



Rem: Revista Escola de Minas

ISSN: 0370-4467

editor@rem.com.br

Escola de Minas

Brasil

Araújo, Jorge C. de; Moreira, Elizabeth L.; Conde Alves Moraes, Valéria; Moreira, Ana Paula D.  
Análise estrutural de uma hidroxiapatita carbonatada pelo método de Rietveld aplicando funções de  
perfil diferentes

Rem: Revista Escola de Minas, vol. 61, núm. 4, octubre-diciembre, 2008, pp. 479-484

Escola de Minas

Ouro Preto, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=56416457012>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal  
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

## Análise estrutural de uma hidroxiapatita carbonatada pelo método de Rietveld aplicando funções de perfil diferentes

(Structural analyse of a carbonated hydroxyapatite by the Rietveld method using different profile functions)

Jorge C. de Araújo

Professor Adjunto do Departamento de Matemática da Universidade do Estado do Rio de Janeiro-UERJ, FFP  
E-mail: jcaraujo@iprj.uerj.br

Valéria Conde Alves Moraes

Tecnologista Sênior do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF, Rio de Janeiro, RJ, Brasil  
E-mail: conde@cbpf.br

Elizabeth L. Moreira

Tecnologista Sênior do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF, Rio de Janeiro, RJ, Brasil  
E-mail: beth@cbpf.br

Ana Paula D. Moreira

Analista de Laboratório do Depart. de Química Analítica Instituto de Química, Univ. Federal Fluminense, UFF  
E-mail: duarteap@gmail.com

### Resumo

A estrutura cristalina de uma hidroxiapatita sintética com 12,8( $\pm 0,64$ )% em peso de íons  $\text{CO}_3^{2-}$  foi analisada por difração de raios X através do método de Rietveld de refinamento utilizando as funções Pearson VII e pseudo-Voigt para o ajuste do perfil. Os resultados obtidos para os parâmetros da célula unitária, quando comparados à amostra de referência de hidroxiapatita, mostraram contração do parâmetro  $a$  ( $=b$ ) e uma expansão do  $c$ , não havendo variações significativas para as diferentes funções de ajuste utilizadas. A separação dos alargamentos anisotrópicos das reflexões decorrentes das microdeformações da célula unitária indicou que esse efeito é dominante no alargamento das linhas de reflexão, notadamente para os planos ( $hkl$ ) com distância interplanar inferior a 2,24 Å. Foram notadas modificações nas coordenadas atômicas dos átomos do  $C$  nos sítios referentes aos grupos  $\text{PO}_4^{3-}$  (sítio B) e  $\text{OH}^-$  (sítio A). Os tamanhos médios dos cristalitos em nanômetros estimados nas direções (002) e (300) mostraram morfologia aproximadamente equiaxial. Os valores para o teor em peso de íons carbonato na amostra foram de 11,72 ( $\pm 0,64$ )% com a Pearson VII e 13,20 ( $\pm 0,64$ )% com a função pseudo-Voigt. O refinamento dos fatores ocupacionais dos átomos de  $C$  nos dois sítios considerados  $\text{PO}_4^{3-}$  (B) e  $\text{OH}^-$  (A) indicou maior presença desse íon no sítio B. Entretanto a ocupação relativa do átomo  $C$  no sítio B foi menor do que a observada no sítio A.

**Palavras-Chave:** Hidroxiapatita carbonatada, refinamento Rietveld, difração de raios X, análise estrutural.

### Abstract

The crystal structure of the synthetic hydroxyapatite with 12.8 ( $\pm 0,64$ ) wt. %  $\text{CO}_3^{2-}$  ion content was analyzed by X-ray diffraction using the Rietveld refinement method employing Pearson VII and pseudo-Voigt functions to fit the X-ray profile. The results obtained for unit cell parameters when compared to pattern hydroxyapatite showed a decrease in the  $a$  ( $=b$ ) parameter and an increase in the  $c$  parameter without significant difference between the functions employed. The separation of the anisotropic broadening of reflections originated from unit cell strains indicated that this effect is dominant in reflection line broadening, principally to  $hkl$  plans with an interatomic distance lower than 2,24 Å. Modifications in the atomic coordinates of  $C$  atom were noted mainly in  $\text{PO}_4^{3-}$  (B site) and  $\text{OH}^-$  (A site) sites. The average crystallite size in the crystallography axis directions (002 and 300) suggests equiaxial morphology. The results obtained to  $\text{CO}_3^{2-}$  content were 11.72 ( $\pm 0,64$ ) wt. % to Pearson VII and 13.20 ( $\pm 0,64$ ) wt. % to pseudo-Voigt function. The refinement of the occupancy factors to  $C$  atoms in both sites  $\text{PO}_4^{3-}$  (B) and  $\text{OH}^-$  (A) indicated higher insertion in phosphate site than hydroxide site. However, the relative occupancy of the  $C$  atom observed in the B site is lower than in the A site.

**Keywords:** Carbonated hydroxyapatite, Rietveld refinement, X-Ray

## 1. Introdução

A estrutura da hidroxiapatita,  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ , HA, é conhecida pela sua propriedade hospedeira permitindo substituições de inúmeros íons. Substituições dos íons  $Ca(PO_4)$  ou  $(OH)$  na rede cristalina resultam em variações nas propriedades físico-químicas e morfológicas geralmente sem variação na simetria hexagonal (LeGeros e LeGeros, 1993). A substituição parcial dos íons  $PO_4^{3-}$  e  $OH^-$  pelo íon  $CO_3^{2-}$  resulta na contração dos eixos  $a$  e expansão do eixo  $c$  da célula unitária, aumento da solubilidade, variação nas posições atômicas, mudança na morfologia dos cristalitos e diminuição da cristalinidade. A difração de raios X é uma técnica importante na caracterização de materiais cristalinos. O método de Rietveld (1967), em conjunto com um modelo funcional apropriado para descrever os alargamentos das linhas de difração, tem sido utilizado por vários pesquisadores para obter informações estruturais e microestruturais de amostras de HA. Por exemplo, Mir, Rossi e Mascarenhas (2005) usaram uma função pseudo-Voigt modificada por Thompson et al. (1987), TCHZ, para a análise da microestrutura de HA com diferentes temperaturas de calcinação. Baig et al. (1998) estudaram amostras de apatitas carbonatadas para estabelecer relações entre a solubilidade e aspectos de microdeformações usando também uma função TCHZ, mas com o modo isotrópico. Bigi et al. (1989, 1998) estimaram a densidade ocupacional de átomos de chumbo e estrôncio em amostras de HA, usando uma função Pearson VII (Hall et al., 1980). Nesse trabalho, uma amostra de uma HA carbonatada nanoestruturada tratada termicamente é analisada pelo método de Rietveld por meio do programa FULLPROF (Rodrigues-Carvaljal, 1997). A função Pearson VII e a função pseudo-Voigt (Hindleh e Johnson, 1972) foram empregadas para o ajuste do perfil de difração da amostra, com o objetivo de estimar a distribuição dos íons carbonatos inseridos estruturalmente na HA, as variações posicionais dos átomos da célula unitária, a densidade ocupacional dos átomos migrantes, os efeitos das

deformações anisotrópicas do reticulado com o modelo de Stephens (1999), as variações nos parâmetros da célula unitária e os aspectos da morfologia dos cristalitos.

## 2. Materiais e métodos

A hidroxiapatita carbonatada nanoestruturada foi sintetizada por precipitação utilizando soluções aquosas de  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ , 0,21 mol/L;  $(NH_4)_2HPO_4$ , 0,09mol/L e  $(NH_4)_2CO_3$ , 0,033 mol/L. A solução fosfato/carbonato foi adicionada sob fluxo de 4 mL/min à solução de cálcio. Todos os reagentes empregados são da marca Merck. A temperatura e o pH foram rigorosamente controlados em 3°C e 12, respectivamente. Depois da adição, a suspensão ficou em agitação por duas horas. O precipitado foi lavado, filtrado a vácuo e liofilizado. A amostra obtida foi submetida a um tratamento térmico “*in situ*” com taxa de 10°C.min<sup>-1</sup> a 500°C durante 6 horas. A amostra foi denominada HC13C5006h. Através da técnica de dessorção termoprogramada (DTP), foi determinado em 12,8 ( $\pm 0,64$ ) em peso o teor de íons  $CO_3^{2-}$  na amostra (Moreira, 2006). Os dados da difração de raios X para a HC13C5006h foram obtidos no Instituto de Física da USP de São Carlos com o difratômetro de pó Rigaku Rotaflex usando radiação de  $CuK\alpha$ , com monocromador de grafite. A medida de 2θ foi de 10° a 100°, passo 0,02° com tempo de 5 s. Para modelar os alargamentos das reflexões decorrentes do equipamento, foi usado o hexaboreto de lantâni ( $LaB_6$ , pó < 10 μm, e pureza igual a 99%, Aldrich™). Os dados do padrão  $LaB_6$  foram obtidos no mesmo instrumento de difração, variando a medida de 2θ de 25° a 130°, passo de 0,02° e com tempo de 5s.

### 2.1 Método de Rietveld

A análise de Rietveld (1967) é realizada através do ajuste dos dados de difração da amostra por um modelo teórico (Eq. 2), que utiliza o método dos mínimos quadrados visando à minimização do resíduo  $R_Y$ , dado por:

$$R_Y(x) = \sum w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (1)$$

onde  $y_i$  e  $y_{ci}$  são, respectivamente, as intensidades observadas e calculadas no  $i$ -ésimo passo (na escala 2θ),

$$w_i = \frac{1}{var y^{exp}} \text{ e } \vec{y} \text{ é o vetor } n\text{-dimensional}$$

cujas coordenadas são os parâmetros a serem refinados. O programa utiliza o algoritmo de Gauss-Newton para a minimização do resíduo  $R_Y(x)$ . O modelo teórico usado para descrever o perfil de uma amostra policristalina, corrigido o “background”, é baseado na expressão:

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

$S_k$  contém as informações estruturais e  $w_{ik}$  descreve o perfil da  $k$ -ésima reflexão que contribui para a intensidade no ponto  $i$ . O termo não estrutural da Eq.(2) é dado pela expressão (Thompson et al., 1987):

$$w_{ik} = t j_k L f_{ik} \Delta_{ik} 2\hat{e} \quad (3)$$

Nessa expressão,  $t$  é o passo do intervalo,  $j_k$  é o fator de multiplicidade,  $L$  é o fator Lorentz de polarização e  $f_{ik}(\Delta_{ik}, 2\hat{e})$  é a função que descreve a forma do perfil do pico de difração.

Entre os vários modelos disponíveis para o ajuste do perfil, destacamos a função Pearson VII e a pseudo-Voigt propostas por De Keijser et al. (1983). A função Pearson VII é escrita da seguinte maneira:

$$PV(x) = I_0 \left\{ 1 + \frac{x^2}{ma^2} \right\}^{-m} \quad 1 \leq m \leq \infty \quad (4)$$

Com  $I_0$  sendo a intensidade máxima no ponto  $x$  e  $a = \beta\Gamma(m)/[(m\pi)^{0.5}\Gamma(m-0,5)]$ , onde  $\beta$  é a largura integral em  $x$  e  $m$  é um parâmetro que varia entre uma função de Cauchy ( $m=1$ ) e uma função Gaussiana ( $m=\infty$ ), enquanto  $\Gamma$  representa a função gama. A função pseudo-Voigt é escrita do seguinte modo

$$pV(x) = I_0 \{ C^{pV}(x) + G^{pV(x)} \} \quad (5)$$

onde:

$$C^{pV}(x) = \eta \left\{ 1 + \frac{\pi^2 x^2}{(\beta_C)^2} \right\}^{-1} e$$

$$G^{pV}(x) = (1-\eta) \exp \left\{ -\frac{\pi^2 x^2}{(\beta_G)^2} \right\}^{-1} \text{ com } 0 \leq \eta \leq 1$$

A variação do parâmetro  $\eta$  produz uma função Gaussiana (pura) quando  $\eta = 0$  e uma função Lorentziana (pura) quando  $\eta = 1$ . No programa, os FWHM, para ambas as funções de perfil, são definidos por:

$$FWHM^2 = \left( U + D_{ST}^2 \right) \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W + \frac{I_G}{\cos^2(\theta)} \quad (6)$$

No caso da Pearson VII, o parâmetro  $m$ , que regula o decaimento da cauda, é função dos parâmetros  $X$  e  $Y$ , sendo definido no programa pela expressão:

$$m = m_0 + 100 \frac{X}{2\theta} + 10000 \frac{Y}{(2\theta)^2} \quad (7)$$

No modelo pseudo-Voigt, o parâmetro  $\eta$  indica a medida das contribuições Gaussianas e Lorentzianas para o alargamento do pico, sendo dado no programa pela expressão:

$$\eta = \eta_0 + X(2\theta) \quad (8)$$

A função  $D_{ST}^2$ , que aparece na Equação 6, tem vários modelos e é indicada quando se deseja obter o alargamento do pico devido à anisotropia de deformação de rede. O modelo usado nesse trabalho para descrever a totalidade do alargamento de deformação é dado por:

$$FWHM_{Def}^2(2\theta) = [(U - U_I) + D_{ST}^2(\alpha_D)] \tan^2(\theta) \quad (9)$$

onde o parâmetro  $U_I$  é um parâmetro da equação de Caglioti et al. (1957) dada por:

$$FWHM^2 = U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W \quad (10)$$

A Equação 10 é importante, pois ela permite extrair os alargamentos dos picos de reflexão decorrentes dos efeitos instrumentais do equipamento de difração. Além disso, para a aplicação da Equação 9, é necessário calcular o parâmetro  $U_I$ , que pode ser obtido por meio do refinamento de uma amostra-padrão, como o LaB<sub>6</sub>. O modelo  $D_{ST}^2$ , escolhido a fim de representar os alargamentos derivados das anisotropias das deformações, é baseado na expressão de Stephens (1999), que, para o grupo espacial hexagonal da HA, é dada por:

$$[D_{ST}^2(\alpha_D)] = \Gamma_A^2 = 10^{-8} \times 8 \times (\ln 2) \times \left( \frac{180}{\pi} \right)^2 \times \left( S_{400}(h^4 + k^4 + 3 \times h^2 \times k^2 + 2 \times h^3 \times k + 2 \times h \times k^3) + S_{004} \times (l^4) + 3 \times S_{112}(h^2 l^2 + k^2 l^2 + h k l^2) \right) \quad (11)$$

Os parâmetros  $S$ , que aparecem do lado direito da Eq.11, são refináveis e os  $hkl$  são os índices de Miller das reflexões de Bragg. O indicador numérico mais usado para avaliar o ajuste entre  $y_i$  e  $y_{ci}$  em cada passo, é o índice numérico  $RW_{WP}$ , definido como:

$$RW_{WP} = \left( \frac{\sum (w_i(y_i - y_{ci})^2)}{\sum (w_i y_i^2)} \right)^{0.5} \quad (12)$$

O índice de Bragg ( $R_B$ ) avalia a qualidade do ajuste das intensidades integradas de cada reflexão e é dado por:

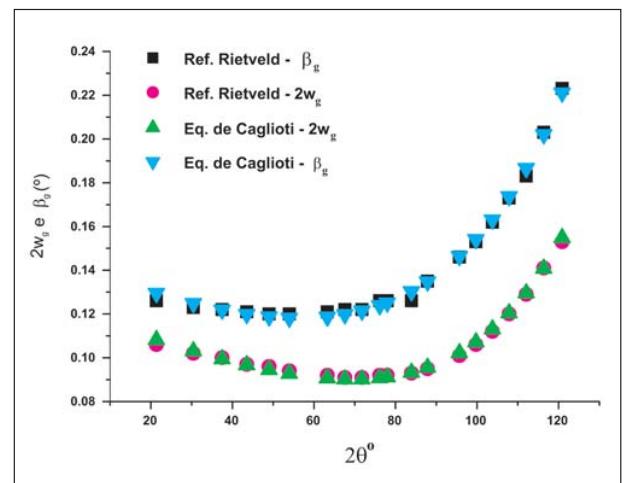
$$R_B = \sum |I_K^{Obs} - I_K^{Calc}| / \sum I_K^{Obs} \quad (13)$$

Segundo Young (1993), além dos critérios numéricos, é considerado de fundamental importância o critério gráfico de ajuste, baseado na diferença entre o difratograma calculado e o observado.

### 3. Resultados e Discussão

Os alargamentos a meia-altura  $2w_g$  e integrais  $\beta_g$  das reflexões de Bragg do material-padrão LaB<sub>6</sub> foram modelados por uma função TCHZ (Thompson et al., 1987), e estão em concordância com a função de Caglioti et al. (1957), conforme pode ser visto na Figura 1. Os parâmetros da curva instrumental dados pela Equação 10 são mostrados na Tabela 1. O cálculo desses alargamentos é importante para separar o efeito puro de microdeformação dado pela Equação 11. A função TCHZ foi também utilizada junto com a função Pearson VII para separar os alargamentos intrínsecos das reflexões (002) e (300), usando a metodologia proposta por Langford et al. (1988) com vistas a se obterem estimativas para os tamanhos médios de cristalitos e deformação média do reticulado nessas direções cristalográficas.

Os valores médios dos parâmetros  $m$  (1,13773) e  $\eta$  (0,93786) (Tabela 2) indicam que o perfil das reflexões da amostra tem caráter acentuadamente Lorentziano. As estimativas para os tamanhos de cristalitos e deformação média foram calculadas pelo gráfico de Williamson-Hall (Tabela 2). O tamanho médio aparente  $L_{hkl}$  dos cristalitos são indicativos de morfologia equiaxial. Na Figura 2, o gráfico de Williamson-Hall (1953) para as



**Figura 1** - Alargamentos  $2w_g$  e  $\beta_g$  em função de  $2\theta$  para o LaB<sub>6</sub>, ajustados pelas funções TCHZ e Caglioti.

**Tabela 1** - Parâmetros  $U_i$ ,  $V_i$  e  $W_i$  para  $2w_g$  e  $\beta_g$  do  $LaB_6$  da equação de Caglioti.

Largura	$U_i$	$V_i$	$W_i$
$2w_g$	0,01395	-0,0194	0,01487
$\beta_g$	0,02335	-0,0251	0,02069

**Tabela 2** - Valores médios obtidos para os parâmetros  $m$  e  $\eta$ , tamanhos de cristalitos e deformação média.

$m$	$\eta$	$L_{002}$ (nm)	$L_{300}$ (nm)	$e_{002}$	$e_{300}$
1,13773	0,93786	38	40	0,0026	0,003

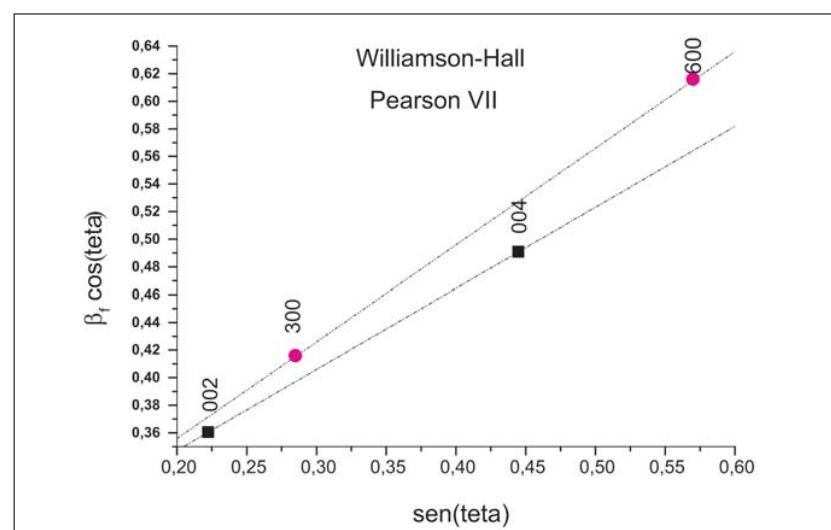
ordens múltiplas das reflexões (002) e (300) indicam a existência de microdeformações no reticulado da hidroxiapatita carbonatada induzidas provavelmente pelas mudanças estruturais ocorridas na célula unitária devido às trocas aniônicas.

As Figuras 3(a-b) mostram as contribuições para o FWHM das linhas de reflexões da amostra HC13C5006H decorrentes dos efeitos das microdeformações do reticulado. É possível notar que esse efeito ("strain") contribuiu significativamente para os alargamentos das linhas de reflexão, estando em concordância com os resultados obtidos por Baig *et al.* (1998) para apatitas carbonatadas. Em particular, nas direções  $hkl$  do espaço recíproco com menores distâncias interplanares ( $\leq 2,24 \text{ \AA}$ ) (região de baixa cristalinidade), concentram-se as maiores tensões internas nas células unitárias. É como se os íons  $(\text{CO}_3)^{2-}$  tivessem mais facilidade para a inserção no interior do reticulado nos grupos do  $(\text{PO}_4)^{3-}$  e da  $(\text{OH})^-$  nessas direções.

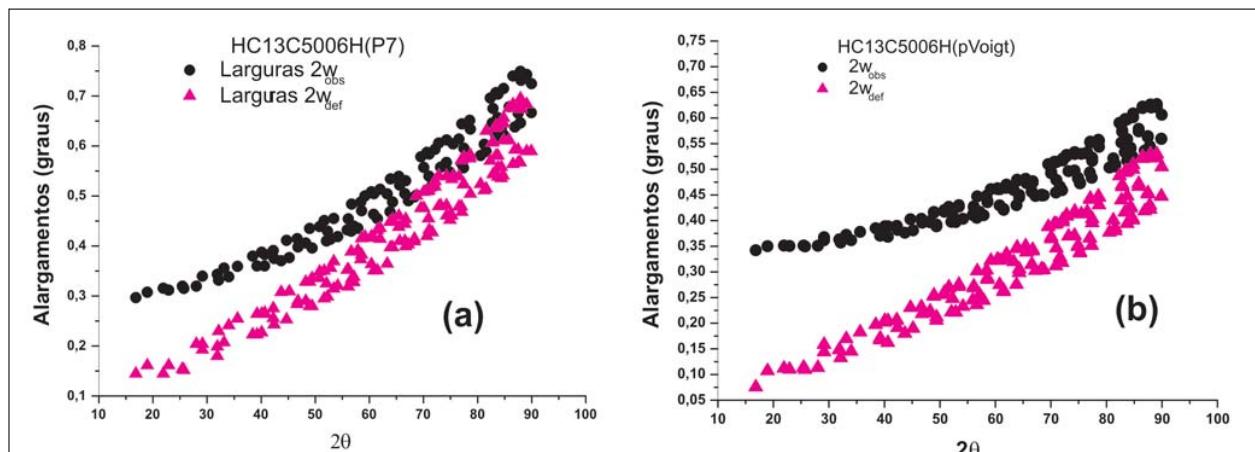
As Figuras 4(a-b) mostram os refinamentos de Rietveld dos dados de difração da amostra com as funções de perfil utilizadas. O ajuste gráfico mostra que o desempenho da pseudo-Voigt foi ligeiramente superior à Pearson VII.

A boa concordância para o ajuste dos dados experimentais com as diferen-

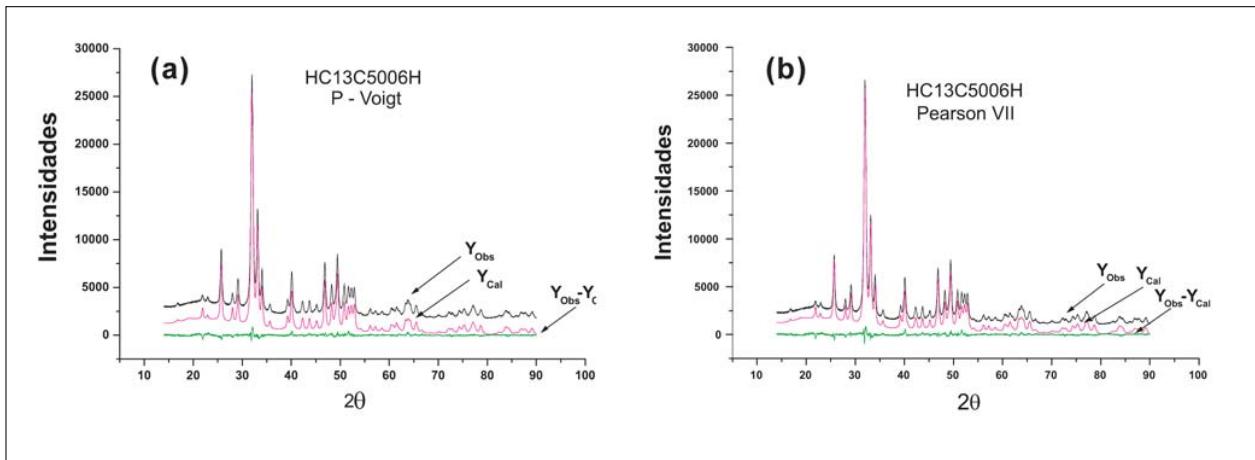
tes funções de perfil pode ser vista na Figura 5. Os FWHM mostram-se pouco dispersos em relação à reta identidade. Os dados constantes da Tabela 3 referem-se ao refinamento dos parâmetros estruturais com as diferentes funções de perfil utilizadas. A última coluna da Tabela 3 contém os valores estimados pelos refinamentos dos fatores de ocupa-



**Figura 2** - Gráfico de Williamson-Hall para as reflexões (002) e (300) da HC13C5006h.



**Figura 3** - FWHM decorrente das anisotropias das microdeformações para a amostra HC13C5006h: (a) Modelo Pearson VII e (b) Modelo pseudo-Voigt.



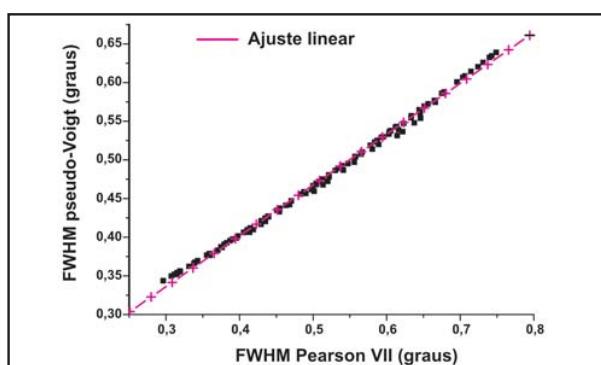
**Figura 4** - Refinamento de Rietveld da amostra HC13C5006h (a) pseudo-Voigt e (b) Pearson VII.

ção atômica (F.O) de cada átomo da célula unitária. O F.O traduz a relação entre o número de sítios preenchidos em uma determinada posição atômica e o total de sítios existentes naquela posição na célula unitária. Portanto o F.O é um número real variando entre 0 e 1.

De um modo geral, existe uma boa concordância dos parâmetros estruturais com os diferentes modelos funcionais adotados. Houve contração do parâmetro  $a$  ( $=b$ ) e expansão do-parâmetro  $c$ , quando comparados com a HAP de referência-padrão (Sudarsanan & Young, 1969). A diminuição do volume da célula unitária deve ser atribuída ao “strain” decorrente provavelmente das inserções aniónicas do elemento  $C$ . Os refinamentos dos F.O encontram-se próximos dos valores de referência e foram refinados de modo menos restritivo do que fizeram Bigi et al.(1989, 1999), quando do refinamento de Rietveld de amostras de HA com substituição catiônica no grupo do  $\text{Ca}^{2+}$ . Nesse trabalho, as coordenadas dos átomos de  $P$  e  $O4$  foram também refinadas incluindo os F.O desses átomos. Uma variação significativa na coordenada  $y$  do átomo de  $C$  no sítio do fosfato pode ser observada. Nos dois modelos, as coordenadas dos átomos  $O4$  e  $C$  não puderam variar livremente por causa de instabilidades que elas provocavam durante o refinamento. Os fatores térmicos foram refi-

**Tabela 3** - Parâmetros estruturais da HA e HAC13C5006h

HAP				
	$a(\text{\AA}) = 9,424(4)$	$c(\text{\AA}) = 6,879(4)$	$V(\text{\AA}^3) = 529,1$	
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
HC13C5006h – Pearson VII				
	$a(\text{\AA}) = 9.357(5)$	$c(\text{\AA}) = 6.922 (4)$	$V(\text{\AA}^3) = 524.973$	
	$R_B = 3,13\% R_{wp} = 8.58\%$			
Átomo	x	y	z	F.O
O1	0.32231(49)	0.47379(54)	0.25000(0)	0.513(4)
O2	0.58240(63)	0.45606(57)	0.25000(0)	0.507(4)
O3	0.34746(41)	0.26205(41)	0.06885 (38)	0.967(5)
P	0.40100(31)	0.37176(29)	0.25000(0)	0.418(1)
C(B)	0.40211(588)	0.54914(528)	0.25000(0)	0.109(1)
Ca1	0.33330(0)	0.66670(0)	0.00200(0)	0.333(0)
Ca2	0.24442(24)	0.98956(25)	0.25000(0)	0.500(0)
O4	0.00000(0)	0.00000(0)	0.17683(109)	0.128(7)
C(A)	0.00000(0)	0.00000(0)	0.17683(109)	0.050(7)
HC13C5006h – pseudo-Voigt				
	$a(\text{\AA}) = 9.358(4)$	$c(\text{\AA}) = 6.922(2)$	$V(\text{\AA}^3) = 525.091$	
	$R_B = 2.71\% R_{wp} = 7.66\%$			
Átomo	x	y	z	F.O
O1	0.32181(53)	0.47268(52)	0,2500	0.500(4)
O2	0.58215(52)	0.45732(49)	0,2500	0.521(3)
O3	0.34448(37)	0.26023(37)	0.06939(34)	0.964(4)
P	0.40199(30)	0.37265(28)	0.25000(0)	0.406(1)
C(B)	0.37361(483)	0.52797(459)	0.25000(0)	0.121(1)
Ca1	0.33330(0)	0.66670(0)	0.00200(0)	0.333(0)
Ca2	0.24478(19)	0.99003(23)	0.25000(0)	0.500(0)
O4	0.00000(0)	0.00000(0)	0.17983(104)	0.119(6)
C(A)	0.00000(0)	0.00000(0)	0.17983(104)	0.058(6)



**Figura 5** - Gráfico contendo os FWHM da HC13C5006h com as funções Pearson VII e pseudo-Voigt.

nados isotropicamente e, embora tendo sido obtidos valores diferentes, isso não alterou significativamente os resultados dos F.O. O refinamento dos fatores ocupacionais permitiu estimar o número de átomos migrantes em cada sítio. Os dados constantes da Tabela 4 estão em boa concordância e indicam, em termos de densidade ocupacional relativa, uma maior preferência de íons carbonato pelo sítios do O<sub>4</sub> (sítio A). Do refinamento dos fatores ocupacionais foram estimados em 11,70(±0,64)% e 13,20(±0,64)% os teores de íon CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> respectivamente com as funções Pearson VII e pseudo-Voigt ficando em boa concordância com o obtido pela DTP em 12,8(±0,64)%.

#### 4. Conclusões

Os alargamentos das reflexões da HC13C5006h foram ajustados com boa concordância pelos dois modelos funcionais usados para descrever o padrão de difração, entretanto a pseudo-Voigt teve um desempenho ligeiramente superior. Foram observadas variações dos parâmetros de rede, com contração de *a* (=b) e expansão de *c*. Variações posicionais nas coordenadas *x* e *y* do fósforo são indicativas de inserções iônicas nesse sítio. Os valores obtidos para os fatores ocupacionais confirmam distribuição de íons carbonato entre os sítios aniônicos, havendo predominância na substituição pelo sítio do fosfato. Entretanto a distribuição relativa, tomando as capacidades dos sítios, indicou ocupação preferencial do carbonato no sítio da hidroxila. O teor em peso de carbonato na amostra foi de aproximadamente 11,72 (±0,64)% com o modelo Pearson VII e 13,20 (±0,64)% com o modelo pseudo-Voigt, ficando em boa concordância com os resultados obtidos pela DTP de 12,8(±0,64)%. Os parâmetros microestruturais obtidos pelo gráfico de Williamson-Hall referentes às reflexões (002) e (300) confirmam anisotropia de deformação de rede cristalina. As estimativas para os tamanhos dos cristalitos indicam morfologia equiaxial, compatível com a elevada cristalinidade da amostra após o tratamento térmico. A microdeformação contribuiu significativamente para os alargamentos das linhas de difração em decorrência das deformações do reticulado causadas pela incorporação de íons carbonato.

#### 5. Referências bibliográficas

- BAIG, A. A., FOX, J. J., YOUNG, R. A., WANG, J. H., HIGUCHI, W. I., CHHETTRY, A., ZHUANG, H., OTSUKA, M. Relationship among carbonated apatite solubility, crystallite size, and microstrain parameters, *Calcif Tissue*, v. 64, p. 437-449, 1998.
- BIGI, A., FALINI, G., GAZZANO, M., ROVERI, N., TEDESCO, E. Structural refinements of strontium substituted hydroxyapatites, *Materials Science, Forum*, v.278-281, p 814-819,1998.
- BIGI, A., RIPAMONTI, A., BRÜCKNER, S., GAZZANO, M., ROVERI, N., THOMAS, S.A. Structure refinements of lead-substituted calcium hydroxyapatite by X-ray, *Acta Cryst.*, B45, p.247-251, 1989.
- CAGLIOTI, G., PAOLETTI, A., RICCI, F. P., 1957. Introduction to the Rietveld method. (1993). In: YOUNG, R. A. *The Rietveld Method*. Oxford : University Press. p.8.
- DE KEIJSER, TH. H., MITTEMEIJER, ROZENDAAL, H.C.F., The determination of crystallite-size and lattice-strain parameters in conjunction with the profile-refinement method for the determination of crystal structures, *J. Appl. Cryst.*, 16, p. 309-316, 1983.
- Tabela 4** - Estimativa do percentual da densidade ocupacional dos grupamentos iônicos de acordo com as funções Pearson VII e pseudo-Voigt.
- | Função Pearson VII |       |                          |                           |
|--------------------|-------|--------------------------|---------------------------|
| Átomo              | F.O   | Nº átomos por grupamento | (%) Densidade ocupacional |
| P(B)               | 0,418 | 4,76                     | 79,32                     |
| C(B)               | 0,109 | 1,24                     | 20,68                     |
| O <sub>4</sub> (A) | 0,128 | 1,44                     | 72,00                     |
| C(A)               | 0,050 | 0,56                     | 28,00                     |
- | Função pseudo-Voigt |       |                          |                           |
|---------------------|-------|--------------------------|---------------------------|
| Átomo               | F.O   | Nº átomos por grupamento | (%) Densidade ocupacional |
| P(B)                | 0,406 | 4,62                     | 77,05                     |
| C(B)                | 0,121 | 1,38                     | 22,95                     |
| O <sub>4</sub> (A)  | 0,119 | 1,31                     | 67,25                     |
| C(A)                | 0,058 | 0,69                     | 32,75                     |
- HALL, M. M. JR, VERARGHAVAN, V. G., RUBIN, H., WINCHELL, P. G. The approximation of symmetric X-ray peaks by Pearson type VII distributions, *J. Appl. Cryst.*, 10, p. 66-68,1977.
- HINDELEH, A. M., JOHNSON, D. J. Crystallinity and crystallite size measurement in cellulose fibres: 1. Ramie and Fortisan, *Polymer*, 13, p. 423-430, 1972.
- LANGFORD, J. I., DELHEZ, R., DE KEIJSER, TH. H., MITTEMEIJER. Profile analysis for microcrystalline properties by the Fourier and other methods, *Aust. J. Phys.*, 41, p.173-87,1988.
- LEGEROS, R. Z., LEGEROS, J. P. An introduction to bioceramics. In: HENCH, L. L., WILSON, J. (eds). *World Scientific*, London, 1993, Chapter 9, p. 139-180.
- MIR, M., ROSSI, A. M., MASCARENHAS, Y. P. Análise microestrutural da hidroxiapatita Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>4</sub> sintética. In: Reunião da SBCr, 17. Campinas, 2005. p.65.
- MOREIRA, A. P. D. Síntese e caracterização de carbonato apatitas nanoestruturadas. Rio de Janeiro: Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006. (Dissertação de Mestrado).
- RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *Appl. Cryst.*, 22, p. 65-71, 1967.
- RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. Short reference guide of the program FULLPROF, 1997. Available electronically by anonymous ftp in the directory pub/divers/fullp on the computer bali.saclay.cea.fr
- STEPHENS, P. W. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction, *J. Appl. Cryst.*, 32, p. 281-289, 1999.
- SUDARSANAN, K., YOUNG, R. A. Significant precision in crystal structural details: holly springs hydroxyapatite, *Acta Cryst.*, B25, p.1534, 1969.
- THOMPSON, P., COX, D. E., HASTING, J.M. Rietveld refinement of Debye-Scherrer X-ray data from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Appl. Crystallogr.*, 20, p.79-83, 1987.
- WILLIAMSON, G. K., HALL, W. H. X-Ray line broadening from filed aluminium and wolfram, *Acta Metallurgica*, 1, p. 21-31, 1953.
- YOUNG R. A., Introduction to the Rietveld method. In: YOUNG, R.A. (ed.). *The Rietveld Method*. London: Oxford, University Press, 1993.

Artigo recebido em 18/12/2007 e aprovado em 03/09/2008.