

DETERMINAÇÃO ESTRUTURAL DA HIDROXIAPATITA POR SÍNTESES DE FOURIER E MÉTODO DE RIETVELD

Jorge Correa de Araújo¹
Ivan Napoleão Bastos²
Glória Dulce Almeida Soares³

Resumo: A hidroxiapatita de cálcio $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ é um material inorgânico presente no tecido ósseo, e amplamente empregada como biomaterial. Uma amostra de hidroxiapatita foi sintetizada a partir de soluções contendo íons cálcio e fosfato e sua estrutura cristalina analisada por difração de raios-X com o método de Rietveld. Os perfis de difração foram ajustados por uma função Pearson VII. O modelo estrutural obtido com o refinamento isotrópico dos fatores térmicos por átomo evidenciou uma boa concordância do modelo adotado e a estrutura cristalina observada quando avaliado pelo índice realístico $R_f = 0,0248$ e pela síntese de D-Fourier, com $|\Delta\rho_{\max}| = 0,25$. A síntese D-Fourier parece confirmar que não existem átomos estranhos à configuração dos cristais de hidroxiapatita.

Palavras-chave: Hidroxiapatita, Difração de raios-X, Refinamento de Rietveld, Síntese de Fourier.

Abstract: The calcium hydroxyapatite $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ is an inorganic material present in bone tissue and widely used as biomaterial. A sample of hydroxyapatite was synthesized by using solutions containing calcium and phosphate ions and its crystalline structure was analyzed by X-ray diffraction by means of Rietveld's method. A Pearson VII function was used to fit the peak profiles of X-ray diffraction. The structural model obtained by the refinement of individual isotropic thermal factor by atom show a good agreement between the employed model and the observed crystalline structure when evaluated by the reliable index $R_f = 0.0248$ and the D-Fourier synthesis, with $|\Delta\rho_{\max}| = 0,25$. The D-Fourier synthesis seems to confirm the absence of stranger atoms in the arrangement of the hydroxyapatite crystals.

Keywords: Hydroxyapatite, X-ray diffraction, Rietveld refinement, Fourier synthesis.

1. INTRODUÇÃO

Segundo Bohner (2000) e Legeros (2002) os fosfatos de cálcio têm sido bastante estudados nas últimas décadas, como materiais com elevado potencial de reparo ósseo. Estes materiais são facilmente sintetizados e dependendo de sua estequiometria e nanoestrutura podem apresentar diversas propriedades de interesse na área médico-odontológica conforme reportado por Camargo *et al* (2007) e Aoki (1994). Dentre os fosfatos, Legeros

(2002) afirma que a composição mais representativa é a hidroxiapatita de cálcio (HA), que constitui um modelo para o processo de mineralização óssea e é base de materiais para uso em enxertos, cimentos, recobrimentos bioativos ou arcabouços para terapia celular.

A estrutura da hidroxiapatita é aberta, podendo hospedar diversos íons nos sítios do Ca, P e OH. Segundo Miyaji *et al* (2005), a substituição desses íons causa alterações notáveis em sua estrutura e morfologia. Por exemplo, Baig *et al* (1996)

¹ Universidade do Estado do Rio de Janeiro, FFP, Rua Dr. Francisco Portela, 1470, 24.435-000 São Gonçalo, RJ, jcaraujo@iprj.uerj.br

² Universidade do Estado do Rio de Janeiro, IPRJ, Rua Alberto Rangel s/n, 28.630-050, Nova Friburgo, RJ, inbastos@iprj.uerj.br

³ Universidade Federal do Rio de Janeiro, PEMM/COPPE, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, RJ, gloria@metalmat.ufrj.br

mostraram que carboapatitas precipitadas em baixa temperatura possuem elevados teores de carbonato e baixa cristalinidade. Portanto, o desempenho clínico das hidroxiapatita é dependente dessas modificações, daí a importância do controle desses parâmetros para que suas diversas propriedades, tais como cristalinidade, trocas iônicas, anisotropia, tamanho de cristalito e microdeformação de rede sejam bem determinados de modo que seja assegurado o comportamento adequado do material in vivo (Kokubo & Takadama 2006). Araújo *et al* (2005 e 2007) usando a difração de raios-X e o programa Fullprof de refinamento de Rietveld desenvolvido por Rodrigues-Carvajal (1997) determinaram os parâmetros de rede, as posições dos átomos, fatores ocupacionais, efeitos de tamanho de cristalito e deformação de rede, bem como aspectos da morfologia dos cristalitos com vistas a mostrar a pureza da síntese da amostra. Nesse trabalho, é retomado o estudo da amostra, ampliando o refinamento estrutural com a incorporação dos fatores térmicos no modo isotrópico por átomo. Além disto, sínteses de Fourier foram empregadas para confirmar que o modelo estrutural constitui uma boa aproximação para a representação do cristal.

2. MATERIAIS

Foram empregados os resultados de difração obtidos por Araújo *et al* (2007). A amostra analisada é uma HA estequiométrica (razão molar Ca/P=1,67) produzida pela adição controlada de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ a uma solução aquosa de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ a 80°C e pH 10,0. Após mistura dos reagentes e maturação por 2 horas do material, o precipitado foi separado por filtração, lavado repetidamente com água deionizada e seco a 100°C por 24 horas.

3. MÉTODOS

3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os dados da difração de raios-X (DRX) da amostra de hidroxiapatita foram obtidos com um difratômetro HGZ/4 com um gerador Seifert ID 3000 usando a radiação $\text{CuK}\alpha$, com monocromador de grafite, tensão de 40KV e corrente de 40 mA. A varredura angular 2θ variou de 10 a 100°, com o passo de 0,02° e o tempo de 1s.

3.2 MÉTODO DE RIETVELD

O refinamento de Rietveld (Rietveld 1967) dos dados de difração do pó da HA excluiu a região 2θ de 10 a 18° devido ao excesso de ruído da radiação de fundo. A partir deste espectro foi utilizada uma função Pearson VII para o ajuste do perfil do espectro observado de difração. O modelo teórico usado nesse estudo para descrever as intensidades dos picos de reflexões dos dados de difração dos cristais de HA utilizou fatores térmicos isotrópicos por átomo em oposição ao modelo mais restritivo utilizado anteriormente por Araújo *et al* (2007) no estudo da mesma amostra onde foi adotado somente um único fator térmico isotrópico para todos os átomos.

O objetivo do Método de Rietveld (Rietveld 1967) é a minimização do resíduo

$$R_y(x) = \sum_i w_i \left(y_i^o - y_i^c(x) \right)^2 \quad (1)$$

onde $x = [x_1, \dots, x_n]$ é o vetor de parâmetros do modelo teórico $y_i^c(x)$. O fator $w_i = \frac{1}{y_i^c}$ é um peso utilizado nesta modelagem. O indicador numérico mais usado para estimar a aproximação entre as intensidades observadas e calculadas pelo modelo teórico $y_i^c(x_1, \dots, x_n)$, onde $(x_{i's})_{i=1,n}$ é o vetor de parâmetros a ser minimizado pelos mínimos quadrados por meio do funcional definido em (1). O índice de concordância entre os dados observados e calculados pelo modelo em cada passo i é dado pelo resíduo ponderado dado por

$$R_{wp} = \left(\frac{\sum_i w_i \left(y_i^o - y_i^c(x) \right)^2}{\sum_i \left(y_i^o \right)^2} \right) \quad (2)$$

O modelo teórico é baseado na função

$$y_i^c = \sum_k w_k S_k^2 \quad (3)$$

onde S_k contém as informações estruturais; a saber: parâmetros posicionais e fatores térmicos enquanto w_{ik} contém os termos não-estruturais do modelo, que incluem o passo, fator de multiplicidade, fator escala, fator Lorentz de polarização e função de perfil. O vetor x que aparece na expressão do resíduo ponderado (B) possui como suas coordenadas exatamente os parâmetros supracitados.

A intensidade de raios-X é proporcional à amplitude da onda resultante devido ao espalha-

mento de radiação de todos os átomos em uma célula unitária, e esta, por sua vez é proporcional ao fator de estrutura, F_{hkl} , que é função dos planos (hkl) sendo definido matematicamente por

$$F_{hkl}^c = \sum_{j=1}^N f_j e^{\{2\pi(hx_j+ky_j+lz_j)\}} \quad (4)$$

onde N indica o número de átomos por célula unitária e f_j é o fator de espalhamento do j -ésimo átomo sendo dado por

$$f_j = f_{j0} e^{\left(-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)} \quad (5)$$

O parâmetro $B_j = 8\pi^2 U$ é o deslocamento atômico isotrópico do j -átomo (fator de temperatura do j -átomo), f_{j0} é o fator de espalhamento para o átomo em repouso e varia com $\frac{\sin \theta}{\lambda}$, enquanto h, k e l são os índices de Miller e x_j, y_j, z_j são as coordenadas fracionais do j -átomo com respeito à origem da célula unitária. O fator de estrutura é um número complexo, portanto pode ser escrito como

$$F_{hkl}^c = A_{hkl} + iB_{hkl}. \quad (6)$$

O ângulo de fase, ϕ_{hkl} , relacionado com o fator F_{hkl}^c é dado por

$$\phi_{hkl} = \text{tg}^{-1} \left(\frac{B_{hkl}}{A_{hkl}} \right). \quad (7)$$

Das eqs. (6) e (7) tem-se a representação trigonométrica do fator estrutural F_{hkl}^c , dada por

$$F_{hkl}^c = |F_{hkl}^c| e^{i\phi_{hkl}} \quad (8)$$

Em difração de raios-X é fundamental a determinação do fator de estrutura, pois ele traz informações sobre a estrutura cristalina do modelo adotado, tais como: as posições atômicas de cada átomo, os parâmetros de vibração térmica (um no caso isotrópico e seis no caso anisotrópico por átomo) e os sítios ocupacionais. Esses parâmetros podem ser obtidos por meio do refinamento pelos mínimos quadrados da variável

$$S = \sum_{hkl} w_{hkl} \left(|F_{hkl}^o| - |F_{hkl}^c| \right)^2 \quad (9)$$

onde $|F_{hkl}^o|$ e $|F_{hkl}^c|$ são os módulos dos fatores de estrutura, observado e calculado, com relação

à reflexão hkl . Por simplicidade será usado $|F_{H_i}^c|$ para indicar um fator de estrutura calculado com respeito a uma reflexão arbitrária hkl de intensidade mensurável. Se x é um vetor de parâmetros para o modelo e x^0 é uma aproximação fechada para x , o desenvolvimento em série de Taylor de ordem 1 da função $|F_{H_i}^c|$ em torno de x^0 quando substituído na eq. (9) resulta na expressão

$$S = \sum_i w_{H_i} \left(|F_{H_i}^o| - |F_{H_i}^c| - \sum_k \frac{\partial |F_{H_i}^c(x^0)|}{\partial x_k} \Delta x_k^0 \right)^2 \quad (10)$$

$$\text{Fazendo } \Delta F_{H_i} = |F_{H_i}^o| - |F_{H_i}^c|$$

a quantidade dada pela eq. (9) fica na forma

$$S = \sum_i w_{H_i} \left(\Delta F_{H_i} - \sum_k \frac{\partial |F_{H_i}^c(x^0)|}{\partial x_k} \Delta x_k^0 \right)^2 \quad (11)$$

As equações normais são obtidas fazendo

$$\frac{\partial S}{\partial x_j} = 0, j = 1, n$$

$$\sum_i w_{H_i} \times \left(\Delta F_{H_i} - \sum_k \frac{\partial |F_{H_i}^c(x^0)|}{\partial x_k} \Delta x_k^0 \right) \times \frac{\partial |F_{H_i}^c(x)|}{\partial x_j} = 0 \quad (12)$$

Fazendo ainda

$$A_{jk} = \sum_i w_{H_i} \frac{\partial |F_{H_i}^c(x)|}{\partial x_j} \frac{\partial |F_{H_i}^c(x^0)|}{\partial x_k} \quad (12.1)$$

$$B_j = \sum_i w_{H_i} \Delta F_{H_i} \frac{\partial |F_{H_i}^c(x)|}{\partial x_j} \quad (12.2)$$

O sistema linear de ordem n dada pelo conjunto das eqs. (12.1 e 12.2) pode ser colocado na forma matricial $A \Delta x^0 = B$, cuja solução é

$\Delta x^0 = A^{-1}B$. Um procedimento iterativo é realizado até que se tenha Δx^k próximo ou igual ao vetor nulo. Um indicador usado para avaliar a adequação do modelo estrutural obtido do refinamento da expressão (9) é o R-Fator, indicado por R_F e definido pela eq. (13). Este índice é também denominado índice residual ou fator realístico, e dá uma medida da concordância entre a aproximação dos fatores de estrutura observado e calculado. Segundo Woolfson (1997), este resíduo deve variar entre 0,02 a 0,10. Esse índice é definido no programa por

$$R_F = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_{hkl}^o| - |F_{hkl}^c| \right|}{\sum_{hkl} |F_{hkl}^o|} \quad (13)$$

Uma vez resolvido o problema de fase ϕ_{hkl}^c obtém-se o fator de estrutura calculado pelo modelo aproximado para a estrutura eletrônica do cristal real.

$$F_{hkl}^c = |F_{hkl}^c| e^{i\phi_{hkl}^c} \quad (14)$$

Como a fase ϕ_{hkl}^c é perdida no experimento de difração pode ser assumido segundo Giacovazzo *et al* (1992) que $\phi_{hkl}^o \cong \phi_{hkl}^c$ e deste modo o fator de estrutura observado, F_{hkl}^o , é dado por

$$F_{hkl}^o = |F_{hkl}^o| e^{i\phi_{hkl}^o} \quad (15)$$

A relação entre a densidade eletrônica (elétrons/Å³) de sistemas atômicos ou moleculares com a intensidade difratada é estabelecida pela função de densidade eletrônica $\rho(x, y, z)$, que tem por definição uma representação por uma tripla série de Fourier, devido ao fato de que $\rho(x, y, z)$ tem natureza periódica para cada célula unitária do cristal.

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{hkl=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}| e^{i\phi_{hkl}} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (16)$$

Onde $\rho(x, y, z)$ é um número real, e (x, y, z) indica um ponto qualquer no interior da célula unitária. Na síntese de Fourier podem-se usar os fatores de estrutura $|F_{hkl}^o|$ ou $|F_{hkl}^c|$ na função de densidade eletrônica (16), com os ângulos de fase calculados conforme a eq. (7), para obter as sínteses de Fourier observada $\rho_o(x, y, z)$ e cal-

culada $\rho_c(x, y, z)$. Os pontos de máxima densidade eletrônica correspondem a centros atômicos e desse modo são determinadas as suas posições. Combinando as eqs. (15 e 16) é definida a síntese de Fourier diferença, D-Fourier

$$\Delta\rho(x, y, z) = p^o(r) - p^c(r) = \frac{1}{V} \sum_{hkl=-\infty}^{\infty} (\Delta F) e^{i\phi_{hkl}^c} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (17)$$

Onde $\Delta F = |F_{hkl}^o| - |F_{hkl}^c|$ e $p^{o,c}(x, y, z)$ indicam, respectivamente, a densidade eletrônica observada e calculada em um ponto x, y e z , que são as coordenadas fracionárias de um vetor posição no interior da célula unitária. O uso dessa síntese é útil para identificar erros no modelo quando comparados com a estrutura real. Por exemplo, se o modelo está correto, a síntese $\Delta\rho$ deve ser zero ou próxima de zero em qualquer posição, isto é, $p^o(r) \approx p^c(r)$. A representação da densidade eletrônica também pode ser realizada por projeções sobre os eixos x, y ou z . Por exemplo, a projeção da densidade eletrônica sobre o plano A_{ab} é

$$\rho_{o,c}(x, y) = \frac{1}{A_{ab}} \sum_{hk=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}^{o,c}| e^{i\phi_{hkl}^{o,c}} e^{-2\pi i(hx+ky)} \quad (18)$$

A projeção $\rho(x, y)$ gera regiões de contornos com densidades eletrônicas constantes (curvas de nível), sendo que nos centros encontram-se aproximadamente os átomos. Os valores das projeções de densidades eletrônicas são dados em elétrons/Å².

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig (1) mostra os espectros de difrações observado e calculado dos dados de DRX do pó de HA. Pode ser notado que esses espectros são praticamente indistinguíveis. Isso evidencia a boa concordância entre as intensidades observadas no experimento de difração e as intensidades calculadas pelo modelo teórico adotado.

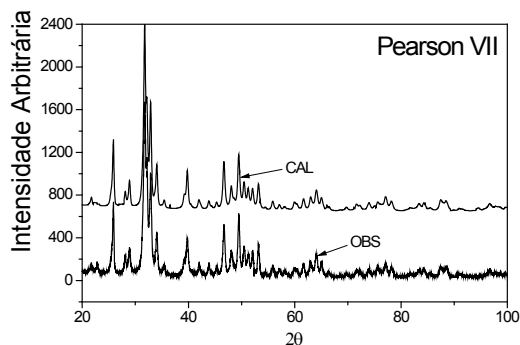


Figura 1 - Intensidades calculadas e experimentais da HA refinada por Rietveld com a função de Pearson VII

A Tabela 1(a) mostra dados da HA estequiométrica analisada por Sudarsanan & Young (1969). A Tabela 1(b) mostra os dados do refinamento da HA analisados por Araújo *et al* (2007) enquanto a Tabela 1(c) contém dados da mesma HA agora com o novo refinamento utilizando parâmetros térmicos isotrópicos por átomo. Nota-se que o índice $R_F = 0,0242$ da Tabela 1(c) é melhor que o índice $R_F = 0,0302$ da Tabela 1(b) com um único fator térmico isotrópico para todos os átomos. O refinamento também produziu resultados com elevada precisão para os parâmetros de rede quando comparados com aqueles obtidos para a amostra de referência.

Tabela 1 - Parâmetros estruturais da HA

a) Hidroxiapatita				
$a(\text{Å}) = 9,424(4)$; $c(\text{Å}) = 6,879(4)$; $V(\text{Å}^3) = 529,1$				
Átomo	x	y	z	F.O.
O1	0,3284(2)	0,4848(2)	0,2500	0,5
O2	0,5873(2)	0,4651(2)	0,2500	0,5
O3	0,3437(2)	0,2579(1)	0,0702 (2)	1,0
P	0,3987(2)	0,3658(1)	0,2500	0,5
Ca1	0,3333	0,6666	0,0015(1)	0,3333
Ca2	0,2468(2)	0,9934(1)	0,2500	0,5
O4	0,0	0,0	0,1950(7)	0,1666
b) Pearson VII				
$a(\text{Å})=9,414875(6)$; $c(\text{Å})=6,876128(5)$; $V(\text{Å}^3)=527,8$; $R_F=3,02\%$; $R_{wp}=15,8\%$				
Átomo	x	y	z	F.O.
O1	0,32873(9)	0,48385(8)	0,25000(0)	0,54149(4)
O2	0,58728(4)	0,46687(6)	0,25000(0)	0,54264(9)
O3	0,33738(7)	0,25509(8)	0,07177 (3)	0,97502(3)
P	0,39754(31)	0,36769(6)	0,25000(0)	0,49168(8)
Ca1	0,35036	0,66670(0)	0,00200(0)	0,35694(7)
Ca2	0,24554(7)	0,99216(6)	0,25000(0)	0,50543(8)
O4	0,00000	0,00000	0,19315(8)	0,17407(2)
c) HA-Pearson VII				
$a(\text{Å})=9,415646(3)$; $c(\text{Å})=6,876980(4)$; $V(\text{Å}^3)=527,9$; $R_F=2,42\%$; $R_{wp}=15,7\%$				
Átomo	x	y	z	F.O.
O1	0,32742(7)	0,48145(7)	0,25000	0,524(7)
O2	0,58816(8)	0,4659(9)	0,25000	0,526(7)
O3	0,34092(7)	0,25764(2)	0,07293(7)	1,007(8)
P	0,39773(8)	0,36877(5)	0,25000	0,487(3)
Ca1	0,33220	0,66650	0,00136(1)	0,346(2)
Ca2	0,24558(4)	0,99151(4)	0,24450(0)	0,503(0)
O4	0,00000	0,00000	0,19758(9)	0,154(4)

O resumo dos parâmetros térmicos da estrutura da HA pode ser visto na Tabela 2. Esses parâmetros têm exatidão de 0,0001 Å².

Tabela 2 - Parâmetros térmicos da HA obtidos do refinamento

Átomo	B _{iso} (Å ²)
O1	0,67240
O2	1,25065
O3	1,13469
P	0,79895
Ca1	1,32841
Ca2	0,70052
OH	0,83302

As Figs. 2(a-b) mostram mapas de Fourier com a projeção de densidade eletrônica $\Delta\rho(r)$ sobre os eixos x e z. Com eles podem ser obtidas as coordenadas posicionais aproximadas dos átomos do cristal de hidroxiapatita. Todos os átomos apresentados nesta figura são da HA do presente estudo.

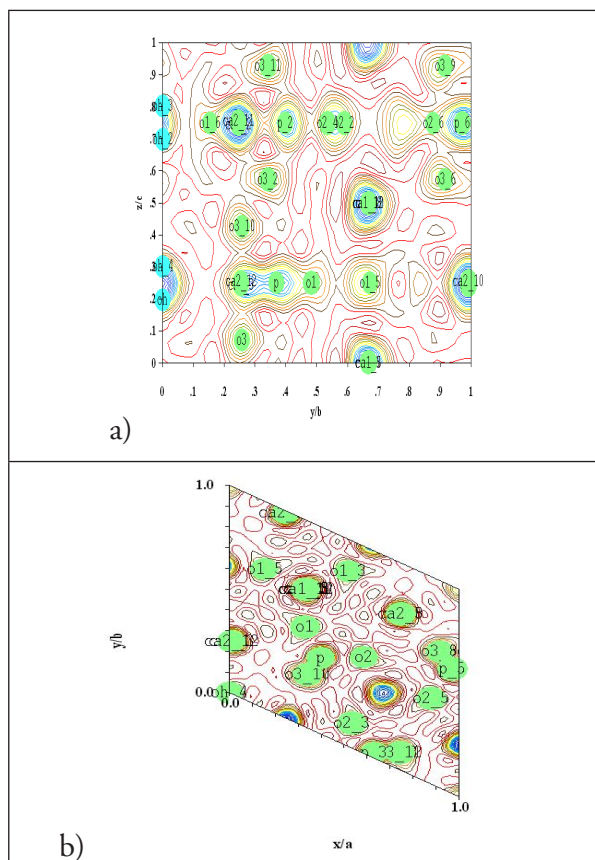


Figura 2 - Mapas de Fourier bidimensionais da síntese D-Fourier nos planos: (a) xy e (b) yz mostrando as posições dos átomos

A boa concordância entre os módulos dos fatores de estrutura $|F_{hkl}^o|$ e $|F_{hkl}^c|$ permitiu produzir uma síntese de Fourier-diferença cujos valores nos pontos de máxima densidade eletrônica foram inferiores ao valor $|\Delta\rho_{\max}| = 0,25$. A Tabela 3 mostra os picos encontrados pelo programa GFOURIER desenvolvido por Rodrigues-Carvajal (1997) da síntese $\rho^0(r)$. Ao todo, foram identificados oito picos de densidade máxima de elétrons na unidade assimétrica da célula unitária com $0 \leq x \leq 0,667$, $0 \leq y \leq 0,667$ e $0 \leq z \leq 0,250$ em uma malha de $N_x=32$, $N_y=32$ e $N_z=32$ compatíveis com o modelo estrutural, conforme pode ser visto nas Tabelas 3 e 4. Na Fig. 2 a região de fortes contornos não nomeada corresponde ao pico_1 de densidade eletrônica equivalente ao Ca1. Os baixos valores do índice RF e da síntese D-Fourier são evidências de uma boa concordância entre o modelo teórico e o observado para o cristal.

Tabela 3 - Picos e densidades eletrônicas simulados usando o programa GFOURIER

Posição	x/a	y/b	z/c	e/Å ³
Pico_1	0,6653	0,3332	0,0022	18,8599
Pico_2	0,0097	0,2552	0,2445	18,9142
Pico_3	0,3322	0,6665	0,0020	18,6615
Pico_4	0,6286	0,0262	0,2474	15,1150
Pico_5	0,3257	0,4779	0,2488	7,6839
Pico_6	0,5360	0,1206	0,2487	7,4726
Pico_7	0,3457	0,2596	0,0724	6,9456
Pico_8	0,0014	0,0000	0,1852	3,4452

Tabela 4 - Átomos da HA com os picos da síntese F_{hkl}^o

Átomos	Pico	x/a	y/b	z/c
O1	5	0,3274	0,4814	0,2500
O2	6*	0,5882	0,4659	0,2500
O3	7	0,3409	0,2576	0,0729
P	4**	0,3977	0,3688	0,2500
Ca1	3	0,3322	0,6665	0,0014
Ca2	2***	0,2456	0,9915	0,2445
OH	8	0,0000	0,0000	0,1976
Ca	1	0,6653	0,3332	0,0022

* Pico_6 corresponde ao O2_3 por simetria

** Pico_4 corresponde ao P_3 por simetria

*** Pico_2 corresponde ao Ca2_3 por simetria

Na Fig. 3 (a-b) são comparados os valores dos fatores de estrutura observados, F_o , e calculados, F_c , dos refinamentos sem o tratamento isotrópico individual por átomos e com aqueles obtidos com o tratamento isotrópico individual por átomos da amostra. Foram utilizadas nestes resultados 163 reflexões das 203 selecionadas. Pode ser notado um ganho na qualidade do modelo estrutural com o tratamento isotrópico para cada átomo pois a linha de base é um pouco mais linear.

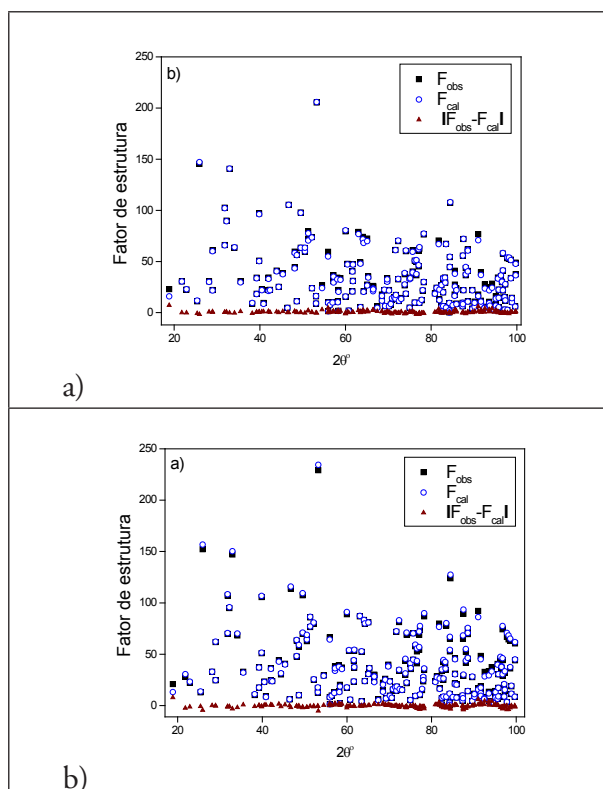


Figura 3 - Diferença F_o-F_c (a) fator de temperatura isotrópico igual e (b) fator térmico isotrópico por átomo individual

Existe uma boa concordância entre as coordenadas dos átomos do cristal de HA pela síntese de Fourier isotrópica por átomo e o refinamento pelos mínimos quadrados. A Tabela 5 mostra que os deslocamentos entre esses parâmetros são inferiores em valor absoluto a 0,004. A exceção foi a coordenada z do átomo O4. Das coordenadas posicionais obtidas pelos dois procedimentos nota-se uma variação inferior a $\pm 0,003 \text{ \AA}$ em relação aos parâmetros posicionais da referência. Isso evidencia que a síntese produziu uma HA praticamente livre de contaminações iônicas.

Tabela 5 - Coordenadas posicionais com o refinamento pelos mínimos quadrados. (RR), e a síntese de Fourier isotrópica, (F_o) para HA

$\Delta i = i_{F_o} - i_R$	Δx_i	Δy_i	Δz_i
O1	0,0017	-0,0035	-0,0012
O2	0,0020	-0,0016	-0,0013
O3	0,0048	0,0020	-0,0005
Ca1	0,0	0,0	0,0006
Ca2	0,0012	0,0011	0,0
P	-0,0026	-0,0028	-0,0026
O4	0,0014	0,0	-0,0124

5. CONCLUSÕES

A síntese D-Fourier localizou (excetuando-se os átomos de hidrogênio devido ao pequeno espalhamento de radiação) somente os picos eletrônicos associados à estrutura atômica de uma hidroxiapatita livre de impurezas iônicas. Os resultados da síntese confirmam as posições atômicas dos átomos do modelo teórico utilizado no refinamento. Futuramente pretendemos estudar amostras de hidroxiapatitas dopadas com carbono usando a síntese de Fourier para a localização destes átomos de C nos sítios B do grupo do íon fosfato.

AGRADECIMENTOS

À CAPES, ao CNPq e à FAPERJ pelo apoio a esta pesquisa.

REFERÊNCIAS

- BOHNER, M. (2000) Calcium orthophosphates in medicine: from ceramics to calcium phosphates cements. *Injury* 31(4): S-D37-47.
- LEGEROS, R. Z. (2002) Properties of osteoconductive biomaterials: calcium phosphate. *Clinical Orthopaedics & Related Research* 395: 81-98.
- CAMARGO, N.H.A., BELLINI, O. J., GEMELLI, E. & TOMIYAMA, M. (2007) Synthesis and characterization of nanostructured ceramics

powders for biomedical applications, *Matéria* 12 (4): 574-582.

AOKI, H., (1994) Medical application of hydroxyapatite. Ishiyaku, Tokyo: EuroAmericana.

MOSTAFA, N.Y. & BROWN, P.W. (2007) Computer simulation of stoichiometric hydroxyapatite: structure and substitutions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 68 (3): 431-437.

MIYAJI, F. KONO, Y. & SUYAMAET, Y. (2005) Formation and structure of zinc-substitute calcium hydroxyapatite, *Materials Research Bulletin* 40(2): 209-220.

BAIG, A. FOX, J.L., HSU, J. WANG, Z., OTSUKA, M., HIGUCHI, W.I. & LEGEROS, R.J. (1996) Effect of Carbonate Content and Crystallinity on the Metastable Equilibrium Solubility Behavior of Carbonated Apatites, *Journal of Colloid Interface Science* 179, 608-617.

KOKUBO, T. & TAKADAMA, T. (2006) How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? *Biomaterials* 27(15): 2907-2915

ARAÚJO, J.C SENA, L. BASTOS, I.N. & SOARES, G.DA. (2007) Síntese da hidroxiapatita e refinamento estrutural por difração de raios-x. *Química Nova* 30(8): 1853-1859.

ARAÚJO, J.C., ASSIS, J.T MONIN, V.I. & BERTOLINO, L. C. (2005) Determinação dos parâmetros microestruturais de amostras de caulinitas usando o método de refinamento do perfil de difração de raios-x. *Revista Escola de Minas*. 58 (4): 299-307.

RODRÍGUES-CARVAJAL, J. (1997) Short Reference Guide of the Program FULLPROF. Disponível em: www.bali.saclay cea.fr. Acesso em: 10/fev./2007.

WOOLFSON, M.M. (1997) *An Introduction to X-ray crystallography*. 2nd Edition, Cambridge University Press, USA, p.103.

GIACOVAZZO, C., MONACO, H.L., VITERBO, D., SCORDARI, F., GILLI, G. ZANOTTI, G. & CATTI, M. (1992) *Fundamentals of Crystallography*. IUCr Texts on Crystallography-2, Oxford Science Publications.

SUDARSANAN, K. & YOUNG, R.A. (1969) Significant Precision in Crystal Structural Details: Holly Springs Hydroxyapatite. *Acta Crystallographica B*25: 1534-1543.

RIETVELD, H.M (1967) A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Applied Crystallography* 22: 65-71.