,3mm

**Amostra aquecida à 1400°C :**

Condição da coleta de dados :

40kV, 30ma

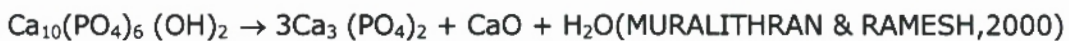
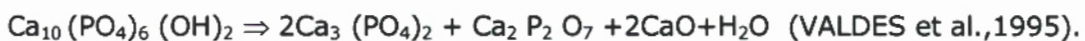
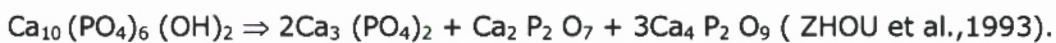
Intervalo angular de 5° a 80° 2 $\theta$

Passo de contagem = 0,02°

Tempo de contagem = 10s

Fendas de espalhamento, divergência e recepção : 1/2°, 1/2°, 0,3mm

A revisão da literatura propõe as seguintes reações para a HAP submetida a tratamento térmico acima de 1300°C no ar :



(KWEH et al.,2002).

As intensidades obtidas para as fases após a transformação são baixas. A análise qualitativa para determinação da posição das reflexões de Bragg deve ser feita, de modo que os parâmetros de rede iniciais localizem os picos corretamente.

Verificou-se que a fixação inicial dos parâmetros de rede é importante para que as porcentagem de fases sejam determinadas de forma correta. Quando os parâmetros de rede são refinados a partir dos valores teóricos estabelecidos nos arquivos ICDD e ICSD, ocorre deslocamento das posições angulares para valores fora das posições verificadas no padrão observado.

A análise qualitativa foi feita a partir dos arquivos ICDD, considerando o deslocamento das reflexões mais intensas, de acordo com a tabela 28.

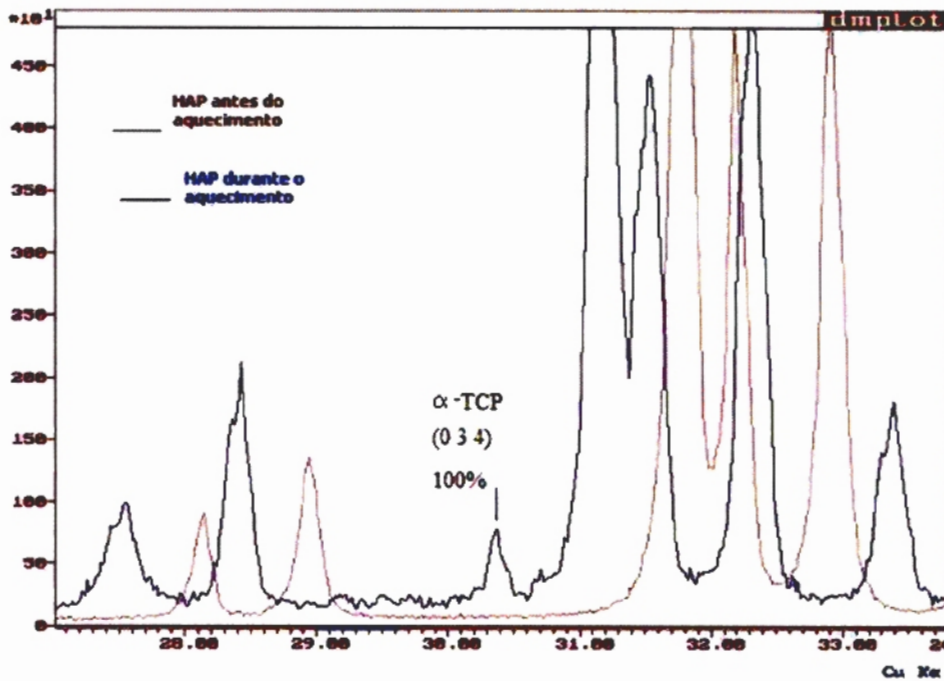
**Tabela 28- Posições das reflexões mais intensas dos fosfatos de cálcio resultantes da decomposição térmica**

	Composto	Posição	Amostra 1	Amostra 2	
		Teórica	1300°C	1300°C	1400°C
_____	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> <sup>0</sup> (HENNING et al.,1999)	16,8°2θ (1 1 0)	16,2°2θ (1 1 0)	16,1°2θ (1 1 0)	15,9°2θ (1 1 0)
<b>ICDD</b> <b>71-2123</b>	β-Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	29,5°2θ (0 0 8)	28,9°2θ (0 0 8)	28,8°2θ (0 0 8)	28,6°2θ (0 0 8)
<b>ICDD</b> <b>70-1379</b>	Ca <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	29,8°2θ (0 4 0)	<b>29,6°2θ *</b> <b>(0 4 0)</b>	<b>29,5°2θ*</b> <b>(0 4 0)</b>	<b>28,9°2θ*</b> <b>(0 4 0)</b>
<b>ICDD</b> <b>09-0169</b>	β - Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	31,0°2θ (0 2 10)	30,4°2θ (0 2 10)	30,3°2θ (0 2 10)	30,1°2θ (0 2 10)
<b>ICDD</b> <b>70-0364</b>	α-Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	30,7°2θ (0 3 4)	<b>30,1°2θ*</b> <b>(0 3 4)</b>	<b>30,0°2θ*</b> <b>(0 3 4)</b>	<b>29,8°2θ*</b> <b>(0 3 4)</b>
<b>ICDD</b> <b>09-0432</b>	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> Hexagonal	31,7°2θ (2 1 1)	<b>31,1°2θ*</b> <b>(2 1 1)</b>	<b>31,0°2θ*</b> <b>(2 1 1)</b>	<b>30,8°2θ*</b> <b>(2 1 1)</b>
<b>ICSD</b> <b>34457</b>	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> Monoclínica	31,7°2θ (2 1 1)	<b>31,1°2θ*</b> <b>(2 1 1)</b>	<b>31,0°2θ*</b> <b>(2 1 1)</b>	<b>30,8°2θ*</b> <b>(2 1 1)</b>
<b>ICDD</b> <b>82-1691</b>	Cão	37,3°2θ (2 0 0)	36,7°2θ (2 0 0)	36,6°2θ (2 0 0)	36,4°2θ (2 0 0)

**\*Reflexões de Bragg das fases incluídas nos refinamentos**

Os diagramas de fase referidos na seção IV.2, mostram que a fase mais provável formada em temperaturas acima de 1300°C é o α-TCP.

As fases HAP e  $\alpha$ -TCP, podem ser identificadas de acordo com a plotagem dos dados coletados durante tratamento térmico a 1300°C, como pode ser visto na figura 25.



**Figura 25-** Plotagem dos padrões de difração coletados antes e durante o tratamento térmico a 1300°C no intervalo 27° a 34° 2 $\theta$

Outras fases possíveis como  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  e  $\text{CaO}$ , não apresentam picos definidos no padrão.

Espera-se que a estequiometria das reações seja completada, por isso as fases TTCP e HAPm foram introduzidas separadamente.

Os refinamentos foram divididos em etapas à medida que as fases foram introduzidas.

**Tabela 29 – Resíduos obtidos no refinamento da amostra P214RA durante tratamento térmico a 1300°C**

AMOSTRA 1 -1300°C	Resíduos					
	R <sub>E</sub>	R <sub>P</sub>	R <sub>WP</sub>	S	R <sub>B</sub>	D <sub>WD</sub>
HAPh+α-TCP	9,36	10,11	13,35	1,42	5,83/14,33	0,84
HAPh+ α-TCP+TTCP	9,36	9,15	11,86	1,26	3,89/4,10/ 9,62	0,98
HAPh+ α-TCP+TTCP+HAPm	9,36	8,74	11,39	1,21	3,66/3,49/ 5,31/5,05	1,04
AMOSTRA 2 -1300°C						
HAPh+α-TCP	5,33	9,95	14,52	2,70	5,66/13,90	0,31
HAPh+ α-TCP+TTCP	5,33	8,20	11,15	2,07	3,54/7,57/ 7,42	0,54
HAPh+ α-TCP+TTCP+HAPm	5,33	7,36	10,16	1,89	2,86/6,74/ 5,70/5,96	0,63

**Tabela 30 – Resíduos obtidos no refinamento da amostra P214RA durante tratamento térmico a 1400°C**

1400°C	Resíduos					
	R <sub>E</sub>	R <sub>P</sub>	R <sub>WP</sub>	S	R <sub>B</sub>	D <sub>WD</sub>
HAPh+α-TCP	7,77	12,72	16,75	2,14	3,13/10,55	0,56
HAPh+ α-TCP+TTCP	7,77	9,98	13,04	1,67	1,93/5,57/ 7,42	0,86
HAPh+ α-TCP+TTCP+HAPm	7,77	9,18	11,73	1,50	1,85/3,72/ 3,88/3,98	0,95

**Tabela 31 – Parâmetros de rede obtidos no refinamento da amostra P214RA durante tratamento térmico**

PARÂMETROS DE REDE				
	HAPh	HAPm	Ca <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	α- Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
<b>Valores Teóricos</b>	a & b=9,424Å c=6,879 Å	a =9,421 Å b=18,843Å c=6,881 Å	a=7,023Å b=11,986Å c= 9,473Å	a=12,887 Å b=27,280 Å c=15,219 Å
<b>1300°C AMOSTRA 1</b>	a & b= 9,579Å±0,000 c=7,022Å±0,000	a=9,640Å±0,001 b=19,601Å±0,001 c=7,060 Å±0,001	a=7,084Å±0,001 b=12,199Å±0,002 c= 9,715Å±0,003	a=12,708Å±0,002 b=27,569Å±0,004 c=15,273Å±0,002
<b>1300°C AMOSTRA 2</b>	a & b= 9,580Å±0,000 c=7,017Å±0,000	a =9,485 Å±0,001 b=19,204Å±0,001 c=7,056 Å±0,0003	a=7,000Å±0,0001 b=12,164Å±0,002 c= 9,699Å±0,002	a=12,704Å±0,000 b=27,629Å±0,000 c=15,268Å±0,000
<b>1400°C</b>	a & b= 9,602Å±0,001 c=7,061Å±0,001	a =9,649 Å±0,000 b=16,944Å±0,002 c=6,837 Å±0,000	a=6,990Å±0,001 b=12,159Å±0,001 c= 9,719Å±0,002	a=11,409Å±0,002 b=26,288Å±0,006 c=14,237Å±0,003

**Tabela 32 – Volumes da célula e densidades obtidos no refinamento da amostra P214RA durante tratamento térmico**

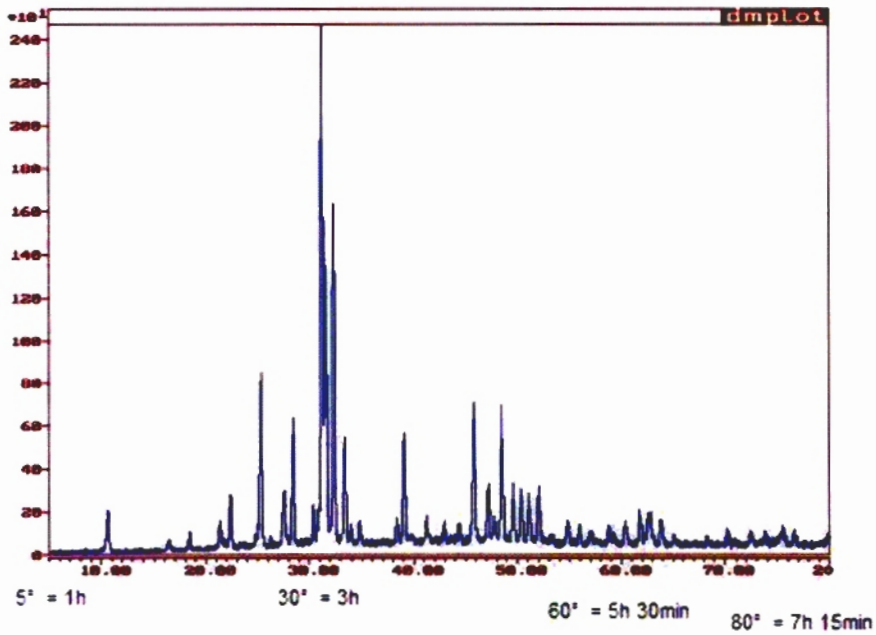
<b>VOLUME DA CÉLULA E DENSIDADE</b>				
	<b>HAPh</b>	<b>HAPm</b>	<b>Ca<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>9</sub></b>	<b>α- Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>
<b>Valores Teóricos</b>	V = 528,8Å <sup>3</sup> d = 3,080 g/cm <sup>3</sup>	V = 1058,0Å <sup>3</sup> d = 3,080 g/cm <sup>3</sup>	V = 797,3Å <sup>3</sup> d = 3,056 g/cm <sup>3</sup>	V = 4317,5Å <sup>3</sup> d = 2,863 g/cm <sup>3</sup>
<b>1300°C AMOSTRA 1</b>	V = 558,1Å <sup>3</sup> ±0,1 d = 2,984g/cm <sup>3</sup>	V = 1170,9Å <sup>3</sup> ±0,6 d = 2,850 g/cm <sup>3</sup>	V = 839,6Å <sup>3</sup> ±0,4 d = 2,889 g/cm <sup>3</sup>	V = 4345,4Å <sup>3</sup> ±0,3 d = 2,846 g/cm <sup>3</sup>
<b>1300°C AMOSTRA 2</b>	V = 557,8Å <sup>3</sup> ±0,3 d = 2,997 g/cm <sup>3</sup>	V = 1064,5Å <sup>3</sup> ±0,5 d = 3,136 g/cm <sup>3</sup>	V = 825,1Å <sup>3</sup> ±0,1 d = 2,947 g/cm <sup>3</sup>	V = 4352,5Å <sup>3</sup> ±0,4 d = 2,841 g/cm <sup>3</sup>
<b>1400°C</b>	V = 563,9Å <sup>3</sup> ±0,2 d = 2,964/cm <sup>3</sup>	V = 935,5Å <sup>3</sup> ±0,2 d = 3,568 g/cm <sup>3</sup>	V = 826,1±0,2 d = 2,946 g/cm <sup>3</sup>	V = 3690,9Å <sup>3</sup> ±1,5 d = 3,158 g/cm <sup>3</sup>

**Tabela 33 – Porcentagem de fases obtidas no refinamento da amostra P214RA durante tratamento térmico a 1300°C**

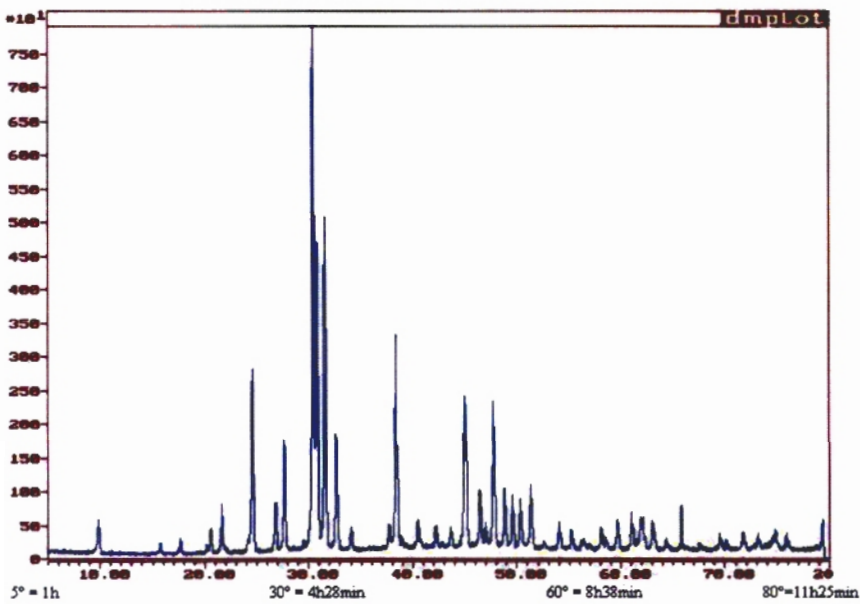
	PORCENTAGEM DE FASES			
	HAPh	$\alpha$ - Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Ca <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	HAPm
<b>AMOSTRA 1 -1300°C</b>				
<b>HAPh+<math>\alpha</math>-TCP</b>	86,2±0,5	13,8±2,5	—	—
<b>HAPh+ <math>\alpha</math>-TCP+TTCP</b>	77,7±0,5	13,2±2,3	9,1±0,1	—
<b>HAPh+ <math>\alpha</math>-TCP+TTCP+HAPm</b>	73,1±0,4	12,3±2,3	7,3±0,1	7,3±0,1
<b>AMOSTRA 2 -1300°C</b>				
<b>HAPh+<math>\alpha</math>-TCP</b>	85,2±0,5	14,8±1,5	—	—
<b>HAPh+ <math>\alpha</math>-TCP+TTCP</b>	77,9±0,4	13,4±1,4	8,7±0,9	—
<b>HAPh+ <math>\alpha</math>-TCP+TTCP+HAPm</b>	73,9±0,4	12,8±1,3	8,3±0,2	4,90±0,6

**Tabela 34 – Porcentagem de fases obtidas no refinamento da amostra P214RA durante tratamento térmico a 1400°C**

1400°C	PORCENTAGEM DE FASES			
	HAPh	$\alpha$ - Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Ca <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	HAPm
HAPh+ $\alpha$ -TCP	71,1±0,8	28,9±0,3	—	—
HAPh+ $\alpha$ -TCP+TTCP	63,6±0,7	27,0±0,1	9,4±0,3	—
HAPh+ $\alpha$ -TCP+TTCP+HAPm	58,4±0,6	25,5±0,3	10,6±0,3	5,5±0,4



**Figura 26- Plotagem do padrão de difração coletado durante o tratamento térmico a 1300°C (t=6s)**



**Figura 27- Plotagem dos padrão de difração coletado durante o tratamento térmico a 1300°C (t=10s)**

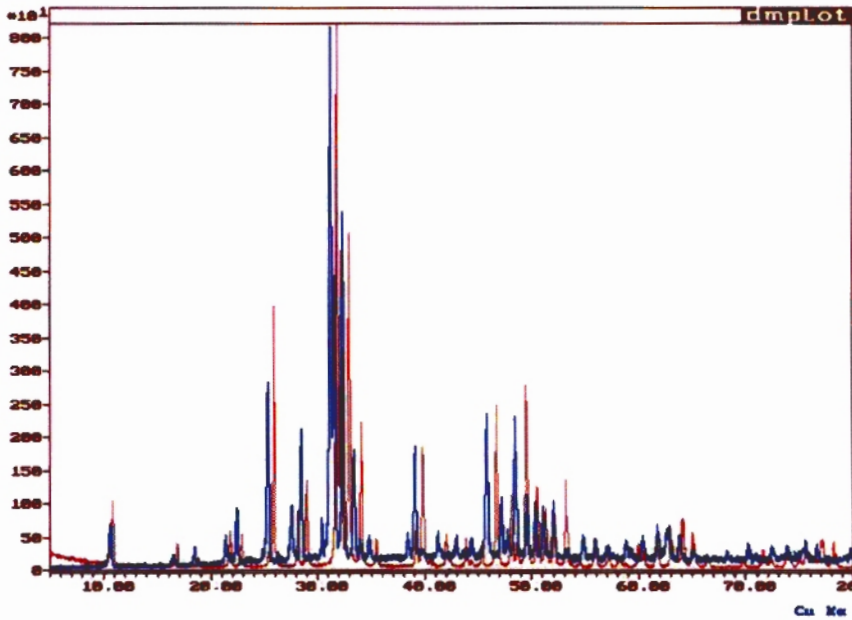


Figura 28- Plotagem da sobreposição da amostra P214R antes e durante tratamento térmico a 1300°C (t=10s)

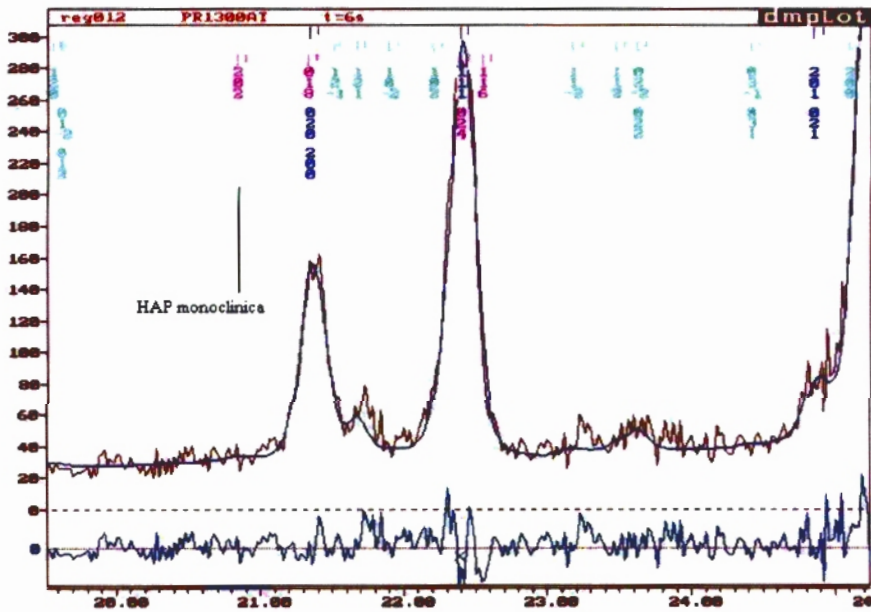


Figura 29 - Plotagem do refinamento da amostra P214R durante tratamento térmico a 1300°C no intervalo 19° a 25° (t=6s)

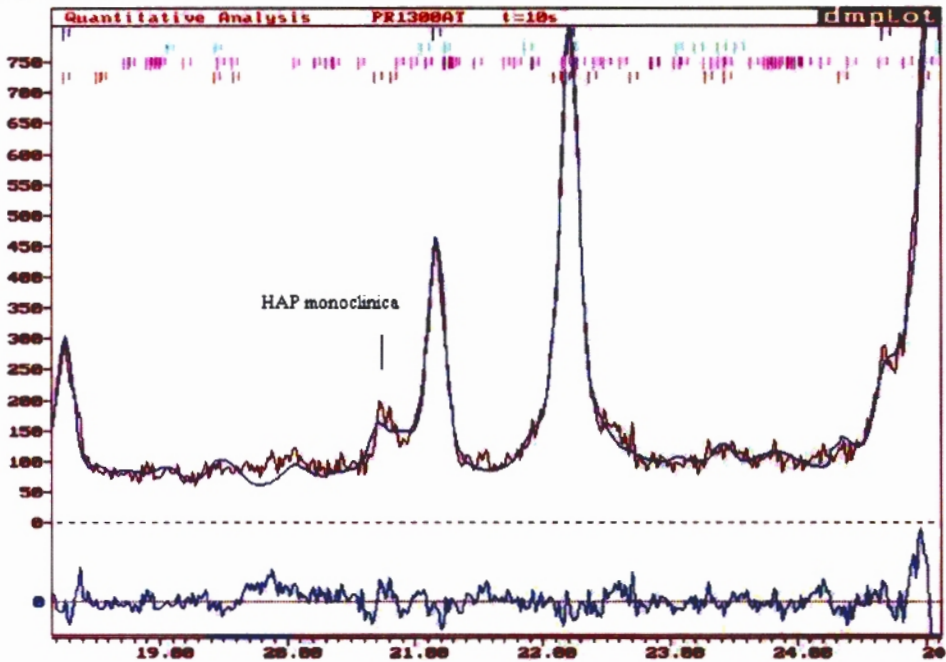


Figura 30 - Plotagem do refinamento da amostra P214R durante tratamento térmico a 1300°C no intervalo 19° a 25° (t=10s)

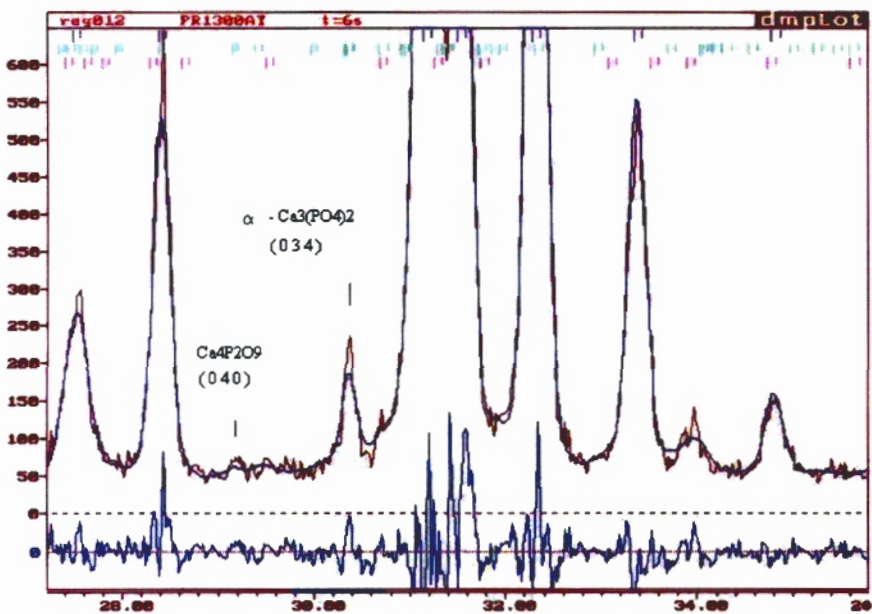
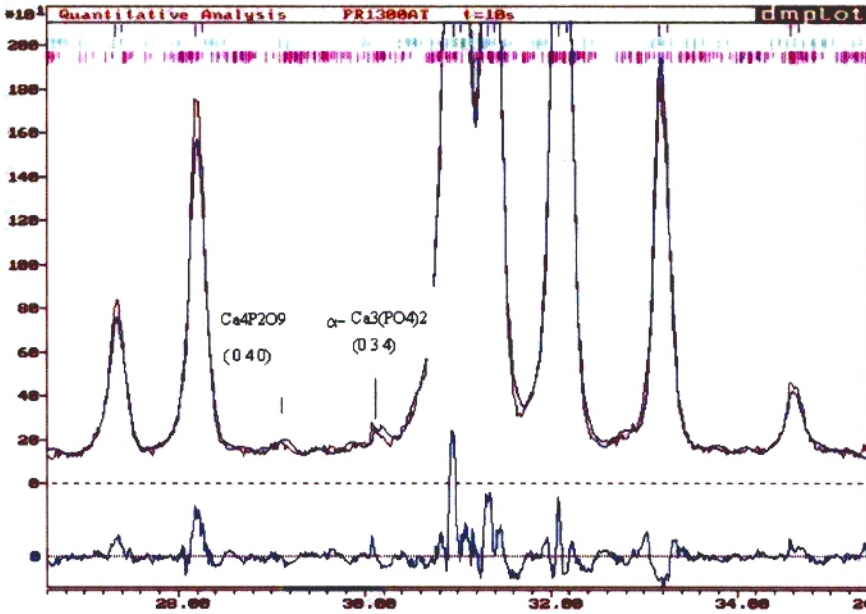


Figura 31 - Plotagem do refinamento da amostra P214R durante tratamento térmico a 1300°C no intervalo 27° a 35° (t=6s)



**Figura 32 - Plotagem do refinamento da amostra P214R durante tratamento térmico a 1300°C no intervalo 27° a 35° (t=10s)**

#### d) Discussão dos resultados

Os parâmetros de rede da amostra P214RA, vistos na tabela 31, aumentam coerentemente do início ao fim do processo de tratamento térmico, exceto para amostra aquecida à 1400°C.

As densidade calculadas para  $HAP_M$  e  $\alpha$ -TCP, também estão alteradas para amostra aquecida à 1400°C, quando comparadas aos valores teóricos. A causa da distorção na determinação destes valores podem ser as condições experimentais, que para esta temperatura são difíceis de controlar.

As porcentagens de fase obtidas para as amostras 1 e 2 à 1300°C são muito próximas. Portanto, o aumento da intensidade de corrente do tubo de raios X e do tempo de contagem não influenciou significativamente a quantificação das fases. O aumento do número de contagens possibilitou a visualização da fase HAP monoclinica, com mostram as figuras 29 e 30. Observa-se, também, que a determinação da concentração desta fase foi feita de forma coerente (com variação de 2%) para a amostra 1, apesar do pico que diferencia a HAP e HAP<sub>M</sub> não estar definido.

A contagem máxima obtida para a amostra 1, t=6s, é de 2400 contagens. Para a amostra 2, foi obtida contagem máxima igual a 7500.

Observando-se as figuras 29 e 30, que representam as amostras 1 e 2, respectivamente, nota-se que a definição e visualização dos picos mais intensos do Ca<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>9</sub> e α-TCP é melhor para t = 6s. Pode se estimar na figura 31 que a porcentagem da fase α-TCP é maior que a porcentagem da fase Ca<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>9</sub>.

A presença de outras fases, como o β-Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> e CaO, é possível mas as porcentagens presentes não devem ser significativas e só poderiam ser verificadas com número de contagens maior.

A transição de temperatura de 1300°C para 1400°C, causa aumento da porcentagem da fase α-TCP em quase 100%, e um aumento menos significativo para a fase Ca<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, de acordo com as tabelas 33 e 34.

### **CAPÍTULO III. ANÁLISE QUALITATIVA, QUANTITATIVA E ESTRUTURAL DE HIDROXIAPATITA APÓS O RESFRIAMENTO**

As amostras utilizadas para a coleta de dados na câmara de temperaturas altas permaneceram na câmara até o resfriamento à temperatura ambiente.

Após o resfriamento, foram coletados dados para as amostras submetidas a 800°C, 900°C, 1100°C, 1300°C e 1400°C, com adição de um padrão de Alumina com concentração 30% em peso.

A coleta de dados foi realizada no LDRX (Laboratório de difração de raios X) e LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron).

As amostras a 800°C, 900°C e 1100°C, apresentam um pico em torno de  $20,8^\circ 2\theta$ . Esta reflexão indica a presença da fase monoclinica, assim como na amostra P214RA analisada no capítulo I.

As amostras 1300°C e 1400°C apresentaram as fases TTCP e  $\alpha$ -TCP.

#### **III.1. Resultados dos refinamentos para os dados coletados no LDRX**

##### **a) Condições experimentais**

Condição da coleta de dados :

40kV, 30ma

Intervalo angular de  $5^\circ$  a  $80^\circ 2\theta$

Passo de contagem =  $0,02^\circ$

Tempo de contagem = 10s

Fendas de espalhamento, divergência e recepção :  $1/2^\circ$  ,  $1/2^\circ$  , 0,3mm

**b) Funções aplicadas no refinamento**

**Programa dbws9807a :**

Função de perfil : Pseudo – Voigt (5)

Função de radiação de fundo : refinamento do polinômio de 5º ordem

Função de correção de OP : função March-Dollase

Função de correção da assimetria do perfil : função de assimetria de Rietveld (1969)

Função de correção da rugosidade superficial : modelo exponencial de Sourtti(1972) (3)

## c) Resultados dos refinamentos

Tabela 35- Resíduos obtidos no refinamento das amostras após o resfriamento

HAP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Resíduos					
	R <sub>E</sub>	R <sub>P</sub>	R <sub>WP</sub>	S	R <sub>B</sub>	D <sub>WD</sub>
<b>800RF</b>	3,56	5,49	7,04	1,96	2,97/4,22/3,66	0,58
<b>900RF</b>	3,41	5,13	6,85	2,00	2,41/3,80/3,94	0,68
<b>1100RF</b>	3,52	5,99	7,62	2,15	2,84/3,61/3,57	0,82
<b>1300RF</b>	3,51	5,94	7,74	2,20	2,92/2,72/5,61/4,78/3,85	0,76
<b>1300RF<sup>‡</sup></b>	5,86	7,85	10,15	1,73	4,49/8,48/7,88/4,01	0,81
<b>1400RF</b>	3,51	5,70	7,35	2,08	2,72/2,67//3,94/5,07/3,74	0,65

<sup>‡</sup>Dados coletados com 40kV/20mA e t = 8s

**Tabela 36 -Parâmetros de rede obtidos no refinamento das amostras após o resfriamento**

Parâmetros de rede					
70% HAP / 30% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HAPh	HAPm	Ca <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	α- Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Valores Teóricos</b>	a & b = 9,424 Å c = 6,879 Å	a = 9,421 Å b = 18,843 Å c = 6,881 Å	a = 7,023 Å b = 11,986 Å c = 9,473 Å	a = 12,887 Å b = 27,280 Å c = 15,219 Å	a & b = 4,760 Å c = 12,997 Å
<b>800RF</b>	a & b = 9,412 Å ± 0,002 c = 6,877	a = 9,460 Å ± 0,001 b = 18,884 Å ± 0,002 c = 6,890 Å ± 0,001	_____	_____	a & b = 4,759 Å ± 0,007 c = 12,991 Å ± 0,006
<b>900RF</b>	a & b = 9,415 Å ± 0,003 c = 6,879	a = 9,454 Å ± 0,003 b = 18,853 Å ± 0,002 c = 6,892 Å ± 0,002	_____	_____	a & b = 4,759 Å ± 0,008 c = 12,991 Å ± 0,006
<b>1100RF</b>	a & b = 9,417 Å ± 0,000 c = 6,881	a = 9,452 Å ± 0,002 b = 18,895 Å ± 0,001 c = 6,898 Å ± 0,004	_____	_____	a & b = 4,759 Å ± 0,007 c = 12,992 Å ± 0,005
<b>1300RF</b>	a & b = 9,413 Å ± 0,000 c = 6,882 Å ± 0,000	a = 9,454 Å ± 0,003 b = 18,884 Å ± 0,002 c = 6,904 Å ± 0,001	a = 7,117 Å ± 0,001 b = 12,043 Å ± 0,001 c = 8,600 Å ± 0,001	a = 12,869 Å ± 0,001 b = 27,352 Å ± 0,002 c = 15,224 Å ± 0,001	a & b = 4,759 Å ± 0,002 c = 12,991 Å ± 0,003
<b>1300RF<sup>2</sup></b>	a & b = 9,419 Å ± 0,003 c = 6,885 Å ± 0,000	a = 9,451 Å ± 0,002 b = 18,871 Å ± 0,002 c = 6,899 Å ± 0,002	a = 6,928 Å ± 0,004 b = 11,661 Å ± 0,001 c = 9,542 Å ± 0,004	a = 11,245 Å ± 0,0022 b = 27,263 Å ± 0,0053 c = 15,021 Å ± 0,0034	a & b = 4,761 Å ± 0,003 c = 12,995 Å ± 0,003
<b>1400RF</b>	a & b = 9,416 Å ± 0,000 c = 6,886	a = 9,430 Å ± 0,001 b = 18,934 Å ± 0,001 c = 6,900 Å ± 0,003	a = 6,981 Å ± 0,001 b = 11,979 Å ± 0,008 c = 9,580 Å ± 0,001	a = 12,841 Å ± 0,004 b = 27,333 Å ± 0,001 c = 15,216 Å ± 0,006	a & b = 4,759 Å ± 0,001 c = 12,992 Å ± 0,006

**Tabela 37- Porcentagem de fases obtidas no refinamento das amostras após o resfriamento**

Porcentagem de fases					
70% <b>HAP</b> / 30% <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>HAPh</b>	<b>HAPm</b>	<b>Ca<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>9</sub></b>	<b>α- Ca<sub>3</sub></b> <b>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
<b>800RF</b>	57,4 ±0,7	12,6±1,6	—————	—————	30,0 ±0,4
<b>900RF</b>	52,7 ±0,6	17,3±1,9	—————	—————	30,0±0,3
<b>1100RF</b>	59,8 ±0,5	10,2±0,0	—————	—————	30,0 ±0,6
<b>1300RF</b>	55,3 ±0,2	5,0±0,8	4,1±0,9	5,6±0,7	30,0 ±0,3
<b>1300RF<sup>c</sup></b>	52,9±0,9	5,8±1,3	4,9±0,9	6,4±0,9	30,00 ± 0,7
<b>1400RF</b>	52,7±0,6	4,7±1,0	4,5±0,5	8,2±0,9	30,0 ±0,5

#### d) Discussão dos resultados

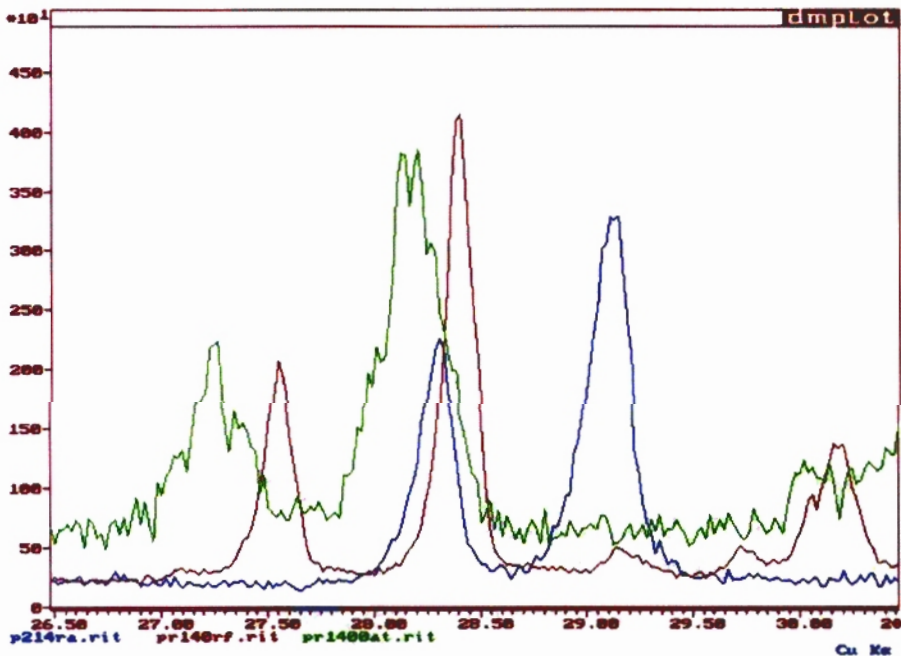
Os resíduos obtidos para as amostras resfriadas, de acordo com a tabela 35, mostram-se adequados e com boa definição para as estruturas.

Os valores para os parâmetros de rede diminuem com o resfriamento, mas os picos de difração não voltam à posição original. Os valores apresentados na tabela 35, sugerem que a redução não ocorre de maneira uniforme.

Para a  $HAP_h$ , o valor para os eixos  $a$  e  $b$  da célula unitária está menor que para o eixo  $c$  quando comparados aos valores teóricos.

A porcentagem de fases apresentadas na tabela 37, mostra o comportamento das fases formadas após o resfriamento. Para a amostra aquecida a  $1300^\circ\text{C}$ , de acordo com a tabela 33, a porcentagem da fase TTCP resfriada é reduzida à metade e da fase  $\alpha$ -TCP é reduzida à pouco menos de  $1/3$ . Comparando-se os resultados para a temperatura  $1400^\circ\text{C}$ , vistos nas tabelas 34 e 37, nota-se comportamento semelhante.

Comparando-se os padrões de difração da amostra original, durante o aquecimento e após o resfriamento é possível verificar a variação da largura dos picos, como mostra a figura 33.



**Figura 33 – Sobreposição dos padrões da amostra original (P214RA), amostra resfriada e amostra aquecida a  $1400^\circ\text{C}$**

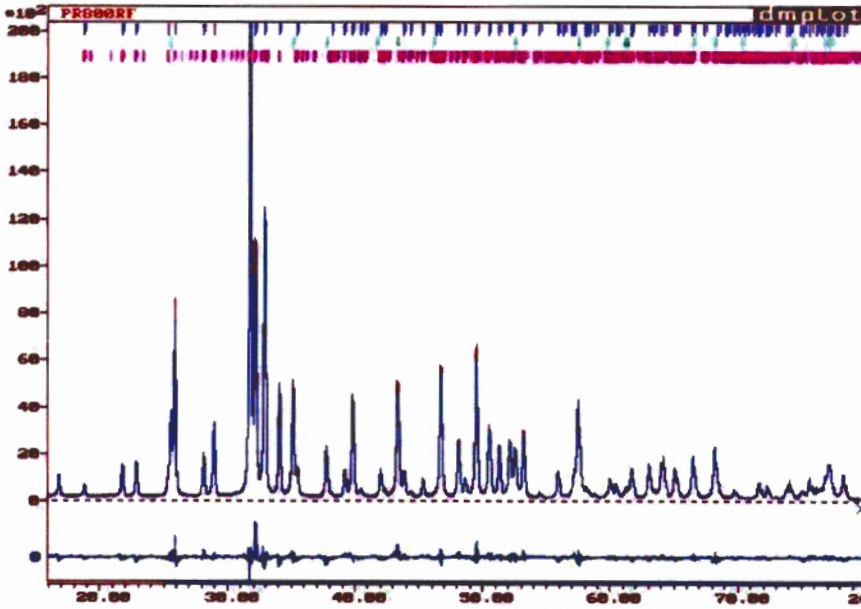


Figura 34- Plotagem do refinamento da amostra 800RF - LDRX

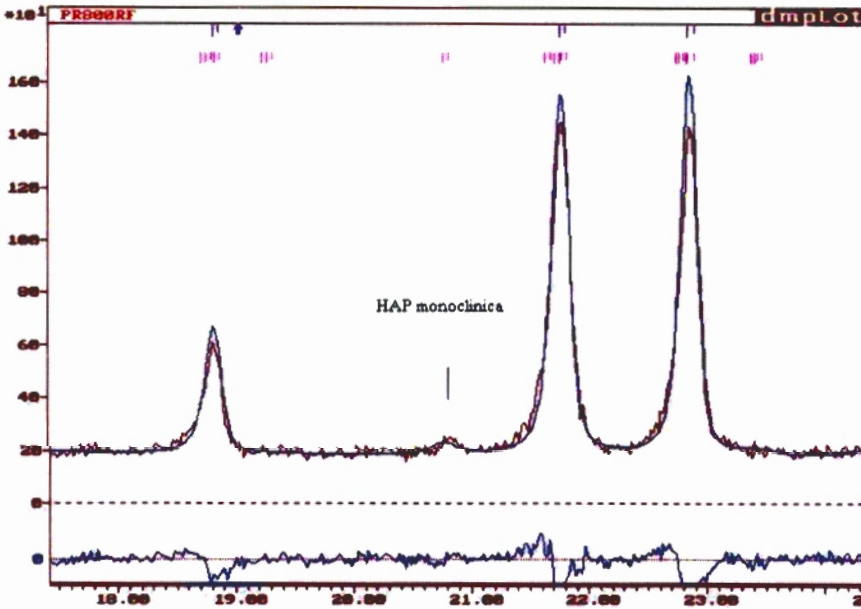
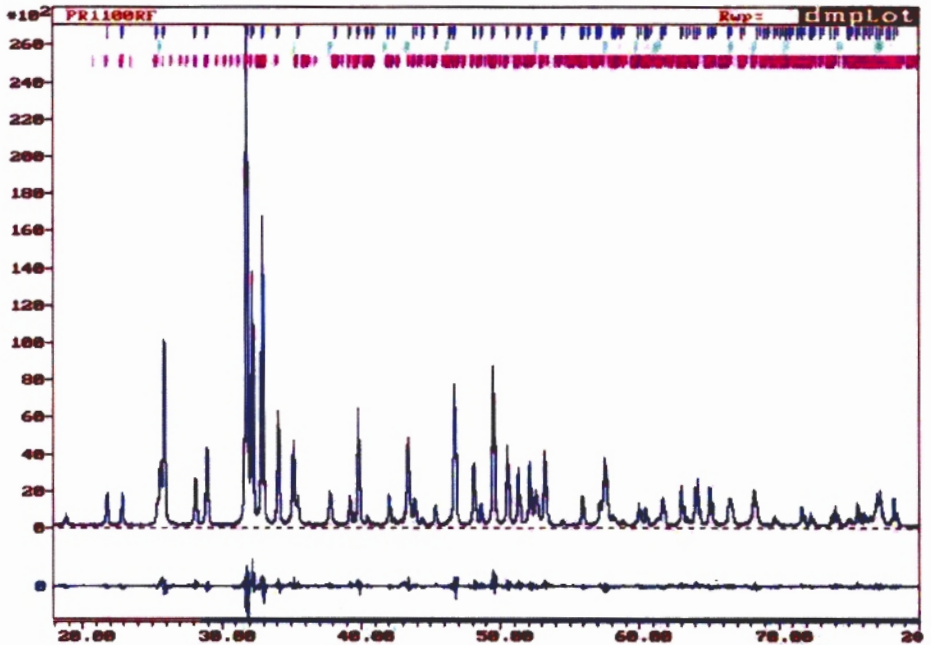


Figura 35- Plotagem do refinamento da amostra 800RF - LDRX no intervalo 17° a 24° 2θ

Durante o aquecimento os picos estão bastante alargados em relação à amostra original. Quando o material é resfriado nota-se que os picos ficam um pouco mais estreitos que na amostra original.

As figuras 34 e 35, mostram a plotagem do refinamento para a amostra 800RF. Nota-se uma boa aproximação entre os padrões calculado e observado. O número alto de contagens possibilitou uma boa definição do pico da fase monoclinica.



**Figura 36- Plotagem do refinamento da amostra 1100RF - LDRX**

O refinamento da amostra 1100RF, mostra um aspecto interessante da avaliação dos resultados. A plotagem mostra uma boa aproximação entre os padrões calculado e observado, embora o resíduo S seja maior que 2,00. Obviamente, isto é resultado do alto número de contagens.

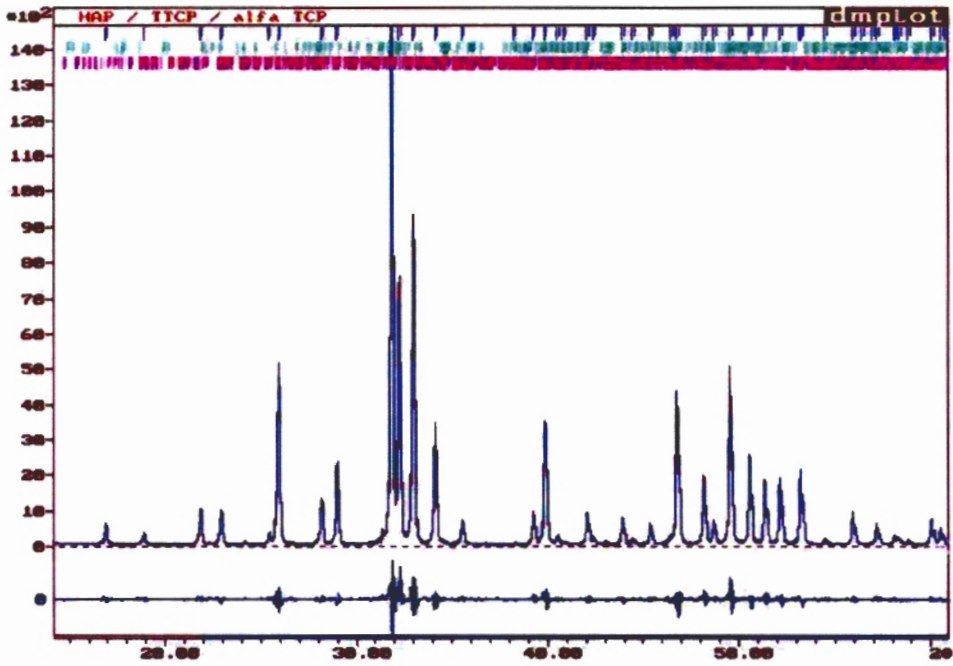


Figura 37- Plotagem do refinamento da amostra 1300RF<sup>+</sup> - LDRX

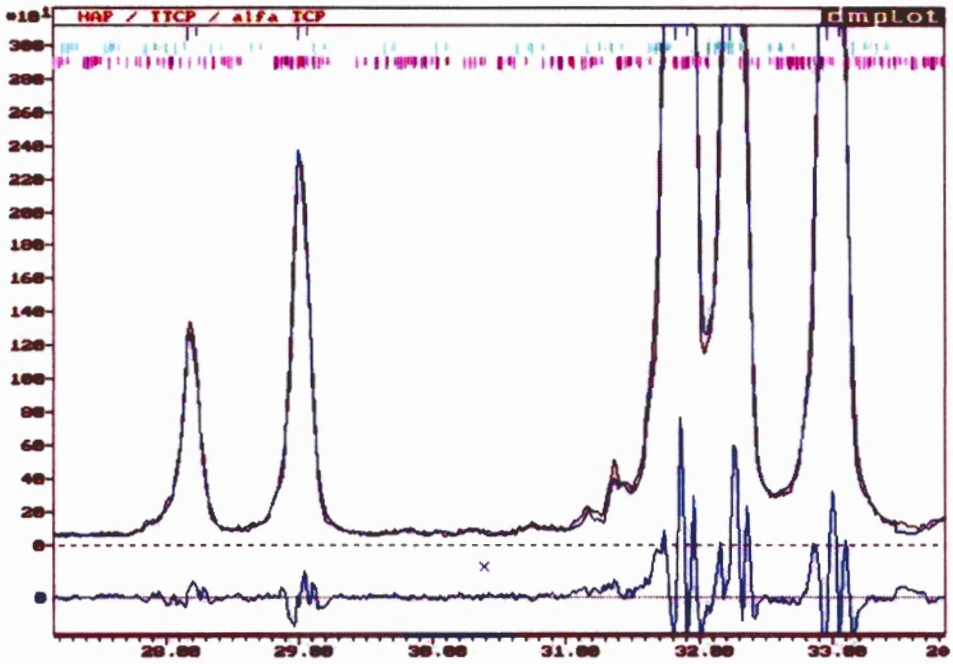


Figura 38- Plotagem do refinamento da amostra 1300RF<sup>+</sup> - LDRX  
no intervalo 27° a 34° 2 $\theta$

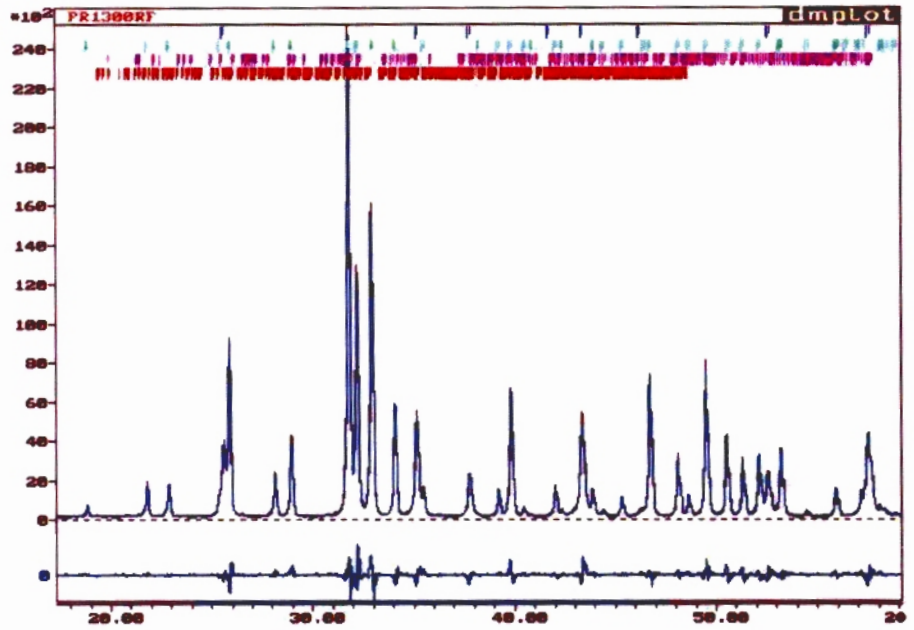


Figura 39- Plotagem do refinamento da amostra 1300RF - LDRX

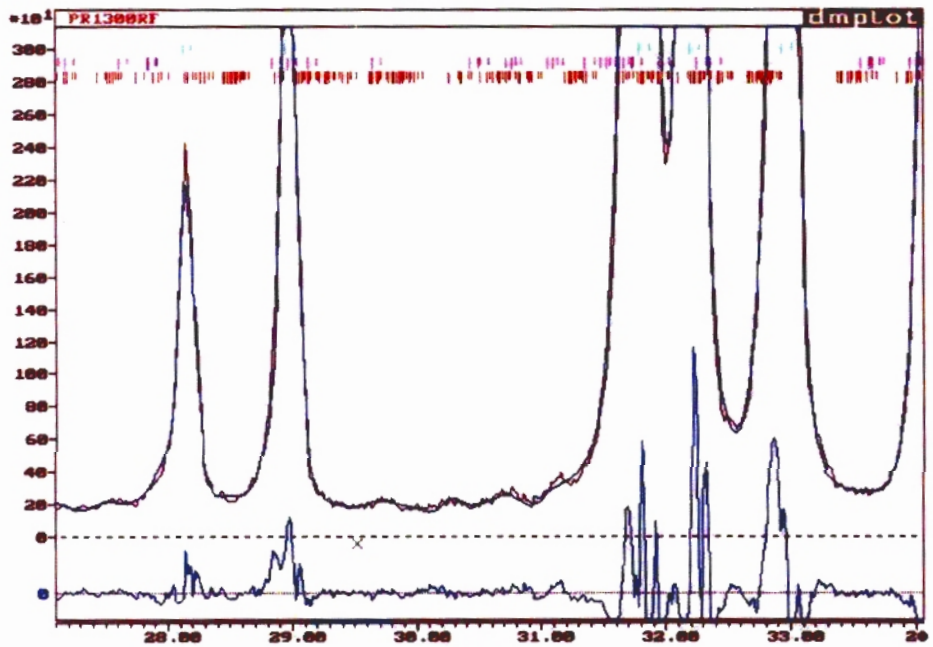


Figura 40- Plotagem do refinamento da amostra 1300RF - LDRX no intervalo  $17^\circ$  a  $24^\circ$   $2\theta$

As figuras 37 a 40 mostram o resultado obtido para as duas condições experimentais, 1300RF \* : 40kV, 20ma e t=8s e 1300RF : 40kV, 30ma e t=10s.

O refinamento apresentou bons resultados nas duas condições. A segunda condição mostra os picos de baixa intensidade com definição um pouco melhor.

A definição das estruturas parece melhor para a segunda condição, quando avaliada pelos valores de  $R_B$ , da tabela 35. O resultado para as porcentagem de fases não é significativamente afetado, sendo semelhante para as duas condições, como mostra a tabela 37.

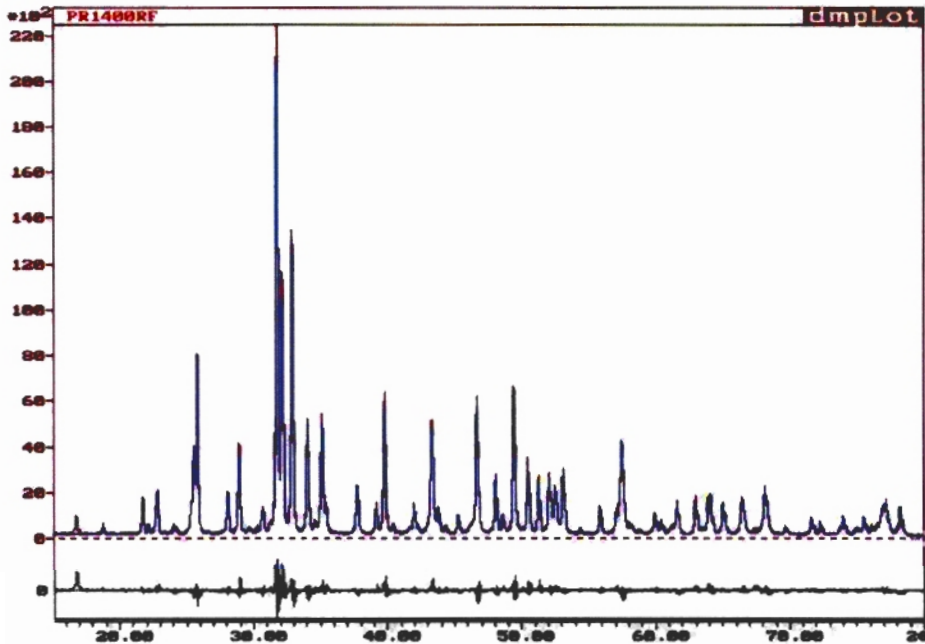
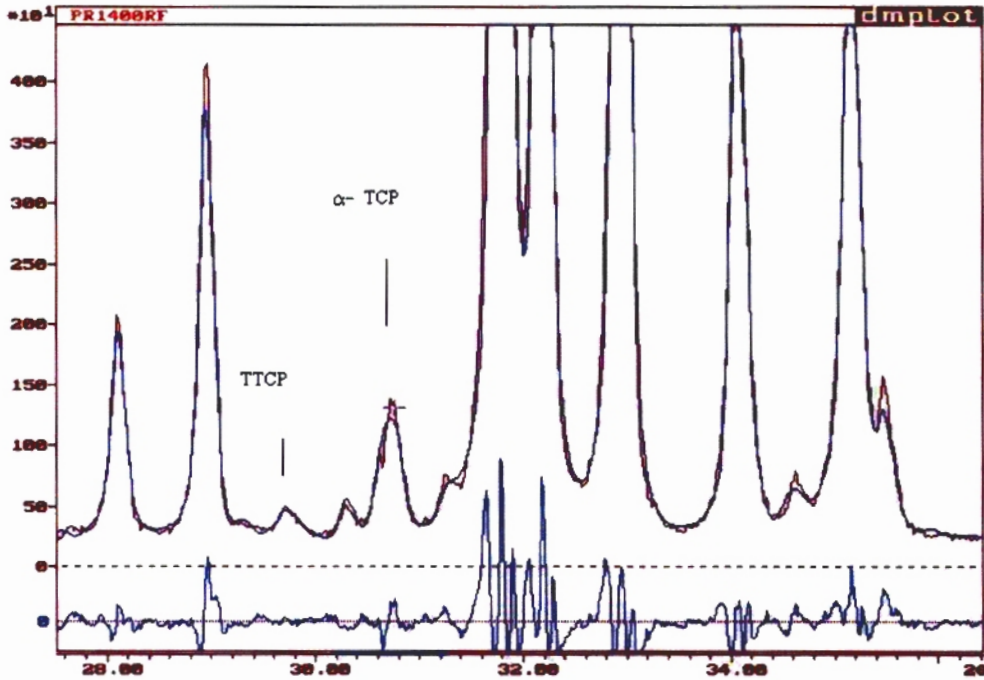


Figura 41- Plotagem do refinamento da amostra 1400RF - LDRX



**Figura 42- Plotagem do refinamento da amostra 1400RF - LDRX no intervalo  $27^\circ$  a  $35^\circ$   $2\theta$**

As figuras 41 e 42, mostram a plotagem do refinamento para a amostra PR1400RF. Observando-se a figura 42, nota-se que os picos estão melhor definidos que para a amostra PR1300RF. Pode-se notar que a concentração da fase  $\alpha$ -TCP é maior, confirmando os resultados da tabela 37.

### III.1. Resultados dos refinamentos para os dados coletados no LNLS

#### a) Condições experimentais

Condição da coleta de dados :

$E = 8.044,51 \text{ eV}$

$\lambda = 1,54124 \text{ \AA}$

Intervalo angular de  $5^\circ$  a  $80^\circ 2\theta$

Passo de contagem =  $0,02^\circ$

Tempo de contagem =  $0,5\text{s}$

Cristal analisador Ge (1 1 1)

#### III.2. Determinação da energia

A determinação da energia foi feita com uma amostra padrão de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

Os resultados do refinamento foram satisfatórios, com  $S=1,48$ , e valor do comprimento de onda  $\lambda=1,54115 \text{ \AA}$ .

#### b) Funções aplicadas no refinamento

##### Programa GSAS :

Critério de convergência :  $0,01$

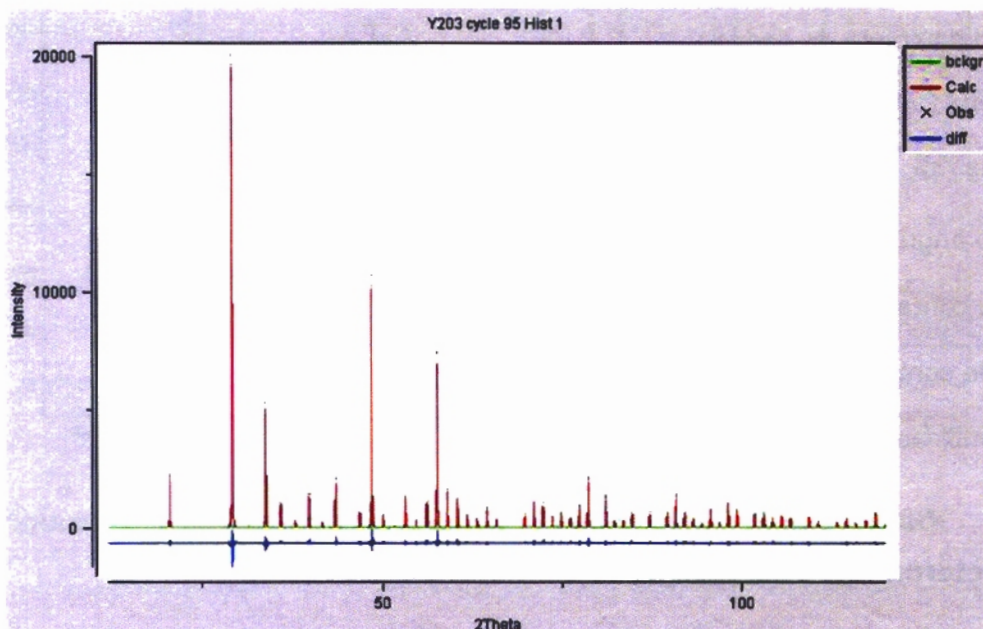
Fator Marquardt :  $1,00$

Função de perfil : Pseudo-Voigt ( função 2)

Função de radiação de fundo : função 5 (12 termos)

Função de correção de OP : Função de esféricos harmônicos

Função de correção da rugosidade superficial : modelo exponencial de Sourtti(1972) (3)



**Figura 43 – Plotagem do refinamento da amostra padrão de  $Y_2O_3$**

**Programa dbws9807a :**

Função de perfil : Pseudo - Voigt (5) e função de Lorentz (3)

Função de radiação de fundo : refinamento do polinômio de 5° ordem

Função de correção de OP : função March-Dollase

Função de correção da assimetria do perfil : função de assimetria de Rietveld (1969)

Função de correção da rugosidade superficial : modelo exponencial de Sourtti(1972) (3)

**Tabela 38- Resíduos obtidos no refinamento das amostras após o resfriamento**

HAP/ $Al_2O_3$	Resíduos					
	$R_E$	$R_P$	$R_{WP}$	S	$R_B$	$D_{WD}$
<b>800L</b>	18,54	15,25	21,39	1,15	5,81/7,03/17,42	1,20
<b>900L</b>	17,30	14,10	20,45	1,18	3,64/6,42/16,85	1,19
<b>1100L</b>	17,13	16,29	23,60	1,38	5,31/5,62/22,45	1,55
<b>1300L</b>	17,21	14,99	21,50	1,20	5,28/3,77/23,81/24,32/17,83	1,60
<b>1400L</b>	15,38	14,23	19,88	1,29	4,59/3,54/16,3/16,9/15,23	1,25

**Tabela 39 -Parâmetros de rede obtidos no refinamento das amostras após o resfriamento**

Parâmetros de rede					
70%HAP/ 30%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HAPh	HAPm	Ca <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	α- Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Valores Teóricos</b>	a &b= 9,424Å c=6,879 Å	a =9,421 Å b=18,843Å c=6,881 Å	A=7,023Å b=11,986Å c= 9,473Å	a=12,887 Å b=27,280 Å c=15,219 Å	a &b= 4,760Å c=12,997Å
<b>800L</b>	a &b= 9,411Å±0,002 c=6,879Å±0,003	a =9,392 Å±0,001 b=18,746Å ±0,004 c=6,847 Å±0,005	_____	_____	a &b= 4,759Å±0,006 c=12,991Å±0,001
<b>900L</b>	a &b= 9,415Å±0,000 c=6,881Å±0,000	a=9,421 Å±0,001 b=18,267Å± 0,005 c=6,790 Å±0,001	_____	_____	a &b= 4,759Å±0,007 c=12,991Å±0,001
<b>1100L</b>	a &b= 9,422Å±0,001 c=6,884 Å±0,003	a=9,440 Å±0,003 b=18,880Å ±0,001 c=6,881 Å±0,001	_____	_____	a &b= 4,761Å±0,005 c=12,995Å±0,004
<b>1300L</b>	a &b= 9,417Å±0,002 c=6,882Å±0,001	a =9,398 Å±0,003 b=18,863Å± 0,003 c=6,898Å±0,007	A=6,985Å±0,004 b=11,984Å ±0,003 c= 9,486Å±0,003	a=11,952±0,001 b=25,976Å±0,005 c=14,120 Å±0,001	a &b= 4,759Å±0,007 c=12,992Å±0,001
<b>1400L</b>	a &b= 9,414±0,002 c=6,887 Å±0,003	a =9,352 Å±0,002 b=18,738Å± 0,004 c=6,742Å±0,002	a=7,134Å± 0,004 b=12,013Å±0,003 c= 9,442Å±0,002	a=12,892 Å±0,002 b=26,668Å±0,006 c=15,269Å±0,006	a &b= 4,759Å±0,003 c=12,991Å±0,001

**Tabela 40- Porcentagem de fases obtidas no refinamento das amostras após o resfriamento**

<b>Porcentagem de fases</b>					
<b>70%HAP/ 30%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>HAPh</b>	<b>HAPm</b>	<b>Ca<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>9</sub></b>	<b>α- Ca<sub>3</sub> (PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
<b>800L</b>	62,3 ±0,6	7,3±0,2	————	————	30, ±0,1
<b>900L</b>	61,5 ±0,6	8,5±0,3	————	————	30,-±0,1
<b>1100L</b>	62,8±0,5	7,2±0,1	————	————	30,0 ±0,3
<b>1300L</b>	61,5 ±0,5	2,1±0,1	2,8±0,3	3,6±0,2	30,0 ±0,2
<b>1400L</b>	55,7±0,6	2,7±0,3	3,6±0,2	8,0±0,1	30,0 ±0,6

#### **d) Discussão dos resultados**

A coleta de dados no LNLS para estas amostras têm como aspectos principais : baixo número de contagens, assimetria, caráter lorentziano dos picos e radiação de fundo alta.

Analisando os resultados da tabela 40, nota-se uma redução sistemática da porcentagem de Alumina. Além disso, comparando-se os resultados da tabela 37 e 40, nota-se que a redução nas porcentagens calculadas ocorre para as fases TTCP e  $\alpha$ -TCP. A causa desta redução pode ser o caráter lorentziano dos picos, que dificulta a determinação da área calculada para análise quantitativa de fases.

O número de contagens não foi adequado para a determinação dos picos TTCP e  $\alpha$ -TCP para a amostra 1300L. Ainda que estes picos não estejam visíveis no padrão coletado, como mostra a figura 49, as reflexões mais intensas para estas fases foram identificadas e calculadas com precisão razoável.

Para a amostra 1400L, onde o número de contagens é um pouco maior, os picos mais intensos das TTCP e  $\alpha$ -TCP puderam ser identificados, como mostra a figura 50. A porcentagem das fases, neste caso está bem próxima da porcentagem obtida nas medidas de difração de raios X.

Os parâmetros de rede para medidas no LDRX e LNLS, apresentados na tabela 36 e 39 diferem entre si, provavelmente devido a efeitos instrumentais.

A coleta de dados no LNLS oferece muitas vantagens. A resolução dos dados coletados é otimizada e a redução no tempo de processamento nos programas de aplicação do método de Rietveld é muito vantajosa.

Entretanto, a complexidade dos padrões de difração para fosfatos de cálcio implica em uma determinação de condições experimentais específicas para cada amostra, visando otimizar a relação entre o tempo para obtenção dos dados e a qualidade dos dados.

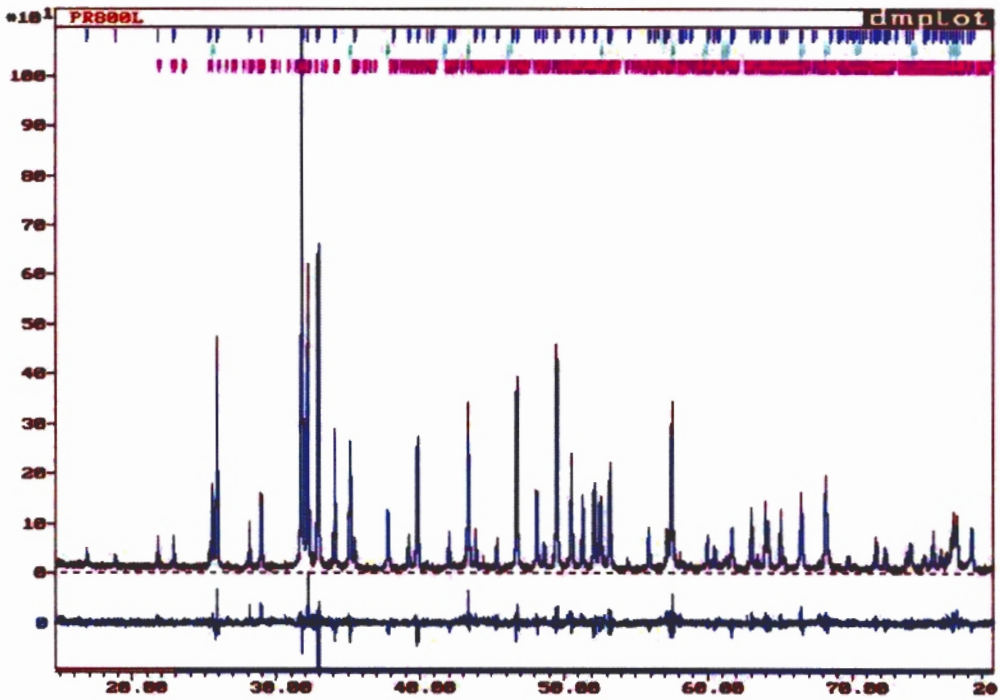


Figura 44- Plotagem do refinamento da amostra 800RF - LNLs

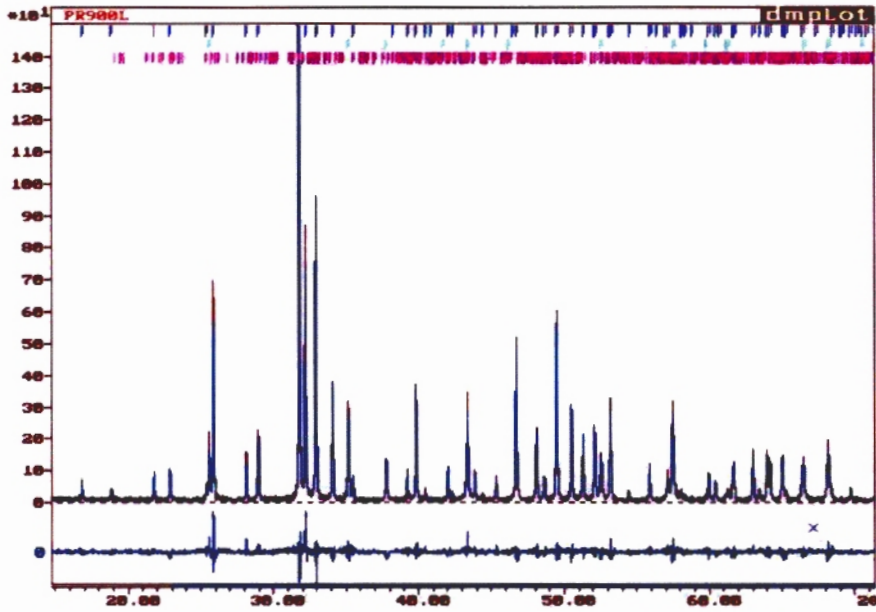


Figura 45- Plotagem do refinamento da amostra 900RF - LNL5

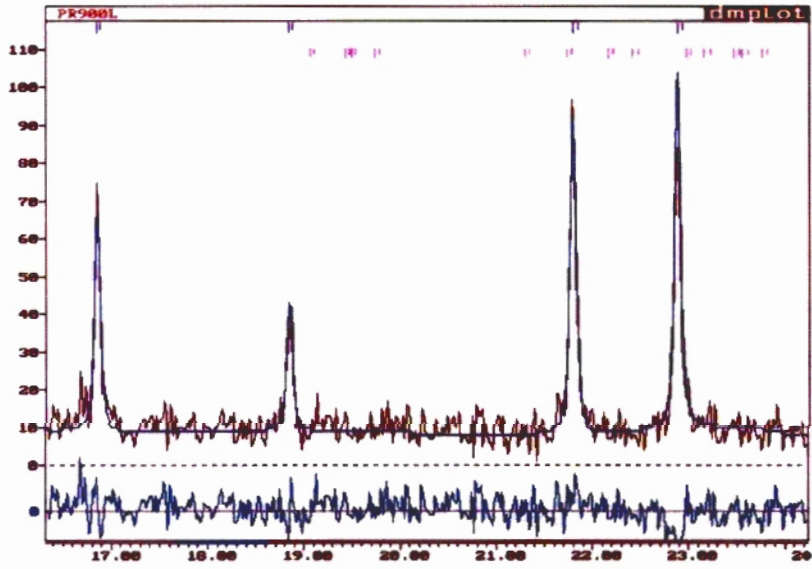


Figura 46- Plotagem do refinamento da amostra 900RF - LNL5 no intervalo  $16^\circ$  a  $24^\circ 2\theta$

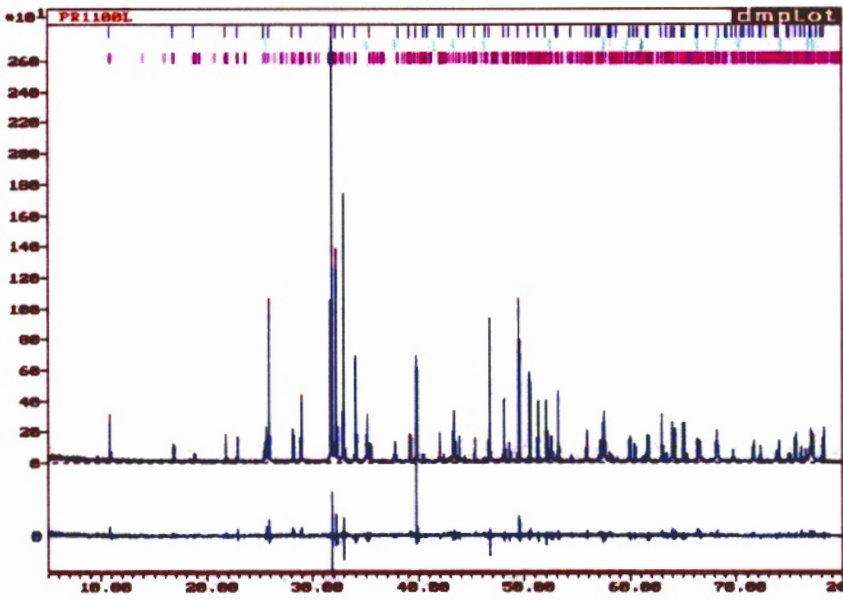


Figura 47- Plotagem do refinamento da amostra 1100RF - LNL5

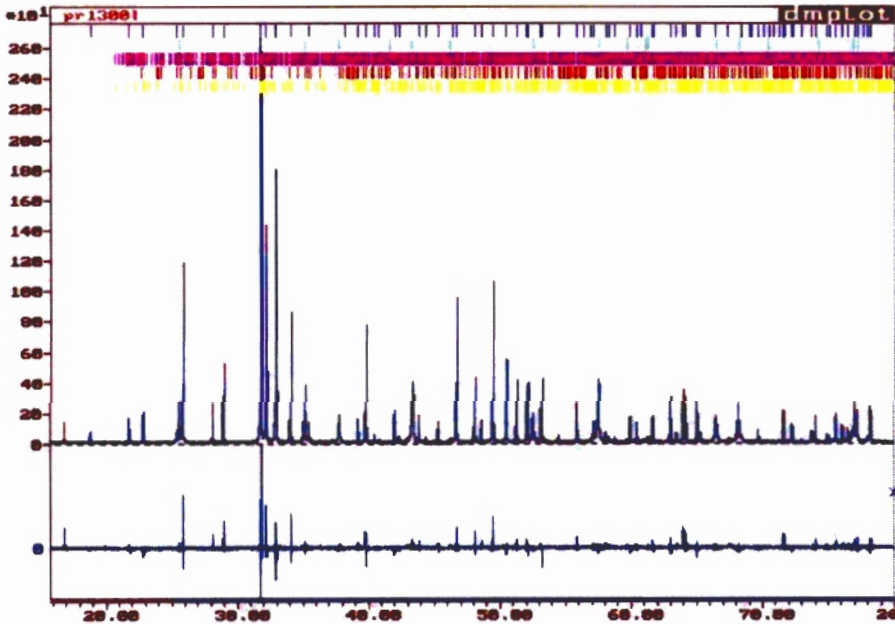


Figura 48- Plotagem do refinamento da amostra 1300RF - LNL5

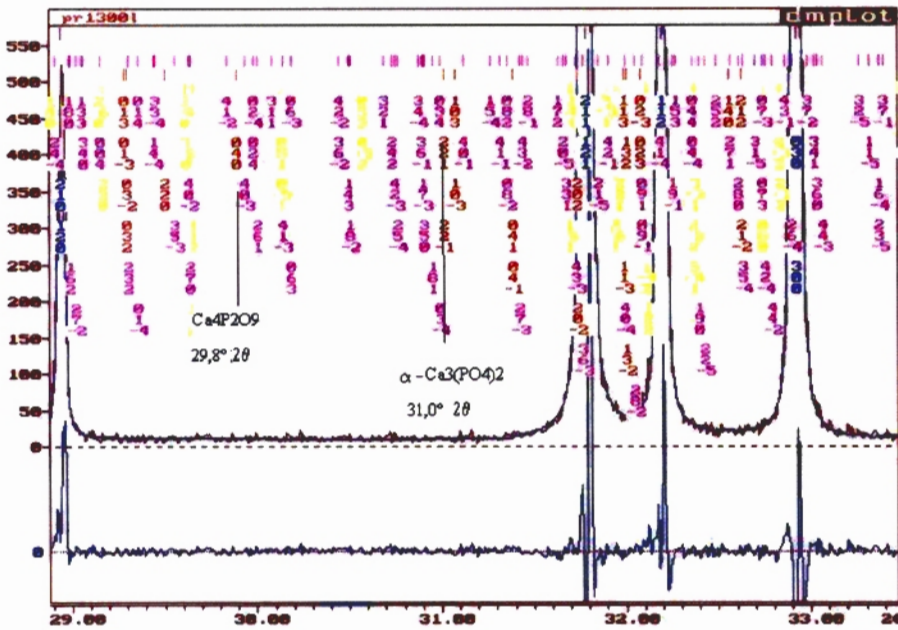


Figura 49- Plotagem do refinamento da amostra 1300RF - LNLs no intervalo  $29^\circ$  a  $34^\circ 2\theta$

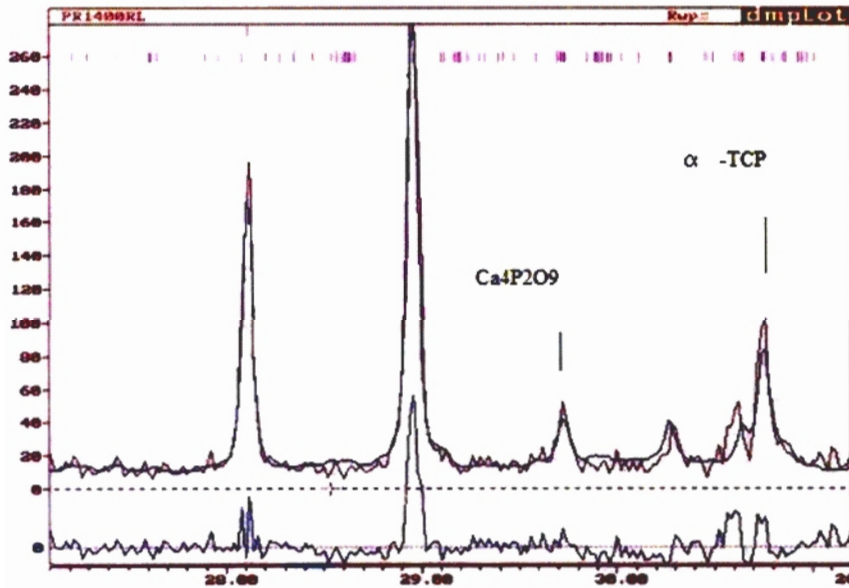


Figura 50- Plotagem do refinamento da amostra 1400RF - LNLs no intervalo  $27^\circ$  a  $32^\circ 2\theta$

#### **CAPÍTULO IV. ESTUDO DA CRISTALIZAÇÃO, DETERMINAÇÃO DO TAMANHO MÉDIO DE CRISTALITOS E MICRODEFORMAÇÃO COM O AUMENTO DA TEMPERATURA PARA HIDROXIAPATITA**

A amostra de HAP com fase amorfa é produzida no Centro de Processamento de Pós Cerâmicos e Metálicos-Setor de Biomateriais do IPEN.

O Centro de Processamento de Pós Cerâmicos e Metálicos- Setor de Biomateriais do IPEN, forneceu 5 amostras de hidroxiapatita para análise da cristalização e aumento do tamanho de cristalitos com a temperatura.

**Amostra 1** - HAP com fase amorfa à temperatura ambiente.

**Amostra 2** - HAP submetida a tratamento térmico na temperatura de 450°C por 1 hora.

**Amostra 3**- HAP submetida a tratamento térmico na temperatura de 650°C por 1 hora.

**Amostra 4** - HAP submetida a tratamento térmico na temperatura de 850°C por 1 hora.

**Amostra 5**- HAP submetida a tratamento térmico na temperatura de 1150°C por 1 hora.

As amostras foram pesadas em balança de precisão com um padrão de Alumina na proporção 70 %HAP/30%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em peso.

#### IV.1. Determinação do tamanho médio de cristalitos, microdeformação e porcentagem de fase amorfa

O procedimento para a determinação do tamanho médio de cristalitos e microdeformação pelo método de Rietveld foi feito com o programa dbws9807a, aplicando-se a função pseudo-Voigt de Thompson-Cox Hastings (função nº7) para a determinação do efeito instrumental.

Após a determinação dos valores da largura a meia altura H do padrão instrumental ( $U_i, V_i, W_i, X_i, Y_i$ ), estes valores são introduzidos no arquivo de entrada do material a ser analisado, com a função nº9. A função nº9 é uma versão da função pseudo-Voigt de Thompson-Cox Hastings, com uma subrotina para os cálculos de tamanho de cristalitos e microdeformação.

O refinamento deve ser conduzido de forma que apenas os valores relacionados às características físicas da amostra (U e X) que variam com  $\text{tg}\theta$  e (Z e Y) que variam com  $1/\cos\theta$  sejam incluídos.

Os valores de V e W devem ser fixados no valor inicial.

A equação de Scherrer é o método de aplicação mais simples, e foi utilizado como o método inicial de comparação.

De acordo com a equação de Scherrer o tamanho de cristalitos para uma dada reflexão de Bragg é dado por (KLUG & ALEXANDER, 1974):

$$t (\text{\AA}) = \frac{0,94 \lambda}{B \cos\theta}$$

onde :  $\lambda$  - comprimento de onda da radiação

B- largura a meia altura do pico de difração em radianos

$\theta$  - ângulo da reflexão de Bragg

A correção do efeito instrumental é feita pela equação :

$$B_c^2 = B_{am}^2 - B_{pad}^2$$

onde:  $B_c$  - largura à meia altura corrigida

$B_{am}$  - largura à meia altura da amostra

$B_{pad}$  - largura à meia altura do padrão

#### **IV.2. Determinação do efeito instrumental**

A correção para o efeito instrumental deve ser feita a partir de um material que apresente tamanho de cristalitos grande, proporcionando o menor alargamento possível e picos intensos dentro da faixa angular coletada.

O material disponível, que está de acordo com estas características é o  $LaB_6$  (hexaboreto de lantânio).

Tabela 41 - Dados estruturais do LaB<sub>6</sub>

LaB <sub>6</sub>			
<b>Grupo Espacial</b>	P m -3m (221)		
<b>Parâmetros de rede (a,b e c)</b>	a = 4.157Å	b = 4.157Å	b = 4.157Å
<b>Ângulos da célula <math>\alpha, \beta</math> e <math>\gamma</math></b>	90°	90°	90°
<b>Número de fórmulas por célula (Z)</b>	1		
<b>Volume da célula</b>	71.8 Å <sup>3</sup>		
<b>ICSD</b>	30904		

#### **IV.2.1. Refinamento do padrão LaB<sub>6</sub>**

##### **a) Condição da coleta de dados :**

40kV, 20ma

Intervalo angular de 5° a 145° 2θ

Passo de contagem = 0,02°

Tempo de contagem = 9s

Fendas de espalhamento, divergência e recepção : 1/2° , 1/2° , 0,3mm

##### **b) Funções aplicadas no refinamento**

###### **Programa dbws9807a :**

Função de perfil : pseudo-Voigt Thompson Cox Hastings (7)

Função de radiação de fundo : refinamento do polinômio de 5° ordem

Função de correção de OP : função March-Dollase

Função de correção da assimetria do perfil : função de assimetria de Rietveld  
(1969)

Função de correção da rugosidade superficial : modelo exponencial de  
Sourtti(1972) (3)

### c) Resultados do refinamento

Os valores obtidos para a largura a meia altura, com aplicação da função 7, (pseudo-Voigt Thompson Cox Hastings) foram :

U= 0.00240; V= -.00562; W= .00699; Z =0,00000; X=0,01055 e Y=0,05835.

**Tabela 42- Valores estruturais teóricos e experimentais para a amostra LaB<sub>6</sub>**

LaB <sub>6</sub>	Valores teóricos	dbws9807a
Parâmetros de rede	4,156Å	4,156Å± 0,003
Volume da célula	71,7 Å <sup>3</sup>	71,7Å <sup>3</sup> ± 0,2
Densidade	4,715g/cm <sup>3</sup>	4,718g/cm <sup>3</sup>

**Tabela 43- Resíduos obtidos no refinamento da amostra LaB<sub>6</sub>**

	Resíduos					
	R <sub>E</sub>	R <sub>P</sub>	R <sub>WP</sub>	S	R <sub>B</sub>	D <sub>WD</sub>
Dbws9807a	3,41	5,89	8,03	2,35	4,14	0,44

#### **IV.2.2. Refinamento das amostras sinterizadas**

##### **a) Condição da coleta de dados :**

40kV, 20ma

Intervalo angular de  $5^\circ$  a  $130^\circ 2\theta$

Passo de contagem =  $0,02^\circ$

Tempo de contagem = 12s, 10s e 8s; de acordo com o grau de cristalinidade.

Fendas de espalhamento, divergência e recepção :  $1/2^\circ$  ,  $1/2^\circ$  , 0,3mm

##### **b) Funções aplicadas no refinamento**

###### **Programa dbws9807a :**

Função de perfil : função pseudo-Voigt de Thompson-Cox Hastings (função<sup>o</sup>7)

Função de radiação de fundo : refinamento do polinômio de 5<sup>o</sup> ordem

Função de correção de OP : função March-Dollase

Função de correção da assimetria do perfil : função de assimetria de Rietveld (1969)

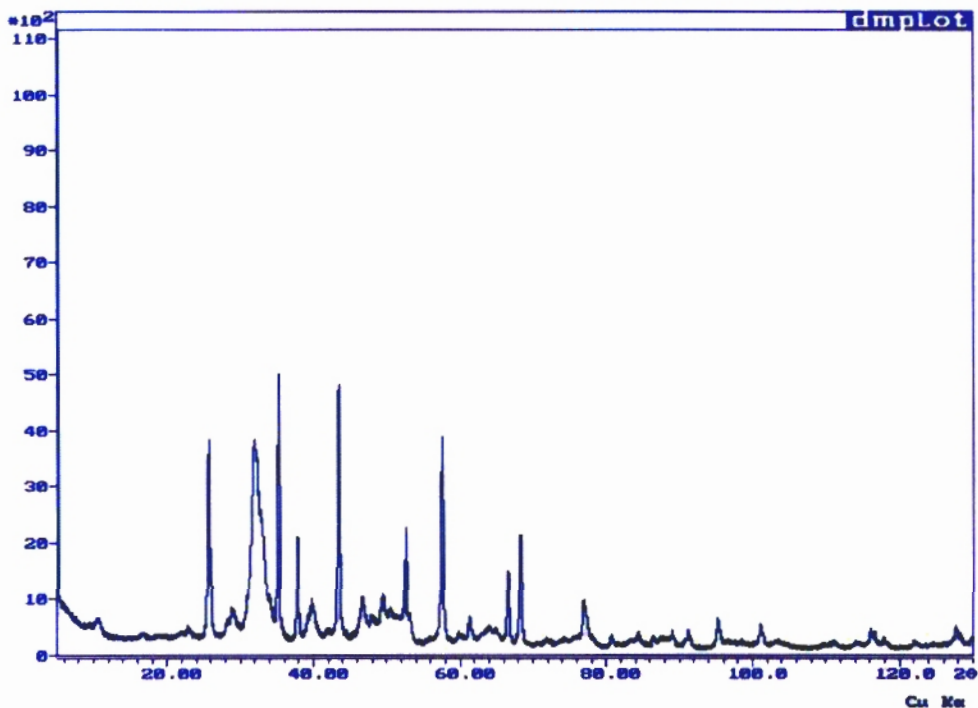
Função de correção da rugosidade superficial : modelo exponencial de Sourtti(1972) (3)

##### **1) Amostra 1 – HAP com fase amorfa à temperatura ambiente.**

O padrão de difração observado para a mistura 70%HAP/30%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, apresenta alta porcentagem de fase amorfa.

O padrão foi comparado a um padrão observado para uma amostra de osso cortical bovino. De acordo com a literatura (ROGERS,1997), o tamanho de cristalitos para este tipo de osso varia de 100 a 200Å, dependendo do plano de reflexão escolhido para o cálculo.

A comparação dos padrões é um parâmetro para avaliação inicial do tamanho de cristalitos esperado. De acordo com a figura 52, o alargamento dos picos para os padrões observados é comparável. Portanto o tamanho médio de cristalitos para esta amostra deve estar no intervalo de 100 a 200 Å.



**Figura 51 – Plotagem do padrão de difração observado para a amostra 1**

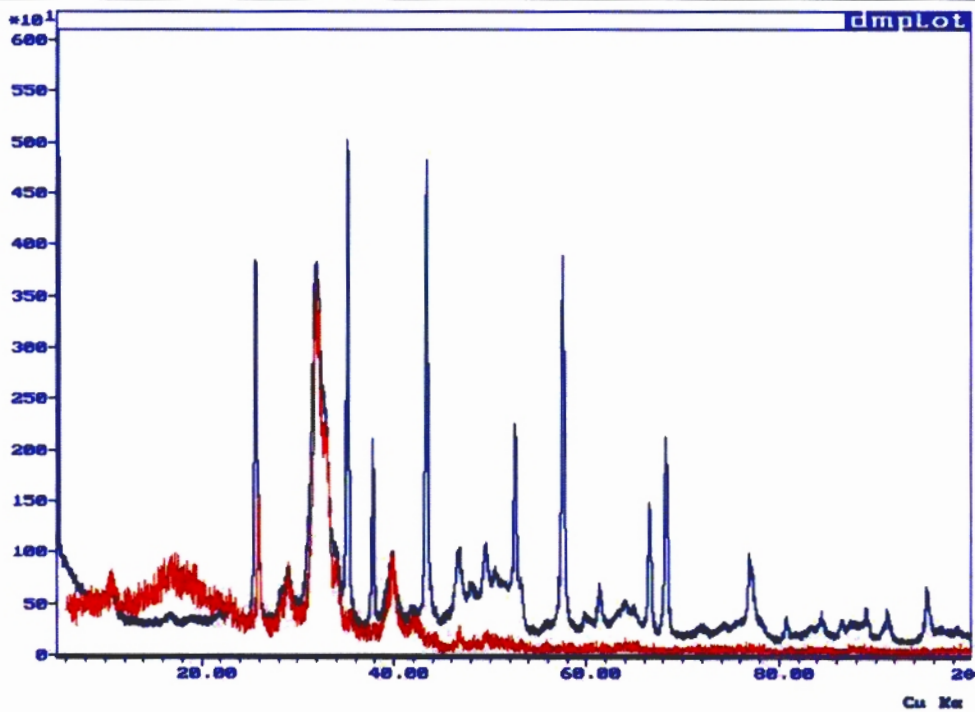


Figura 52 – Plotagem da sobreposição dos padrões observados para a amostra 1 e osso cortical bovino

Tabela 44- Valores estruturais teóricos e experimentais para a amostra1/HAP

HAP	Valores teóricos	Dbws9807a
<b>Parâmetros de rede</b>	a&b=9,418Å c= 6,884 Å	a&b=9,431Å±0,003 c= 6,890 Å±0,001
<b>Volume da célula</b>	528,8 Å <sup>3</sup>	530,8 Å <sup>3</sup> ±0,1
<b>Densidade</b>	3,080 g/cm <sup>3</sup>	3,138 g/cm <sup>3</sup>
<b>Orientação Preferencial( 211)</b>	1,000	0,89± 0,05

**Tabela 45- Valores estruturais teóricos e experimentais para a amostra 1/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Valores teóricos	dbws9807a
<b>Parâmetros de rede</b>	a=4,759Å b=12,993 Å	a=4,759Å±0,004 b=12,993 Å±0,003
<b>Volume da célula</b>	254,8 Å <sup>3</sup>	254,9 Å <sup>3</sup> ±0,4
<b>Densidade</b>	3,987g/cm <sup>3</sup>	3,986g/cm <sup>3</sup>
<b>Orientação Preferencial (104)</b>	1,000	0,95± 0,4

**Tabela 46- Resíduos obtidos no refinamento da amostra 1**

HAP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Resíduos					
	R <sub>E</sub>	R <sub>P</sub>	R <sub>WP</sub>	S	R <sub>B</sub>	D <sub>WD</sub>
<b>Dbws9807a</b>	4,73	6,26	7,91	1,67	2,36/4,22	0,45

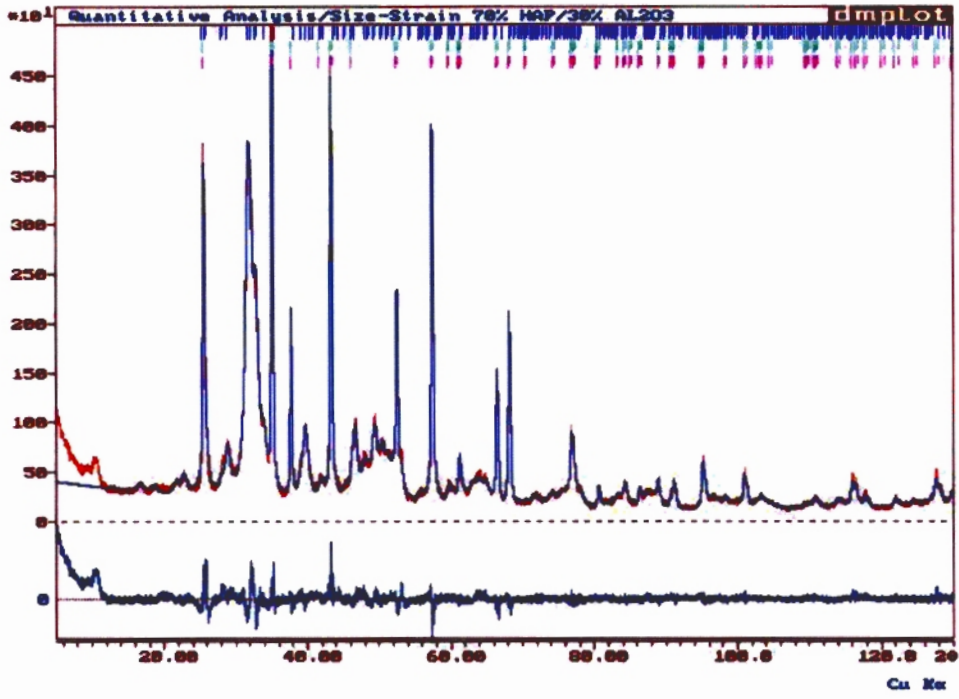


Figura 53- Plotagem do refinamento da amostra 1

2) Amostra 2 - HAP submetida a tratamento térmico na temperatura de 450°C por 1 hora.

**Tabela 47 - Valores estruturais teóricos e experimentais para a amostra2/HAP**

HAP	Valores teóricos	dbws9807a
<b>Parâmetros de rede</b>	a&b=9,418Å c= 6,884 Å	a&b=9,420Å±0,001 c= 6,886 Å±0,003
<b>Volume da célula</b>	528,8 Å <sup>3</sup>	528,9 Å <sup>3</sup> ±0,3
<b>Densidade</b>	3,080 g/cm <sup>3</sup>	3,127 g/cm <sup>3</sup>
<b>Orientação Preferencial (211)</b>	1,000	0,95± 0,06

**Tabela 48- Valores estruturais teóricos e experimentais para a amostra 2/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Valores teóricos	dbws9807a
<b>Parâmetros de rede</b>	a=4,759Å b=12,993 Å	a=4,758Å±0,004 b=12,998 Å±0,006
<b>Volume da célula</b>	254,8 Å <sup>3</sup>	254,7 Å <sup>3</sup> ±0,4
<b>Densidade</b>	3,987g/cm <sup>3</sup>	3,990g/cm <sup>3</sup>
<b>Orientação Preferencial( 104)</b>	1,000	0,96± 0,08

Tabela 49- Resíduos obtidos no refinamento da amostra 2

HAP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Resíduos					
	R <sub>E</sub>	R <sub>P</sub>	R <sub>WP</sub>	S	R <sub>B</sub>	D <sub>WD</sub>
Dbws9807a	4,61	6,17	9,21	1,98	3,14/4,88	0,35

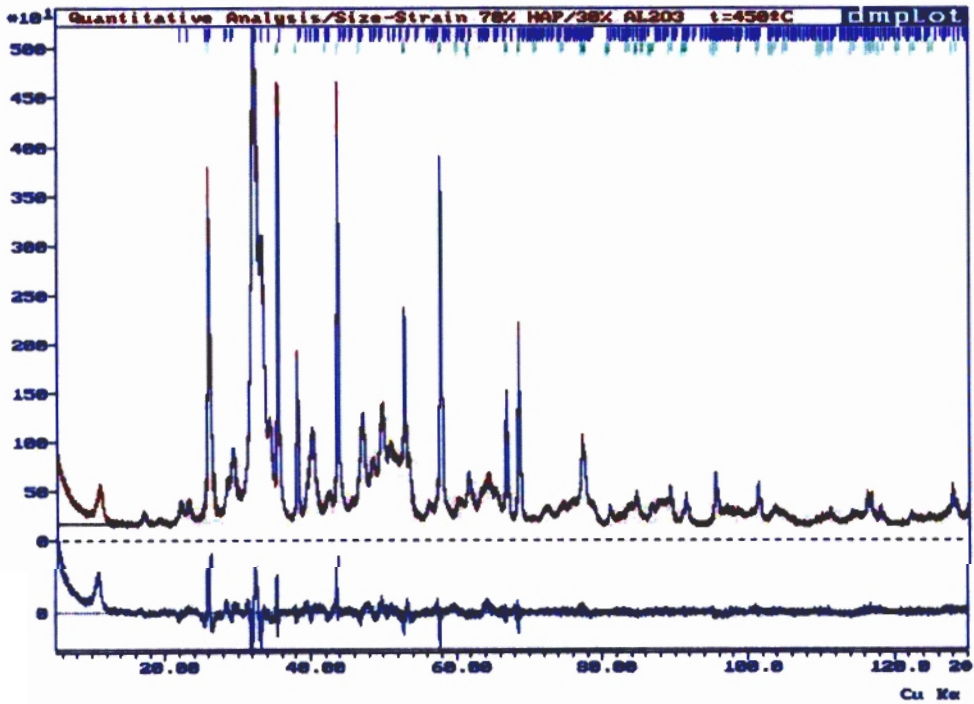


Figura 54 – Plotagem do refinamento da amostra 2

3) Amostra 3 - HAP submetida a tratamento térmico na temperatura de 650°C por 1 hora.

**Tabela 50 - Valores estruturais teóricos e experimentais para a amostra3/HAP**

HAP	Valores teóricos	dbws9807a
<b>Parâmetros de rede</b>	a&b=9,418Å c= 6,884 Å	a&b=9,411Å±0,003 c= 6,884Å±0,004
<b>Volume da célula</b>	528,8 Å <sup>3</sup>	527,9 Å <sup>3</sup> ±0,4
<b>Densidade</b>	3,080 g/cm <sup>3</sup>	2,993 g/cm <sup>3</sup>
<b>Orientação Preferencial( 211)</b>	1,000	0,93± 0,01

**Tabela 51 - Valores estruturais teóricos e experimentais para a amostra3/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Valores teóricos	Dbws9807a
<b>Parâmetros de rede</b>	a=4,759Å b=12,993 Å	a=4,758Å±0,005 b=12,987 Å±0,006
<b>Volume da célula</b>	254,81 Å <sup>3</sup>	254,85 Å <sup>3</sup> ±0,01
<b>Densidade</b>	3,987g/cm <sup>3</sup>	3,988g/cm <sup>3</sup>
<b>Orientação Preferencial( 104)</b>	1,000	0,94± 0,1

Tabela 52- Resíduos obtidos no refinamento da amostra 3

HAP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	Resíduos					
	$R_E$	$R_p$	$R_{WP}$	S	$R_B$	$D_{WD}$
Dbws9807a	4,80	6,81	7,61	1,56	3,16/4,45	0,41

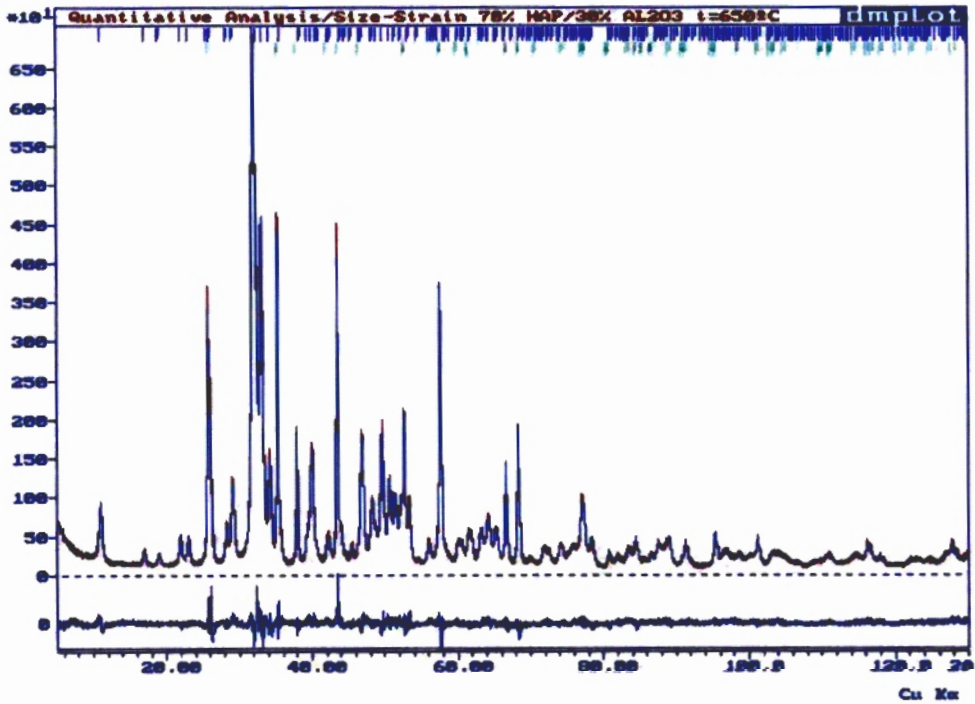


Figura 55 – Plotagem do refinamento da amostra 3

**4) Amostra 4 - HAP submetida a tratamento térmico na temperatura de 850°C por 1 hora.**

**Tabela 53 - Valores estruturais teóricos e experimentais para a amostra4/**

**HAP**

<b>HAP</b>	<b>Valores teóricos</b>	<b>dbws9807a</b>
<b>Parâmetros de rede</b>	a&b=9,418Å c= 6,884 Å	a&b=9,429Å±0,003 c= 6,884Å±0,002
<b>Volume da célula</b>	528,8 Å <sup>3</sup>	530,8 Å <sup>3</sup> ±0,1
<b>Densidade</b>	3,080 g/cm <sup>3</sup>	3,125 g/cm <sup>3</sup>
<b>Orientação Preferencial (211)</b>	1,000	0,89± 0,01

**Tabela 54- Valores estruturais teóricos e experimentais para a amostra 4/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Valores teóricos</b>	<b>Dbws9807a</b>
<b>Parâmetros de rede</b>	a=4,759Å b=12,993 Å	a=4,756Å±0,006 b=12,991 Å±0,001
<b>Volume da célula</b>	254,8 Å <sup>3</sup>	254,9 Å <sup>3</sup> ±0,5
<b>Densidade</b>	3,987g/cm <sup>3</sup>	3,987g/cm <sup>3</sup>
<b>Orientação Preferencial (104)</b>	1,000	0,76± 0,08

temperatura de

**Tabela 55 - Resíduos obtidos no refinamento da amostra 4**

HAP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Resíduos					
	R <sub>E</sub>	R <sub>P</sub>	R <sub>WP</sub>	S	R <sub>B</sub>	D <sub>WD</sub>
Dbws9807a	5,55	6,86	9,87	1,55	4,62/3,89	0,49

ws9807a

429Å±0,003

884Å±0,002

8 Å<sup>3</sup>±0,1

25 g/cm<sup>3</sup>

9± 0,01

ra a amostra

ws9807a

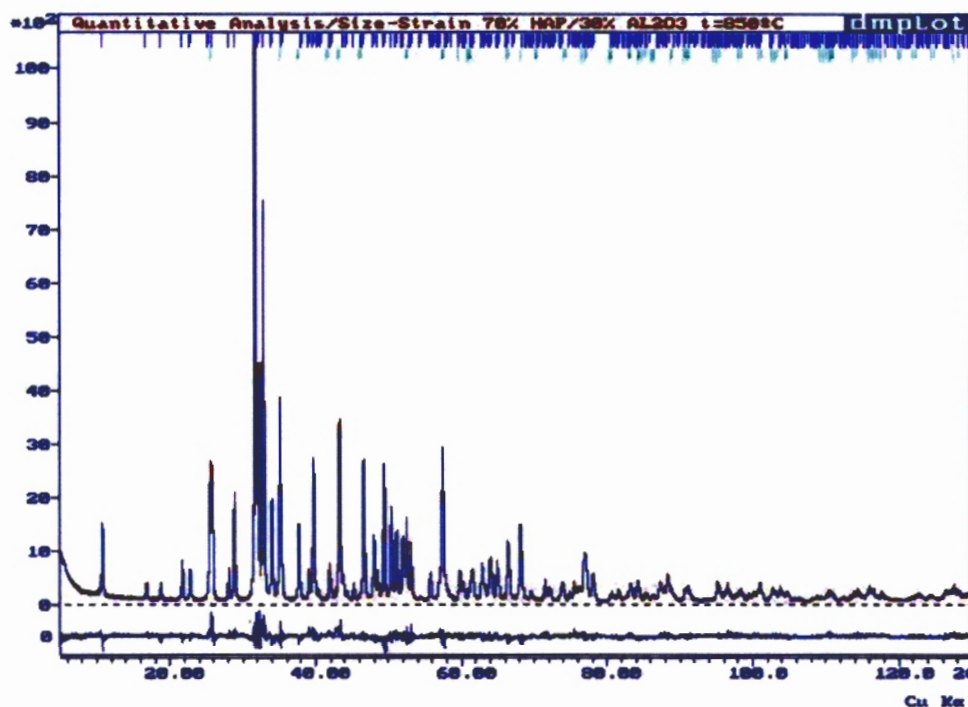
56Å±0,006

91 Å±0,001

9 Å<sup>3</sup>±0,5

37g/cm<sup>3</sup>

5± 0,08



**Figura 56 - Plotagem do refinamento da amostra 4**

5) Amostra 5- HAP submetida a tratamento térmico na temperatura de 1150°C por 1 hora.

**Tabela 56 - Valores estruturais teóricos e experimentais para a amostra 5/ HAP**

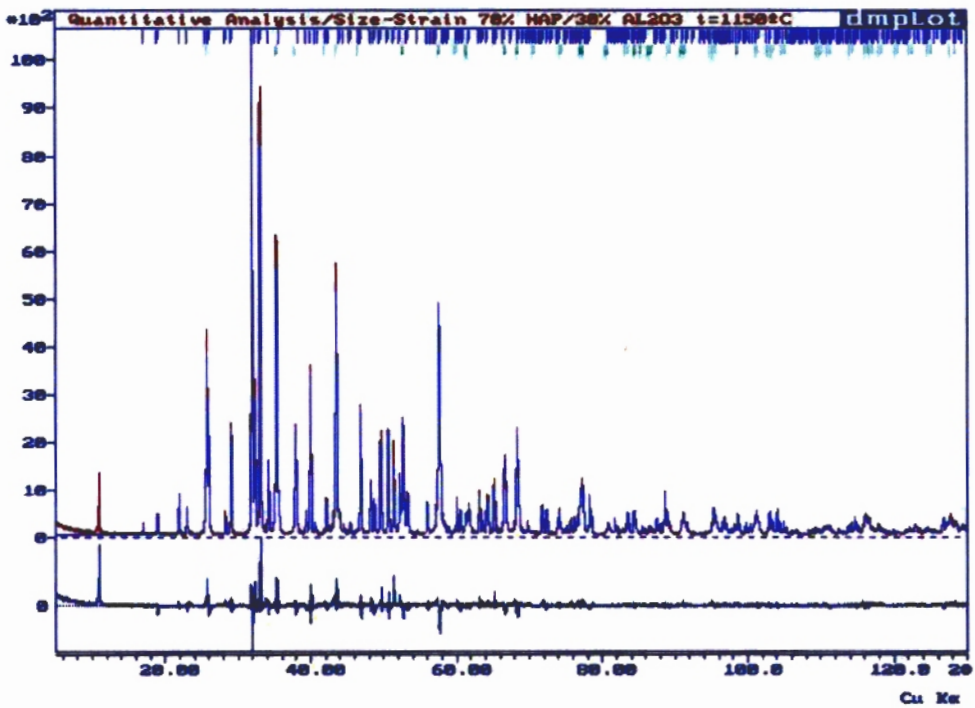
HAP	Valores teóricos	dbws9807a
<b>Parâmetros de rede</b>	a&b=9,418Å c= 6,884 Å	a&b=9,420Å±0,003 c= 6,884Å±0,004
<b>Volume da célula</b>	528,8 Å <sup>3</sup>	529,1 Å <sup>3</sup> ±0,1
<b>Densidade</b>	3,080 g/cm <sup>3</sup>	3,148g/cm <sup>3</sup>
<b>Orientação Preferencial ( 211)</b>	1,000	0,77± 0,04

**Tabela 57- Valores estruturais teóricos e experimentais para a amostra 5/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Valores teóricos	dbws9807a
<b>Parâmetros de rede</b>	a=4,759Å b=12,993 Å	a=4,765Å±0,003 b=12,993 Å±0,003
<b>Volume da célula</b>	254,8 Å <sup>3</sup>	254,9 Å <sup>3</sup> ±0,6
<b>Densidade</b>	3,987g/cm <sup>3</sup>	3,986g/cm <sup>3</sup>
<b>Orientação Preferencial (104)</b>	1,000	0,89± 0,04

**Tabela 58 - Resíduos obtidos no refinamento da amostra 5**

HAP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Resíduos					
	R <sub>E</sub>	R <sub>P</sub>	R <sub>WP</sub>	S	R <sub>B</sub>	D <sub>WD</sub>
Dbws9807a	5,68	8,96	11,69	2,05	4,47/4,12	0,49



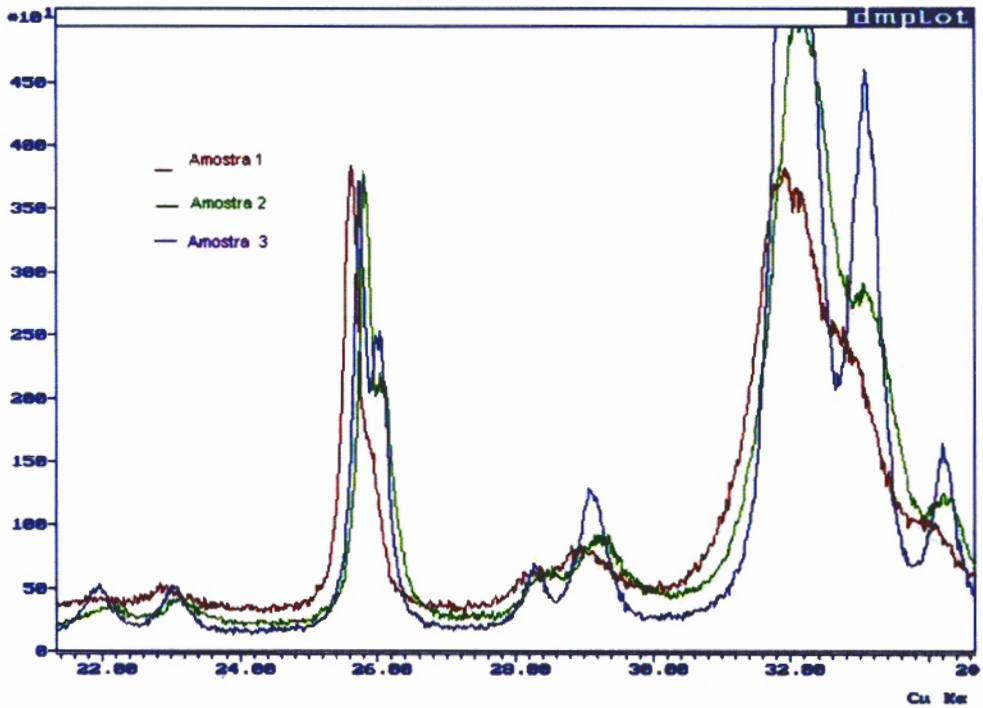
**Figura 57- Plotagem do refinamento da amostra 5**

**Tabela 59 - Resultados das medidas de tamanho médio de cristalitos e microdeformação**

Tamanho médio de cristalitos/ Microdeformação						
70% <b>HAP</b> / 30% <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Equação de Scherrer		Dbws9807a		Microdeformação	
	HAP T <sub>212</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> t <sub>210</sub>	HAP	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HAP	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Amostra 1 (T.A.)</b>	118Å (11,8nm)	1086 Å (10,9nm)	138,9 Å (13,9nm)	1074 Å (10,7nm)	0,799 . 10 <sup>-2</sup>	0,254. 10 <sup>-2</sup>
<b>Amostra 2 (450°C)</b>	165 Å (16,5nm)	1086 Å (10,9nm)	170,5Å (17,9nm)	1009Å (10,1nm)	0,734 . 10 <sup>-2</sup>	0,364. 10 <sup>-2</sup>
<b>Amostra 3 (650°C)</b>	310Å (31,0nm)	1086 Å (10,9nm)	348Å (34,8nm)	1040Å (10,4nm)	0,547 . 10 <sup>-2</sup>	0,218. 10 <sup>-2</sup>
<b>Amostra 4 (850°C)</b>	797Å (79,7nm)	1086 Å (10,9nm)	842,5Å (84,2nm)	1108Å (11,1nm)	0,144 . 10 <sup>-2</sup>	0,121. 10 <sup>-2</sup>
<b>Amostra 5 (1150°C)</b>	1096 Å (110,0nm)	1086 Å (109,0nm)	1165 Å (116,5nm)	1194Å (119,4nm)	0,043 . 10 <sup>-3</sup>	0,278. 10 <sup>-3</sup>

**Tabela 60- Resultados obtidos no refinamento para a porcentagem de fase amorfa**

<b>Resultados obtidos no refinamento para a porcentagem de fase amorfa</b>			
<b>70%HAP/ 30%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>HAP</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Porcentagem de fase amorfa</b>
<b>Amostra 1</b>	36,0 ±0,8	30,0 ±0,0	34%
<b>Amostra 2</b>	51,0 ±0,6	30,0 ±0,4	19%
<b>Amostra 3</b>	58,4 ±0,3	30,0 ±0,3	11,6%
<b>Amostra 4</b>	62,5 ±0,2	30,0 ±0,3	7,5%
<b>Amostra 5</b>	68,2±0,2	30,0 ±0,4	1,8%



**Figura 58– Plotagem da sobreposição dos padrões observados das amostras 1, 2 e 3 no intervalo angular  $22^\circ$  e  $34^\circ 2\theta$**

#### **d) Discussão dos resultados**

Os resultados obtidos para as amostras 1 e 2, apresentam desvios dos valores teóricos para a densidades, o material com fase amorfa apresenta maior densidade.

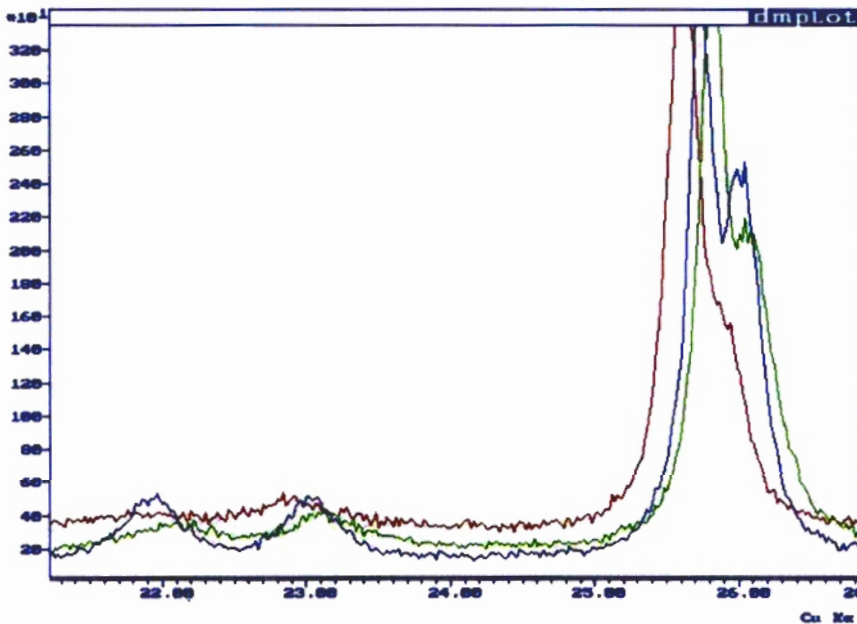
Os valores dos parâmetros de rede da HAP na amostra 1 estão maiores que os valores teóricos, indicando o maior volume da célula unitária.

Os valores estruturais obtidos para as amostras 3, 4 e 5, estão próximos dos valores teóricos.

A alumina apresentou valores estruturais muito próximos aos valores teóricos, sendo um padrão adequado para os resultados esperados destes refinamentos.

Os resíduos obtidos indicam boa aproximação entre os padrões observado e calculado. A HAP apresenta orientação preferencial, parcialmente corrigida pelo programa.

O tamanho médio de cristalitos foi calculado inicialmente pela equação de Scherrer. Este método é uma aproximação sujeita a erros, entretanto, os resultados obtidos quando comparados aos valores encontrados com aplicação do método de Rietveld estão próximos.



**Figura 59 - Plotagem da sobreposição dos padrões observados das amostras 1, 2 e 3 no intervalo angular 22° e 27° 2θ**

As amostras 1,2 e 3 apresentam pequenos desvios para os cálculos de tamanho médio de cristalitos e desvios maiores para a microdeformação.

A figura 59, mostra a sobreposição das três primeiras amostras. Observando-se o alargamento dos picos conclui-se que a cristalização é mais significativa para a amostra 3, o que está de acordo com os valores da tabela 60. O aumento no tamanho dos cristalitos da amostra 1 para 2 é de 22%, e da amostra 2 para 3 é de 100%. Os valores do cálculo para porcentagem de fase amorfa, estão coerentes com a redução da radiação de fundo, que pode ser vista na figura 59 .

A redução na fase amorfa da amostra 1 para a amostra 2 é de aproximadamente 83%, e da amostra 2 para a amostra 3 diminui para 58%. Observando-se o intervalo angular entre  $22^\circ$  e  $26^\circ 2\theta$ , onde a radiação de fundo está bem definida, é possível estimar a coerência dos resultados.

## **CAPÍTULO V. ANÁLISE DAS TRANSFORMAÇÕES DE FASE POR DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA NA HIDROXIAPATITA SINTERIZADA**

A amostra inicial utilizada nesta análise foi a HAPR-02.

O material foi levado ao forno por 3 horas para as seguintes temperaturas: 1225°C, 1325°C, 1410°C, 1507°C e 1614°C. O aquecimento e resfriamento até a temperatura ambiente foram feitos com aplicação de uma taxa de 10°C / min.

A temperatura 1614°C está acima do ponto de fusão da HAP, e por isso foi analisada separadamente.

A coleta de dados foi feita no difratômetro Rigaku e no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Os dados coletados no LNLS têm com principal característica a excelente resolução, que não se altera com a redução das intensidades. As intensidades obtidas são menores que as do LDRX. Além disso, o refinamento é mais rápido devido à redução no número de reflexões. O ajuste do perfil, dependendo do tamanho de partículas do material, pode ser dificultado pois os picos de difração são lorentzianos.

### **V.1. Coleta de dados para a hidroxiapatita sinterizada**

#### **a) Condições experimentais**

Condição da coleta de dados :

40kV, 30ma

Intervalo angular de 5° a 80° 2 $\theta$

Passo de contagem = 0,02°

Tempo de contagem = 10s

Fendas de espalhamento, divergência e recepção :  $1/2^\circ$  ,  $1/2^\circ$  , 0,3mm

## **b) Funções aplicadas no refinamento**

### **Programa dbws9807a :**

Função de perfil : Pseudo – Voigt (5) e função de Lorentz(3), para dados do síncrotron

Função de radiação de fundo : refinamento do polinômio de 5º ordem

Função de correção de OP : função March-Dollase

Função de correção da assimetria do perfil : função de assimetria de Rietveld (1969)

Função de correção da rugosidade superficial : modelo exponencial de Sourtti(1972) (3)

### **Programa GSAS :**

Critério de convergência : 0,01

Fator Marquardt : 1,20

Função de perfil : Pseudo-Voigt, com descrição da assimetria devido a divergência axial (Finger, Cox & Jephcoat (1994) (função3)

Função de radiação de fundo : função 2 (36 termos)

Função de correção de OP : Função de esféricos harmônicos

Função de correção da rugosidade superficial : função 3 ( Suortti et.al)

### **V.1.1. Resultados dos refinamentos para os dados coletados no LNLS**

#### **V.1.1.2. Refinamento da amostra $\text{Al}_2\text{O}_3$ para determinação da energia do síncrotron**

##### **a) Condições experimentais**

Condição da coleta de dados :

$E = 8.044,51 \text{ eV}$

$\lambda = 1,54123 \text{ \AA}$

Intervalo angular de  $5^\circ$  a  $80^\circ 2\theta$

Passo de contagem =  $0,02^\circ$

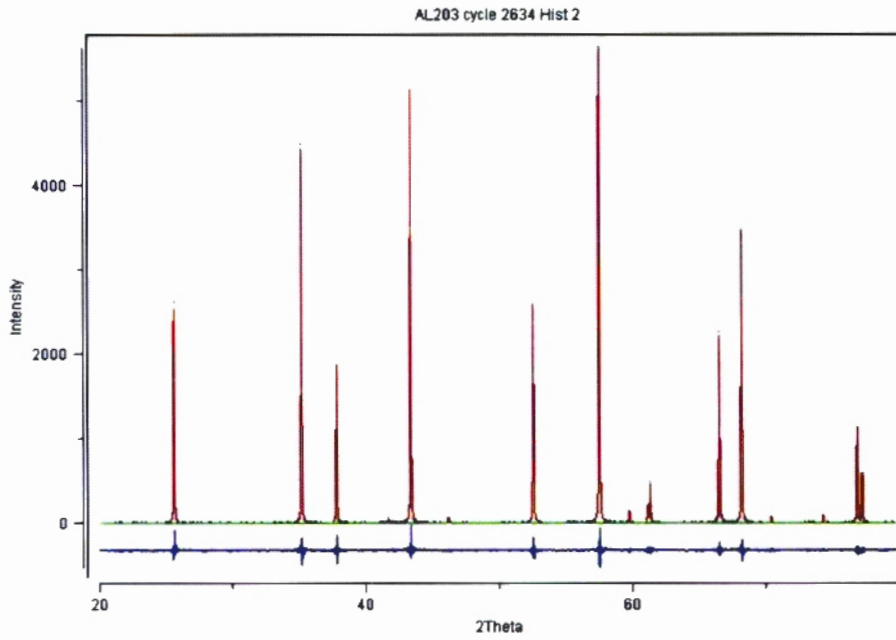
Tempo de contagem =  $0,5\text{s}$

Cristal analisador Ge (1 1 1)

##### **V.1.1.3. Determinação da energia**

A determinação da energia foi feita com uma amostra padrão de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Os resultados do refinamento foram satisfatórios, com  $S=1,33$ , e valor do comprimento de onda  $\lambda=1,54113 \text{ \AA}$ .



**Figura 64 – Plotagem do refinamento da amostra padrão de  $\text{Al}_2\text{O}_3$**

## d) Resultados dos refinamentos

Tabela 61 -Resíduos obtidos no refinamento das amostras sinterizadas

	Resíduos					
	R <sub>E</sub>	R <sub>P</sub>	R <sub>WP</sub>	S	R <sub>B</sub>	D <sub>WD</sub>
<b>1225°C</b>	3,95	7,15	9,19	2,32	2,94/6,67/5,74/5,06	0,94
<b>1225°C<sup>§</sup></b>	9,68	10,04	13,84	1,42	5,08/13,36/6,27/17,05	1,44
<b>1325°C</b>	4,56	6,76	8,73	1,91	3,82/8,47/8,58/5,13	0,56
<b>1325°C<sup>§</sup></b>	13,52	15,02	20,89	1,54	7,01/11,04/10,08/13,4	1,28
<b>1410°C</b>	4,04	5,99	7,62	2,15	2,84/3,61/3,57/4,60	0,82
<b>1410°C<sup>§</sup></b>	17,08	13,72	20,13	1,18	4,10/12,40/11,7/4,88	1,01
<b>1507°C</b>	4,01	5,84	7,82	1,94	2,25/4,11/3,86/3,93	0,76

<sup>§</sup>Resultados obtidos para dados coletados no LNLS

**Tabela 62 – Porcentagem de fases obtidas no refinamento das amostras sinterizadas**

Porcentagem de fases				
	HAPh	HAPm	Ca <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	α- Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
<b>1225°C</b>	80,5±0,3	12,6±0,3	3,3±0,1	3,6±0,3
<b>1225°C<sup>ξ</sup></b>	83,0±0,2	10,7±0,2	2,8±0,4	3,5±0,1
<b>1325°C</b>	83,1 ±0,2	7,7±0,3	3,8±0,3	5,4±0,2
<b>1325°C<sup>ξ</sup></b>	84,2 ±0,2	6,3±0,3	3,6±0,3	5,9±0,4
<b>1410°C</b>	80,1±0,4	8,1±0,1	3,3±0,1	8,1±0,1
<b>1410°C<sup>ξ</sup></b>	78,3±0,4	9,2±0,2	3,7±0,2	8,8±0,4
<b>1507°C</b>	44,6±0,3	10,0±0,3	18,6±0,2	26,8±0,6

#### d) Discussão dos resultados

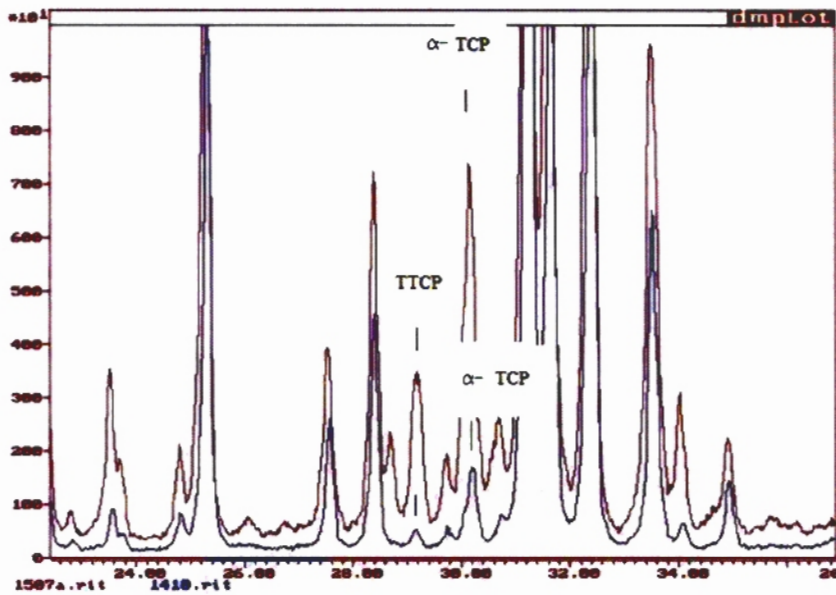
Os resultados obtidos para os resíduos de aproximação, que podem ser vistos na tabela 61, indicam uma boa aproximação entre os padrões coletados e observados.

A porcentagem das fases, de acordo com a tabela 62, mostra um aumento significativo das fases Ca<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>9</sub> e α- Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> para a temperatura 1507°C.

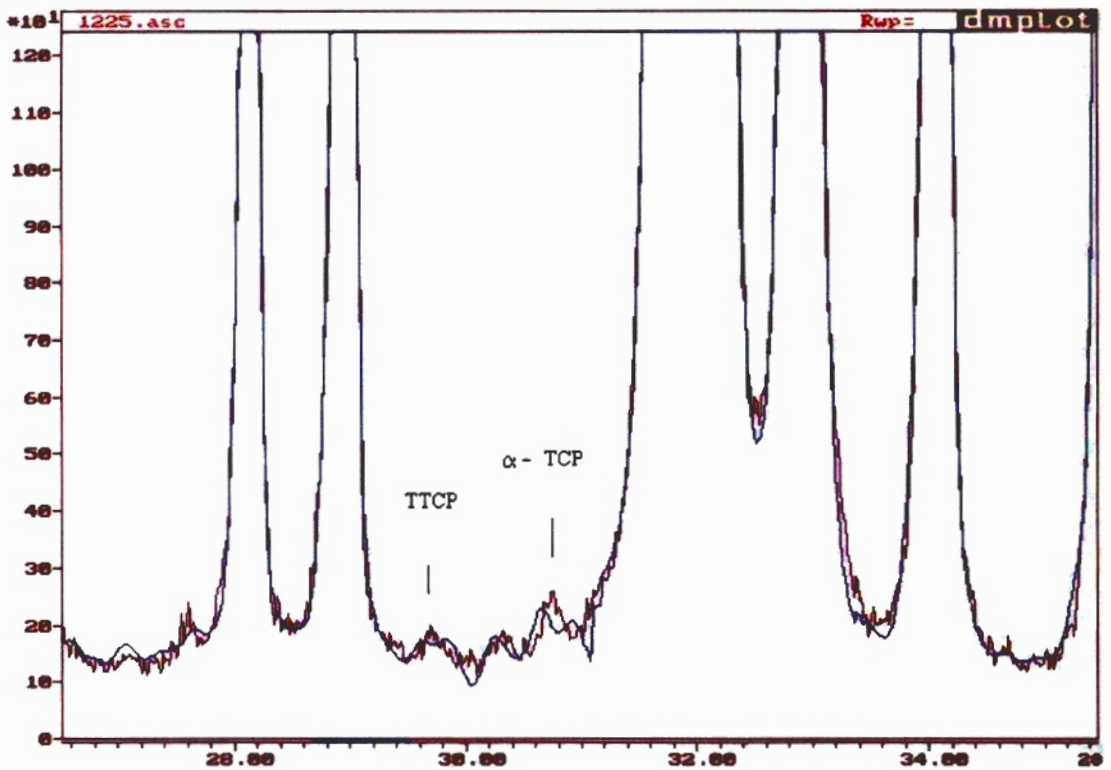
As porcentagens obtidas são baixas e a precisão dos resultados deve ser analisada considerando esta característica. Nota-se que de 1225°C a 1410°C a variação para a porcentagem da fase Ca<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>9</sub> é pequena. Acima de 1410°C, o aumento é significativo.

No capítulo III as amostras permaneceram na câmara de temperaturas altas até 10 horas, para a finalização da coleta de dados. Este tempo de sinterização representa mais de três vezes o tempo aplicado aqui. Entretanto, comparando-se os resultados das tabelas 40 e 62 para as temperaturas 1300°C e 1400°C e 1325°C e 1410°C, respectivamente, pode se notar que a porcentagem obtida para as fases  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$  e  $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  são muito próximas.

Quando a temperatura aplicada é de 1507°C a porcentagem de fases aumenta, cerca de 4 vezes para o TTCP e 3 vezes para o  $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . A coerência destes resultados pode ser vista na figura 65, onde está representado o pico de maior intensidade para o TTCP nas temperaturas 1410°C e 1507°C.



**Figura 60 - Sobreposição dos dados coletados a 1410°C e 1507°C**



**Figura 61 - Plotagem do refinamento da amostra 1225°C no intervalo 27° a 34° 2 $\theta$**

A figura 61 mostra a formação de uma pequena porcentagem das fases TTCP e  $\alpha$ -TCP a 1225°C. De acordo com a figura, considerando a intensidade dos picos, os resultados da tabela 62 para as fases TTCP e  $\alpha$ -TCP estão coerentes.

As figuras 62 e 63 mostram a plotagem dos refinamentos da amostra 1410°C para os dados coletados no LDRX e LNLS, respectivamente. Comparando-se as plotagens, nota-se que o número de contagens para as medidas de DRX são 10 vezes maiores. Apesar disso, foi possível obter precisão suficiente para que os resultados da porcentagem das fases sejam próximos.

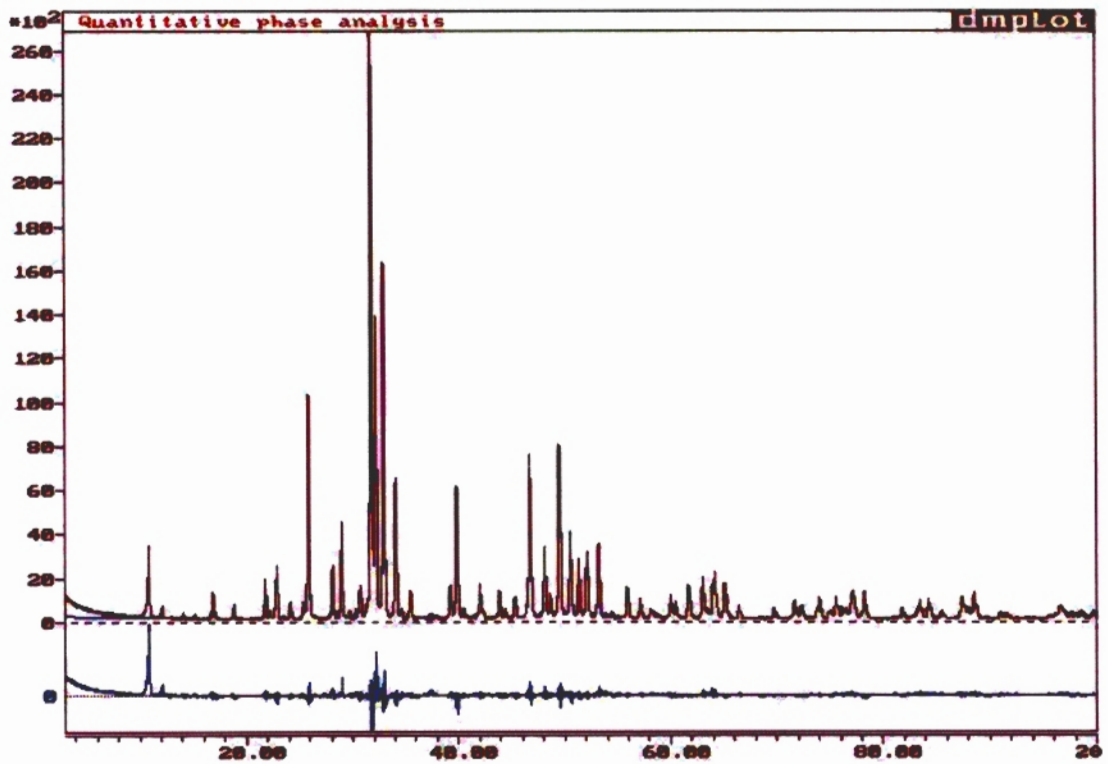
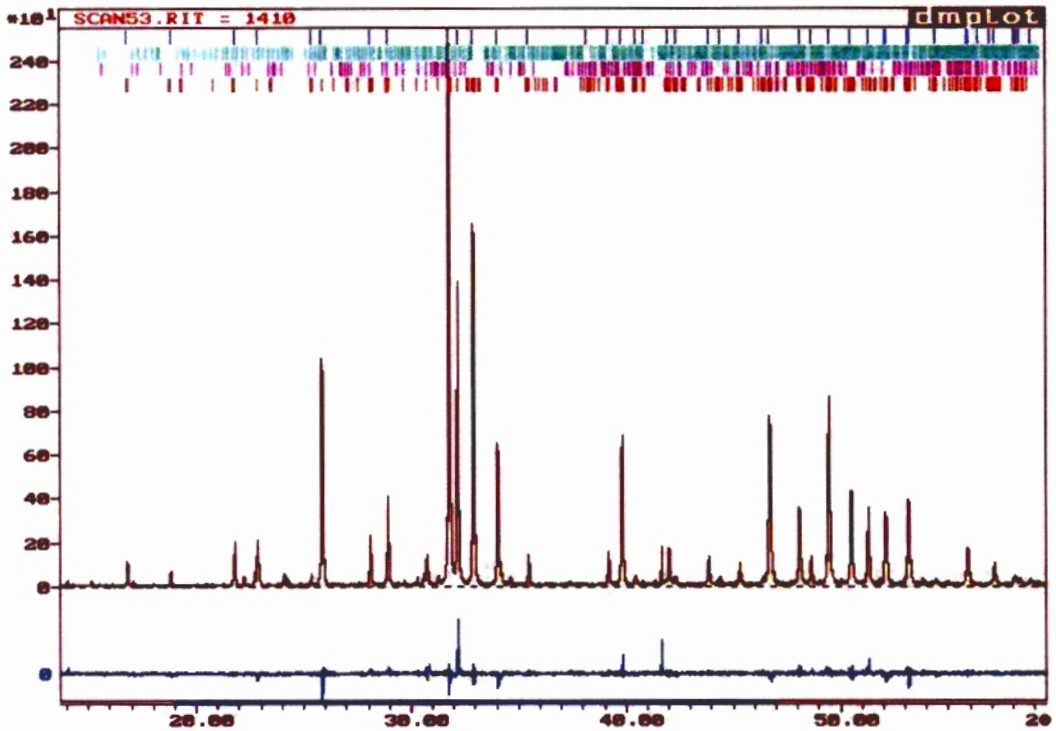


Figura 62 - Plotagem do refinamento da amostra 1400°C LDRX



**Figura 63 - Plotagem do refinamento da amostra 1400°C LNLS**

Os resultados das porcentagens da amostra 1325°C são comparáveis aos valores obtidos para amostra 1300°C resfriada na câmara de temperaturas altas.

As fases  $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  e CaO, que podem estar presentes, quando incluídas nos refinamentos indicou porcentagem menor que 2%. Os picos mais intensos destas fases não são visíveis nos padrões coletados e por isso estas fases foram excluídas.

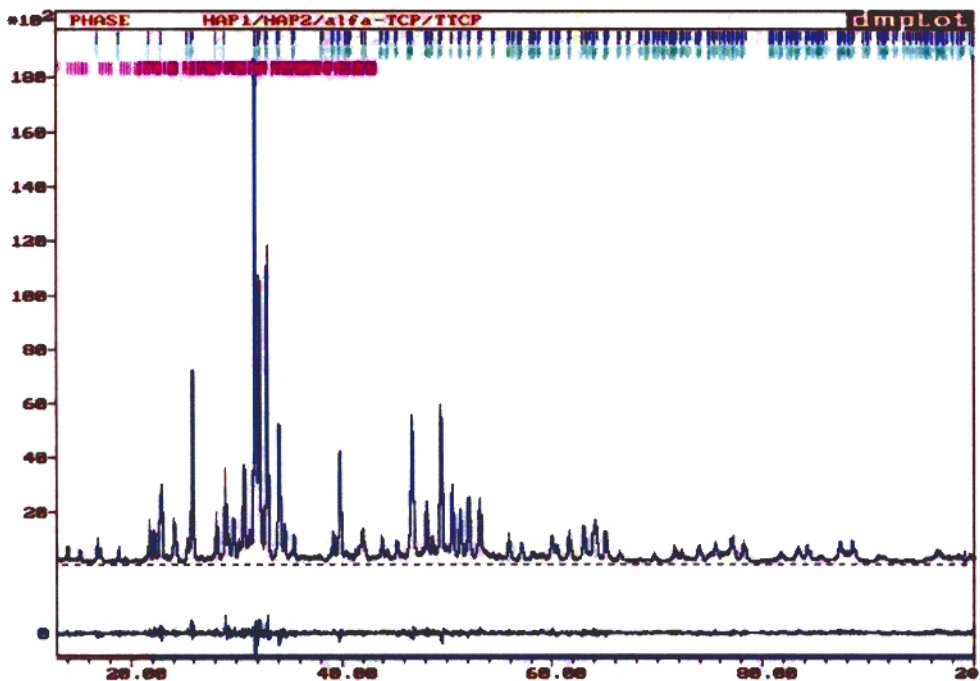
As variações nas porcentagens obtidas para o LDRX e LNLS são menores que 2%.

Na temperatura de 1507°C, a coleta de dados foi feita somente no LDRX.

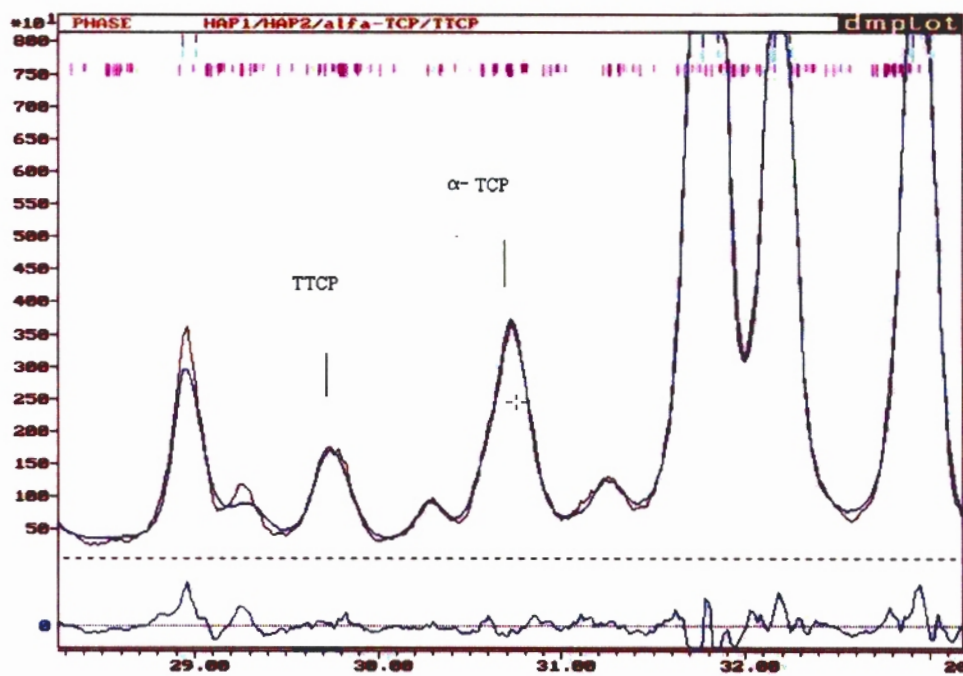
A redução na porcentagem de hidroxiapatita é de aproximadamente 30%, neste caso, mostrando que a partir de temperaturas próximas de 1400°C, a transformação de fases é bastante acelerada.

As figuras 64 e 65 mostram a plotagem do refinamento para a amostra 1507°C.

Pode se notar que este refinamento define com precisão os picos mais intensos das fases TTCP e  $\alpha$ -TCP. Os dados coletados para este refinamento mostrou os melhores resultados desta etapa.



**Figura 64 - Plotagem do refinamento da amostra 1507°C**



**Figura 65 - Plotagem do refinamento da amostra 1507°C no intervalo 28° a 33° 2θ**

## CAPÍTULO VI. ANÁLISE QUALITATIVA, QUANTITATIVA E ESTRUTURAL DA HIDROXIAPATITA TRATADA TERMICAMENTE ACIMA DO PONTO DE FUSÃO

### VI.1. Transformações de fase acima do ponto de fusão

O diagrama de fases da hidroxiapatita em função da concentração de CaO indica o ponto de fusão ocorre a 1570°C.

A aplicação da hidroxiapatita na deposição de plasma é feita em temperaturas muito acima do ponto de fusão. Pelo estudo do comportamento do material fundido pode se estimar as fases resultantes.

O forno disponível para a obtenção do material fundido atinge a temperatura máxima de 1650°C. Por segurança, o material foi submetido a 1614°C por 3 horas.

A coleta de dados foi feita no Laboratório de Difração de Raios X e no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

As amostras utilizadas foram a HAPR-02, HAP<sub>am</sub>, com aproximadamente 34% de fase amorfa.

**1614°C AM1-** HAP<sub>am</sub> com padrão de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (30% em peso)

**1614°C AM2-** HAP<sub>am</sub> sem padrão de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**1614°C CR1-** HAPR-02 com padrão de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (30% em peso)

**1614°C CR2-** HAPR-02 sem padrão de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## VI.2. Coleta de dados

### a) Condição da coleta de dados :

40kV, 30ma

Intervalo angular de 5° a 130° 2θ

Passo de contagem = 0,02°

Tempo de contagem = 8s

Fendas de espalhamento, divergência e recepção : 1/2° , 1/2°, 0,3mm

### c) Resultados dos refinamentos

**Tabela 63 -Resíduos obtidos no refinamento das amostras tratadas termicamente à**

**1614°C**

HAP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Resíduos					
	R <sub>E</sub>	R <sub>P</sub>	R <sub>WP</sub>	S	R <sub>B</sub>	D <sub>WD</sub>
<b>1614°C AM1</b>	4,01	10,80	14,49	3,62	7,49/5,56	0,35
<b>1614°C AM2</b>	3,48	6,70	8,91	2,56	5,26/2,83/3,57	0,61
<b>1614°C AM2<sup>§</sup></b>	15,65	16,93	22,20	1,41	16,21/5,97/9,60	1,06
<b>1614°C CR1</b>	4,26	11,73	15,47	3,62	8,14/9,42/1,05/10,09	0,45
<b>1614°C CR1<sup>§</sup></b>	6,49	25,40	32,40	4,96	21,32/19,74/13,65/13,70	0,91
<b>1614°C CR2<sup>§</sup></b>	17,7	19,30	25,79	1,44	12,71/17,9/20,2/17,04	0,49

<sup>§</sup>Resultados obtidos para dados coletados no LNLS

**Tabela 64 – Porcentagem de fases obtidas no refinamento das amostras tratadas termicamente a 1614°C e 1650°C**

<b>PORCENTAGEM DE FASES</b>			
	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$
<b>1614°C AM1</b>	31,3±0,4	68,7±0,1	—
<b>1614°C AM2</b>	28,7±0,8	71,3±0,3	30,0
<b>1614°C AM2<sup>5</sup></b>	36,5±0,3	62,5±0,4	30,0

	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$	$\text{HAP}_M$	$\text{Al}_2\text{O}_3$
<b>1614°C CR1</b>	76,8±0,2	6,9±0,3	10,1±0,4	6,2±0,3	—
<b>1614°C CR1<sup>5</sup></b>	74,5±0,5	6,2±0,4	10,5±0,3	8,8±0,7	—
<b>1614°C CR2<sup>5</sup></b>	76,3±0,6	5,0±0,4	9,6±0,6	9,1±0,8	30,0

## b) Discussão dos resultados

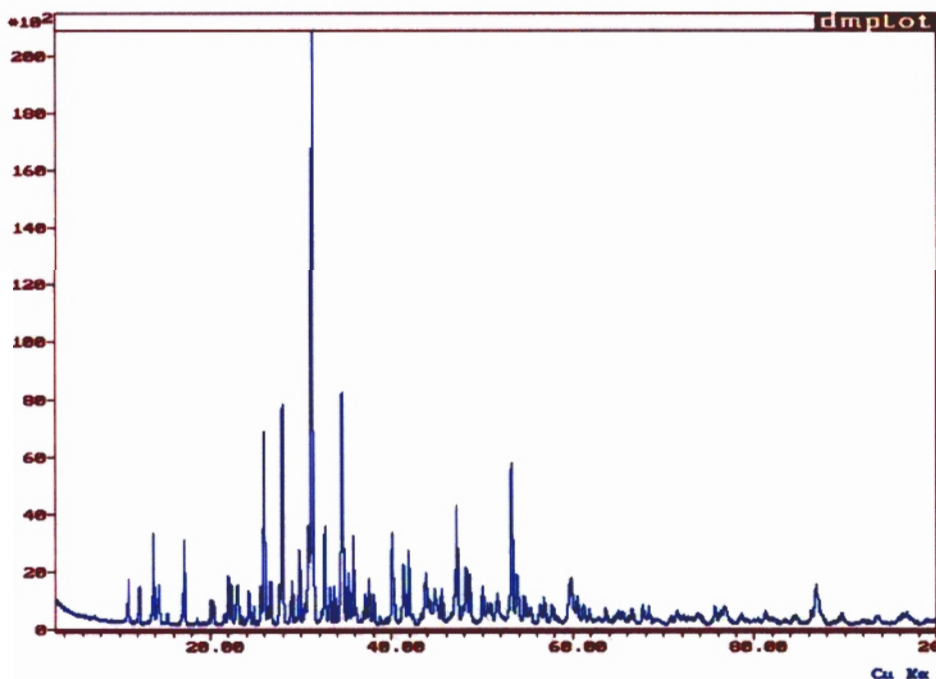
Os refinamentos mostraram a presença das fases  $\alpha$ -TCP e  $\beta$ -TCP, para a amostra HAPam. A amostra HAPR-02 contém, além destas duas fases, as fases TTCP e HAPm.

Os resíduos encontrados ainda não atingiram um valor satisfatório. Devem existir outras fases ainda não identificadas. Os resultados obtidos na coleta de dados no LNLS confirmaram as medidas feitas no LDRX.

Os padrões de difração obtidos, mostram a presença de uma grande porcentagem de  $\alpha$ -TCP na fusão da amostra HAPR-02.

A fase principal resultante da fusão da HAPam é o  $\beta$ -TCP. As figuras 66 e 67 indicam a formação destas fases.

Estes resultados sugerem a possibilidade da obtenção de compostos  $\alpha$ -TCP e  $\beta$ -TCP a partir da fusão da HAP.



**Figura 66– Plotagem do padrão obtido para a amostra 1614°C HAPam(LDRX)**

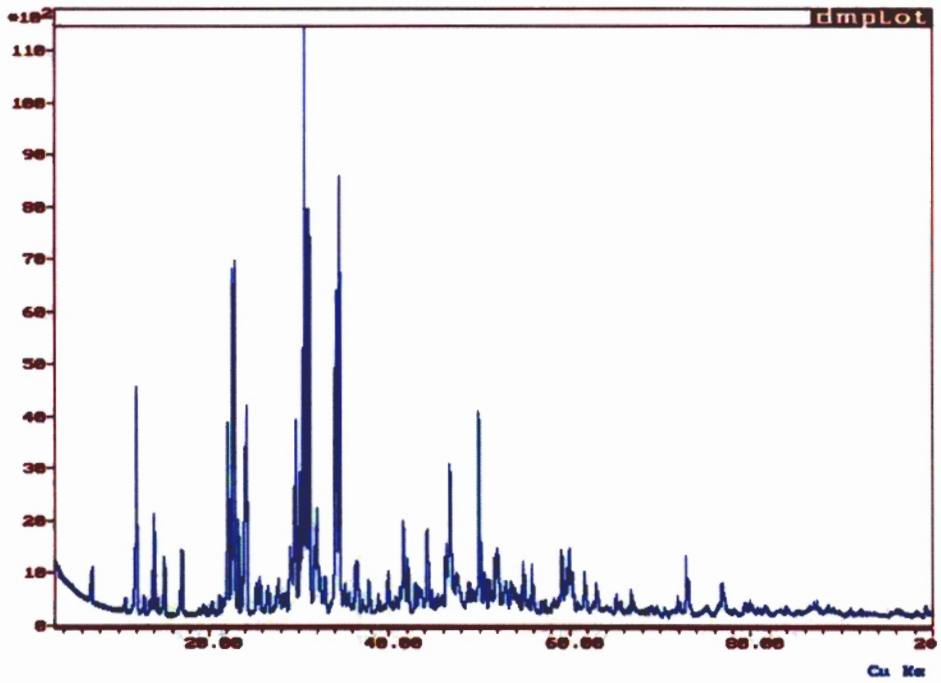


Figura 67- Plotagem do padrão obtido para a amostra 1614°C HAPR-02 (LDRX)

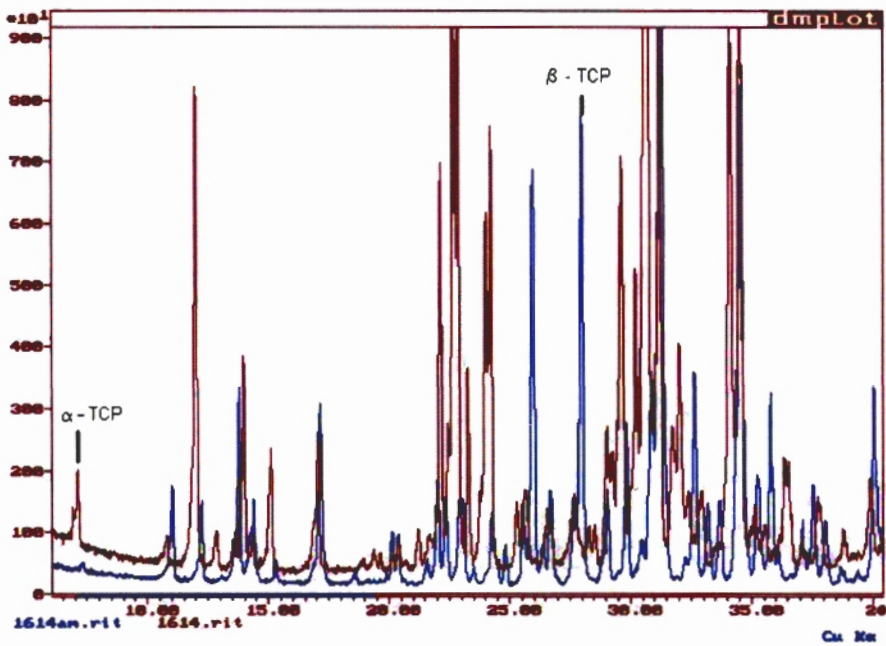
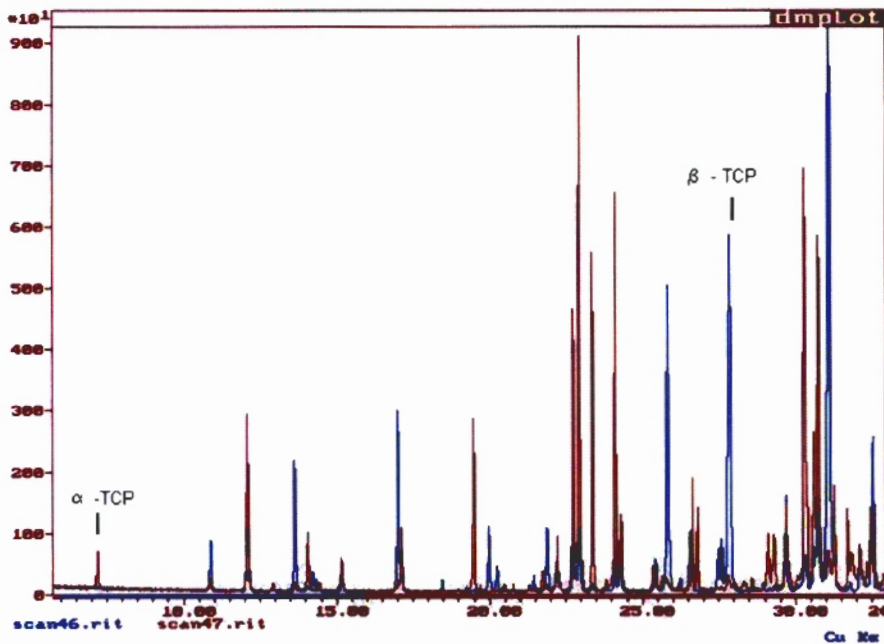


Figura 68- Plotagem da sobreposição dos padrões 1614°C HAPR-02 e HAPam (LDRX)



**Figura 69– Plotagem da sobreposição dos padrões 1614°C HAPR-02e HAPam (LNLS)**

Os padrões de difração obtidos, mostram a presença de uma grande porcentagem de  $\alpha$ -TCP na fusão da amostra HAPR-02. A fase principal resultante da fusão da HAPam é o  $\beta$ -TCP. As figuras 68 e 69 indicam a formação destas fases.

Estes resultados sugerem a possibilidade da obtenção de compostos  $\alpha$ -TCP e  $\beta$ -TCP a a partir da fusão da HAP.

## **IX. CONCLUSÕES**

Os resultados obtidos com a aplicação do método de Rietveld foram coerentes e conclusivos, para as análises quantitativa e qualitativa dos padrões de difração da HAP.

As temperaturas necessárias para que ocorram as transformações de fase são determinadas pela cristalinidade, características microestruturais e tempo de tratamento térmico. Os compostos resultantes da decomposição térmica também dependem destas características.

Para os materiais estudados neste trabalho, as porcentagens das fases resultantes da decomposição térmica, aumentaram significativamente para temperaturas acima de 1400°C. Acima da temperatura de fusão a HAP foi quase completamente dissociada.

O aumento do tempo de contagem e/ou corrente do tubo de raios X não alterou significativamente os resultados finais para análise quantitativa de fases.

O aumento do tempo de contagem e/ou corrente do tubo de raios X, influencia, em algumas análises, os resultados para o refinamento da estrutura do material.

A coleta de dados durante o aquecimento na câmara de temperaturas altas altera a forma dos picos de difração X.

Apesar disso, as funções de perfil dos programas de aplicação apresentaram bons resultados.

A dissociação da HAP foi verificada a partir da amostra cristalina aquecida por 3h a 1225°C.

A utilização do alargamento do plano (2 1 2) para determinação do tamanho médio de cristalitos pela equação de Scherrer se mostrou adequado quando comparado aos resultados obtidos pelo método de Rietveld.

Os padrões de difração experimentais para os dados coletados no LNLS apresentam alta resolução, entretanto o refinamento é dificultado pelo caráter lorentziano da forma do picos de difração. Os resultados finais obtidos são comparáveis aos resultados por DRX.

## X. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAHAMS I., KNOWLES C.J. Effects of sintering conditions on hydroxyapatite for us in medical applications : a powder diffraction study. **J.Mater.Chem.**V.4(2),185-188.,1994.

AHTEE,M.; UNONIUS,L.; NURMELA,M.;SUORTTI,P.; A Voigtian as Profile Shape Function in Rietveld Refinements. **J.Appl.Cryst.** 17,p.352-357,1984.

ARIAS, J.L.; MAYOR, M.B.; GARCIASANZ, F.J.; POU, J.; LEON, B.; PEREZAMOR, M.; KNOWLES, J.C. Structural analysis of calcium phosphate coatings produced by pulsed laser deposition at different water vapour pressures.**J.of Mat.Sci.Mat.inMed.**V.8.p.873-876,1997.

BHASKAR ,S.N.; BRADY, J.M.; GETTER I., GROWER, M.F;. DRISKELL, T.. Biodegradable Ceramic Implants in Bone :Electron and light microscopic analysis. **Oral Surg. Oral Med. and Oral Pathol.**V.32(2), p.336-346,1971.

BISH,L.D.; POST,E.J.; **Reviews in Mineralogy** , vol.20 , Modern Powder Diffraction; The Mineralogical Society of America,Washington ,D.C.,1989.

BOHNER, M. Calcium orthophosphates in medicine : from ceramics to calcium phosphate cements .**Int.J.Care Injured**, V.31, S-D37-47, 2000.

BRINDLEY, G.W., TITULO ,**Philos.Mag.**,V.36, p.347-369, 1945.

CATT M.; FERRARIS G.; FIHOL A,. Hydrogen bonding in crystalline state. CaHPO<sub>4</sub>(monetite), P-1 ou P1? A novel neutron diffraction study. **Acta Cryst.**B24,1968-38,1982.

CCP14 (COLLABORATIVE COMPUTATIONAL PROJECT NO. 14) in Powder and Small Molecule Single Crystal Diffraction. 1994 .Disponível em: <http://www.ccp14.ac.uk/>.

CHENG Pei-Tak. Octacalcium phosphate formation *in vitro*: implications for bone formation. **Calcif.Tissue Int.**,V.37,p.91-94,1985.

CHICKERUR, N.S.; TUNG M.S.; BROWN W.E. A Mechanism for Incorporation of Carbonate into Apatite. **Calcif.Tissue Int.**,V.32,p.55-62,1980.

CHUN-JEN LIAO; FENG-HUEI LIN; KO-SHAO CHEN; JUI-SHENG SUN. Thermal decomposition and reconstitution of hydroxyapatite in air atmosphere. **Biomaterials**. V.20, p.1807-1813, 1999.

CINI, L. Bioceramics : The objects achieved and future prospects. **Ceramic informazione**, V.102, p.159-163 ,1975.

De MAYER E. A. P.; VERBEECK R.M.H.; VERCRUYSSSE C.W.J. Conversion of octacalcium phosphate in calcium phosphate cements. **J. Biomed.Mater.Res.**, V.52, p.95-106, 2000.

DICKENS B.; BROWN W.E.; KRUGER G.J.; STEWART J.M.  $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$  Tetracalcium Diphosphate Monoxide. Crystal Structure and Relationship  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  and  $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ . **Acta Cryst.**, B 29, p.2046-2058, 1973.

DOROZHKIN S.V. Solid State Transformation of a Non-Stoichiometric Calcium Deficient Apatite into Biphasic Calcium Phosphate. **Key Engineering Mat.**, Vs.192-195, p.155-158, 2001.

ELVATI, G.; LUTTEROTTI, L. Avoiding Surface and Absorption Effects in XRD Quantitative Phase Analysis. **Materials Science Forum**. Vs.278-281, p.69-74, 1999.

GERMINE M., PARSONS R.J. Deconvoluted X ray diffraction analysis of bone and mixtures of bone and particulate hydroxyapatite. **J. Biom.Mater.Res.** V.22: (5), 55-67, 1988.

GIRARDIN E.; MILLET P.; LODINI A . X ray and neutron diffraction studies of crystallinity in hydroxyapatite coatings. **J. Biom.Mater.Res.**, V49, p.211-215, 2000.

GÖLLER, G.; OKTAR, F.N. Effects of sintering on mechanical properties of biologically derived hydroxyapatite. **Euro Ceramics VII**, p.1615-1620, 2002.

GROSS, K.A.; BERNDT, C.C; HERMAN, H. Amorphous phase transformation in plasma sprayed hydroxyapatite coatings. **J.of Biomed.Mater.Res.**, V.39, n.3, p.407-414, 1998.

GROSS K.A., BERNDT C.C. Thermal processing of hydroxyapatite for coating production., **J.Biomed.Mater.Res.**, V.39: (4), p.580-587,1998.

GROSS K.A.; BERNDT C.C.; STEPHENS P.; DINNEBIER R. Oxyapatite in hydroxyapatite coatings. **J.Mater.Sci.**, V.33: (15),3985-3991, 1998.

HALL,M.M. The Approximation of Symmetric X ray Peaks by Pearson type VII distributions. **J.Appl.Cryst.**10,p.66-68,1977.

HEIMANN, R.B.; GRABMANN,O.; ZUMBRINK,T. Biomimetic processes during *in vitro* leaching of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings for endoprosthetic applications. **WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim**, V.32, p. 913-921,2001.

HENNING P.A., LANDA-CANOVAS A.R., LARSON A.K., LIDIN S., Elucidation of the crystal structure of oxyapatite by high-resolution electron microscopy. **Acta Cryst.Section B-Struct.Sci.**55: 170-176, 1999.

HILL,J.R.; HOWARD,J.C. Quantitative Phase Analysis from Neutron Powder Diffraction Data Using Rietveld Method. **J.Appl.Cryst.**20,p.467-474,1987.

HILL,J.R.; HOWARD,J.C.;Peak Shape Variation in Fixed Wavelength Neutron Powder Diffraction and its Effect on Structural Parameters Obtained by Rietveld Analysis. **J.Appl.Cryst.**V.18,p.173-180,1985.

HILL,J.R.;MADSEN,C.I.;Data Collection Strategies for Constant Wavelength Rietveld Analysis.**Powder Diffraction.**2,p.146-163,1987.

HUICHUAN Z.; XUDONG Li;JIANXIN W.; SHUXIN Qu; WENG J.; XINGDONG Z. Characterization of peroxide ions in hydroxyapatite lattice.**J.Biomed.Mater.Res.** ,V.52,p.157-163,2000.

ICDD ( INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA). PDF POWDER DIFFRACTION FILE DATA BASE, 1995. 12 Campus Boulevard Newtown Square, PA 19073-3273 U.S.A. CD-ROM.

ICSD, [FIZ Karlsruhe](#), [Max-Planck Society](#) , [National Institute of Standards and Technology](#) (NIST). ICSD (INORGANIC CRYSTAL STRUCTURE DATA BASE).1995.U.K. CD-ROM.

ISHIKAWA K.; DUCHEYNE P.; RADIN S. Determination of the Ca/P ratio in calcium-deficient hydroxyapatite using X ray diffraction analysis. **J.Mater.Sci.-Mater.in Med.**V.4: (2),165-168,1993.

JONES,C.R.; X ray Diffraction Curve Fitting/Peak Decomposition. **Quantitative Mineral Analysis of Clays**.The Clay Minerals Society,Colorado,U.S.A.; 1986.

KELLER,L. X-ray powder diffraction patterns of calcium phosphates analyzed by the Rietveld method . **J.of Biomedical Mat.Res.** V.29, p1403-1413,1995.

KLUG,H.P.; ALEXANDER,L.E.; **X ray Diffraction Procedures**;JohnWiley &son, Inc., New York, 1974.

KNOWLES J.C., Structural changes of thermally sprayed hydroxyapatite investigated by Rietveld analysis. **Biomaterials.** V.17, p.639-645, 1996.

KOCH B.; WOLKE J.G.C.; DE GROOT K. X ray diffraction studies on plasma sprayed calcium phosphate coated implants.**J. Biom.Mater.Res.**,24: (6),655-667,1990.

KUMAR .R.; WANG M. Biomimetic deposition of hydroxyapatite on brushite single crystals grown by gel technique.**Materials Letters** ., V.49, p.15-19, 2001.

KWEH, S.W.K.; KHOR, K.A.; CHEANG,P. High temperature in-situ XRD of plasma sprayed HA coatings. **Biomaterials**, V.23, p.381-387, 2002.

LANGSTAFF S.; SAYER M.; SMITH T.J.N.; PUGH S.M.; HESP S. M.; THOMPSON W. T.Resorbable bioceramics based on stabilized calcium phosphates. Part I: rational design, sample preparation and material characterization. **Biomaterials**,V.20,p.1727-1741,1999.

LIAO C.J.; LIN F.H.; CHEN K.S.;SUN J.S.Thermal decomposition and reconstitution of hydroxyapatite in air atmosphere. **Biomaterials**, V.20,p.1807-1813 ,1999.

LIN F.H.; LIAO C.J.; CHEN, K.S.; SUN J.S. Thermal reconstruction behavior of quenched hydroxyapatite powder during reheating in air **Materials Science & Engineering**, C13 97-104, 2000.

LINGHONG GUO; MEI HUANG; YANG LENG, DAVIES, J.E. Structure and Composition Comparison of Bone Mineral and Apatite Layers Formed *in Vitro*. **Key Engineering Materials**: Bioceramics 13, Suíça: Trans Tech Publications, Vs.192-195,p.187-190,2001.

LOCARDI, B.; PAZZAGLIA, U.E.; GABBI, C.; PROFILO, B. Thermal behaviour of hydroxyapatite intended for medical applications. **Biomaterials**, V.14, p.437-441, 1993.

LOPES, A.M.; MONTEIRO, J.F.; SANTOS, D.J. Glass reinforced hydroxyapatite composites: secondary phase proportions and densification effects on biaxial bending strength. **J. of Biomed. Mater. Res.** V.48.p.734-740,1999.

MCPHERSON R.; GANE N.; BASTOW T.J. Structural characterization of plasma sprayed hydroxylapatite coatings. **J. Mater. Sci.-Mater. in Med.** V. 6: (6), 327-334, 1995.

MERRY, J.C.; GIBSON R.I.; BEST, M.S.; BONFIELD, W. Synthesis and characterization of carbonate hydroxyapatite. **J. Mater. Sci.-Mater. in Med.** V.9, p.779-783, 1998.

McCUSKER, L.B.; Von DREELE, R.B.; COX, D.E.; LOUËR, D.; SCARDI, P. Rietveld refinement guidelines. **J. of Appl. Cryst.**, V.32, p.36-50, 1999.

MURALITHRAN G.; RAMESH S. The effects of sintering temperature on the properties of hydroxiapatite. **Ceramics International** .V.26, 221-230, 2000.

PAIVA-SANTOS, C.O.; GOUVEIA, H.; LAS, W.C.; VARELA, J.A. Gauss-Lorentz size-strain broadenig and cell parameters analysis of Mn doped  $\text{SNO}_2$  prepared by organic route. **Materials Structure**, V.6, n.2, p.111-114, 1999.

PREVÉY, P.S.; ROTHWELL, R.J. X-ray diffraction characterization of percent crystallinity and contaminants in plasma-sprayed hydroxylapatite coatings. Characterization and performance of calcium phosphate coatings for implants. **American Society for Testing and Materials**. Philadelphia, p.63-79, 1993.

RANGAVITTAL N., LANDA CÁNOVAS A R., GONZÁLEZ-CALBET J.M., VALLET - REGÍ M. Structural study and stability of hydroxyapatite and  $\beta$ -tricalcium phosphate: Two important bioceramics **J. Biomater.Res.** 51: (4),660-668, 2000.

RAO R.R.; ROOPA H.N.; KANNAN T.S. Solid state synthesis and thermal stability of HAP-beta- TCP composite ceramic powders. **J.Mater.Sci.-Mater.in Med**,8: (8),511-518,1997.

RIBOUD,P.V. Composition and stability of apatites in the system CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- iron oxide- H<sub>2</sub>O at high temperature. **Ann.Chim.** V.8, 381-390, 1973.

RIELLO P.; FAGHERAZZI G.; CANTON P. Determining the Degree of Crystallinity in Semicrystalline Materials by Means of the Rietveld Analysis, **J.Appl.Cryst.**,28,121-126, 1995.

RIETVELD,H.M.;A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. **J.Appl.Cryst.** 2,65-71,1969.

ROGERS,K.D. Initial Rietveld characterisation of biological calcifications. **Powder Diffraction** V.12,p.175-179,1997.

SAKATA,M.; COOPER,J.M. An Analysis of the Rietveld Profile Refinement Method. **J.Appl.Cryst.** 12,p.554-563,1979.

SCARDI,P.; DONG,Y.H.; LEONI,M. Line profile analysis in the Rietveld method and whole-powder-pattern-fitting. **Materials Science Forum**.Vs.378-381, p.132-141,2001.

SMITH, K.D.; **Metals Handbook** , vol.10, Diffraction Methods, p.326-355, 1981. STEVERSON, P.D. Plasma Biototal Ltd.White Cross Road Industrial Estate.Tideswell.Derbyshire SK178PY. England,UK. Disponível em : <[www.plasma-biototal.com](http://www.plasma-biototal.com)>.

SOLOVYOV,L.A. Anisotropic line broadening from stacking faults in Rietveld refinements. **Materials ScienceForum**.Vs.321-324, p.28-33,2000.

TAS A.C.,KORKUSUZ F.,TIMMUCIN M., AKKAS N. An investigation of the chemical synthesis and high temperature behaviour of calcium hydroxyapatite (HA) and tricalcium phosphate (TCP) bioceramics.**J.Mater.Sci.-Mater.in Med**8: (2),91-96, 1997.

TAYLOR, J.C.;MATULIS,C.E., Microabsorption effects in quantitative phase analysis.**J.Appl.Cryst.**,V.24,,p.14-17,1991.

TONG, W.D.; YANG, Z.J.; ZHANG, X.D.; YANG, A.P.; FENG, J.M.; CAO, Y.; CHEN, J.Y. Studies on diffusion maximum in x-ray diffraction patterns of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings. **J.of Biomed.Mater.Res.**, V.40, n.3, p.407-413, 1998.

TUFEKCI, E.; BRANTLEY, W.A.; MITCHELL, J.C.; FOREMAN, D.W.; GEORGETTE, F.S. Crystallographic characteristics of plasma-sprayed calcium phosphate coatings on Ti-6Al-4V.**Int.J.of Oral & Maxillofacial Implants.**V.14.p.661-672,1999.

TUNG.M.S.; BROWN W.E. An intermediate state in hydrolysis of amorphous calcium phosphate. **Calcif. Tissue Int.** ,V. 35 , p. 783-790,1983.

VALDES,J.J.; RODRIGUEZ,V.A.; CARRIO G.J. Dielectric properties and structure of hydroxyapatite ceramics sintered. **J.Mater.Res** .,V. 10(9), p.2174-2177, 1995.

WANG B.C.; CHANG E. ;LEE T.M.; YANG C.Y. Changes in phases and crystallinity of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings under heat treatment : A quantitative study.**J.Biomed.Mater.Res.**,V.29,p.1483-1492,1995.

WANG P. E.; CHAKI T.K. Sintering behavior and mechanical properties of hydroxyapatite and dicalcium phosphate.**J.Mater.Sci.-Mater.in Med.** V.4: (2),p.150-158, 1993.

WARREN,E.B.; **X-ray Diffraction**; Addison-WesleyPub.Company, Inc.,1973.

YASUKAWA K.; TERASHI Y.;NAKAYAMA A. Crystallinity analysis of glass-ceramics by Rietveld method, **J.Am.Ceram.Soc.**, 81,2978-2982,1998.

YANG CAO; JIE WENG; JIYONG CHEN, JIAMING FENG. Water vapour-treated hydroxyapatite coatings after plasma spraying and their characteristics. **Biomaterials**, V.17, n.4, p.419-424, 1996.

YOUNG, R.A.; SAKTHIVEL, A.; MOSS, T.S.; PAIVA SANTOS, C.O. ; **Users Guide to Program DBWS9411 for Rietveld Analysis of X ray and Neutron Powder Diffraction Patterns**; School of Physics, Georgia Institute of Technology, Atlanta,1995.

YOUNG,R.A.;**The Rietveld Method**;I.U.C.,Oxford University Press Inc.,New York;1995.

YOUNG,R.A.;WILES,B.D.;Profile Shape Functions in Rietveld Refinements. **J.Appl.Cryst.** 15,p.430-438,1982.

ZHOU J.M.; ZHANG X.D.;CHEN J.Y.; ZENG S.X.; DEGROOT K. High- temperature characteristics of synthetic hydroxyapatite. **J.Mater.Sci.-Mater.in Med.**V.4: (1),83-85,1993.

ZYMAN, Z.; WENG, J.; LIU, X.; ZHANG, X. Phase and structural changes in hydroxyapatite coatings under heat treatment. **Biomaterials**, V.15, p.151-155, 1994.

# APÊNDICE I

## FICHAS ICSD

# HIDROXIAPATITA

COL ICSD Collection Code 26204  
 DATE Recorded Jan 1, 1980; updated Nov 10, 1997  
 NAME Calcium dihydroxide hexakis(phosphate)  
 MINR Hydroxylapatite - from Holly Springs, Georgia  
 MINR Apatite  
 FORM Ca<sub>10</sub> (P O<sub>4</sub>)<sub>6</sub> (O H)<sub>2</sub>  
 = H<sub>2</sub> Ca<sub>10</sub> O<sub>26</sub> P<sub>6</sub>  
 TITL Significant Precision in Crystal Structural Details: Holly Springs

Hydroxyapatite  
 REF Acta Crystallographica B (24,1968-38,1982)  
 ACBCA 25 (1969) 1534-1543  
 AUT Sudarsanan K, YoungR A  
 CELL a=9.424(4) b=9.424(4) c=6.879(4) =90.0 =90.0 =120.0  
 V=529.1 Z=1  
 SGR P 63/m (176) - hexagonal  
 CLAS 6/m (Hermann-Mauguin) - C6h (Schoenflies)  
 PRS hP44  
 ANX A3B5X13

PARM	Atom	No	OxStat	Wyck	-----X-----	-----Y-----	-----Z-----	-SOF-
	O	1	-2.000	6h	0.3284(2)	0.4848(2)	1/4	
	O	2	-2.000	6h	0.5873(2)	0.4651(2)	1/4	
	O	3	-2.000	12i	0.3437(2)	0.2579(1)	0.0702(2)	
	P	1	5.000	6h	0.3987(2)	0.3685(1)	1/4	
	Ca	1	2.000	4f	1/3	2/3	0.0015(1)	
	Ca	2	2.000	6h	0.2468(2)	0.9934(1)	1/4	
	O	4	-2.000	4e	0.	0.	0.1950(7)	0.5
	H	1	1.000	4e	0.	0.	0.0608	0.5

WYCK i h4 f e

TF	Atom	(1,1)	(2,2)	(3,3)	(1,2)	(1,3)	(2,3)
	O 1	0.0039	0.0030	0.0054	0.0027	0.0000	0.0000
		(2)	(1)	(2)	(1)		
	O 2	0.0020	0.0026	0.0096	0.0009	0.0000	0.0000
		(1)	(1)	(3)	(1)		
	O 3	0.0092	0.0042	0.0049	0.0045	-0.0041	-0.0027
		(2)	(1)	(2)	(2)	(2)	(1)
	P 1	0.0019	0.0017	0.0025	0.0010	0.0000	0.0000
		(1)	(1)	(1)	(1)		
	Ca 1	0.0031	0.0031	0.0018	0.0016	0.0000	0.0000
		(1)	(1)	(2)	(1)		
	Ca 2	0.0021	0.0023	0.0028	0.0010	0.0000	0.0000
		(1)	(1)	(1)	(1)		
	O 4	0.0025	0.0025	0.0102	0.0013	0.0000	0.0000
		(2)	(2)	(8)	(2)		
	H 1	0.0129	0.0129	0.0104	0.0065	0.0000	0.0000

REM M PDF 9-432  
 RVAL 0.023

COL ICSD Collection Code 26205

DATE Recorded Jan 1, 1980; updated Nov 10, 1997

NAME Calcium dihydroxide hexakis(phosphate)

MINR Hydroxylapatite - from Holly Springs, Georgia

MINR Apatite

FORM Ca10 (P O4)6 (O H)2

= H2 Ca10 O26 P6

TITL Significant Precision in Crystal Structural Details: Holly Springs

Hydroxyapatite

REF Acta Crystallographica B (24,1968-38,1982)

ACBCA 25 (1969) 1534-1543

AUT Sudarsanan K, YoungR A

CELL a=9.424(4) b=9.424(4) c=6.879(4) =90.0 =90.0 =120.0

V=529.1 Z=1

SGR P 63/m (176) - hexagonal

CLAS 6/m (Hermann-Mauguin) - C6h (Schoenflies)

PRS hP44

ANX A3B5X13

PARM	Atom	No	OxStat	Wyck	-----X-----	-----Y-----	-----Z-----	-SOF-
	O	1	-2.000	6h	0.3282(2)	0.4846(1)	1/4	
	O	2	-2.000	6h	0.5876(1)	0.4652(1)	1/4	
	O	3	-2.000	12i	0.3433(1)	0.2579(1)	0.0704(1)	
	P	1	5.000	6h	0.3983(1)	0.3683(1)	1/4	
	Ca	1	2.000	4f	1/3	2/3	0.0013(1)	
	Ca	2	2.000	6h	0.2465(1)	0.9931(1)	1/4	
	O	4	-2.000	4e	0.	0.	0.1978(7)	0.5
	H	1	1.000	4e	0.	0.	0.0608(14)	0.5

WYCK i h4 f e

TF	Atom	(1,1)	(2,2)	(3,3)	(1,2)	(1,3)	(2,3)
	O 1	0.0035 (1)	0.0028 (1)	0.0044 (2)	0.0024 (1)	0.0000	0.0000
	O 2	0.0020 (1)	0.0024 (1)	0.0089 (2)	0.0009 (1)	0.0000	0.0000
	O 3	0.0084 (1)	0.0039 (1)	0.0044 (1)	0.0043 (2)	-0.0034 (2)	-0.0021 (1)
	P 1	0.0018 (1)	0.0020 (1)	0.0026 (2)	0.0009 (1)	0.0000	0.0000
	Ca 1	0.0033 (1)	0.0033 (1)	0.0024 (2)	0.0017 (1)	0.0000	0.0000
	Ca 2	0.0024 (1)	0.0025 (2)	0.0030 (2)	0.0012 (1)	0.0000	0.0000
	O 4	0.0025 (2)	0.0025 (2)	0.0101 (8)	0.0013 (2)	0.0000	0.0000
	H 1	0.0129 (8)	0.0129 (8)	0.0104 (12)	0.0065 (8)	0.0000	0.0000

REM NDS (neutron diffraction from a single crystal)

REM M PDF 9-432

RVAL 0.023

COL ICSD Collection Code 22060  
 DATE Recorded Jan 1, 1980; updated Nov 10, 1997  
 NAME Pentacalcium tris(phosphate) hydroxide  
 MINR Hydroxylapatite - from Holly Springs, Georgia  
 MINR Apatite  
 FORM Ca5 (P O4)3 (O H)  
 = H Ca5 O13 P3  
 TITL Crystal structure of hydroxyapatite  
 REF Nature (London)  
 NATUA 204 (1964) 1050-1052  
 AUT Kay M I, YoungR A, PosnerA S  
 CELL a=9.432 b=9.432 c=6.881 =90.0 =90.0 =120.0  
 V=530.1 Z=2  
 SGR P 63/m (176) - hexagonal  
 CLAS 6/m (Hermann-Mauguin) - C6h (Schoenflies)  
 PRS hp44  
 ANX A3B5X13

PARM	Atom	No	OxStat	Wyck	-----X-----	-----Y-----	-----Z-----	-SOF-
	O	1	-2.000	6h	0.3283(2)	0.4846(2)	1/4	
	O	2	-2.000	6h	0.5876(2)	0.4652(2)	1/4	
	O	3	-2.000	12i	0.3433(1)	0.2579(1)	0.0705(2)	
	OH1	4	-2.000	4e	0.	0.	0.2008(7)	0.5
	P	1	5.000	6h	0.3982(2)	0.3682(2)	1/4	
	Ca	1	2.000	4f	1/3	2/3	0.0014(4)	
	Ca	2	2.000	6h	0.2466(2)	0.9931(2)	1/4	
	H	1	1.000	4e	0.	0.	0.0617(15)	0.5

WYCK i h4 f e

TF	Atom	(1,1)	(2,2)	(3,3)	(1,2)	(1,3)	(2,3)
	O 1	0.0034 (2)	0.0027 (2)	0.0042 (2)	0.0024 (1)	0.0000	0.0000
	O 2	0.0020 (2)	0.0024 (2)	0.0086 (3)	0.0009 (1)	0.0000	0.0000
	O 3	0.0082 (1)	0.0038 (1)	0.0042 (2)	0.0042 (1)	-0.0032 (2)	-0.0020 (1)
	O 4	0.0028 (2)	0.0028 (2)	0.0121 (8)	0.0014 (1)	0.0000	0.0000
	P 1	0.0017 (1)	0.0020 (2)	0.0024 (2)	0.0009 (1)	0.0000	0.0000
	Ca 1	0.0036 (1)	0.0036 (2)	0.0027 (2)	0.0018 (1)	0.0000	0.0000
	Ca 2	0.0026 (2)	0.0027 (2)	0.0034 (2)	0.0012 (1)	0.0000	0.0000
	H 1	0.0147 (15)	0.0147 (15)	0.0110 (14)	0.0074 (14)	0.0000	0.0000

REM NDS (neutron diffraction from a single crystal)  
 REM M PDF 9-432  
 RVAL 0.055

COL ICSD Collection Code 24240

DATE Recorded Jan 1, 1980; updated Nov 10, 1997

NAME Pentacalcium tris(phosphate) hydroxide

MINR Hydroxylapatite - synthetic

MINR Apatite

FORM Ca5 (P O4)3 (O H)

= H Ca5 O13 P3

TITL The Crystal Structures of Some Natural and Synthetic Apatite-Like

Substances

REF Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie (-144,1977)

ZEKG 81 (1932) 352-369

AUT Hendricks S B, Jefferson M E, Mosley V M

CELL a=9.400(30) b=9.400(30) c=6.930(30) =90.0 =90.0 =120.0

V=530.3 D=3.08 Z=2

SGR P 63/m (176) - hexagonal

CLAS 6/m (Hermann-Mauguin) - C6h (Schoenflies)

PRS hP44

ANX A3B5X13

PARM	Atom	No	OxStat	Wyck	-----X-----	-----Y-----	-----Z-----	-SOF-
	Ca	1	2.000	4f	1/3	2/3	0.	
	Ca	2	2.000	6h	1/4	0.	1/4	
	P	1	5.000	6h	0.417	0.361	1/4	
	O	1	-2.000	6h	1/3	1/2	1/4	
	O	2	-2.000	6h	0.6	0.467	1/4	
	O	3	-2.000	12i	1/3	1/4	0.063	
	OH1	4	-2.000	2a	0.	0.	1/4	
	H	1	1.000	2b	2 Atoms not located in Unit Cell			

WYCK i h4 f a

REM M PDF 9-432

TEST Calculated density unusual but tolerable. (Code 23)

TEST No R value given in the paper. (Code 51)

TEST At least one temperature factor missing in the paper. (Code 53)

COL ICSD Collection Code 203027

DATE Recorded Dec 27, 1990

NAME Calcium tris(phosphate) hydroxide

MINR Hydroxylapatite - from Holly Springs, Georgia, USA

FORM Ca5 (P O4)3 (O H)

= H Ca5 O13 P3

FORM (Ca4.9 Fe.01 Sr.01 Ce.02) (P2.96 Si.02 S.03) O12 (F.94 Cl.08)

TITL Structural variations in natural F, OH, and Cl apatites

REF American Mineralogist

AMMIA 74 (1989) 870-876

AUT Hughes J M, CameronM, Crowley KD

CELL a=9.417 b=9.417 c=6.874 =90.0 =90.0 =120.0

V=527.9 Z=2

SGR P 63/m (176) - hexagonal

CLAS 6/m (Hermann-Mauguin) - C6h (Schoenflies)

PRS hP44

ANX A3B5X13

PARM	Atom	No	OxStat	Wyck	-----X-----	-----Y-----	-----Z-----	-SOF-
	Ca	1	2.000	4f	2/3	1/3	0.00144(8)	
	Ca	2	2.000	6h	-0.00657(5)	0.24706(5)	1/4	
	P	1	5.000	6h	0.36860(6)	0.39866(6)	1/4	
	O	1	-2.000	6h	0.4850(2)	0.3289(2)	1/4	
	O	2	-2.000	6h	0.4649(2)	0.5871(2)	1/4	
	O	3	-2.000	12i	0.2580(1)	0.3435(1)	0.0703(2)	
	O	4	-2.000	4e	0.	0.	0.1979(6)	0.5
	H	1	1.000	4e	0.	0.	0.04(2)	0.5

WYCK i h4 f e

ITF H 1 B=3.3

TF	Atom	(1,1)	(2,2)	(3,3)	(1,2)	(1,3)	(2,3)
	Ca 1	0.0039 (1)	0.0041 (0)	0.0033 (1)	0.0041 (0)	0.0000	0.0000
	Ca 2	0.0031 (0)	0.0035 (0)	0.0042 (1)	0.0031 (1)	0.0000	0.0000
	P 1	0.0022 (0)	0.0025 (1)	0.0034 (1)	0.0025 (1)	0.0000	0.0000
	O 1	0.0036 (2)	0.0044 (2)	0.0059 (3)	0.0054 (2)	0.0000	0.0000
	O 2	0.0035 (2)	0.0031 (2)	0.0105 (3)	0.0032 (2)	0.0000	0.0000
	O 3	0.0050 (1)	0.0096 (1)	0.0070 (2)	0.0101 (2)	-0.0050 (3)	-0.0082 (3)
	O 4	0.0030 (3)	0.0030 (3)	0.0120 (10)	0.0030 (3)	0.0000	0.0000

RVAL 0.016

COL ICSD Collection Code 60521  
DATE Recorded Dec 3, 1986  
NAME Pentacalcium tris(phosphate) hydroxide  
FORM Ca5 (P O4)3 O H  
= H Ca5 O13 P3  
TITL Structure refinement with X-ray powder diffraction data for  
synthetic calcium hydroxyapatite by Rietveld method  
REF Crystal Research and Technology  
CRTED 20 (1985) 957-960  
AUT Pritzkow W, RentschH  
CELL a=9.421(0) b=9.421(0) c=6.878(0) =90.0 =90.0 =120.0  
V=528.6 D=3.16 Z=2  
SGR P 63/m (176) - hexagonal  
CLAS 6/m (Hermann-Mauguin) - C6h (Schoenflies)  
PRS hP44  
PARM Atom\_\_ No OxStat Wyck -----X----- -----Y----- -----Z----- -SOF-  
O 1 -2.000 6h 0.3286(6) 0.4809(6) 1/4  
O 2 -2.000 6h 0.5863(7) 0.4662(7) 1/4  
O 3 -2.000 12i 0.3417(5) 0.2591(5) 0.0712(5)  
P 1 5.000 6h 0.3992(4) 0.3690(3) 1/4  
Ca 1 2.000 4f 2/3 1/3 -0.0013(6)  
Ca 2 2.000 6h 0.2470(3) 0.9924(3) 1/4  
O 4 -2.000 4e 2 Atoms not located in Unit Cell  
H 1 1.000 4e 2 Atoms not located in Unit Cell  
WYCK i h4 f e  
ITF O 1 B=0.58(16)  
ITF O 2 B=0.92(16)  
ITF O 3 B=1.00(11)  
ITF P 1 B=0.62(7)  
ITF Ca 1 B=0.98(6)  
ITF Ca 2 B=0.68(5)  
REM XDP (X-ray diffraction from a powder)  
REM TEM 294  
REM F Site of the hydroxyl group is .0 .0 .1063+18  
RVAL 0.079  
TEST At least one temperature factor missing in the paper. (Code 53)

COL ICSD Collection Code 16742  
DATE Recorded Jan 1, 1980; updated Oct 15, 1996  
NAME Calcium phosphate hydroxide (10/6/2)  
MINR Hydroxyapatite - synthetic  
FORM Ca<sub>10</sub> (P O<sub>4</sub>)<sub>6</sub> (O H)<sub>2</sub>  
= H<sub>2</sub> Ca<sub>10</sub> O<sub>26</sub> P<sub>6</sub>  
TITL Refinement of the hydroxyapatite structure  
REF Acta Crystallographica (1,1948-23,1967)  
ACCRA 11 (1958) 308-309  
AUT Posner A S, Diorio A F  
CELL a=9.432 b=9.432 c=6.881 =90.0 =90.0 =120.0  
V=530.1 Z=1  
SGR P 63/m (176) - hexagonal  
CLAS 6/m (Hermann-Mauguin) - C6h (Schoenflies)  
PRS hP44  
ANX A3B5X13  
PARM Atom\_\_No OxStat Wyck -----X----- -----Y----- -----Z----- -SOF-  
Ca 1 2.000 4f 1/3 2/3 0.001  
Ca 2 2.000 6h 0.246 0.993 1/4  
P 1 5.000 6h 0.4 0.369 1/4  
O 1 -2.000 6h 0.329 0.484 1/4  
O 2 -2.000 6h 0.589 0.466 1/4  
O 3 -2.000 12i 0.348 0.259 0.073  
OH1 4 -2.000 2a 0. 0. 1/4  
H 1 1.000 12i 2 Atoms not located in Unit Cell  
WYCK i h4 f a  
ITF Ca 1 B=0.666  
ITF Ca 2 B=0.328  
ITF P 1 B=0.192  
ITF O 1 B=0.295  
ITF O 2 B=0.496  
ITF O 3 B=0.632  
ITF O 4 B=0.875  
REM REF (refinement of earlier measured intensity data)  
REM COA (values from published paper corrected through  
coorespondence  
with the author)  
RVAL 0.112  
TEST At least one temperature factor is implausible or meaningless  
but  
agrees with the value given in the paper. (Code 52)

COL ICSD Collection Code 22059

DATE Recorded Jan 1, 1980; updated Nov 10, 1997

NAME Pentacalcium tris(phosphate) hydroxide

MINR Hydroxylapatite - from Holly Springs, Georgia

MINR Apatite

FORM Ca5 (P O4)3 (O H)

= H Ca5 O13 P3

TITL Crystal structure of hydroxyapatite

REF Nature (London)

NATUA 204 (1964) 1050-1052

AUT Kay M I, YoungR A, PosnerA S

CELL a=9.432 b=9.432 c=6.881 =90.0 =90.0 =120.0

V=530.1 Z=2

SGR P 63/m (176) - hexagonal

CLAS 6/m (Hermann-Mauguin) - C6h (Schoenflies)

PRS hP44

ANX A3B5X13

PARM	Atom	No	OxStat	Wyck	-----X-----	-----Y-----	-----Z-----	-SOF-
	O	1	-2.000	6h	0.3272(12)	0.4837(11)	1/4	
	O	2	-2.000	6h	0.5899(12)	0.4666(12)	1/4	
	O	3	-2.000	12i	0.3457(9)	0.2595(8)	0.0736(13)	
	OH1	4	-2.000	4e	0.	0.	0.1930(46)	0.5
	P	1	5.000	6h	0.3999(3)	0.3698(3)	1/4	
	Ca	1	2.000	4f	1/3	2/3	0.0010(5)	
	Ca	2	2.000	6h	0.2464(3)	0.9938(3)	1/4	
	H	1	1.000	4e	2 Atoms not located in Unit Cell			

WYCK i h4 f e

TF	Atom	(1,1)	(2,2)	(3,3)	(1,2)	(1,3)	(2,3)
	O 1	0.0044 (12)	0.0039 (12)	0.0039 (12)	0.0027 (10)	0.0000	0.0000
	O 2	0.0040 (13)	0.0039 (12)	0.0138 (29)	0.0026 (11)	0.0000	0.0000
	O 3	0.0107 (11)	0.0051 (10)	0.0063 (17)	0.0051 (10)	-0.0057 (12)	-0.0046 (11)
	O 4	0.0019 (13)	0.0019	0.0300 (125)	0.0010	0.0000	0.0000
	P 1	0.0021 (5)	0.0012 (4)	0.0020 (7)	0.0006 (3)	0.0000	0.0000
	Ca 1	0.0038 (3)	0.0038	0.0038 (7)	0.0019	0.0000	0.0000
	Ca 2	0.0029 (4)	0.0022 (4)	0.0038 (6)	0.0012 (3)	0.0000	0.0000

REM M PDF 9-432

RVAL 0.075

COL ICSD Collection Code 81442  
DATE Recorded Nov 5, 1997  
NAME Pentacalcium tris(phosphate(V)) hydroxide  
MINR Hydroxylapatite - from Katanoyama formation, Nishino-omote,  
Japan  
MINR Apatite group  
FORM Ca5 (P O4)3 (O H)  
= H Ca5 O13 P3  
FORM (Ca4.38 Fe0.18 Al0.11) (P3.05 S0.06) (O H)0.92 O12.08  
TITL Sulfatian apatite from the Katanoyama formation in Nishina-omote  
City, Kagoshima prefecture  
REF J. Min. Petr. Econ. Geol.  
GANKE 91 (1996) 11-20  
AUT Tomita K, KawanoM, Shiraki K, OtsukaH  
CELL a=9.352(2) b=9.352(2) c=6.882(1) =90.0 =90.0 =120.0  
V=521.3 Z=2  
SGR P 63/m (176) - hexagonal  
CLAS 6/m (Hermann-Mauguin) - C6h (Schoenflies)  
PRS hP44  
ANX A3B5X13  
PARM Atom\_\_No OxStat Wyck -----X----- -----Y----- -----Z----- -SOF-  
O 1 -2.000 6h 0.333(3) 0.478(3) 1/4  
O 2 -2.000 6h 0.595(4) 0.467(3) 1/4  
O 3 -2.000 12i 0.334(2) 0.257(2) 0.068(2)  
O 4 -2.000 2a 0. 0. 1/4  
P 1 5.000 6h 0.405(2) 0.371(3) 1/4  
Ca 1 2.000 4f 1/3 2/3 .000(3)  
Ca 2 2.000 6h 0.240(1) -0.008(2) 1/4  
H 1 1.000 12i 2 Atoms not located in Unit Cell  
WYCK i h4 f a  
ITF O 1 B=1.402(5)  
ITF O 2 B=1.402(5)  
ITF O 3 B=1.402(5)  
ITF O 4 B=1.402(5)  
ITF P 1 B=2.4580(7)  
ITF Ca 1 B=0.8520(4)  
ITF Ca 2 B=0.8520(4)  
REM XDP (X-ray diffraction from a powder)  
REM RVP  
RVAL 0.141

## HIDROXIAPATITA MONOCLÍNICA

COL ICSD Collection Code 34457

DATE Recorded Jan 1, 1980; updated Nov 10, 1997

NAME Pentacalcium tris(phosphate) hydroxide

MINR Hydroxylapatite - synthetic

MINR Apatite

FORM Ca5 (P O4)3 O H

= H Ca5 O13 P3

TITL Monoclinic Hydroxyapatite

REF Science

SCIEA 180 (1973) 1055-1057

AUT Elliot J C, Mackie P E, Young R A

CELL a=9.421(1) b=18.843(2) c=6.881(1) =90.0 =90.0 =120.0(1)

V=1058.0 Z=4

SGR P 1 1 21/b (14) - monoclinic

CLAS 2/m (Hermann-Mauguin) - C2h (Schoenflies)

PRS mP88

ANX A3B5X13

PARM	Atom	No	OxStat	Wyck	-----X-----	-----Y-----	-----Z-----	-SOF-
	O	1	-2.000	4e	0.3286(3)	0.4918(2)	0.2604(5)	
	O	2	-2.000	4e	0.4850(2)	0.3282(1)	0.7604(5)	
	O	3	-2.000	4e	0.1568(2)	0.5858(1)	0.2462(5)	
	O	4	-2.000	4e	0.5866(3)	0.4828(2)	0.2365(5)	
	O	5	-2.000	4e	0.5359(2)	0.3105(1)	0.2422(5)	
	O	6	-2.000	4e	0.1213(3)	0.5438(1)	0.7319(4)	
	O	7	-2.000	4e	0.3280(4)	0.3746(2)	0.0821(4)	
	O	8	-2.000	4e	0.7473(4)	0.2904(2)	0.0804(4)	
	O	9	-2.000	4e	0.0794(3)	0.4134(2)	0.5817(3)	
	O	10	-2.000	4e	0.3578(3)	0.3827(1)	0.4404(3)	
	O	11	-2.000	4e	0.7373(4)	0.2949(2)	0.4390(4)	
	O	12	-2.000	4e	0.0909(4)	0.4290(2)	0.9397(4)	
	Ca	1	2.000	4e	0.3259(1)	0.5798(1)	0.0006(1)	
	Ca	2	2.000	4e	0.3412(1)	0.5868(1)	0.4977(1)	
	Ca	3	2.000	4e	0.2465(1)	0.2465	0.2534(1)	
	Ca	4	2.000	4e	0.9932(1)	0.6233	0.7434(1)	
	Ca	5	2.000	4e	0.2533(1)	0.3732	0.7567(1)	
	P	1	5.000	4e	0.3982(1)	0.4342	0.2556(2)	
	P	2	5.000	4e	0.6315(1)	0.265	0.2552(2)	
	P	3	5.000	4e	0.0302(1)	0.449	0.7518(2)	
	O	13	-2.000	4e	0.9993(3)	0.2504(2)	0.3045(3)	
	H	1	1.000	4e	0.	1/4	0.4392	

WYCK e21

TF	Atom	(1,1)	(2,2)	(3,3)	(1,2)	(1,3)	(2,3)
	O 1	0.0034	0.0007	0.0031	0.0011	-0.0001	0.0000
		(3)	(1)	(4)	(2)	(5)	(2)
	O 2	0.0022	0.0003	0.0036	0.0003	0.0001	0.0006
		(3)	(1)	(3)	(2)	(4)	(2)
	O 3	0.0011	0.0010	0.0048	0.0008	-0.0001	0.0000
		(2)	(1)	(3)	(2)	(6)	(3)
	O 4	0.0016	0.0008	0.0074	0.0004	0.0014	0.0001
		(3)	(1)	(5)	(2)	(4)	(2)
	O 5	0.0026	0.0005	0.0089	0.0013	-0.0010	0.0005
		(3)	(1)	(4)	(2)	(5)	(3)
	O 6	0.0032	0.0006	0.0053	0.0002	0.0006	0.0006
		(3)	(1)	(5)	(2)	(4)	(2)
	O 7	0.0044	0.0009	0.0034	0.0018	-0.0011	-0.0011
		(5)	(1)	(4)	(3)	(4)	(2)
	O 8	0.0035	0.0011	0.0042	-0.0002	0.0023	-0.0008
		(5)	(1)	(4)	(3)	(4)	(2)

O 9	0.0037	0.0014	0.0030	0.0024	-0.0013	-0.0002
	(4)	(1)	(3)	(3)	(3)	(2)
O 10	0.0025	0.0008	0.0028	0.0013	0.0000	0.0005
	(3)	(1)	(3)	(2)	(2)	(1)
O 11	0.0040	0.0008	0.0033	0.0004	-0.0015	0.0002
	(5)	(1)	(4)	(3)	(4)	(2)
O 12	0.0026	0.0007	0.0029	0.0011	0.0002	-0.0002
	(4)	(10)	(4)	(2)	(3)	(2)
Ca 1	0.0018	0.0005	0.0020	-0.0001	-0.0001	0.0000
	(1)		(1)	(1)		
Ca 2	0.0018	0.0006	0.0021	0.0003	0.0002	0.0000
	(1)		(1)	(1)	(1)	
Ca 3	0.0022	0.0005	0.0032	0.0004	-0.0002	0.0001
	(1)		(1)		(2)	(1)
Ca 4	0.0019	0.0006	0.0023	0.0006	-0.0005	0.0001
	(1)		(1)		(1)	(1)
Ca 5	0.0021	0.0006	0.0024	0.0006	0.0003	-0.0001
	(1)		(1)		(1)	(1)
P 1	0.0017	0.0004	0.0022	0.0006	-0.0003	0.0000
	(1)		(1)	(1)	(2)	(1)
P 2	0.0016	0.0004	0.0025	0.0002	-0.0003	0.0001
	(1)		(1)	(1)	(2)	(1)
P 3	0.0014	0.0005	0.0027	0.0005	0.0001	-0.0001
	(1)		(1)	(1)	(2)	(1)
O 13	0.0031	0.0006	0.0082	0.0010	-0.0002	0.0001
	(4)	(1)	(4)	(3)	(3)	(2)
H 1	0.0129	0.0032	0.0104	0.0032	0.0000	0.0000

REM M PDF 9-432

RVAL 0.039

# FOSFATO TRICÁLCICO $\alpha$

COL ICSD Collection Code 923  
 DATE Recorded Jan 1, 1980; updated Dec 13, 1986  
 NAME CALCIUM PHOSPHATE - alpha  
 FORM Ca3 (P O4)2  
 = Ca3 O8 P2  
 TITL The crystal structure of alpha-Ca3 (P O4)2  
 REF Acta Crystallographica B (24,1968-38,1982)  
 ACBCA 33 (1977) 1325-1333  
 AUT Mathew M, SchroederL W, DickensB, Brown WE  
 CELL a=12.887(2) b=27.280(4) c=15.219(2) =90.0 =126.2(0) =90.0  
 V=4317.5 D=2.81 Z=24  
 SGR P 1 21/a 1 (14) - monoclinic  
 CLAS 2/m (Hermann-Mauguin) - C2h (Schoenflies)  
 PRS mP312  
 ANX A2B3X8

PARM	Atom	No	OxStat	Wyck	-----X-----	-----Y-----	-----Z-----	-SOF-
Ca	1	2.000	4e	0.39138(13)	0.02600(4)	0.08612(10)		
Ca	2	2.000	4e	0.14742(12)	0.04937(4)	0.32729(9)		
Ca	3	2.000	4e	0.08768(12)	0.07286(4)	0.04976(9)		
Ca	4	2.000	4e	0.14267(12)	0.08946(4)	0.55957(9)		
Ca	5	2.000	4e	0.05783(13)	0.08708(4)	0.74743(10)		
Ca	6	2.000	4e	0.36805(13)	0.13863(4)	0.33207(10)		
Ca	7	2.000	4e	0.12125(12)	0.19139(4)	0.94434(10)		
Ca	8	2.000	4e	0.37108(12)	0.21591(4)	0.67698(9)		
Ca	9	2.000	4e	0.38603(12)	0.23433(4)	0.93751(9)		
Ca	10	2.000	4e	0.36956(12)	0.25894(4)	0.43849(10)		
Ca	11	2.000	4e	0.41359(14)	0.24537(4)	0.20819(10)		
Ca	12	2.000	4e	0.14746(12)	0.30227(4)	0.07533(10)		
Ca	13	2.000	4e	0.39021(12)	0.35179(5)	0.07293(10)		
Ca	14	2.000	4e	0.17089(13)	0.37277(4)	0.32417(10)		
Ca	15	2.000	4e	0.10282(12)	0.41293(4)	0.04926(9)		
Ca	16	2.000	4e	0.13909(12)	0.42447(4)	0.56149(9)		
Ca	17	2.000	4e	0.11815(12)	0.41466(4)	0.80001(10)		
Ca	18	2.000	4e	0.35132(12)	0.47366(4)	0.30781(10)		
P	1	5.000	4e	0.38800(15)	0.13702(5)	0.11108(11)		
P	2	5.000	4e	0.37924(16)	0.13123(5)	0.54396(12)		
P	3	5.000	4e	0.10908(16)	0.19220(5)	0.70029(12)		
P	4	5.000	4e	0.13563(16)	0.20844(5)	0.15665(12)		
P	5	5.000	4e	0.12481(15)	0.30784(5)	0.89906(11)		
P	6	5.000	4e	0.12715(16)	0.29631(5)	0.45789(12)		
P	7	5.000	4e	0.39490(16)	0.36306(5)	0.29933(12)		
P	8	5.000	4e	0.37340(15)	0.36794(5)	0.84241(12)		
P	9	5.000	4e	0.38889(16)	0.47498(5)	0.10213(12)		
P	10	5.000	4e	0.36219(16)	0.46463(5)	0.52427(12)		
P	11	5.000	4e	0.13742(16)	0.52919(5)	0.69994(12)		
P	12	5.000	4e	0.12623(16)	0.53965(5)	0.15574(12)		
O	1	-2.000	4e	0.2761(4)	0.1011(1)	0.0641(3)		
O	2	-2.000	4e	0.3488(4)	0.1793(1)	0.0326(3)		
O	3	-2.000	4e	0.5086(4)	0.1095(1)	0.1384(3)		
O	4	-2.000	4e	0.4290(4)	0.1592(1)	0.2211(3)		
O	5	-2.000	4e	0.3132(4)	0.1366(1)	0.6013(3)		
O	6	-2.000	4e	0.2897(4)	0.1103(1)	0.4287(3)		
O	7	-2.000	4e	0.4194(4)	0.1833(1)	0.5351(3)		
O	8	-2.000	4e	0.5032(4)	0.1002(1)	0.6140(3)		
O	9	-2.000	4e	0.0035(4)	0.2320(1)	0.6347(3)		
O	10	-2.000	4e	0.0845(4)	0.1475(1)	0.6307(3)		
O	11	-2.000	4e	0.2388(4)	0.2181(1)	0.7446(3)		
O	12	-2.000	4e	0.1104(4)	0.1741(1)	0.7957(3)		

O	13	-2.000	4e	0.0070(4)	0.2316(1)	0.1227(3)
O	14	-2.000	4e	0.1014(4)	0.1557(1)	0.1099(3)
O	15	-2.000	4e	0.1856(4)	0.2361(1)	0.1007(3)
O	16	-2.000	4e	0.2366(4)	0.2081(1)	0.2791(3)
O	17	-2.000	4e	0.2461(4)	0.2766(1)	0.9563(3)
O	18	-2.000	4e	0.1543(4)	0.3530(1)	0.9698(3)
O	19	-2.000	4e	0.0116(4)	0.2771(1)	0.8759(3)
O	20	-2.000	4e	0.0852(4)	0.3257(1)	0.7864(3)
O	21	-2.000	4e	0.2139(4)	0.2728(1)	0.5702(3)
O	22	-2.000	4e	0.1847(4)	0.2938(1)	0.3931(3)
O	23	-2.000	4e	0.1033(4)	0.3501(1)	0.4688(3)
O	24	-2.000	4e	-0.0051(4)	0.2706(1)	0.3896(3)
O	25	-2.000	4e	0.5038(4)	0.4012(1)	0.3672(3)
O	26	-2.000	4e	0.3707(4)	0.3332(1)	0.3704(3)
O	27	-2.000	4e	0.2720(4)	0.3944(1)	0.2247(3)
O	28	-2.000	4e	0.4199(4)	0.3301(1)	0.2315(3)
O	29	-2.000	4e	0.5017(4)	0.3874(1)	0.8709(3)
O	30	-2.000	4e	0.3861(4)	0.3117(1)	0.8594(3)
O	31	-2.000	4e	0.3476(4)	0.3919(1)	0.9191(3)
O	32	-2.000	4e	0.2571(4)	0.3781(1)	0.7261(3)
O	33	-2.000	4e	0.2479(4)	0.4592(1)	0.0362(3)
O	34	-2.000	4e	0.4076(5)	0.5066(2)	0.0330(4)
O	35	-2.000	4e	0.4774(4)	0.4299(1)	0.1399(3)
O	36	-2.000	4e	0.4314(4)	0.5011(1)	0.2099(3)
O	37	-2.000	4e	0.3400(4)	0.4363(1)	0.5990(3)
O	38	-2.000	4e	0.2842(4)	0.4424(1)	0.4084(3)
O	39	-2.000	4e	0.3292(4)	0.5193(1)	0.5186(3)
O	40	-2.000	4e	0.5078(4)	0.4605(1)	0.5782(3)
O	41	-2.000	4e	0.0163(4)	0.5607(1)	0.6247(3)
O	42	-2.000	4e	0.1716(4)	0.4979(1)	0.6369(3)
O	43	-2.000	4e	0.2515(4)	0.5665(1)	0.7643(3)
O	44	-2.000	4e	0.1269(4)	0.4986(1)	0.7785(3)
O	45	-2.000	4e	0.0045(4)	0.5568(1)	0.1439(3)
O	46	-2.000	4e	0.1229(4)	0.4831(1)	0.1540(3)
O	47	-2.000	4e	0.1189(4)	0.5592(1)	0.0578(3)
O	48	-2.000	4e	0.2542(4)	0.5551(1)	0.2620(3)

WYCK e78

TF	Atom	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
	Ca 1	0.0210 (6)	0.0094 (7)	0.0163 (7)	0.0029 (11)	0.0275 (13)	0.0007 (10)
	Ca 2	0.0066 (7)	0.0173 (6)	0.0073 (7)	-0.0069 (11)	0.0041 (11)	-0.0031 (9)
	Ca 3	0.0114 (7)	0.0106 (6)	0.0079 (6)	0.0047 (11)	0.0085 (11)	-0.0002 (9)
	Ca 4	0.0077 (7)	0.0102 (6)	0.0086 (6)	-0.0009 (10)	0.0086 (11)	-0.0007 (9)
	Ca 5	0.0160 (8)	0.0098 (6)	0.0167 (7)	-0.0043 (11)	0.0201 (13)	-0.0051 (10)
	Ca 6	0.0129 (8)	0.0098 (6)	0.0178 (6)	0.0020 (11)	0.0201 (12)	0.0046 (10)
	Ca 7	0.0077 (7)	0.0170 (7)	0.0145 (6)	-0.0024 (12)	0.0113 (12)	-0.0046 (10)
	Ca 8	0.0072 (7)	0.0147 (6)	0.0114 (6)	0.0068 (11)	0.0053 (11)	0.0022 (10)
	Ca 9	0.0113 (7)	0.0113 (6)	0.0105 (6)	0.0063 (11)	0.0140 (11)	0.0078 (10)
	Ca10	0.0083 (7)	0.0109 (6)	0.0096 (6)	0.0057 (11)	0.0099 (11)	0.0049 (9)
	Ca11	0.0209 (8)	0.0117 (6)	0.0169 (7)	-0.0057 (11)	0.0241 (13)	0.0025 (10)

Ca12	0.0098 (8)	0.0109 (6)	0.0152 (7)	-0.0040 (11)	0.0149 (12)	-0.0061 (9)
Ca13	0.0082 (7)	0.0182 (7)	0.0125 (7)	-0.0049 (12)	0.0100 (12)	0.0037 (10)
Ca14	0.0093 (8)	0.0121 (6)	0.0123 (6)	-0.0046 (11)	0.0023 (12)	0.0012 (10)
Ca15	0.0060 (7)	0.0113 (6)	0.0069 (6)	0.0026 (10)	0.0038 (11)	-0.0015 (9)
Ca16	0.0081 (7)	0.0083 (6)	0.0079 (6)	-0.0020 (10)	0.0071 (11)	-0.0010 (9)
Ca17	0.0102 (7)	0.0102 (6)	0.0151 (6)	0.0046 (11)	0.0153 (12)	-0.0007 (9)
Ca18	0.0099 (7)	0.0090 (6)	0.0138 (6)	-0.0014 (11)	0.0126 (12)	-0.0025 (9)
P 1	0.0062 (9)	0.0083 (9)	0.0087 (7)	-0.0023 (13)	0.0061 (14)	-0.0017 (11)
P 2	0.0060 (9)	0.0094 (8)	0.0099 (7)	-0.0039 (13)	0.0080 (14)	-0.0037 (11)
P 3	0.0088 (9)	0.0064 (8)	0.0098 (7)	0.0019 (13)	0.0100 (14)	-0.0012 (12)
P 4	0.0072 (9)	0.0098 (8)	0.0080 (7)	0.0042 (13)	0.0052 (14)	-0.0020 (11)
P 5	0.0064 (9)	0.0079 (8)	0.0091 (8)	0.0001 (13)	0.0087 (14)	-0.0008 (12)
P 6	0.0053 (9)	0.0090 (8)	0.0112 (8)	0.0022 (13)	0.0085 (14)	-0.0002 (12)
P 7	0.0076 (9)	0.0068 (8)	0.0095 (7)	-0.0013 (13)	0.0066 (14)	0.0007 (11)
P 8	0.0062 (9)	0.0087 (8)	0.0071 (7)	0.0000 (13)	0.0051 (14)	0.0012 (11)
P 9	0.0083 (9)	0.0072 (8)	0.0092 (8)	-0.0006 (13)	0.0072 (15)	0.0008 (11)
P 10	0.0065 (9)	0.0090 (8)	0.0093 (7)	0.0003 (13)	0.0080 (14)	0.0003 (12)
P 11	0.0104 (10)	0.0083 (8)	0.0089 (7)	-0.0007 (14)	0.0091 (15)	-0.0002 (12)
P 12	0.0065 (9)	0.0113 (8)	0.0080 (7)	0.0007 (14)	0.0064 (14)	-0.0022 (12)
O 1	0.0120 (30)	0.0120 (20)	0.0180 (20)	-0.0140 (40)	0.0160 (40)	-0.0090 (30)
O 2	0.0130 (30)	0.0160 (20)	0.0170 (20)	0.0040 (40)	0.0150 (40)	0.0130 (40)
O 3	0.0070 (30)	0.0210 (20)	0.0130 (20)	-0.0010 (40)	0.0080 (40)	-0.0060 (30)
O 4	<del>0.0160</del> (30)	<del>0.0170</del> (20)	<del>0.0130</del> (20)	<del>0.0000</del> (40)	<del>0.0130</del> (40)	<del>-0.0010</del> (30)
O 5	0.0120 (30)	0.0180 (20)	0.0180 (20)	-0.0070 (40)	0.0200 (40)	-0.0080 (30)
O 6	0.0140 (30)	0.0140 (20)	0.0150 (20)	-0.0050 (40)	0.0190 (40)	-0.0060 (30)
O 7	0.0180 (30)	0.0150 (20)	0.0170 (20)	-0.0050 (40)	0.0120 (40)	0.0040 (40)
O 8	0.0120 (30)	0.0250 (20)	0.0170 (20)	0.0130 (40)	0.0150 (40)	0.0020 (40)
O 9	0.0100 (30)	0.0140 (20)	0.0160 (20)	0.0020 (40)	0.0090 (40)	0.0010 (40)
O 10	0.0190 (30)	0.0190 (20)	0.0190 (20)	-0.0040 (40)	0.0150 (40)	-0.0150 (40)
O 11	0.0090 (30)	0.0150 (20)	0.0130 (20)	0.0000 (40)	0.0070 (40)	0.0010 (30)
O 12	0.0280	0.0190	0.0200	-0.0400	0.0340	0.0010

	(30)	(20)	(20)	(40)	(50)	(40)
O 13	0.0120	0.0170	0.0190	0.0070	0.0150	0.0050
	(30)	(20)	(20)	(40)	(40)	(40)
O 14	0.0140	0.0150	0.0260	-0.0040	0.0220	-0.0080
	(30)	(20)	(20)	(40)	(40)	(40)
O 15	0.0280	0.0190	0.0250	0.0030	0.0430	0.0070
	(30)	(20)	(30)	(40)	(50)	(40)
O 16	0.0130	0.0240	0.0080	0.0090	-0.0040	-0.0020
	(30)	(20)	(20)	(40)	(40)	(30)
O 17	0.0110	0.0140	0.0190	0.0110	0.0160	0.0090
	(30)	(20)	(20)	(40)	(40)	(40)
O 18	0.0120	0.0150	0.0170	0.0010	0.0080	-0.0210
	(30)	(20)	(20)	(40)	(40)	(40)
O 19	0.0090	0.0160	0.0110	-0.0040	0.0090	0.0010
	(20)	(20)	(20)	(40)	(40)	(30)
O 20	0.0080	0.0170	0.0090	-0.0030	0.0070	0.0010
	(20)	(20)	(20)	(40)	(40)	(30)
O 21	0.0210	0.0170	0.0170	0.0120	0.0240	0.0070
	(30)	(20)	(20)	(40)	(40)	(40)
O 22	0.0190	0.0220	0.0250	0.0180	0.0360	0.0190
	(30)	(20)	(30)	(40)	(50)	(40)
O 23	0.0180	0.0160	0.0240	0.0100	0.0050	-0.0030
	(30)	(20)	(20)	(40)	(50)	(40)
O 24	0.0110	0.0260	0.0210	-0.0160	0.0160	-0.0050
	(30)	(20)	(20)	(40)	(40)	(40)
O 25	0.0080	0.0140	0.0090	-0.0050	0.0060	-0.0010
	(20)	(20)	(20)	(40)	(40)	(30)
O 26	0.0170	0.0200	0.0180	0.0020	0.0250	0.0010
	(30)	(20)	(20)	(40)	(40)	(40)
O 27	0.0100	0.0140	0.0120	0.0050	0.0020	-0.0020
	(30)	(20)	(20)	(40)	(40)	(30)
O 28	0.0180	0.0140	0.0190	-0.0020	0.0250	-0.0060
	(30)	(20)	(20)	(40)	(40)	(30)
O 29	0.0060	0.0140	0.0130	-0.0020	0.0090	-0.0050
	(20)	(20)	(20)	(40)	(40)	(30)
O 30	0.0110	0.0080	0.0200	0.0050	0.0160	0.0030
	(30)	(20)	(20)	(40)	(40)	(30)
O 31	0.0100	0.0140	0.0120	0.0030	0.0120	0.0030
	(30)	(20)	(20)	(40)	(40)	(30)
O 32	0.0080	0.0170	0.0100	-0.0080	-0.0010	0.0040
	(30)	(20)	(20)	(40)	(40)	(30)
O 33	0.0090	0.0410	0.0270	0.0020	0.0150	-0.0230
	(30)	(30)	(30)	(50)	(50)	(40)
O 34	0.0980	0.0400	0.0250	-0.0690	0.0600	-0.0140
	(50)	(30)	(30)	(70)	(70)	(50)
O 35	0.0180	0.0230	0.0150	0.0190	0.0080	-0.0020
	(30)	(20)	(20)	(40)	(40)	(40)
O 36	0.0120	0.0180	0.0120	-0.0020	0.0080	-0.0050
	(30)	(20)	(20)	(40)	(40)	(30)
O 37	0.0140	0.0190	0.0200	0.0040	0.0230	0.0140
	(30)	(20)	(20)	(40)	(40)	(40)
O 38	0.0180	0.0150	0.0150	-0.0060	0.0180	-0.0110
	(30)	(20)	(20)	(40)	(40)	(30)
O 39	0.0140	0.0110	0.0180	0.0030	0.0180	-0.0030
	(30)	(20)	(20)	(40)	(40)	(30)
O 40	0.0060	0.0180	0.0200	-0.0020	0.0140	-0.0010
	(20)	(20)	(20)	(40)	(40)	(40)
O 41	0.0090	0.0170	0.0130	0.0060	0.0020	0.0080
	(30)	(20)	(20)	(40)	(40)	(40)
O 42	0.0250	0.0190	0.0190	-0.0020	0.0300	-0.0070

	(30)	(20)	(20)	(40)	(50)	(40)
○ 43	0.0110	0.0110	0.0120	-0.0020	0.0110	0.0000
	(20)	(20)	(20)	(40)	(40)	(30)
○ 44	0.0170	0.0170	0.0140	-0.0030	0.0200	-0.0010
	(30)	(20)	(20)	(40)	(40)	(30)
○ 45	0.0080	0.0160	0.0180	0.0050	0.0160	0.0000
	(30)	(20)	(20)	(40)	(40)	(30)
○ 46	0.0080	0.0110	0.0200	0.0010	0.0090	-0.0010
	(30)	(20)	(20)	(40)	(40)	(30)
○ 47	0.0150	0.0190	0.0120	0.0040	0.0160	0.0030
	(30)	(20)	(20)	(40)	(40)	(40)
○ 48	0.0100	0.0120	0.0120	0.0010	0.0040	-0.0010
	(20)	(20)	(20)	(40)	(40)	(30)

RVAL 0.051

TEST Calculated density unusual but tolerable. (Code 23)

# FOSFATO TETRACÁLCICO

COL ICSD Collection Code 2631

DATE Recorded Jan 1, 1980; updated Mar 28, 1988

NAME Calcium bis(phosphate) oxide

MINR Hilgenstockite

FORM Ca<sub>4</sub> (P O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> O

= Ca<sub>4</sub> O<sub>9</sub> P<sub>2</sub>

TITL Ca<sub>4</sub> (P O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> O, tetracalcium diphosphate monooxide. Crystal structure and relationships to Ca<sub>5</sub> (P O<sub>4</sub>)<sub>3</sub> O H and K<sub>3</sub> Na (S

O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

REF Acta Crystallographica B (24,1968-38,1982)

ACBCA 29 (1973) 2046-2056

AUT Dickens B, BrownW E, KrugerG J, StewartJ M

CELL a=7.023(1) b=11.986(4) c=9.473(2) =90.0 =90.9(0) =90.0

V=797.3 D=3.06 Z=4

SGR P 1 21 1 (4) - monoclinic

CLAS 2 (Hermann-Mauguin) - C2 (Schoenflies)

PRS mP60

ANX A2B4X9

PARM	Atom	No	OxStat	Wyck	-----X-----	-----Y-----	-----Z-----	-SOF-
	Ca	1	2.000	2a	0.0311(1)	0.3444	0.89441(9)	
	Ca	2	2.000	2a	0.5320(1)	0.3000(1)	0.89733(9)	
	Ca	3	2.000	2a	0.7654(1)	0.3040(1)	0.5299(1)	
	Ca	4	2.000	2a	0.2685(1)	0.3000(1)	0.25229(9)	
	Ca	5	2.000	2a	0.7409(1)	0.1068(1)	0.25600(9)	
	Ca	6	2.000	2a	0.2501(1)	0.0798(1)	0.01201(9)	
	Ca	7	2.000	2a	-0.0099(1)	0.0700(1)	0.63310(9)	
	Ca	8	2.000	2a	0.5146(4)	0.0520(1)	0.59216(9)	
	P	1	5.000	2a	0.7665(2)	0.3921(1)	0.2140(1)	
	P	2	5.000	2a	0.2893(2)	0.3247(1)	0.6240(1)	
	P	3	5.000	2a	0.2376(2)	0.0400(1)	0.3181(1)	
	P	4	5.000	2a	0.7641(2)	0.0773(1)	0.9104(1)	
	O	1	-2.000	2a	0.7319(5)	0.5180(3)	0.2667(3)	
	O	2	-2.000	2a	0.6113(4)	0.3244(3)	0.2860(3)	
	O	3	-2.000	2a	0.9541(5)	0.3663(3)	0.2936(3)	
	O	4	-2.000	2a	0.7701(5)	0.3650(3)	0.0556(3)	
	O	5	-2.000	2a	0.2867(5)	0.4090(3)	0.7480(3)	
	O	6	-2.000	2a	0.0960(5)	0.2645(3)	0.6226(3)	
	O	7	-2.000	2a	0.4557(5)	0.2434(3)	0.6594(3)	
	O	8	-2.000	2a	0.3309(6)	0.3802(3)	0.4843(3)	
	O	9	-2.000	2a	0.2165(5)	0.0041(3)	0.4737(3)	
	O	10	-2.000	2a	0.0766(5)	0.1137(3)	0.2636(3)	
	O	11	-2.000	2a	0.4194(5)	0.1082(3)	0.3023(4)	
	O	12	-2.000	2a	0.2444(5)	-0.0682(3)	0.2282(3)	
	O	13	-2.000	2a	0.5890(5)	0.1053(3)	0.9992(3)	
	O	14	-2.000	2a	0.8384(5)	0.1855(3)	0.8407(3)	
	O	15	-2.000	2a	0.7164(5)	-0.0028(3)	0.7862(3)	
	O	16	-2.000	2a	0.9190(5)	0.0290(3)	0.0085(3)	
	O	17	-2.000	2a	0.2642(5)	0.2629(3)	0.0163(3)	
	O	18	-2.000	2a	0.7659(5)	0.1282(3)	0.4905(3)	

WYCK a30

TF	Atom	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
	Ca 1	0.0059	0.0059	0.0082	0.0001	-0.0012	0.0003
		(4)	(4)	(4)	(3)	(3)	(3)
	Ca 2	0.0066	0.0082	0.0077	-0.0014	-0.0008	-0.0002

	(4)	(4)	(4)	(4)	(3)	(4)
Ca 3	0.0207	0.0045	0.0129	0.0000	-0.0020	-0.0007
	(5)	(5)	(4)	(4)	(4)	(4)
Ca 4	0.0070	0.0054	0.0064	0.0005	-0.0006	-0.0004
	(4)	(4)	(3)	(4)	(3)	(4)
Ca 5	0.0066	0.0081	0.0071	-0.0004	-0.0011	0.0000
	(4)	(5)	(4)	(4)	(3)	(3)
Ca 6	0.0096	0.0058	0.0070	-0.0008	0.0002	-0.0006
	(4)	(4)	(4)	(3)	(3)	(3)
Ca 7	0.0072	0.0101	0.0089	0.0027	-0.0007	0.0023
	(4)	(5)	(4)	(4)	(3)	(4)
Ca 8	0.0060	0.0071	0.0109	-0.0004	-0.0004	-0.0017
	(4)	(5)	(4)	(3)	(3)	(3)
P 1	0.0064	0.0057	0.0057	-0.0002	-0.0007	-0.0002
	(5)	(6)	(5)	(4)	(4)	(4)
P 2	0.0080	0.0055	0.0061	-0.0006	0.0000	0.0000
	(5)	(6)	(5)	(4)	(4)	(4)
P 3	0.0059	0.0059	0.0051	-0.0004	-0.0008	0.0000
	(5)	(6)	(4)	(4)	(4)	(4)
P 4	0.0054	0.0056	0.0062	-0.0004	-0.0010	-0.0007
	(5)	(6)	(4)	(4)	(4)	(4)
O 1	0.0120	0.0050	0.0080	0.0030	-0.0030	-0.0010
	(20)	(20)	(10)	(10)	(10)	(10)
O 2	0.0100	0.0220	0.0130	-0.0060	-0.0010	0.0090
	(10)	(20)	(10)	(10)	(10)	(10)
O 3	0.0110	0.0120	0.0150	0.0020	-0.0050	-0.0030
	(20)	(20)	(20)	(10)	(10)	(10)
O 4	0.0160	0.0160	0.0060	-0.0050	0.0000	-0.0020
	(20)	(20)	(10)	(10)	(10)	(10)
O 5	0.0130	0.0090	0.0080	0.0010	0.0010	-0.0010
	(20)	(20)	(10)	(10)	(10)	(10)
O 6	0.0100	0.0110	0.0240	-0.0010	-0.0050	-0.0010
	(20)	(20)	(20)	(10)	(10)	(10)
O 7	0.0120	0.0100	0.0150	0.0050	-0.0010	-0.0040
	(20)	(20)	(20)	(10)	(10)	(10)
O 8	0.0410	0.0110	0.0060	-0.0080	0.0070	-0.0020
	(20)	(20)	(10)	(20)	(20)	(10)
O 9	0.0170	0.0100	0.0070	0.0030	0.0000	0.0020
	(20)	(20)	(10)	(10)	(10)	(10)
O 10	0.0170	0.0100	0.0070	0.0030	0.0000	0.0020
	(20)	(20)	(10)	(10)	(10)	(10)
O 11	0.0090	0.0090	0.0350	0.0000	0.0020	0.0040
	(20)	(20)	(20)	(10)	(10)	(20)
O 12	0.0140	0.0160	0.0130	0.0050	-0.0010	-0.0080
	(20)	(20)	(20)	(10)	(10)	(10)
O 13	0.0100	0.0170	0.0100	0.0010	0.0010	-0.0050
	(10)	(20)	(10)	(10)	(10)	(10)
O 14	0.0200	0.0030	0.0140	-0.0020	-0.0010	0.0010
	(20)	(20)	(20)	(10)	(10)	(10)
O 15	0.0150	0.0060	0.0080	0.0010	-0.0030	-0.0030
	(20)	(20)	(10)	(10)	(10)	(10)
O 16	0.0120	0.0130	0.0140	0.0000	-0.0080	0.0010
	(20)	(20)	(20)	(10)	(10)	(10)
O 17	0.0100	0.0070	0.0080	0.0000	0.0000	-0.0010
	(10)	(20)	(10)	(10)	(10)	(10)
O 18	0.0110	0.0060	0.0060	0.0010	-0.0020	-0.0010
	(20)	(20)	(10)	(10)	(10)	(10)

RVAL 0.037

## FOSFATO TRICÁLCICO $\beta$

COL ICSD Collection Code 6191

DATE Recorded Jan 1, 1980; updated Jul 13, 1984

NAME Calcium phosphate - beta

FORM Ca<sub>3</sub> (P O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

= Ca<sub>3</sub> O<sub>8</sub> P<sub>2</sub>

TITL Crystallographic studies of the role of Mg as a stabilizing  
impurity in beta-Ca<sub>3</sub> (P O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> I. The crystal structure of pure  
beta-

Ca<sub>3</sub> (P O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

REF Journal of Solid State Chemistry

JSSCB 10 (1974) 232-248

AUT Dickens B, Schroeder L W, Brown W E

CELL a=10.439(1) b=10.439(1) c=37.375(6) =90.0 =90.0 =120.0

V=3527.2 Z=21

SGR R 3 c H (161) - trigonal

CLAS 3m (Hermann-Mauguin) - C<sub>3v</sub> (Schoenflies)

PRS hR273

ANX A2B3X8

PARM	Atom	No	OxStat	Wyck	-----X-----	-----Y-----	-----Z-----	-SOF-
	Ca	1	2.000	18b	-0.2766(2)	-0.1421(1)	0.1658(1)	
	Ca	2	2.000	18b	-0.3836(1)	-0.1775(1)	-0.0336(1)	
	Ca	3	2.000	18b	-0.2721(2)	-0.1482(2)	0.0606(1)	
	Ca	4	2.000	6a	0.	0.	-0.0850(3)	
							0.491(8)	
	Ca	5	2.000	6a	0.	0.	-0.2658(1)	
							0.9990(7)	
	P	1	5.000	6a	0.	0.	0.	
	O	1	-2.000	18b	0.007(1)	-0.1366(8)	-0.0136(3)	
	O	2	-2.000	6a	0.	0.	0.0400(4)	
	P	2	5.000	18b	-0.3109(2)	-0.1365(2)	-0.1320(1)	
	O	3	-2.000	18b	-0.2736(6)	-0.0900(6)	-0.0926(1)	
	O	4	-2.000	18b	-0.2302(5)	-0.2171(5)	-0.1446(1)	
	O	5	-2.000	18b	-0.2735(4)	0.0053(4)	-0.1523(1)	
	O	6	-2.000	18b	-0.4777(4)	-0.2392(4)	-0.1378(1)	
	P	3	5.000	18b	-0.3465(2)	-0.1537(1)	-0.2333(1)	
	O	7	-2.000	18b	-0.4031(4)	-0.0489(4)	-0.2211(1)	
	O	8	-2.000	18b	-0.4246(4)	-0.3056(4)	-0.2152(1)	
	O	9	-2.000	18b	-0.1814(4)	-0.0805(4)	-0.2233(1)	
	O	10	-2.000	18b	-0.3696(5)	-0.1748(4)	-0.2735(1)	

WYCK b14 a4

TF	Atom	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
	Ca 1	0.0104 (5)	0.0109 (5)	0.0163 (5)	0.0053 (4)	0.0001 (4)	0.0001 (5)
	Ca 2	0.0131 (6)	0.0108 (6)	0.0164 (5)	0.0059 (4)	-0.0024 (5)	-0.0017 (5)
	Ca 3	0.0501 (8)	0.0208 (6)	0.0199 (6)	0.0250 (6)	-0.0108 (5)	-0.0071 (5)
	Ca 4	0.0205 (17)	0.0205 (17)	0.0793 (50)	0.0103	0.0000	0.0000
	Ca 5	0.0184 (6)	0.0184 (6)	0.0139 (9)	0.0092 (5)	0.0000	0.0000
	P 1	0.0089 (6)	0.0089 (6)	0.0283 (3)	0.0045 (4)	0.0000	0.0000

O 1	0.0089 (6)	0.0089 (6)	0.0283 (3)	0.0045 (4)	0.0000	0.0000
O 2	0.0032 (3)	0.0032 (3)	0.0040 (5)	0.0016	0.0000	0.0000
P 2	0.0155 (6)	0.0166 (7)	0.0160 (7)	0.0111 (5)	0.0042 (6)	0.0024 (6)
O 3	0.0063 (3)	0.0056 (3)	0.0015 (2)	0.0049 (3)	0.0007 (2)	0.0006 (2)
O 4	0.0045 (3)	0.0050 (3)	0.0023 (2)	0.0043 (3)	0.0012 (2)	0.0010 (2)
O 5	0.0012 (2)	0.0011 (2)	0.0015 (2)	0.0002 (1)	0.0000 (1)	-0.0002 (1)
O 6	0.0020 (2)	0.0012 (2)	0.0043 (2)	0.0006 (2)	0.0012 (2)	0.0002 (2)
P 3	0.0081 (5)	0.0095 (6)	0.0162 (6)	0.0038 (5)	0.0004 (5)	0.0004 (6)
O 7	0.0014 (2)	0.0018 (2)	0.0017 (2)	0.0011 (2)	-0.0004 (1)	-0.0001 (2)
O 8	0.0020 (2)	0.0011 (2)	0.0021 (2)	0.0003 (1)	0.0003 (2)	0.0004 (1)
O 9	0.0007 (1)	0.0010 (2)	0.0022 (2)	0.0004 (1)	0.0000 (1)	0.0000 (1)
O 10	0.0027 (2)	0.0021 (2)	0.0016 (2)	0.0016 (2)	0.0001 (2)	0.0002 (2)

RVAL 0.030

TEST At least one temperature factor is implausible or meaningless but

agrees with the value given in the paper. (Code 52)

## DIFOSFATO DE CÁLCIO $\beta$

COL ICSD Collection Code 14313

DATE Recorded Jan 1, 1980; updated Mar 28, 1988

NAME Calcium diphosphate - beta

FORM Ca<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub>  
= Ca<sub>2</sub> O<sub>7</sub> P<sub>2</sub>

TITL The Crystal Structure of - beta- Ca<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub>

REF Acta Crystallographica (1,1948-23,1967)

ACCRA 21 (1966) 942-948

AUT Webb N C

CELL a=6.684(6) b=6.684(6) c=24.144(15)  $\alpha=90.0$   $\beta=90.0$   $\gamma=90.0$

V=1078.7 D=3.12(0) Z=8

SGR P 41 (76) - tetragonal

CLAS 4 (Hermann-Mauguin) - C<sub>4</sub> (Schoenflies)

PRS tP88

ANX A2B2X7

PARM	Atom	No	OxStat	Wyck	-----X-----	-----Y-----	-----Z-----	-SOF-
	Ca	1	2.000	4a	-0.2101(4)	0.2656(4)	0.	
	Ca	2	2.000	4a	0.5449(4)	0.1583(4)	0.1454(1)	
	Ca	3	2.000	4a	0.3619(4)	-0.1061(4)	0.0026(1)	
	Ca	4	2.000	4a	0.1391(4)	-0.2314(4)	0.1379(1)	
	P	1	5.000	4a	-0.1327(5)	0.7449(5)	0.0134(1)	
	P	2	5.000	4a	-0.3782(5)	0.6929(5)	0.1141(1)	
	P	3	5.000	4a	0.2893(5)	0.3544(5)	0.0171(1)	
	P	4	5.000	4a	0.0467(5)	0.2850(5)	0.1194(2)	
	O	1	-2.000	4a	-0.1012(13)	0.5912(13)	-0.0313(3)	
	O	2	-2.000	4a	-0.2615(13)	0.9166(14)	-0.0096(4)	
	O	3	-2.000	4a	0.0529(13)	0.8224(13)	0.0427(3)	
	O	4	-2.000	4a	-0.2612(14)	0.6186(14)	0.0593(4)	
	O	5	-2.000	4a	0.5338(15)	0.5072(17)	0.1369(4)	
	O	6	-2.000	4a	0.4610(14)	0.8407(14)	0.0951(4)	
	O	7	-2.000	4a	-0.2256(13)	0.7986(14)	0.1509(4)	
	O	8	-2.000	4a	0.3460(13)	0.5469(13)	-0.0105(3)	
	O	9	-2.000	4a	0.4627(14)	0.2274(14)	0.0356(4)	
	O	10	-2.000	4a	0.1481(14)	0.2252(14)	-0.0201(4)	
	O	11	-2.000	4a	0.1595(14)	0.4055(15)	0.0704(4)	
	O	12	-2.000	4a	0.0222(15)	0.4458(14)	0.1624(4)	
	O	13	-2.000	4a	0.1892(15)	0.1198(15)	0.1382(4)	
	O	14	-2.000	4a	-0.1492(14)	0.2105(14)	0.0942(4)	

WYCK a22

ITF	Ca	1	B=0.35
ITF	Ca	2	B=0.55
ITF	Ca	3	B=0.5
ITF	Ca	4	B=0.56
ITF	P	1	B=0.26
ITF	P	2	B=0.38
ITF	P	3	B=0.43
ITF	P	4	B=0.42
ITF	O	1	B=0.52
ITF	O	2	B=0.63
ITF	O	3	B=0.63
ITF	O	4	B=0.86
ITF	O	5	B=1.3
ITF	O	6	B=0.92
ITF	O	7	B=0.6
ITF	O	8	B=0.64
ITF	O	9	B=0.87
ITF	O	10	B=0.94

ITF O 11 B=0.78  
ITF O 12 B=0.89  
ITF O 13 B=1.01  
ITF O 14 B=0.74  
RVAL 0.065

COL ICSD Collection Code 73712

DATE Recorded Jan 10, 1995

NAME Calcium diphosphate - beta

FORM Ca2 (P2 O7)

= Ca2 O7 P2

TITL Redetermination of the beta-Ca2P2O7 structure

REF Acta Crystallographica C (39,1983-)

ACSCE 49 (1993) 2062-2064

AUT Boudin S, GrandinA, Borel MM, Leclaire A, RaveauB

CELL a=6.686(1) b=6.686(1) c=24.147(3) =90.0 =90.0 =90.0

V=1079.4 Z=8

SGR P 41 (76) - tetragonal

CLAS 4 (Hermann-Mauguin) - C4 (Schoenflies)

PRS tP88

ANX A2B2X7

PARM	Atom	No	OxStat	Wyck	-----X-----	-----Y-----	-----Z-----	-SOF-
	Ca	1	2.000	4a	0.1374(2)	0.2313(2)	0.	
	Ca	2	2.000	4a	0.1591(2)	0.5447(2)	0.24262(5)	
	Ca	3	2.000	4a	0.7895(2)	0.7337(2)	0.13802(4)	
	Ca	4	2.000	4a	0.3627(2)	0.1054(2)	0.13548(4)	
	P	1	5.000	4a	0.6213(2)	0.3078(2)	0.02345(6)	
	P	2	5.000	4a	0.8673(2)	0.2534(2)	0.12431(5)	
	P	3	5.000	4a	0.0463(2)	0.7148(2)	0.01863(6)	
	P	4	5.000	4a	0.2873(2)	0.6462(2)	0.12074(5)	
	O	1	-2.000	4a	0.4607(6)	0.1584(6)	0.0426(2)	
	O	2	-2.000	4a	0.7727(6)	0.1984(6)	-0.0133(2)	
	O	3	-2.000	4a	0.5303(7)	0.4921(6)	-0.0001(2)	
	O	4	-2.000	4a	0.7395(6)	0.3776(6)	0.0789(2)	
	O	5	-2.000	4a	0.7364(6)	0.0873(6)	0.1469(2)	
	O	6	-2.000	4a	0.0519(6)	0.1769(6)	0.0953(2)	
	O	7	-2.000	4a	0.8994(6)	0.4088(6)	0.1695(2)	
	O	8	-2.000	4a	0.8537(6)	0.7907(6)	0.0433(2)	
	O	9	-2.000	4a	0.1855(6)	0.8795(6)	-0.0011(2)	
	O	10	-2.000	4a	0.0229(6)	0.5542(6)	-0.0249(2)	
	O	11	-2.000	4a	0.1582(6)	0.5873(6)	0.0666(2)	
	O	12	-2.000	4a	0.3450(7)	0.4526(6)	0.1474(2)	
	O	13	-2.000	4a	0.4622(6)	0.7756(6)	0.1015(2)	
	O	14	-2.000	4a	0.1474(6)	0.7722(6)	0.1572(2)	

WYCK a22

TF	Atom	(1,1)	(2,2)	(3,3)	(1,2)	(1,3)	(2,3)
	Ca 1	0.0044	0.0043	0.0003	0.0025	-0.0001	0.0004
		(2)	(2)	(0)	(3)	(1)	(1)
	Ca 2	0.0035	0.0034	0.0004	-0.0002	-0.0000	-0.0000
		(2)	(2)	(0)	(3)	(1)	(1)
	Ca 3	0.0040	0.0038	0.0003	0.0020	-0.0003	0.0001
		(2)	(2)	(0)	(3)	(1)	(1)
	Ca 4	0.0037	0.0036	0.0003	0.0012	-0.0003	0.0002
		(2)	(2)	(0)	(3)	(1)	(1)
	P 1	0.0023	0.0030	0.0002	-0.0002	-0.0001	0.0001
		(2)	(2)	(0)	(4)	(1)	(1)
	P 2	0.0027	0.0020	0.0002	-0.0001	-0.0001	-0.0002
		(2)	(2)	(0)	(4)	(1)	(1)
	P 3	0.0026	0.0025	0.0002	-0.0001	0.0002	0.0002
		(2)	(2)	(0)	(4)	(1)	(1)
	P 4	0.0027	0.0026	0.0002	-0.0002	-0.0002	0.0000
		(2)	(2)	(0)	(4)	(1)	(1)
	O 1	0.0046	0.0049	0.0003	-0.0050	0.0000	0.0005
		(6)	(7)	(0)	(10)	(3)	(3)
	O 2	0.0053	0.0053	0.0003	0.0030	0.0005	-0.0005

	(7)	(7)	(0)	(10)	(3)	(3)
O 3	0.0087	0.0046	0.0005	0.0030	-0.0017	0.0004
	(8)	(7)	(0)	(10)	(4)	(4)
O 4	0.0048	0.0034	0.0002	0.0000	-0.0004	-0.0003
	(6)	(6)	(0)	(10)	(3)	(3)
O 5	0.0031	0.0046	0.0004	-0.0020	0.0003	0.0010
	(6)	(6)	(0)	(10)	(3)	(3)
O 6	0.0037	0.0044	0.0003	-0.0010	0.0000	-0.0005
	(6)	(7)	(0)	(10)	(3)	(3)
O 7	0.0058	0.0043	0.0003	0.0010	0.0000	-0.0007
	(7)	(6)	(0)	(10)	(3)	(3)
O 8	0.0027	0.0050	0.0003	0.0010	0.0001	-0.0004
	(6)	(7)	(0)	(10)	(3)	(3)
O 9	0.0031	0.0047	0.0006	-0.0010	0.0002	0.0014
	(6)	(6)	(0)	(10)	(3)	(3)
O 10	0.0063	0.0048	0.0002	0.0020	-0.0001	-0.0005
	(7)	(7)	(0)	(10)	(3)	(3)
O 11	0.0066	0.0036	0.0003	0.0000	-0.0010	0.0005
	(7)	(7)	(0)	(10)	(3)	(3)
O 12	0.0068	0.0039	0.0003	0.0020	-0.0012	0.0006
	(7)	(6)	(0)	(10)	(3)	(3)
O 13	0.0027	0.0047	0.0004	-0.0010	0.0001	0.0001
	(6)	(7)	(0)	(10)	(3)	(3)
O 14	0.0032	0.0040	0.0004	-0.0010	0.0005	-0.0008
	(6)	(6)	(0)	(10)	(3)	(3)

REM TEM 294  
RVAL 0.031

## ÓXIDO DE CÁLCIO

COL ICSD Collection Code 26959  
DATE Recorded Sep 23, 1986; updated Jun 26, 1998  
NAME Calcium oxide  
MINR Lime  
MINR Halite group  
FORM Ca O  
= Ca O  
TITL Die Gitterstruktur der Erdalkalioxyde.  
REF Zeitschrift fuer Physik  
ZEPYA 9 (1922) 184-192  
AUT Gerlach W  
CELL a=4.778(50) b=4.778(50) c=4.778(50)  $\alpha=90.0$   $\beta=90.0$   $\gamma=90.0$   
V=109.1 D=3.30(10) Z=4  
SGR F 2 3 (196) - cubic  
CLAS 23 (Hermann-Mauguin) - T (Schoenflies)  
PRS cF8  
ANX AX  
PARM Atom\_\_No OxStat Wyck -----X----- -----Y----- -----Z----- -SOF-  
Ca 1 2.000 4a 0. 0. 0.  
O 1 -2.000 4b 1/2 1/2 1/2  
WYCK b a  
REM XDP (X-ray diffraction from a powder)  
REM M PDF 43-1001  
TEST Calculated density unusual but tolerable. (Code 23)  
TEST No R value given in the paper. (Code 51)  
TEST At least one temperature factor missing in the paper. (Code 53)

COL ICSD Collection Code 28905  
DATE Recorded Sep 6, 1984; updated Jun 26, 1998  
NAME Calcium oxide  
MINR Lime  
MINR Halite group  
FORM Ca O  
= Ca O  
TITL X-Ray Diffraction Studies of Systems Involved in the Preparation  
of Alkaline Earth Sulfide and Selenide Phosphors  
REF Journal of the American Chemical Society  
JACSA 70 (1948) 2043-2046  
AUT Primak W, KaufmanH, Ward R  
CELL a=4.799 b=4.799 c=4.799  $\alpha=90.0$   $\beta=90.0$   $\gamma=90.0$   
V=110.5 D=3.35 Z=4  
SGR F m -3 m (225) - cubic  
CLAS m-3m (Hermann-Mauguin) - Oh (Schoenflies)  
PRS cF8  
ANX AX  
PARM Atom\_\_No OxStat Wyck -----X----- -----Y----- -----Z----- -SOF-  
Ca 1 2.000 4a 0. 0. 0.  
O 1 -2.000 4b 1/2 1/2 1/2  
WYCK b a  
REM M PDF 43-1001  
TEST No R value given in the paper. (Code 51)  
TEST At least one temperature factor missing in the paper. (Code 53)



T23096

***Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares***  
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino  
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 Cidade Universitária CEP: 05508-000  
Fone/Fax(0XX11) 3133 - 8908  
SÃO PAULO - São Paulo - Brasil  
<http://www.ipen.br>

O Ipen é uma autarquia vinculada à Secretaria de Ciência, Tecnologia e Desenvolvimento Econômico e Turismo do Estado de São Paulo, gerida técnica, administrativa e financeiramente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência e Tecnologia, e associada à Universidade de São Paulo.