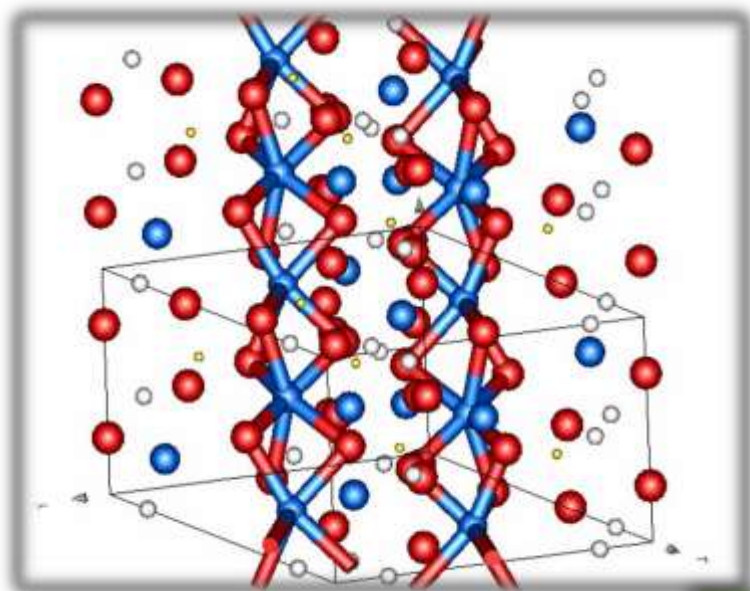


Calcita, Hidroxiapatita e β -Fosfato Tricálcio como absorvedores do ultravioleta

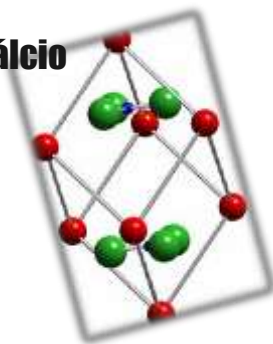
Tatiana Santos de Araujo Batista
João Batista dos Santos-Filho



Calcita, Hidroxiapatita e β -Fosfato Tricálcio como absorvedores do ultravioleta

Tatiana Santos de Araujo Batista

João Batista dos Santos-Filho



Há evidências de que a exposição ao sol constitui o fator de risco mais importante para o desenvolvimento do câncer de pele. A fim de minimizar os efeitos do sol, o uso diário de filtro solar é extremamente importante. Diante disso, filtros solares inorgânicos constituem uma maneira mais segura de proteger a pele desses efeitos. Garantir produtos eficazes envolve estudos sobre o desenvolvimento de nanomateriais que podem absorver ou refletir a radiação ultravioleta. Calcita, Hidroxiapatita e β -fosfato tricálcio têm excelentes propriedades para uso em filtro solar: biocompatibilidade, podem ser produzidos em nanoescala, a absorção do UVB (290-320 nm) ao UVA (320-400 nm) pode ser obtida pela simples introdução de um dopante e apresentam boa relação custo-benefício.

Tatiana Santos de Araujo Batista

João Batista dos Santos-Filho

Calcita, Hidroxiapatita e β -Fosfato Tricálcio como absorvedores do ultravioleta



**Calcita, Hidroxiapatita
e β -Fosfato Tricálcio como
absorvedores do ultravioleta**

Tatiana Santos de Araujo Batista

João Batista dos Santos-Filho

Professores e pesquisadores do Instituto Federal de Sergipe

Calcita, Hidroxiapatita e β -Fosfato Tricálcio como absorvedores do ultravioleta

1ª edição



**INSTITUTO
FEDERAL**
Sergipe

CALCITA, HIDROXIAPATITA E β -FOSFATO TRICÁLCIO COMO ABSORVEDORES DO ULTRAVIOLETA

Tatiana Santos de Araujo Batista
João Batista dos Santos-Filho

Editor chefe: Igor Adriano de Oliveira Reis

Conselho editorial: EDIFS

Capa: Tatiana Santos de Araujo Batista

Arte final e diagramação: Tatiana Santos de Araujo Batista

Nenhuma parte desta obra pode ser reproduzida ou duplicada sem
autorização expressa da autora e do editor.

©2016 by Tatiana Santos de Araujo Batista

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

B333c Batista, Tatiana Santos de Araújo

**Calcita, Hidroxiapatita e B-Fosfato Tricálcio
como absorvedores do ultravioleta [recurso eletrônico
] / Tatiana Santos de Araújo Batista, João Batista dos
Santos Filho – 1. ed. - Aracaju : IFS, 2016.**

190 p.: il.

ISBN: 978-85-68801-15-4

**1. Biomateriais. 2. Nanotecnologia. 3. Técnicas de
caracterização. I. Título. II. Santos Filho, João Batista dos.**

CDU 620.3

Ficha catalográfica elaborada pela Direção Geral de Bibliotecas do IFS

IFS

Avenida Jorge Amado, 1551 - Loteamento Garcia Bairro Jardins
Aracaju / Sergipe.

CEP.: 49025-330 TEL: 55 (79) 3711-3222

E-mail: edifs@ifs.edu.br

Publicado no Brasil – 2016

Dedicamos este livro a Deus e a nossa família, que é referência de dedicação, perseverança, parceria e ética. Em especial a nossa querida e amada filha Larissa, por todos os dias nos proporcionar a oportunidade de experimentar a mais pura forma de amor.

Agradeço a *Deus* por estar por estar sempre presente em todos os momentos de minha vida sempre guiando e abençoando, não permitindo que eu fraquejasse frente aos desafios da vida, e que é o maior responsável por este trabalho. Obrigada por tudo! A *Larissa*, minha filha amada, que todos os dias ensina-me a ser mãe, cujo amor, carinho e sinceridade inspira-me e me torna o ser humano mais feliz do mundo. Ao meu esposo *João Batista* pelo amor, carinho e companheirismo, não medindo esforços para incentivar-me. Você foi fundamental na realização deste trabalho. A minha mãe *Rosângela* por ter me ensinado a viver com seriedade, caráter, respeito e perseverança, através de seus exemplos de vida. Obrigada pelo seu infinito amor e pelas orações. A minhas irmãs *Michely* e *Natália Keli* pelo amor, carinho, incentivo e confiança. Aos meus sogros *João e Josefa* e meus cunhados *Marcio, Gilmar, Flávia e Alexsandra* pelo carinho e atenção sempre disponíveis. Ao *Prof. Dr. Walter Miyakawa*, pela colaboração na realização do trabalho, competência, amizade, disponibilidade constante e pela troca de experiências. Sem a sua contribuição não teria sido possível as análises de AFM. A *Prof^a. Dra. Susana de Souza Lalic* pela colaboração durante meu Doutorado. A *Prof^a. Dra. Edésia M. B. de Sousa*, por tornar possíveis as análises de absorção óptica no ultravioleta-visível. A *Prof^a. Dra. Roseli Gennari*, que contribuiu com as análises de absorção óptica dos líquidos na IFUSP. Ao *Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA)* por tornar possível as análises de AFM. A *Daniel Andrada Maria* pelo acompanhamento nas medidas de absorção óptica no CDTN/CNEN. Ao amigo *Dr. Julio Cesar Menezes* pelo apoio e por estar sempre torcendo pelo meu sucesso. Ao amigo *Dr. Francisco Assis Almeida* pelo apoio, disponibilidade e incentivo durante o meu mestrado.

A *Geovana Dresch Webler* pela parceria desde 2012. Obrigada pela paciência e disponibilidade na caracterização de minhas amostras. Ao *IFS*. Meus sinceros agradecimentos a todos que contribuíram de alguma forma para que este trabalho pudesse existir.

Tatiana S. de Araujo Batista

Agradeço aos meus pais *João e Josefa* que não mediram esforços para que eu pudesse chegar até aqui. Aos meus irmãos *Marcio, Flavia, Gilmar e Alexsandra* e a imensa lista de *tios, primos, cunhados e amigos* onde pude ter grande apoio para lutar mesmo nas grandes adversidades. À minha querida *Tatiana* por estar do meu lado em todos os momentos com seu amor, incentivos, paciência e sugestões que me fizeram seguir mais confiante a cada dia.

João Batista dos Santos-Filho

“A inteligência humana só tem sentido quando somada à sabedoria de Deus.”

Tatiana Santos de Araujo Batista

“Porque o Senhor dá a sabedoria, e da sua boca vem à inteligência e o entendimento.”

Provérbios 2:6

PREFÁCIO

Este livro é fruto de um trabalho realizado durante três anos de Doutorado (2007-2010) desenvolvido na Universidade Federal de Sergipe. Na escrita deste livro determinados objetivos guiaram nossos esforços e dedicação. Tais como mostrar os perigos da exposição ao sol sem os devidos cuidados, a importância dos filtros solares diante do aumento de casos de câncer de pele. Mais principalmente apresentar métodos de produção e caracterização de excelentes absorvedores da região UV: calcita, hidroxiapatita e β -fosfato tricálcio que absorvem na região do UV podendo ser parte ativa na produção de produtos fotoprotetores. Os íons Zn^{2+} , Mn^{2+} ou Fe^{3+} incorporados a matriz desses materiais são testados quanto a sua atividade óptica na região do UV.

A ideia de incorporar esse carbonato e fosfatos a produtos cosméticos agindo como fotoprotetores surgiu por sua biocompatibilidade e ausência de toxicidade. Além disso, a absorção do UVB (290-320 nm) ao UVA (320-400 nm) pode ser obtida pela introdução de um dopante. A escolha dos íons Zn^{2+} , Mn^{2+} ou Fe^{3+} como dopantes destes materiais também foi devido a sua baixa toxicidade e boa biocompatibilidade.

Este livro é constituído de uma introdução, que aborda de forma sucinta a necessidade e importância do uso de filtros solares. Sendo oferecida ao estudioso do assunto a possibilidade do uso de calcita, hidroxiapatita e β -fosfato tricálcio para essa aplicação. No primeiro capítulo são apresentados alguns itens importantes para o entendimento dos

fenômenos que envolvem filtros solares. Mostram-se os efeitos da radiação ultravioleta na pele, a importância e a classificação dos filtros solares, assim como as características que irão garantir sua eficácia e segurança. Explica-se porque os filtros solares constituídos de material inorgânico e biocompatível são uma alternativa segura e eficaz para proteger da radiação ultravioleta. Tendo em vista que o enfoque do livro é utilizar calcita, hidroxiapatita e β -fosfato tricálcio como ingredientes ativos de filtros solares, nos próximos dois capítulos são debatidas algumas questões relacionadas a esses materiais: características, fórmulas químicas e arranjo dos átomos em suas estruturas, os efeitos dos íons Zn^{2+} , Mn^{2+} e Fe^{3+} sobre suas matrizes. São esclarecidas algumas características dos diferentes métodos de produção, focando-se na técnica de precipitação química. Parâmetros importantes, tais como temperatura, tempo de reação e outros também são discutidos. O quarto capítulo trata das técnicas de caracterização utilizadas no estudo desses materiais. Os próximos três capítulos relata o estudo das propriedades estruturais, morfológicas e ópticas desses materiais e avalia a sua aplicabilidade como filtros solares.

SUMÁRIO

Introdução	5
Capítulo 1- Radiação ultravioleta e filtros solares.....	9
Capítulo 2- Calcita: estrutura, aplicações e produção.....	29
Capítulo 3- Hidroxiapatita e β -fosfato tricálcio: estrutura, aplicações e produção.....	37
Capítulo 4- Técnicas de caracterização.....	57
4.1 Difração de raios X	57
4.2 Espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva	63
4.3 Microscopia de força atômica	65
4.4 Espectroscopia no ultravioleta/visível.....	70
4.5 Equipamentos e condições utilizadas nas análises	75
Capítulo 5- Caracterização de calcita	79
Capítulo 6- Caracterização de hidroxiapatita	93
Capítulo 7- Caracterização de β -fosfato tricálcio	39
Referências Bibliográficas	

INTRODUÇÃO

A sociedade em que vivemos considera pele bronzeada como um sinônimo de beleza e bem-estar. Entretanto, a exposição ao sol em excesso e sem proteção adequada, visando possuir um corpo bronzeado, é desaconselhável e pode causar efeitos prejudiciais à saúde (MOTA *et al.*, 2003).

Nos últimos anos, tem havido um aumento dramático na prevalência mundial de câncer de pele (Cancer Research UK, 2008; KEENEY *et al.*, 2009). No Brasil, segundo o Instituto Nacional do Câncer (INCA), o câncer de pele é um tumor bastante comum e, em 2013, mais de 130.000 casos foram diretamente relacionados com a exposição ao sol. Na Austrália, o câncer de pele é o tumor que mais mata, sendo considerada uma calamidade pública. O câncer de pele também contribui significativamente para o aumento dos custos em cuidados com a saúde nos Estados Unidos. No Reino Unido, o número de casos de câncer de pele quase triplicou desde o início de 1980, e embora haja 72.000 casos de câncer de pele registrados a cada ano, o número real de casos é estimado em mais de 100.000 (TELFER, 2009). Com isto, há necessidade de filtros solares extremamente eficazes, que possam garantir grande segurança aos usuários (SBD, 2008).

Um filtro solar ideal deve conter em sua formulação, substâncias ou materiais com ampla capacidade de absorção da radiação UVB,

responsável pela formação de eritemas e em longo prazo câncer de pele; e substâncias ou materiais com capacidade de absorção da radiação UVA, responsável pelo fotoenvelhecimento, formação de radicais livres e câncer de pele. O sistema de filtros solares em uma formulação deve ser estável e conservar suas propriedades quando expostos à luz, devem ser atóxicos e inócuos para a pele sadia. Devem, também, apresentar boa relação custo-benefício (COSTABILE, 1989).

A situação em que o Brasil e outros países em desenvolvimento se encontram hoje, de grandes compradores de tecnologias importadas ou pagadores de *royalties* para laboratórios farmacêuticos estrangeiros, torna o processo de ampliação do sistema de saúde vigente muito oneroso ou, muitas vezes, não atende a suas necessidades específicas (FUNARI & FERRO, 2005). A criação de modelos nacionais de saúde, pautados nas aptidões e carências de países em desenvolvimento, é tida como fundamental para tornar o acesso à saúde pública mais abrangente e de melhor qualidade (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2002). Isto, é claro, inclui o desenvolvimento de novos produtos voltados para a proteção solar da pele.

No Brasil apenas uma pequena parte da população tem acesso ou consciência da necessidade de proteção contra os efeitos nocivos dos raios solares, o que significa um enorme potencial de crescimento para o setor.

No mercado brasileiro existem comercialmente à disposição diversas formulações de filtros solares, porém o uso dos mesmos pode trazer prejuízos severos à saúde, como por exemplo, causar alergias em

peles sensíveis devido à presença de compostos aromáticos conjugados com um grupo carbonila ou mesmo o câncer ocasionado pela benzofenona-3. Alguns produzem uma película branco-azulada na pele (ZnO e TiO₂) o que é esteticamente indesejável, e que pode diminuir o fator proteção. Outros nem mesmo absorvem em toda região ultravioleta (SERPONE *et al.*, 2007; DUNFORD *et al.*, 1997; FLOR *et al.*, 2007). E no Brasil apresentam um preço elevado.

Sendo assim, a busca de novos materiais que possam ser usados na formulação de filtros solares permitindo uma maior proteção contra os raios solares e com características fotoestáveis tem sido objeto de vários estudos, com investimentos milionários no setor (MASUI *et al.*, 2006; YABE & SATO, 2003).

O carbonato de cálcio, a hidroxiapatita e o fosfato tricálcio estão presentes na fase mineral dos ossos e dentes e têm larga aplicação na medicina e ortopedia, especialmente a hidroxiapatita (AHN *et al.*, 2001; LYNCH *et al.*, 1999). A absorção do UVB (290-320 nm) ao UVA (320-400 nm) pode ser obtida pela introdução de Zn²⁺, Mn²⁺ ou Fe³⁺ como dopantes desses materiais. Além disso, esses íons apresentam baixa toxicidade e boa biocompatibilidade. Não há relatos na literatura de trabalhos envolvendo aplicações desses materiais em filtro solar, assim como nenhuma atenção é dada as suas propriedades ópticas.

Este livro visa contribuir com informações relevantes sobre os efeitos nocivos da radiação ultravioleta, a importância do uso de filtros solares, bem como a constituição desses. Também relata características e

métodos de produção de carbonatos de cálcio (calcita) e fosfatos de cálcio (hidroxiapatita e β -fosfato tricálcio) e aplicação desses como filtros solares comprovados pelas suas caracterizações químicas e físicas. Os carbonatos de cálcio e fosfatos de cálcio dopados com Zn^{2+} , Mn^{2+} ou Fe^{3+} que absorvem na região do UV podem ser parte ativa na produção de produtos fotoprotetores.

CAPÍTULO 1- RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA E FILTROS SOLARES

A radiação não ionizante compreende a ultravioleta (UV), com comprimento de onda entre 200 e 400 nm, a luz visível, de 400 a 700 nm, e a infravermelha, de 700 a 1700 nm (Figura 1).

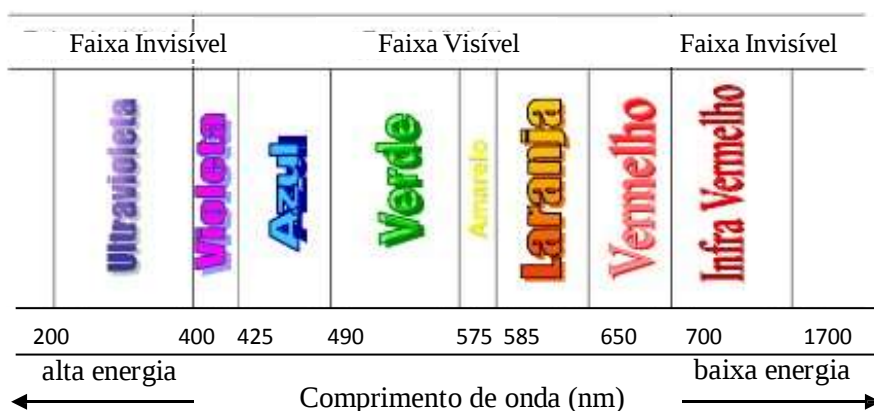


Figura 1 – Radiação solar não ionizante (KIRCHOFF, 1995).

A energia da radiação eletromagnética aumenta com a redução do comprimento de onda, assim a radiação UV é a de menor comprimento de onda e, consequentemente, a mais energética, ou seja, a mais propensa a induzir reações fotoquímicas. Por esta razão, as radiações UV são as mais preocupantes quando se pensa em fotoproteção (OSTERWALDER *et al.*, 2000).

Quanto aos danos causados a pele a radiação ultravioleta é dividida em três categorias: UVC (200-290 nm), UVB (290-320 nm) e UVA (320-400 nm), conforme figura 2 (EPSTEIN, 1997; KIRCHOFF, 1995).

A radiação solar abaixo de 290 nm atinge pouco a superfície terrestre, sendo grande parte absorvida pelo O₂, gerando ozônio (EPSTEIN, 1997; ROY *et al.*, 1998; VANQUERP *et al.*, 1999). Os raios UVB ultrapassam a camada de ozônio, atingem a pele, penetrando até a camada basal da epiderme e, através de um efeito direto, causam eritema, imunossupressão, inibição da síntese de DNA, RNA, alterações da síntese de proteínas das membranas celulares e mutação celular, nos casos de carcinomas de células basais e escamosas. Esses raios são parcialmente bloqueados pela camada de ozônio, e a diminuição de 1% desta provoca o aumento de 2% da radiação UVB na superfície do planeta, o que gera uma elevação potencial da incidência de câncer de pele.

Já os raios UVA (320-400 nm) interagem indiretamente, em nível de derme reticular, induzindo a produção de radicais livres que podem ocasionam envelhecimento precoce e indução tumoral (MATSUI & DELEO, 1991; SCHARFETTFER-KOCHANNEK *et al.*, 1997). Apesar de serem menos carcinogênicos do que os UVB, os raios UVA atingem de 10 a 100 vezes mais a superfície da Terra (EPSTEIN, 1997). Além disso, a densidade de fluxo energético, que é a energia radiante por unidade de tempo e unidade de área, da radiação UVA é 10 a 20 vezes maior do que a densidade de fluxo energético dos raios UVB. Ou seja, se nos expusermos ao Sol por muito tempo, os efeitos acumulativos de longo prazo da radiação

simultânea UVB e UVA serão aditivos na indução do câncer de pele. Desse modo, existem muitos estudos para desenvolver e avaliar materiais que possam prevenir o câncer de pele, utilizados como filtro solar (COLE & VAN, 1992; SAYRE *et al.*, 1992).

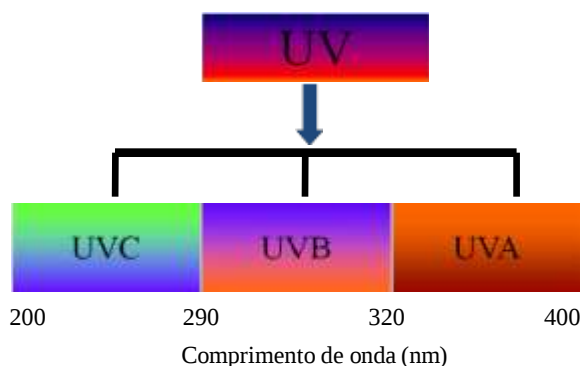


Figura 2 – Esquema do espectro da radiação ultravioleta.

Os filtros solares são substâncias capazes de absorver a energia eletromagnética na faixa denominada ultravioleta e emití-la sob outra forma (geralmente na faixa do infravermelho, gerando sensação de calor). Com isto, não ocorre a penetração da radiação na pele, evitando-se os danos (UITTO *et al.*, 1997). A eficácia dos filtros solares é dependente da sua capacidade de absorção da energia radiante, que é proporcional à sua concentração, intervalo de absorção e comprimento de onda onde ocorre absorção máxima (ARAUJO & SOUZA, 2008; DE PAOLA & RIBEIRO, 1998).

Além de absorver ou refletir a radiação ultravioleta incidente, um produto para proteção solar deve ainda ser estável na pele humana e ao calor, e ser fotoestável sob a luz do sol para permitir proteção durante várias horas, evitando assim o contato da pele com produtos de degradação. Paralelamente, os filtros solares ainda não devem ser irritantes, sensibilizantes ou fototóxicos. Eles devem recobrir e proteger a superfície da pele, mas não devem penetrá-la, para que não se tenha uma exposição sistêmica a essas substâncias. Os filtros solares não devem ser tóxicos, já que são absorvidos traços desses através da pele ou ingeridos após a aplicação nos lábios. Finalmente, um bom filtro solar deve ser resistente à água, insípido, inodoro e incolor, e deve ser compatível com formulações cosméticas (NOHYNEK *et al.*, 2001; JOHNCOCK, 2000).

O controle de qualidade dos filtros solares é de grande importância para a obtenção de um produto de boa espalhabilidade e estabilidade. São importantes as análises físico-químicas, tais como odor, coloração, aparência física, centrifugação, tamanho de gotículas, viscosidade, determinação do pH, condutividade elétrica, análise cromatográfica e espectrofotométrica, e análises microbiológicas (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2004).

No Brasil os filtros solares são considerados cosméticos (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2002), sendo produtos com indicações específicas, cujas características exigem comprovação de segurança e/ou eficácia, bem como informações e cuidados quanto ao modo e restrições de uso. Nos Estados Unidos da

América, o FDA (*Food and Drug Administration*) considera esses produtos como “OTC” (*over the counter*) - uma denominação utilizada para medicamentos de venda livre - desde 25 de agosto de 1978, quando utilizados em seres humanos (RUVOLO JÚNIOR, 1997). Eles são considerados produtos para prevenção de efeitos agudos (como o eritema solar) e crônicos (como o câncer de pele) causados pela radiação solar (FDA, 1999).

Existem duas classes de filtros solares: orgânicos e inorgânicos, classificados rotineiramente e, respectivamente, como filtros de efeito químico (filtros químicos) e filtros de efeito físico (filtros físicos) (DIFFEY *et al.*, 1997). Tal classificação, na realidade, apresenta apenas um caráter comercial e necessita ser reavaliada. Os processos de absorção e reflexão de radiação são considerados fenômenos físicos desde que não haja uma reação química. Assim, uma molécula absorvedora de radiação UV não necessariamente deve ser chamada de filtro químico. A classificação de filtros orgânicos e inorgânicos torna-se mais sensata uma vez que nos filtros orgânicos existe a presença de compostos orgânicos e nos inorgânicos há a presença de materiais inorgânicos. Geralmente os compostos orgânicos protegem a pele pela absorção da radiação, e os inorgânicos pela reflexão da radiação. Ressalta-se que os fenômenos reflexão e espalhamento dependem do tamanho de partículas do filtro inorgânico, entre outros fatores, e não do fato de ser composto orgânico ou inorgânico. Alguns exemplos de filtros solares orgânicos e inorgânicos são mostrados na tabela 1.

Tabela 1 – Exemplos de filtros solares orgânicos e inorgânicos (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2006).

Filtros orgânicos		Filtros inorgânicos
Filtros UVB	Filtros UVA	Dióxido de titânio
PABA	Benzofenonas	Óxido de zinco
Salicilatos	Antranilatos	Carbonato de magnésio
Ácido cinâmico	Dibenzoilmetanos	Óxido de magnésio
Cânfora		Clorato de ferro

Os filtros orgânicos são compostos aromáticos conjugados com um grupo carbonila que atuam por absorção da radiação na faixa UVA ou UVB, mas apresentam alto potencial alergênico: penetram na pele causando alergias, reações de toxicidade e irritações de pele (SCHULZ *et al.*, 2002).

Os filtros inorgânicos vêm sendo usados cada vez mais frequentemente. Eles agem como uma barreira física que não permite a passagem da radiação, sem especificidade quanto às radiações UVA e UVB. Sua popularidade vem do fato de não serem tóxicos, além de muito eficazes na proteção contra a radiação UV. Esses filtros são constituídos de partículas também denominadas de pigmentos inorgânicos, que, quando incorporadas em uma formulação, ficam suspensas. O tamanho destas

partículas é de suma importância, não apenas para a eficácia do filtro solar, mas também para a aparência do produto cosmético (DE PAOLA, 2001; ARAUJO *et al.*, 2007-b).

Os filtros inorgânicos são a nova geração de filtros, compostos de pós muito finos, opacos e inertes (diâmetros inferiores a 200 nm). Esses materiais, ou micro pigmentos (dióxido de titânio, talco, mica, óxido de zinco, óxido de ferro, caulim), refletem a luz como espelhos microscópicos. Partículas tão finas não podem ser obtidas por processo mecânico, sendo necessário o uso de processos químicos para produzi-las. Utilizados isoladamente e em concentração superior a 4-5%, esses pigmentos produzem uma emulsão bastante espessa e difícil de aplicar. Existe então o risco das partículas aglutinarem-se, e nesse caso, a luz passaria a ser refletida de maneira mais intensa já que o tamanho seria maior. Assim, as superfícies onde o produto fosse aplicado passariam a ter uma cor branco-azulada, fenômeno que daria origem a uma diminuição do fator de proteção. Esta é a principal razão pela qual os filtros orgânicos e os inorgânicos são utilizados em conjunto nos filtros solares de forma a garantir emulsões mais fluídas, transparentes na pele e com fator de proteção mais elevado. O grande problema é que a combinação entre esses filtros pode causar alto grau de irritabilidade quando aplicada à pele (HARRY, 1973; LILI *et al.*, 2006; PINNELL *et al.*, 2000).

O comportamento óptico de nanomateriais depende fortemente do tamanho e da forma das partículas (ARAUJO *et al.*, 2007-a; FLOR *et al.*, 2007; SHAATH, 2005). Isso quer dizer que nanopartículas de um mesmo

material podem apresentar diversas propriedades ópticas e se prestarem a aplicações variadas, desde que possuam formas e tamanhos diferentes. Atualmente, a síntese de partículas na escala nanométrica tem sido foco de interesse, tanto como pesquisa básica quanto aplicada, dando especial ênfase às relações de dependência do tamanho da partícula com suas propriedades. Na indústria de cosméticos, por exemplo, materiais inorgânicos com controle de tamanho de partículas e com espectro de absorção na faixa do ultravioleta podem ser utilizados em uma variedade de produtos, sendo um desses os filtros solares.

Como já foi dito, o tamanho das partículas é extremamente importante na proteção solar. Durante a produção de um filtro solar, também é necessário um cuidado para não formar partículas aglomeradas, porque o efeito final do produto diminuiria, e uma dispersão ruim geraria uma camada esbranquiçada ou colorida na pele (HARRY, 1973; FLOR *et al.*, 2007).

Os dois materiais inorgânicos mais usados e aprovados tanto nos Estados Unidos quanto no Japão e na Europa, são o dióxido de titânio e o óxido de zinco. Esses óxidos apresentam alto índice de refração de partícula, e, portanto, alta capacidade de refletir a luz. Embora ambos sejam oriundos de metais, possuem propriedades ópticas diferentes, especialmente quando na forma de micropartículas (RIBEIRO, 2006; DE PAOLA & RIBEIRO, 1998).

As micropartículas de óxido de zinco propiciam uma proteção maior contra os raios UVA (340-380), enquanto o dióxido de titânio

dispersa e absorve principalmente os raios UVB (RIBEIRO, 2006). O problema desses filtros é seu inconveniente antiestético, pois como se depositam sobre a pele e refletem toda luz visível, o efeito final é um visual branco difícil de mascarar.

As partículas mais brancas e, conseqüentemente, as que são mais visíveis são aquelas que difundem a luz com maior eficiência. O tamanho da partícula na qual isto acontece varia de um material para outro. No caso do óxido de zinco, a eficiência máxima de difusão é atingida com partículas de cerca de 0,8 μm de diâmetro. No caso do dióxido de titânio, o melhor tamanho para difusão é de 0,25 μm (ARAUJO & SOUZA, 2008; LILI *et al.*, 2006; PINNELL *et al.*, 2000).

O outro grande inconveniente no uso de óxido de zinco e dióxido de titânio em filtros solares, especialmente na forma de nanopartículas está relacionado à sua atividade fotocatalítica. TiO_2 e ZnO quando expostos a luz ultravioleta emitem elétrons, esses elétrons por sua vez, induzem a formação de peróxidos e radicais livres. Essas espécies irão oxidar e degradar outros ingredientes na formulação, comprometendo a segurança do produto. Além disso, podem danificar as proteínas, lipídios e o DNA do indivíduo (YABE & SATO, 2003). Por isso, a concentração desses óxidos é limitada a 25% (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2006), o que corresponde ao bloqueio de apenas 14% da radiação UVB.

A princípio, filtros inorgânicos podem ser incorporados a quaisquer veículos comumente usados para filtros orgânicos; por exemplo, emulsões, óleos, géis e batons. A escolha do veículo é influenciada por vários fatores, técnicos e comerciais (FLOR *et al.*, 2007).

O envolvimento de pesquisadores brasileiros na produção de filtros solares está voltado para elaboração de projetos de diversas naturezas, particularmente envolvendo nanotecnologias, com participação de instituições e empresas incubadas. O desenvolvimento de sistemas de proteção solar mais eficiente e seguro podem ser alcançados através de formulações com pouca penetração na pele, usando materiais inorgânicos biocompatíveis. Os filtros solares inorgânicos representam um dos melhores e mais efetivos métodos para proteger a pele, devido ao seu baixo nível de irritabilidade da pele, sendo recomendável para as crianças e pessoas com peles sensíveis (SERPONE *et al.*, 2007).

O desenvolvimento de um sistema eficaz e seguro iniciam-se com a escolha dos constituintes da formulação (ingredientes ativos do filtro solar), seguida da investigação experimental desses constituintes. Essa investigação inclui, além de produzir ingredientes ativos que poderiam ser usados em filtros solares, a análise das suas propriedades ópticas, tamanho de partículas e presença de espécies tóxicas.

CAPÍTULO 2- CALCITA: ESTRUTURA, APLICAÇÕES E PRODUÇÃO

O carbonato de cálcio (CaCO_3) é um sólido que apresenta duas fases distintas: calcita (romboédrica) e aragonita (tetragonal) e instável acima de 400 °C (MENADAKIS *et al.*, 2007; NEGRO & UNGARRETI, 1971). Esse material é encontrado na natureza sob ambas as formas em cristais bem formados e com grandes dimensões. Particularmente, na fase calcita, o CaCO_3 é um mineral de grande importância geoquímica e geofísica (TEMMAM *et al.*, 2000).

A calcita é um material birrefringente, o que permite a sua utilização em dispositivos ópticos, e apresenta bandas de absorção óptica na região do infravermelho, o que tem chamado a atenção dos pesquisadores para a possibilidade de se produzir lasers. Por ser biocompatível, também é usada como biomaterial na substituição de ossos (GUILLEMIN *et al.*, 1987; HENISCH *et al.*, 1973; HENISCH *et al.*, 1988).

A calcita tem grupo espacial $R\bar{3}c$, sendo a rede cristalina romboédrica muito mais alongada em uma das direções de que nas demais, conferindo grande assimetria à rede. Isso resulta em forte anisotropia do índice de refração e do coeficiente de expansão térmica, por exemplo. A calcita compartilha ligações químicas tanto iônicas quanto covalentes. A natureza covalente advém das fortes interações C-O internas ao grupo CO_3 , formando o íon molecular CO_3^{2-} . A natureza iônica é devido às interações

desse íon molecular com os íons Ca^{2+} . Em sua forma geral, o grupo CO_3^{2-} forma um arranjo trigonal plano, com oxigênio nos vértices e o carbono no centro (PALIK & GHOSH, 1998). A estrutura da calcita é mostrada na figura 3.

A calcita é um material bastante estudado devido a sua alta birrefringência e transmissão óptica na região de 200-900 nm, especialmente de 340-500 nm (NEFYODOVA *et al.*, 2000). Contudo, não há relatos na literatura que contribuam para o estudo das propriedades ópticas no UV-Vis da calcita pura ou dopada para aplicação como filtro solar.

A calcita é usualmente produzida pelo método de crescimento por gel e através de reações de precipitação, incluindo sistemas puros e dopados.

O método de crescimento por gel apresenta-se como um bom candidato para obtenção de cristais de dimensões micrométricas. O processo ocorre através da reação de grupos carbonatos com diferentes sais de cálcio que se difundem através de um gel de polímero de carboidrato ou sílica. Dois processos normalmente são utilizados. No primeiro deles a solução de sal de cálcio, normalmente CaCl_2 , é colocada em contato com o gel. No segundo método, o gel serve de barreira de separação entre as soluções de CaCl_2 e $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ e através da difusão do Ca e do CO_3 os cristais de calcita são formados. Esse método geralmente utiliza tubos em formato de U ou tubos com discos porosos (HENISCH *et al.*, 1973; HENISCH *et al.*, 1988).

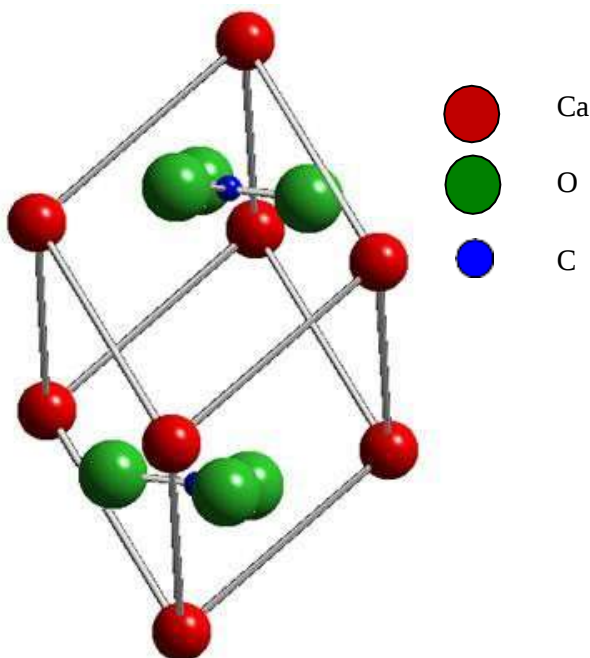


Figura 3 – Ilustração esquemática da estrutura da calcita (romboédrica) (PALIK & GHOSH, 1998).

Os cristais de calcita podem ser produzidos por precipitação, usando o CaCl_2 e $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, mas também outro sal, tal como acetato de cálcio (CaAc_2) e outro carbonato, tal como Na_2CO_3 . No entanto, a combinação de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ e CaCl_2 é mais utilizada para dar os melhores resultados, visto que o Na_2CO_3 é menos satisfatório devido ao seu alto pH que, em neutralização, conduz a concentrações altas de acetato afetando a qualidade dos cristais resultantes. Já o NH_4 não apresenta talefeito.

As propriedades finais esperadas para um material são dependentes de várias características químicas e físicas dos compostos que o constituem. O controle do método usado na produção permite obter diferentes estruturas cristalinas, e o controle dos parâmetros envolvidos na formação desses compostos permite obter partículas com formas e tamanhos dos mais variados, influenciando diretamente nas propriedades físico-químicas dos materiais obtidos.

Na produção de calcita por precipitação, a formação de um precipitado se dá a partir de sua solução supersaturada. Quando se trata de precipitados formados por íons, esses se combinam na solução supersaturada para formar associações de íons ou núcleos. Já quando esses núcleos alcançam certo tamanho, formam a fase sólida da solução e crescem até se converter em partículas maiores por deposição de íons da solução supersaturada. Para o crescimento dos cristais faz-se necessário deixar o material obtido em repouso durante certo tempo. Um maior tempo de reação entre os reagentes envolvidos favorece o crescimento das partículas.

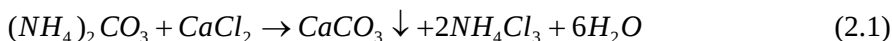
Quando a supersaturação é muito elevada, a precipitação conduz à formação de material composto por um grande número de partículas pequenas; caso contrário, o precipitado será composto relativamente por poucas partículas de cristais bem definidos e de maior tamanho. A presença de impurezas afeta enormemente a velocidade de cristalização (HENISCH *et al.*, 1988).

Os íons de Ca^{2+} da calcita podem ser substituídos por uma variedade de metais que irão alterar sua estrutura e propriedades. Os cátions divalentes Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} formam carbonatos estáveis dentro da estrutura da calcita, e são conhecidos como magnesita, rhodocosita, siderita, octavita, smithsonita, carbonato de cobalto e de níquel. Eles apresentam estruturas cristalinas semelhantes à calcita. Já com os cátions divalentes Sr^{2+} , Ba^{2+} e Pb^{2+} , a altas pressões, as estruturas cristalinas são semelhantes à aragonita.

A substituição de Ca^{2+} por íons divalentes ocorre mais facilmente do que por íons trivalentes, pois não há necessidade de compensação de carga. A substituição de Ca^{2+} por Zn^{2+} e Mn^{2+} é favorecida energeticamente. Os sinais negativos da energia de formação de defeitos para esses cátions indicam que eles podem entrar sem dificuldade na estrutura da calcita (MENADAKIS *et al.*, 2007). KRONENBERG e colaboradores (1984) mostraram experimentalmente que todos os cátions divalentes são solúveis na calcita até certo percentual.

Quando o CaCO_3 é dopado com um metal trivalente ocorre compensação de carga por vacância de cálcio (KRONENBERG *et al.*, 1984). No caso do Fe^{3+} , o raio iônico menor desse metal (0,64 Å) e a valência mais alta em relação ao Ca^{2+} causam uma distorção cristalográfica significativa favorecendo a formação de óxido de ferro (POLIKRETI & MANIATIS, 2004).

Utilizando a técnica de precipitação é possível produzir carbonato de cálcio na fase calcita a partir de soluções de CaCl_2 e $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, segundo a reação descrita abaixo:



A metodologia segue abaixo:

Coloca-se em uma bureta CaCl_2 1M (solução I) e $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 0,5M (solução II) em um kitassato, que deve está acoplado a um cadinho de vidro sinterizado de porosidade G3 (Figura 4). As amostras dopadas com Zn^{2+} , Mn^{2+} e Fe^{3+} também podem ser produzidas segundo a equação 2.1, adicionando à solução I uma solução de ZnCl_2 , $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,01 mol/L, respectivamente.

A solução I é gotejada sobre o cadinho de vidro, que deve está acoplado ao kitassato contendo a solução II, na velocidade de aproximadamente 1,0 mL/min. O líquido, então, escorre lentamente do cadinho para a solução. O produto da reação é lavado com água destilada, filtrado, seco a 100 °C em estufa por 1 hora e levemente triturado em almofariz de ágata.



Figura 4 – Aparato utilizado na reação de precipitação da calcita.

Para HENISCH (1973) na produção de calcita a velocidade da reação é que determina o processo de crescimento do cristal. A velocidade de gotejamento está diretamente relacionada à cinética da reação e a adição lenta de íons cloreto proporciona menor taxa de nucleação e maior taxa de crescimento, o que implica na obtenção de partículas maiores; no caso contrário, altas taxas de adição de reagentes permitem a formação de maiores números de núcleos, mas sem que haja tempo suficiente para crescimento de grão. Sendo assim, a velocidade de 1,0 mL/min leva a formação de partículas em escala nanométrica.

No método de precipitação aqui utilizado a formação do precipitado se dá a partir do primeiro contato entre as soluções, sendo que uma velocidade de reação inferior a 1,0 mL/min provocaria uma redução no rendimento do precipitado, que não é interessante. Assim, foi possível obter pós de calcita puros e dopados com aparência de um pó fino e cristalino. O pó dopado com Fe^{3+} tem uma cor laranja e os demais, dopados com Zn^{2+} , Mn^{2+} , são brancos.

CAPÍTULO 3- HIDROXIAPATITA E β -FOSFATO TRICÁLCIO: ESTRUTURA, APLICAÇÕES E PRODUÇÃO

Em geral, os fosfatos de cálcio ocorrem em calcificações normais e patológicas, o que têm despertado um interesse significativo no uso desses compostos como materiais de partida para obtenção de biomateriais. Costuma-se classificar os diversos fosfatos de cálcio pela sua razão molar Ca/P, que variam de 0,5 a 2,0. A hidroxiapatita (HAP) faz parte de um grupo de minerais chamados apatitas, e possui fórmula química $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ com relação Ca/P de 1,67. É uma das principais cerâmicas usadas em aplicações clínicas visando à regeneração óssea e dentária devido a sua excelente biocompatibilidade, ausência de toxicidade e similaridade com a composição química da fase mineral dos tecidos calcificados (AN, *et al.*, 2007; HABERKO *et al.*, 2006; MEEJOO, *et al.* 2006; RODRIGUEZ-LORENZO & VALLET-REGÍ, 2001). O fosfato tricálcio ou tricálcio fosfato (TCP), cuja fórmula química é $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ com relação Ca/P de 1,5, também tem sido intensamente investigado para fins de implantes biocerâmicos, devido às suas características biocompatíveis e inertes (DESTAINVILLE *et al.*, 2003; ITO *et al.*, 2005; LIN, *et al.*, 2007; RYU *et al.*, 2002-a).

A estrutura da HAP apesar de ser conhecida desde 1926, só foi esclarecida em 1964, quando as posições dos íons de hidrogênio foram

identificadas através da difração de raios X e de análise química (LEGEROS, 1991). Cristaliza-se no sistema hexagonal, com cristais prismáticos, frequentemente terminados em faces dipiramidais (SCHUMANN, 1992). Mostra uma estrutura com grupo espacial P63/m e dimensões de célula unitária com eixo $a = b = 0,9422$ nm e eixo $c = 0,6880$ nm. A célula unitária da HAP é mostrada na figura 5 (ELLIOTT, 1994). O sistema hexagonal da HAP contém 10 íons cálcio (Ca^{2+}) localizados em dois sítios não equivalentes, quatro no sítio 1, (Ca1) e seis no sítio 2 (Ca2). Dessa forma a representação da fórmula molecular na célula unitária, com a distribuição dos sítios é dada por:



Os íons cálcio no sítio 1 estão alinhados em colunas, enquanto os íons cálcio do sítio 2 estão em triângulos equiláteros perpendiculares à direção c da estrutura e os íons Ca^{2+} ocupam duas posições diferentes. Os cátions do sítio 1 estão coordenados a 6 átomos de oxigênio pertencentes a diferentes tetraedros de PO_4 e também a 3 outros átomos de oxigênio relativamente distantes. Os íons de Ca(1) possuem 6 oxigênios à distância de 2,4 Å, enquanto que o sítio do Ca(2) é mais distorcido, possuindo 3 oxigênios à distância de 2,3 Å, 2 oxigênios com distância de 2,5 Å e 1 oxigênio a 2,2 Å. As esferas de coordenação dos íons de cálcio nos sítios 1 e 2 são mostradas nas figuras 6 e 7 (ELLIOTT, 1994; KAY, 1964; TOMIDA *et al.*, 1996). A existência de dois sítios de íons cálcio traz consequências importantes para as hidroxiapatitas que contém impurezas catiônicas, pois suas propriedades estruturais podem ser afetadas

dependendo do sítio ocupado pelo cátion da impureza. Os grupos OH^- estão ordenados no eixo c . Colunas constituídas pelo empilhamento de triângulos equiláteros de íons O^{2-} e de íons Ca^{2+} estão ligados entre si por íons fosfato. Dos quatro átomos que constituem os grupos fosfatos dois estão situados em planos perpendiculares à direção c e os outros dois são paralelos a esta direção (Figura 8) (VIDEAU & DUPUIS, 1991; JONES, 2001).

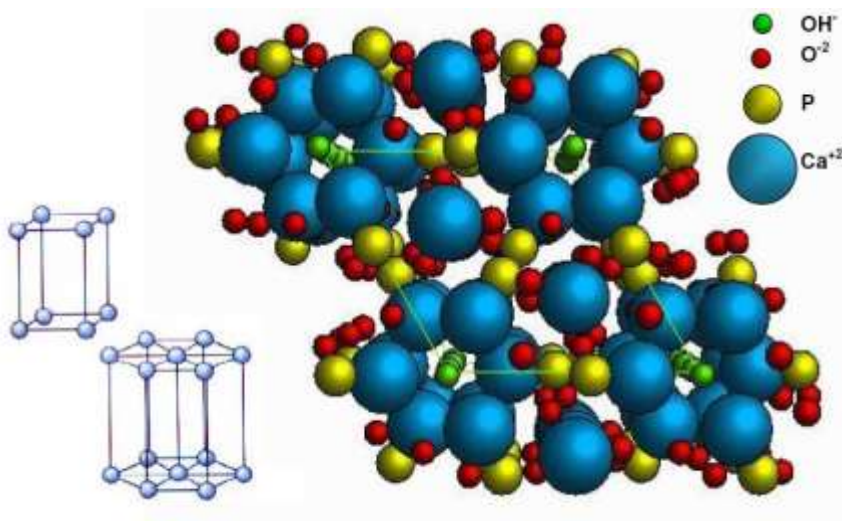


Figura 5 – HAP pura com unidade de célula hexagonal contendo 10 íons Ca^{2+} ocupando duas posições diferentes: seis no sítio Ca(1), alinhados em triângulos equiláteros perpendiculares à direção c , e quatro no sítio Ca(2), alinhados em coluna; triângulos equiláteros de íons O^{2-} e de íons Ca^{2+} estão ligados entre si por dois íons fosfato situados em planos perpendiculares à direção c e outros dois paralelos a esta direção (ELLIOTT, 1994).

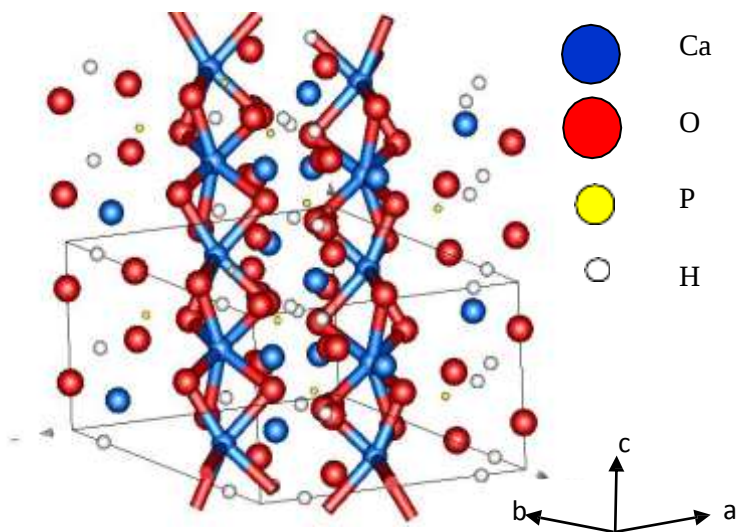


Figura 6 – Célula unitária do Ca(1)-O (TOMIDA *et al.*, 1996).

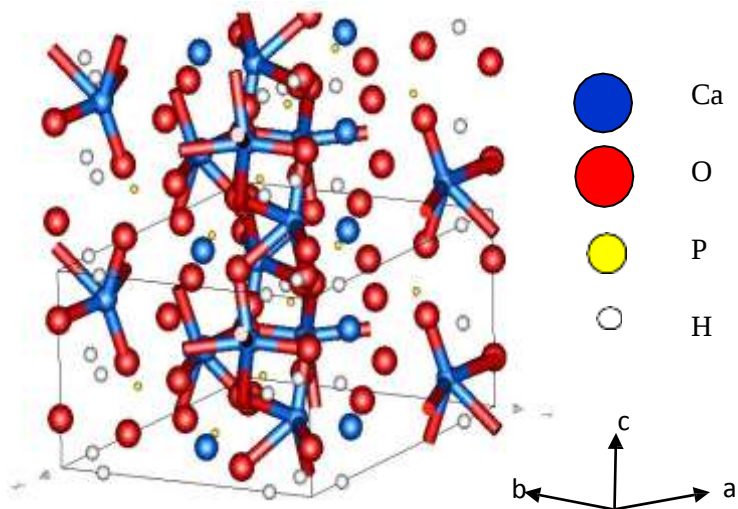


Figura 7 – Célula unitária do Ca(2)-O (TOMIDA *et al.*, 1996).

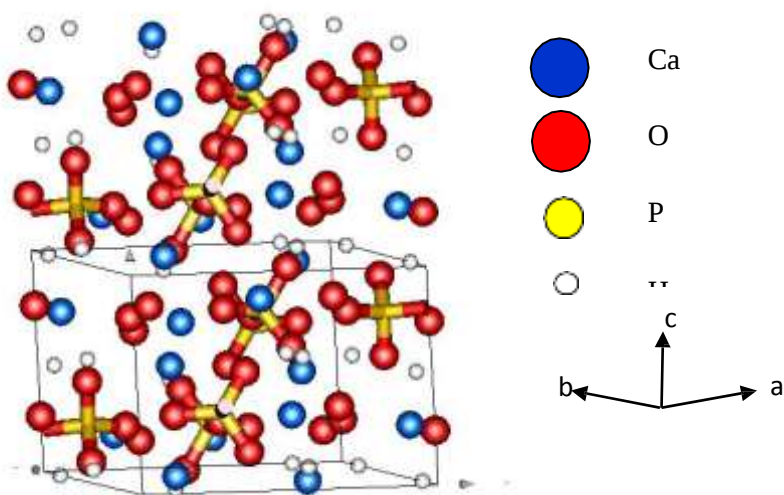


Figura 8 – Célula unitária do P-O (TOMIDA *et al.*, 1996).

O fosfato tricálcio possui três fases polimórficas: uma romboédrica com simetria $R-3c$, estável até temperaturas próximas a $1180\text{ }^{\circ}\text{C}$, denominada de fase beta (β -TCP); uma fase monoclinica com simetria $P2_1/a$, estável na faixa de temperatura entre $1180\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $1430\text{ }^{\circ}\text{C}$, chamada de fase alfa (α -TCP), e uma fase de alta temperatura (acima de $1430\text{ }^{\circ}\text{C}$), denominada de super-alfa ou alfa' (α' -TCP). Dentre os polimorfos do fosfato tricálcio a fase mais estudada é o β -TCP, pois possui maior estabilidade química e grandes aplicações em implantes biocerâmicos (ELLIOT, 1994; RYU *et al.*, 2002-b).

O β -TCP acomoda os íons de Ca^{2+} em cinco sítios não equivalentes com números de coordenação que variam de 6 a 9. Três dos sítios de Ca^{2+} : Ca(1), Ca(2) e Ca(3) não têm nenhum elemento de simetria. O Ca(4) está ligeiramente distorcido ao longo do eixo c . Ca(5) tem simetria octaedral, com a distância do Ca-O mais curta que o Ca(4) (BENARAFÁ *et al.*, 2000). As esferas de coordenação dos diferentes tipos de Ca^{2+} no β -TCP são mostradas na figura 9 (YASHIMA *et al.*, 2003).

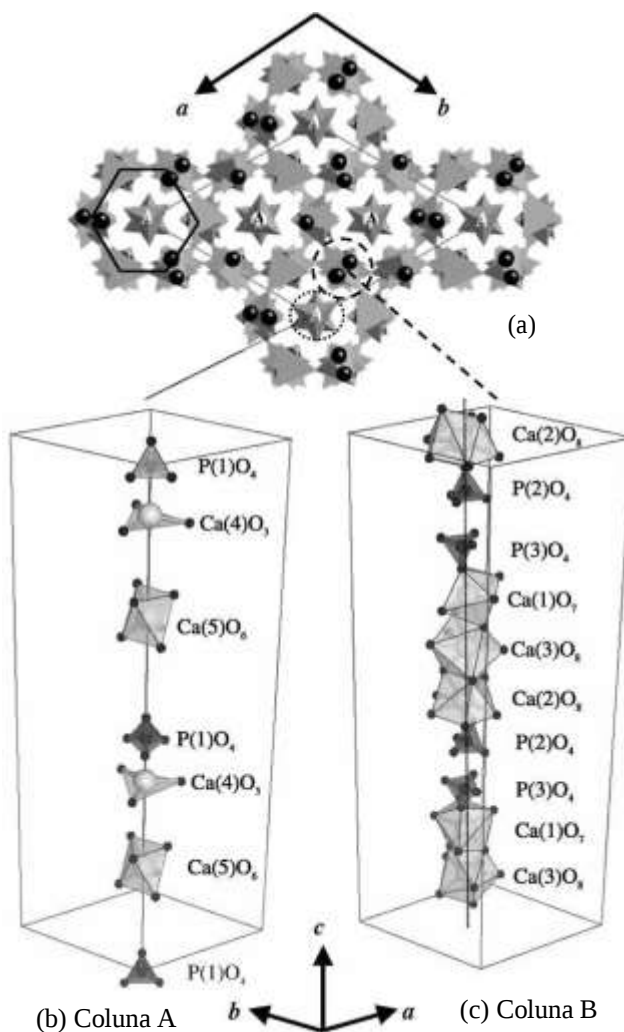


Figura 9 – Projeção da estrutura cristalina de β -TCP no plano (001), mostrando as colunas A e B. (a) Célula unitária do β -TCP (b) e (c) Configurações de grupos CaO_n e PO_4 (YASHIMA *et al.*, 2003).

As publicações a respeito da produção e sinterização da hidroxiapatita e β -fosfato tricálcio relata variações no comportamento e propriedades dos materiais de acordo com o método utilizado.

Os pós-cerâmicos podem ser obtidos por via seca ou úmida. Alguns pesquisadores chamam atenção para o processo por via seca, apontando como grande vantagem a alta reprodutividade e o baixo custo (RHEE, 2002; VARMA & BABU, 2005). Outros destacam a via-úmida pela sua relativa simplicidade e defendem que a técnica tem baixo custo, além de permitir a obtenção de biomaterial homogêneo e possibilitar controle nas condições de síntese (HONDA, 1990; RODRIGUEZ-LORENZO & VALLET-REGÍ, 2001).

Os processos por via seca, tais como *spray-drying*, reação de estado sólido resultam em pós-cerâmicos muito cristalinos e geralmente estequiométricos. Por meio dos métodos úmidos podem-se preparar materiais de dimensões nanométricas com diferentes morfologias, estequiometria e cristalinidades. O método úmido mais convencional é o da precipitação (JOLLY, 1970).

Na produção de HAP o método de precipitação química apresenta grandes vantagens em relação às outras rotas de sinterização, tais como simplicidade, baixo custo e possibilidades de aplicação industrial, ao contrário da síntese usando processos hidrotermais e de hidrólises (GARCIA *et al.*, 2005). Além disso, apresenta homogeneidade nas partículas, controle na concentração dos reagentes e composição estequiométrica melhor definida (PEÑA & VALLET-REGI, 2003). Em

relação à síntese de HAP por processos térmicos, a rota por precipitação produz maiores quantidades de material (GARCIA *et al.*, 2005).

A produção de HAP e β -TCP por precipitação química envolve a preparação de uma solução homogênea de sais contendo um dos íons de interesse e a sua mistura com um agente precipitante, geralmente uma solução contendo o outro íon de interesse, de modo a se exceder o produto de solubilidade de algumas espécies químicas, resultando em um precipitado, que é separado da solução por filtração. Esse pó pode não ser necessariamente o material desejado, mas um intermediário que, após tratamento térmico, será convertido ao produto esperado (HAYEK & NEWESLEY, 1963). As partículas obtidas encontram-se aglomeradas, devido à tensão superficial da água. Esses aglomerados são considerados os principais responsáveis pelos defeitos estruturais e de empacotamento que ocorrem nos materiais cerâmicos (LERNER & AZOURY, 1989).

Os reagentes mais comuns usados na rota de precipitação de HAP e β -TCP são o $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, porém o método requer um controle íntimo de muitos parâmetros como, tempo de adição dos reagentes (tempo de reação), concentração dos reagentes, tempo de maturação, temperatura de reação e calcinação, e pH da reação.

Variação desses parâmetros experimentais pode gerar modificações drásticas na composição do produto final (tamanho de partícula, cristalinidade, morfologia, etc) e revelar a fase de outros fosfatos, especialmente para o β -TCP. Como os materiais nunca são perfeitamente

puros e quimicamente homogêneos existem dificuldades para se obter um material 100% estequiométrico (JOLLY, 1970; DESCAMPS & HORNEZ, 2007, MEEJOO, *et al.* 2006).

A taxa na qual os reagentes são adicionados, ou seja, o tempo de gotejamento influencia o crescimento dos cristais. A adição lenta de íons fosfato proporciona maior taxa de crescimento, o que implica na obtenção de partículas maiores (RIGO *et al.*, 2007). O excesso de 1% de nitrato de cálcio causa a formação de cerca de 10% de HAP junto ao β -TCP (RAMALHO, 2006). Contudo, a formação de material bifásico HAP/ β -TCP é extensivamente utilizado no campo de biomateriais (CUNHA *et al.*, 2006; MOSTAFA, 2005).

A temperatura na qual a precipitação se processa tem grande importância na fase obtida e na conversão de uma na outra. O tamanho da partícula e a morfologia também são influenciados pela temperatura. Temperaturas mais altas permitem a obtenção de pós mais cristalinos (RIGO *et al.*, 2007).

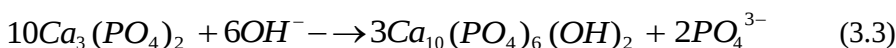
Durante o tempo de maturação (envelhecimento), os cristais formados estão sujeitos a um processo de dissolução e recristalização, no qual os cristais menores desaparecem em detrimento dos maiores, os quais crescem mais rapidamente; em consequência disto, o número total de cristais diminui. O crescimento das partículas durante o envelhecimento comprova que a precipitação continua mesmo após o gotejamento de todo o volume da solução (RIGO *et al.*, 2007).

A calcinação do pó obtido pode alterar a fase presente no sólido, pois cada uma das fases dos fosfatos de cálcio apresenta diferentes estabilidades térmicas e propriedades físicas. Uma pequena variação na razão Ca/P do pó produzido resulta numa grande variação das proporções das fases formadas após a calcinação (RIGO *et al.*, 2007).

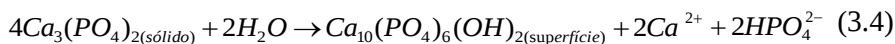
A produção de HAP em meio ácido diminui a concentração de OH^- devido à presença dos íons H^+ e forma a monetita (CaHPO_4). O processo ocorre segundo a reação (BARBUCCI, 2002):



A produção de β -TCP em ambiente ácido forma o CaHPO_4 (DCP) e $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (MCP) e em meio básico tende a formar uma camada de HAP que o separa do meio aquoso. Nesse caso, a formação da HAP ocorre segundo a reação (BARBUCCI, 2002):



Em altas temperaturas o β -TCP é estável, mas quando esse material é colocado a 37 °C em meio aquoso poderá formar a fase HAP em sua superfície, segundo a equação (RAMALHO, 2006):



RODRÍGUEZ-LORENZO & VALLET-REGI (2000) estudaram as reações de precipitação da HAP em solução de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, utilizando-se de NH_4OH para controlar o pH. Os pós obtidos foram lavados diversas vezes com água destilada e secos a 104 °C. Devido à recristalização de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, considerou-se impossível conduzir experiências em $\text{pH} > 10$. Em pH abaixo de 4 os precipitados obtidos foram identificados como apatitas na forma de brushita, monetita, entre outros fosfatos. Os estudos também mostraram a influência do pH nas relações de Ca/P. Em pH próximo de 10,4 obteve-se hidroxiapatita com relação Ca/P de 1,67. Tempos de reação muito longos produziram aumento na relação Ca/P, tendo por resultado uma diminuição da deficiência de cálcio da amostra e um aumento no tamanho dos cristalitos. Também o aumento na temperatura da reação aumentou o tamanho dos cristalitos. Quando as reações foram realizadas a 25 °C obteve-se partículas com tamanhos de cristalitos entre 10-20 nm e a 90 °C os cristalitos variaram de 20-80 nm. Tempos de maturação de 11 dias foram favoráveis as formações de HAP com Ca/P equivalente a 1,67. Após 15 dias, essa relação é mais elevada que 1,67.

KOTHAPALLI e colaboradores (2004) produziram HAP por reação de precipitação diferente da usada neste trabalho, utilizando temperaturas de secagem dos pós entre 25 e 100 °C, e observaram que o aumento da temperatura desfavorece a formação de aglomerados.

Na HAP e β -TCP o efeito da substituição do Ca^{2+} por metais tem despertado grande interesse dos pesquisadores devido a mudanças nas propriedades físico-químicas e biológicas que estas impurezas produzem.

Os íons de cálcio podem ser substituídos por diversos metais, como ferro (Fe^{3+}), zinco (Zn^{2+}), manganês (Mn^{2+}), cromo (Cr^{3+}), etc (ARAÚJO *et al.*, 2007-a; WILLIAMS, 1987; LEGEROS *et al.*, 1980), o que promove mudanças nas propriedades estruturais, cristalinidade e morfologia, além de mudanças nos parâmetros de rede como nos eixos a e c . As mudanças nos parâmetros de rede e volume de célula unitária geralmente estão relacionadas ao tamanho do raio iônico do cátion comparado ao do Ca^{2+} (LEGEROS *et al.*, 1980). Conforme LEGEROS & LEGEROS (1984), a seletividade da HAP por cátions metálicos foi explicada considerando-se o raio iônico e a eletronegatividade dos íons. Os cátions com raio iônico maior que o do cálcio poderiam ser incorporados na estrutura da apatita mais facilmente dos que os de menor raio iônico. Na maior parte dos casos, isto resulta em uma expansão dos parâmetros de rede a e c , e num maior volume da célula unitária. A substituição do cálcio (raio iônico igual a 0,99 Å) por um cátion menor resulta na contração dos parâmetros a e c e na redução no volume da célula unitária (V_c). Além de alterar os parâmetros de rede, estas substituições podem alterar os tamanhos dos cristais, a estabilidade e a solubilidade da estrutura da HAP (GAUGLITZ *et al.*, 1992; MA *et al.*, 1993 e 1994).

LEGEROS e colaboradores (1980) estudaram o efeito da substituição parcial do Ca^{2+} por outros cátions na formação e estabilidade

da HAP, fazendo uso de amostras contendo de 0% a 10% molar de cada cátion substituinte. Alguns dos cátions investigados juntamente com o raio iônico foram Mn^{2+} ($r = 0,80 \text{ \AA}$) e Zn^{2+} ($r = 0,74 \text{ \AA}$). Para o Mn^{2+} houve uma contração nos parâmetros a e c , enquanto para o Zn^{2+} houve uma expansão em a e uma contração em c . Os autores observaram uma redução na cristalinidade dos materiais dopados com Mn^{2+} e Zn^{2+} .

A presença do Zn^{2+} inibe fortemente a cristalização da HAP, que pode ser sintetizada com uma única fase cristalina com uma concentração de zinco que não ultrapasse cerca de 25% de átomos (BIGI *et al.*, 1995). COSTA (2004) observou a tendência do zinco a decompor a HAP em β -TCP durante o aquecimento.

De acordo com alguns autores (TRIPATHY *et al.*, 1989; PANDA *et al.*, 1990; BIGI *et al.* 1997), a HAP dopada com baixas concentrações (menores que 5 mol%) de Zn^{2+} pode ser obtida sem produzir alterações significantes na estrutura. Conforme MIYAJI e colaboradores (2005) a dificuldade da substituição de Zn^{2+} por Ca^{2+} na HAP muda dependendo do processo de produção.

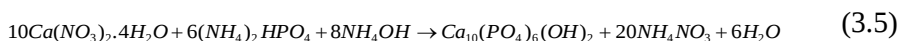
No β -TCP íons divalentes com raio iônico de $0,60 \text{ \AA}$ a $0,80 \text{ \AA}$, como Zn^{2+} e Mn^{2+} , substituem os sítios de Ca(4) e Ca(5) (LI *et al.*, 2009).

O potencial de uso do β -ZnTCP e seu sucesso está ligado à quantidade de Zn^{2+} nas zinco apatitas. Assim, uma dose excessiva desse íon poderia resultar em citotoxicidade (ISHIKAWA, 2002).

A ZnHAP apresenta, geralmente, relação molar de (Ca+Zn)/P de 1,67, podendo ocorrer variações. A fase de fosfato tricálcico mais comum que contém zinco é a fase β -ZnTCP, que é a principal fase carreadora de zinco. Além disso, é nessa fase de β -TCP que podemos encontrar a maior parte do zinco presente na estrutura do material (ITO *et al.*, 2005). O β -ZnTCP é biocompatível e permite um conteúdo máximo de 12 mol% de zinco, carregando-o efetivamente.

Os efeitos de diversos óxidos metálicos no β -TCP foram investigados nos estudos de ITATANI e colaboradores (2002), sendo evidenciada a formação de outras fases cristalinas a temperatura de 1070 °C com presença de alguns óxidos. Composições de β -TCP com presença de CaO apresentaram a formação de HAP após a sinterização das amostras.

Neste livro trataremos de modo particular a síntese da hidroxiapatita pelo método de precipitação química a partir da reação (ARAUJO *et al.*, 2007-a):



Prepara-se 0,167 mol L⁻¹ de Ca(NO₃)₂·4H₂O (Solução I) e (NH₄)₂HPO₄ 0,1 mol L⁻¹ (Solução II). A solução I é adicionada lentamente a solução II numa velocidade de aproximadamente 1,0 mL/min. As amostras dopadas são produzidas adicionando à solução I uma solução de Zn(NO₃)₂·6H₂O, Mn(NO₃)₂·4H₂O ou Fe(NO₃)₃·9H₂O 0,01 mol/L, respectivamente para os dopantes Zn²⁺, Mn²⁺ e Fe³⁺.

A reação é conduzida à temperatura ambiente com agitação constante para homogeneizar, com pH em 10,4 através da adição de NH_4OH . O material é mantido em repouso por 50 horas produzindo uma suspensão com precipitado de forma gelatinosa. Após esse tempo, a suspensão é lavada com água destilada e filtrada. Em seguida, colocada em forno à taxa de aquecimento de $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ de $30\text{ }^\circ\text{C}$ até $500\text{ }^\circ\text{C}$ com patamar de 1 hora nessa temperatura. Ao final da calcinação, obtém-se uma cerâmica na forma de pó, constituída por um aglomerado de partículas em simples justaposição, mantidas unidas por ligações muito fracas. Após uma leve trituração estas ligações são rompidas e a HAP é obtida na forma de um pó fino.

A temperatura ambiente e a agitação constante foram utilizadas durante o tempo de mistura para facilitar a reação do $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ com $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, promovendo a reação de precipitação do fosfato de cálcio. A agitação constante ativa dos líquidos no sistema da reação e a temperatura é um fator importante na formação dos materiais e no diâmetro das partículas (AFSHAR *et al.*, 2003; UTECH *et al.*, 2004).

A fim de se evitar a formação de outros materiais intermediários escolheu-se o pH em torno de 10,4. (RODRÍGUEZ-LORENZO & VALLET-REGÍ, 2000).

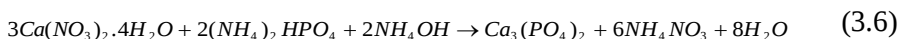
Para as amostras dopadas com Zn^{2+} também se investigou o efeito da concentração desse íon e da temperatura de calcinação a fim de avaliar a metodologia de produção dos pós com características para aplicação como filtros solares. Para isto foram produzidas amostras com duas

concentrações diferentes (0,01 e 0,1 mol/L) e diferentes temperaturas de calcinação, entre 100 °C e 800 °C.

Durante todo o tempo de reação, as misturas mostram-se como uma solução esbranquiçada, e à medida que a solução de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ é acrescentada, apresentam-se com uma consistência mais gelatinosa, devido à interação dos íons P e Ca^{2+} para formação da apatita.

Obtiveram-se pós de HAP pura e dopada com Zn^{2+} com aparência de um pó fino, de coloração branca. HAP com Mn^{2+} teve coloração cinza e com Fe^{3+} coloração avermelhada.

Os pós de β -fosfato tricálcio podem ser produzidos seguindo o método de precipitação química a partir da reação:



Prepara-se 0,6 mol L⁻¹ de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Solução I) e $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 0,4 mol L⁻¹ (Solução II) (LIN *et al.*, 2007). A solução I é adicionada lentamente a solução II numa velocidade de aproximadamente 1,0 mL/min. As amostras dopadas também são produzidas adicionando à solução I uma solução de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 0,01 mol/L, respectivamente para cada um dos dopantes desejados, Zn^{2+} , Mn^{2+} e Fe^{3+} .

A reação é conduzida à temperatura ambiente com agitação constante, mantendo-se o pH em 10,8 com adição de NH_4OH , para

favorecer a produção de β -TCP, evitando a formação de outros materiais intermediários (BARBUCCI, 2002; LIN *et al.*, 2007).

O material é mantido em repouso por 50 horas produzindo uma suspensão com precipitado de forma gelatinosa. As misturas de soluções na produção de β -TCP puro e dopado são ligeiramente mais viscosas que as de HAP pura e dopada, por que as soluções usadas na reação do β -TCP são mais concentradas, além de existir maior quantidade de NH_4OH na mistura.

Após esse tempo, a suspensão é lavada com água destilada e filtrada. Em seguida, colocada em forno à taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ de 30°C até 800°C com patamar de 2 horas nessa temperatura. Após uma leve trituração obtém-se o β -TCP na forma de um pó fino. Os pós de β -TCP puros e dopados com Zn^{2+} e Mn^{2+} têm aparência de um pó fino, de coloração branca. Enquanto que o β -FeTCP apresenta cor rosa claro.

Analizou-se o efeito da temperatura de calcinação para o β -FeTCP visando a produção dos pós com características para aplicação como filtros solares. Para isto foram produzidas amostras com concentrações de $0,01 \text{ mol/L}$ e diferentes temperaturas de calcinação, entre 700°C e 1000°C .

Para caracterização dos materiais, as amostras foram peneiradas e selecionados os pós com tamanho entre $75 \text{ mm}/\mu\text{m}$ e $150 \text{ mm}/\mu\text{m}$.

Na figura 10 é mostrada a aparelhagem utilizada na reação de precipitação da HAP e do β -TCP.



Figura 10 – Aparato utilizado na reação de precipitação da HAP e do β -TCP.

CAPÍTULO 4- TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.1 Difração de raios X

Desde a sua descoberta em 1912, por Von Laue, a difração de raios X tem sido uma importante fonte de informação para a ciência e a indústria. A difração de raios X fornece um meio conveniente e prático para a identificação qualitativa de compostos cristalinos (SKOOG *et al.*, 2002).

A difração de raios X é um fenômeno de interação entre a radiação eletromagnética e a matéria ordenada. Para a ocorrência da difração é necessário que o comprimento de onda da radiação incidente seja da mesma ordem de grandeza do espaçamento interatômico do material analisado, ou seja, da ordem de angstroms.

Os raios X são produzidos quando elétrons muito rápidos colidem com a matéria. Um elétron a alta velocidade pode remover um elétron do caroço de um átomo. Quando esta camada interna fica ionizada, um elétron de uma camada mais externa pode se deslocar para esta posição vazia, liberando uma energia bem definida na forma de raios X característicos (radiação K_α , K_β etc.). Um elétron também pode ser desacelerado, perdendo energia ao passar pelo campo elétrico forte originado pelo núcleo de um átomo. O decréscimo em energia ΔE do elétron aparece como um fóton de raios X de frequência ν , dada pela equação de Einstein:

$$h\nu = \Delta E \quad (4.1)$$

na qual h é a constante de Planck.

A incidência dos raios X sobre um átomo provoca o espalhamento de radiação em todas as direções. Quando, em alguma destas direções, os feixes espalhados estão completamente em fase, há interferência construtiva, originando os feixes difratados. Essa interferência construtiva dos raios X espalhados, proveniente de vários átomos, caracteriza a difração. No caso de um cristal, a sequência periódica de átomos, pode ser visualizada como um conjunto de planos cristalográficos, indexados através dos índices de Miller, hkl (KLUG *et al.*, 1974; CULLITY *et al.*, 1956). Para que seja máxima a intensidade da radiação refletida, é necessário que se verifique certa relação entre o comprimento de onda da radiação, a distância entre os planos dos cristais ou distância interplanar e o ângulo de incidência. Essa relação é dada pela lei de Bragg: (WARREN, 1990; ZACHARIASEN, 2004; KLUG *et al.*, 1974; CULLITY *et al.*, 1956):

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (4.2)$$

onde n é a ordem de difração (normalmente considera-se $n = 1$), λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d_{hkl} é a distância interplanar e θ_{hkl} é o semi-ângulo de difração medido em relação aos raios X incidentes. Os valores de d_{hkl} para compostos padrão estão tabelados, disponíveis no sistema ICDD (JCPDS) da *International Union of Crystallography*.

Na Figura 11 pode-se verificar melhor a dedução de Bragg (o feixe incidente normal ao plano de difração produz um feixe difratado, que é sempre coplanar; o ângulo entre o feixe difratado e o transmitido é sempre 2 duas vezes o ângulo incidente normal a superfície).

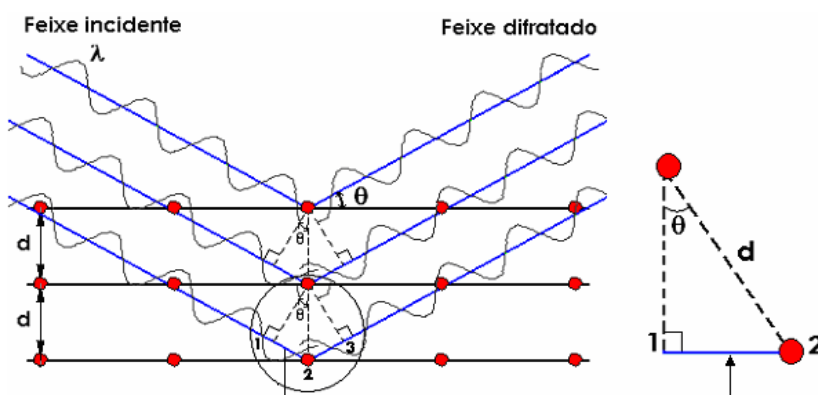


Figura 11 – A difração de raios X no ponto de vista de Bragg (KLUG *et al.*, 1974).

A partir da análise do feixe difratado, obtém-se informação sobre o arranjo atômico do cristal, ou seja, a simetria e as distâncias interatômicas que determinam a chamada cela unitária. Esta análise requer o conhecimento das simetrias envolvidas no empacotamento dos átomos que formam o material, ou seja, de sua estrutura cristalina. Existem 7 sistemas de simetria cristalina: triclínico, romboédrico, monoclínico, ortorrômbico, tetragonal, hexagonal e cúbico (KLUG *et al.*, 1974).

O objetivo fundamental da análise cristalográfica é determinar a localização exata de todos os átomos num cristal. Para isso é importante conhecer todas as possíveis formas de arranjos de pontos (átomos) no espaço. A Teoria de Grupos trata dos possíveis arranjos de pontos equivalentes em torno de um determinado ponto único no espaço. Ao todo, são 32 grupos pontuais, que descrevem as simetrias de moléculas químicas e também de cristais únicos. Por outro lado, a Teoria de Grupos Espaciais, publicada em 1891, é fundamental para a compreensão das estruturas cristalinas e o fenômeno de difração de raios X, pois desenvolve as coordenadas de posição para um número ilimitado de arranjos de pontos no espaço, ou seja, dos arranjos atômicos em um cristal. Ao todo são 230 grupos espaciais, que se encontram classificados na *International Tables for Crystallography* (KLUG *et al.*, 1974; ZACHARIASEN, 1994).

Uma rede espacial pode ser definida como uma distribuição regular e ilimitada de pontos no espaço. Juntando-se os pontos de uma rede espacial, uma série de celas unitárias de lados paralelos é formada, tal que cada uma delas contém uma unidade completa do arranjo cristalino dos átomos em questão. Há várias maneiras de se unir pontos no espaço para formar uma cela unitária, mas o volume de cada cela simples deve ser mantido constante. Uma rede espacial é completamente definida a partir da determinação das distâncias entre pontos vizinhos da rede não equivalentes ao longo das três direções e dos ângulos entre estas direções. Essas distâncias são conhecidas como as translações primitivas ou unitárias da rede e possuem correlação com os comprimentos a , b e c da cela unitária, ou seja, os chamados parâmetros de rede. Bravais, em 1848, demonstrou à

existência de 14 conjuntos distintos de redes espaciais, as 14 redes de Bravais (KLUG *et al.*, 1974; ZACHARIASEN, 1994).

Outro conceito importante, que facilita a interpretação geométrica do fenômeno de difração, mas que não tem correspondente significado físico, é o conceito de rede recíproca desenvolvido por Ewald. Sua importância reside na facilidade de se visualizar os planos cristalinos, suas inclinações e espaçamentos. A partir das translações primitivas a , b e c da rede real e dos ângulos α , β e γ entre estas três direções, constrói-se outra rede de pontos imaginários. O ponto hkl da rede recíproca representa o plano (hkl) da rede real, se localiza sobre a reta normal ao plano que passa pela origem do sistema de coordenadas, e se situa a uma distância ρ da origem, tal que:

$$\rho = k^2 / d_{hkl} \quad (4.3)$$

onde $k^2 = \lambda^2$. As translações primitivas da rede recíproca são expressas a partir das constantes da cela unitária da rede real (ZACHARIASEN, 1994):

$$a^* = (k^2 b c \sin \alpha) / V \quad (4.4 \text{ a})$$

$$b^* = (k^2 a c \sin \beta) / V \quad (4.4 \text{ b})$$

$$c^* = (k^2 a b \sin \gamma) / V \quad (4.4 \text{ c})$$

onde V é o volume da cela unitária.

O padrão de difração de um cristal, que compreende as posições e intensidades dos efeitos de difração, é uma característica fundamental da substância, servindo não somente para identificá-la rapidamente, mas também para uma completa elucidação de sua estrutura. A análise dos máximos de difração leva imediatamente ao conhecimento do tamanho, forma e orientação da cela unitária. Dessa forma, a difração de raios X permite identificar as fases cristalográficas presentes no material e estimar o tamanho do cristalito.

O tamanho (diâmetro) médio dos 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. A estimativa do diâmetro do cristalito pode ser calculada pela fórmula de Scherrer a partir da largura a meia altura dos picos. A equação de Scherrer é representada da seguinte maneira (CHUNG *et al.*, 1999, YEN *et al.*, 2006, AZÁROFF, 1958):

$$D = (k.\lambda)/(\beta.\cos\theta) \quad (4.5)$$

onde D é o diâmetro médio do cristalito, λ o comprimento de onda dos raios X, β a largura a meia altura (em rad), k a contante tomada como 1 (o erro no valor do tamanho é da ordem de $\pm 10\%$) e θ o ângulo de Bragg dos picos.

4.2 Espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva

A espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF) é uma técnica de emissão atômica fundamentada no efeito fotoelétrico. O átomo submetido a um processo de irradiação por uma fonte de raios X ejeta um elétron de uma camada eletrônica interna. Para a estabilização da forma excitada resultante do processo, os elétrons das camadas eletrônicas mais externas caem rapidamente para as lacunas geradas, liberando a diferença de energia existente entre os dois níveis de energia envolvidos, caracterizando a fluorescência de raios X. Como esse processo envolve níveis de energia que são característicos de cada elemento que constitui o material irradiado, a radiação emitida para cada transição é também característica. Os raios emitidos têm comprimento de onda característico e bem definido para cada elemento químico, sendo possível, por meio da comparação com amostras padrão, estabelecer a proporção dos elementos químicos presentes (análise química qualitativa e quantitativa). Como a intensidade de radiação emitida é uma função da concentração do elemento, a técnica também fornece informações quantitativas (SKOOG *et al.*, 2002).

A técnica foi possível devido ao desenvolvimento simultâneo do detector de Si (Li), do analisador multicanal da altura de pulso e de microcomputadores (SKOOG *et al.*, 2002). O detector pode ser considerado como uma estrutura em camadas, na qual uma região ativa dopada com lítio separa um lado tipo-p de outro tipo-n. Sob voltagem

reversa de aproximadamente 800-1000 V, a região ativa serve como isolante, isto é, um gradiente de campo elétrico através de seu volume. Quando o fóton de raios X entra na região ativa do detector, ocorre a fotoionização com um par elétron-lacuna criado para cada 3,8 eV de energia do fóton. Idealmente, o detector deveria coletar completamente a carga criada por cada entrada de fóton e resultar numa resposta para somente aquela energia. Na realidade, entretanto, algumas contagens de *background* aparecem em energias abaixo da energia do fóton em virtude das perdas ocorridas no detector (LEYDEN *et al.*, 1984; BERTIN *et al.*, 1970).

A carga coletada a cada vez que um fóton de raios X entra no detector é convertida em um valor digital que representa a energia do fóton, a qual é interpretada como um endereço na memória por um computador. O conteúdo de cada endereço é incrementado, significando, portanto, a detecção de um fóton correspondente àquela energia. Um circuito eletrônico, chamado frequentemente de circuito de rejeição de empilhamento de pulsos, impede a coleção de carga dos vários fótons que entram rápida e sucessivamente no detector, rejeitando a conversão em progresso. Esse progresso permite o acúmulo de um espectro de emissão na memória e sua subsequente imagem na tela de vídeo (LEYDEN *et al.*, 1984; BERTIN *et al.*, 1970).

O instrumento de EDXRF tem adquirido importante papel em análises químicas, devido à possibilidade de detecção simultânea de elementos numa ampla faixa de números atômicos e de concentrações, ser

um método não destrutivo, não necessitar de pré tratamento químico, com fácil operação e, ainda, vantagem no requisito tempo. Também, pode ser aplicado em diversas amostras, incluindo as de estado sólido e líquido, sem necessitar de tratamento exaustivo para a preparação destas matrizes (SKOOG *et al.*, 1998; YACOBI *et al.*, 1994).

4.3 Microscopia de força atômica

Microscopia de força atômica (AFM) é uma abordagem excelente para observar a dinâmica de crescimento de cristal, a imagem e as características da superfície de medição, bem como estudar as formações de defeitos em escala nanométrica (MEYER *et al.*, 2004). Além disso, o AFM é uma ferramenta quantitativa e que requer preparo mínimo da amostra, ao contrário da microscopia eletrônica de varredura (SEM) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Por exemplo, LI e colaboradores (2002) utilizaram a técnica de AFM para avaliarem o tamanho das partículas de óxido de zinco dopado com cério para aplicação em filtros solares. JIANG e colaboradores (2005) também utilizaram AFM para caracterizar o tamanho das partículas de TiO_2 com aplicações cosméticas.

O funcionamento do AFM ou microscópio de força atômica, ou ainda, SFM (*Scanning Force Microscope*) baseia-se na varredura e registro, ponto a ponto, da interação entre uma ponta de prova (sonda de varredura) e a superfície da amostra (Figura 12), podendo ser operado de diversos

modos: contato, contato intermitente e não contato (MEYER *et al.*, 2004; ZANETTE, 1977).

Os diferentes modos de fazer as imagens, também chamados modos de varredura ou de operação, fornecem diversas possibilidades para fazer imagens de diferentes tipos de amostras e para gerar uma ampla gama de informações. As diferenças existentes referem-se fundamentalmente à distância mantida entre a sonda e a amostra no momento da varredura, e às formas de movimentar a ponta de prova sobre a superfície a ser estudada. A detecção da superfície realiza-se visando à criação de sua imagem. Há um contínuo de modos possíveis de fazer imagens devido às diferentes interações em função da distância entre a ponteira e a amostra, e também devido ao esquema de detecção utilizado. A escolha do modo apropriado depende da aplicação específica que se deseja fazer (MEYER *et al.*, 2004; ZANETTE, 1977).

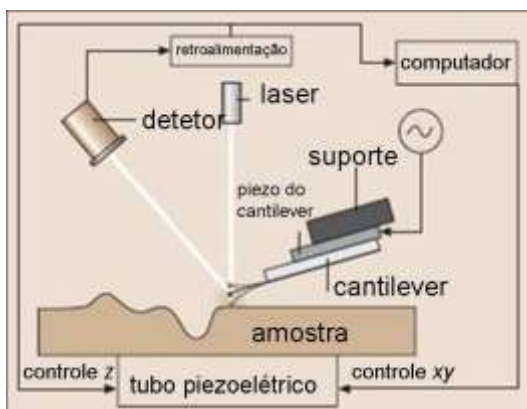


Figura 12 – Diagrama esquemático de um microscópio de força atômica (adaptado de BHUSHAN, 2004).

O AFM opera medindo as forças entre a ponta de prova e a amostra (calculada pela lei de Hooke). Essas forças dependem de diversos fatores como, por exemplo, dos materiais que compõem a amostra e a ponta de prova, da distância entre elas, da geometria da ponta de prova e de qualquer tipo de contaminação que houver sobre a superfície da amostra.

Quando a ponta de prova se aproxima da amostra, ela é primeiramente atraída pela superfície devido a uma ampla gama de forças atrativas existentes na região, tal como as forças de Van der Waals. Esta atração aumenta até que, quando a ponta de prova aproxima-se muito da amostra, os átomos de ambas estão tão próximos que seus orbitais eletrônicos começam a se repelir. Esta repulsão eletrostática enfraquece a força atrativa à medida que a distância diminui. A força se anula quando a distância entre os átomos é da ordem de alguns angstroms (da ordem da distância característica de uma ligação química). Quando as forças se tornam positivas, podemos dizer que os átomos da ponta de prova e da amostra estão em contato e as forças repulsivas acabam por dominar (MEYER *et al.*, 2004; ZANETTE, 1977).

Para o modo de contato, a ponta de prova tem o formato de uma pirâmide de base quadrada e é, geralmente, confeccionada em nitreto de silício (Si_3N_4). Essa ponta de prova tem raio nominal de curvatura menor que 10 nm e está colocada na extremidade de uma haste denominada *cantilever*. O *cantilever* tem constante de mola conhecida, com valor entre 0,01 N/m e 1,00 N/m, o que corresponde a uma sensibilidade de deflexão na região de μN a nN. Ao deslizar sobre a amostra, o *cantilever* sofre

deflexões devido às variações de altura da superfície observada. As variações de deflexão são detectadas por meio de um feixe de laser, que é refletido pelo *cantilever* sobre um fotodetector. O sinal gerado no fotodetector é então enviado a um computador, que realimenta o circuito de controle do *cantilever*. A amostra sofre um movimento vertical correspondente, de forma a corrigir a variação de deflexão. A coordenada vertical (z) e as horizontais (x,y) do *cantilever* são armazenadas no computador, originando, desse modo, a imagem topográfica da superfície. Com essas coordenadas armazenadas, por exemplo, podem-se efetuar cálculos, gráficos e análises de autocovariância de estruturas periódicas; determinar alturas e profundidades de superfície de uma imagem, de uma subárea dessa imagem ou de várias imagens; avaliar a dimensão fractal; o tamanho de grãos, contornos, altura de declives e estatísticas; rugosidade, seção de corte, dureza etc.

No modo de contato intermitente, em vez da deflexão constante, o *cantilever* é mantido a uma oscilação constante. Em geral, opera-se numa frequência muito próxima da frequência de ressonância do sistema *cantilever ponta*, com amplitude de oscilação no intervalo entre 20 nm e 100 nm. Assim, durante a varredura, variações de alturas da superfície provocarão variações na amplitude de oscilação, que serão analisadas e registradas de maneira semelhante à do modo de contato. Como a ponta não desliza, mas apenas toca suavemente a superfície, podem-se obter imagens de materiais de fraca aderência no substrato e evita-se que amostras delicadas sejam danificadas, além de reduzir as influências de forças laterais que atuam no *cantilever* em modo de contato. No modo de não

contato, a topografia é obtida pela variação das forças de Van der Waals entre a superfície e a ponta, que é mantida a uma determinada altura da amostra (MEYER *et al.*, 2004).

A microscopia de força atômica também está sujeita a artefatos de imagem e o mais característico deles é chamado de convolução de ponta. Como a imagem é construída a partir da convolução espacial da ponta em torno de uma estrutura, se o tamanho e a forma da ponta não forem compatíveis com as características morfológicas e topográficas da estrutura, pode-se gerar uma falsa imagem (Figura 13). Felizmente, esse tipo de artefato não é difícil de ser identificado (MEYER *et al.*, 2004).

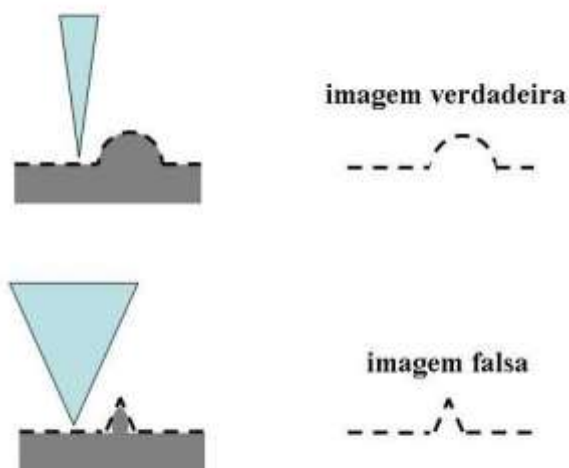


Figura 13 – Efeito do tamanho da ponta em relação ao tamanho da estrutura na formação da imagem no AFM (MEYER *et al.*, 2004).

A característica mais atraente da microscopia de força atômica, particularmente útil para biomateriais e ciências da vida, é o fato de que as amostras são preservadas em seu estado natural: não há necessidade de tingimento, desidratação, recobrimento com filmes finos ou submissão das amostras a vácuo. Também podem ser avaliadas amostras em meio líquido, gasoso ou, mesmo, ácido, e mapear algumas propriedades elétricas, magnéticas, mecânicas e ópticas. A principal desvantagem, por outro lado, é que, como a imagem é construída ponto a ponto, dependendo da taxa de varredura, que deve ser tanto menor quanto maior for a área de varredura, pode-se demorar de 30 segundos a mais de uma hora para se obter uma única imagem da superfície (ZANETTE, 1977).

4.4 Espectroscopia no ultravioleta/visível

A espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis), ou espectrofotometria, utiliza fótons na faixa do ultravioleta próximo (UV: $200 < \lambda < 380\text{-}400\text{ nm}$), do visível (Vis: $380\text{-}400\text{ nm} < \lambda < 700\text{-}800\text{ nm}$), e do infravermelho próximo (NIR, do inglês, *near infrared*: $800\text{ nm} < \lambda < 3300\text{ nm}$). Esses fótons (nessa faixa de energia) interagem com as moléculas promovendo a transição de elétrons do estado fundamental para estados eletrônicos excitados. Essas transições ocorrem entre níveis de energia eletrônicos. Um elétron é promovido de um orbital ocupado para um orbital não ocupado de maior energia. Geralmente, a transição ocorre

do orbital molecular ocupado mais alto (HOMO – *Highest occupied molecular orbital*) para o orbital molecular não ocupado mais baixo (LUMO – *Lowest unoccupied molecular orbital*). Assim, ocorre absorção de radiação quando a energia for igual à diferença de energia entre dois estados eletrônicos. A espectroscopia no UV-Vis compara a intensidade de um feixe de luz transmitido através de uma amostra com a intensidade incidente.

A figura 14 mostra uma solução absorvente de concentração c dentro de uma cubeta de caminho óptico b , passando por ela um feixe de radiação de intensidade I_0 (feixe incidente). Após passar pela amostra (feixe emergente) a intensidade passa a ser I (KAUFMANN, 2003; SKOOG *et al.*, 2002).

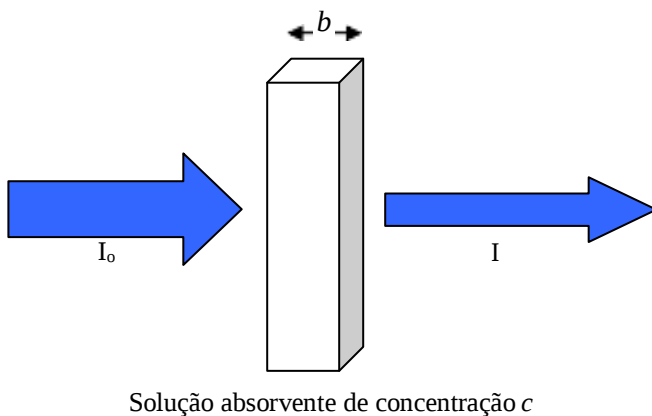


Figura 14 – Atenuação do feixe de radiação por uma solução absorvente (SKOOG *et al.*, 2002).

Quanto maior o número de moléculas capazes de absorverem luz de um dado comprimento de onda, e quanto mais efetivamente cada uma dessas moléculas absorverem a luz, maior será a intensidade da absorção naquele comprimento de onda. A partir dessas idéias, a expressão empírica seguinte, conhecida como lei de Lambert-Beer, pode ser formulada (BANWELL *et al.*, 1994):

$$A = \log(I_0 / I) = abc \quad (4.8)$$

onde A é absorbância, I_0 é a intensidade da radiação incidente na amostra, I é a intensidade da radiação que deixa a amostra, a é a absortividade molar característica, b é o comprimento óptico percorrido (largura da amostra em cm) e c é a concentração molar do soluto.

O termo $\log I_0/I$, a absorbância, é também conhecida como densidade óptica na literatura mais antiga. A absortividade molar é uma propriedade da molécula que sofre uma transição eletrônica e não é uma função dos parâmetros variáveis envolvidos na preparação da solução.

A lei de Lambert-Beer é rigorosamente obedecida quando uma espécie única dá origem à absorção observada. A lei pode não ser obedecida, entretanto, quando formas diferentes das moléculas absorventes estiverem em equilíbrio, quando soluto e solvente formarem complexos através de algum tipo de associação, quando existir equilíbrio térmico entre o estado eletrônico fundamental e um dos estados excitados, ou quando estiverem presentes na amostra compostos fluorescentes ou compostos alterados por irradiação (BANWELL *et al.*, 1994).

Em materiais não metálicos, defeitos e impurezas podem ser considerados como centros localizados de elétrons ou buracos, que podem ter níveis eletrônicos, vibracionais e rotacionais, situados dentro do *gap* de energia do material. A transição entre esses níveis é caracterizada por um ou mais picos na região do espectro de absorção na qual o material seria transparente. Consequentemente, cada impureza ou centro de defeito é caracterizado por seu espectro de absorção contendo uma ou algumas bandas (LOPEZ *et al.*, 1988).

Muitos íons de metais de transição absorvem na região ultravioleta ou visível do espectro. Para os 18 elementos das duas primeiras séries de transição o processo de absorção resulta de transições eletrônicas de elétrons *3d* e *4d*. As bandas de absorção desses íons são largas e fortemente influenciadas pelo ambiente químico (SKOOG *et al.*, 1998).

O instrumento usado na espectroscopia UV/Vis é chamado de espectrofotômetro. Um espectrofotômetro típico consiste de uma fonte de luz, um monocromador e um detector. A fonte de luz é geralmente uma lâmpada de deutério ou xenônio, que emite radiação eletromagnética na região UV do espectro. Uma segunda fonte de luz, geralmente uma lâmpada de tungstênio, é usada para comprimentos de onda na região visível do espectro. O monocromador é uma rede de difração; sua função é separar o feixe de luz em seus comprimentos de onda constituintes. Um sistema de fendas focaliza o comprimento de onda desejado sobre a amostra. Para se obter informação sobre a absorção de uma amostra, ela é inserida no caminho óptico do aparelho. A luz UV e/ou visível atravessa o

dispersor (prisma) e, a seguir, passa pela fenda da radiação luminosa. Essa luz monocromática passa pela amostra e chega a uma célula fotomultiplicadora. Esta emite um sinal amplificado que vai para um registrador. O dispersor gira, causando uma variação contínua no comprimento de onda da luz empregada. O registrador traça, então, um gráfico da absorbância em função do comprimento de onda (λ). Obtém-se, pois, o espectro da absorção ultravioleta/visível da substância em análise. Esse mostra bandas de absorção, que têm como principais características o comprimento de onda em que ocorre o máximo de absorção (λ_{max}) e a intensidade da absorção (KAUFMANN, 2003).

Amostras translúcidas ou contendo partículas provocam espalhamento da luz, podendo ser analisadas por refletância difusa. O fenômeno da reflectância difusa ocorre quando a luz incide numa superfície, onde a radiação penetra e, subsequentemente, reaparece na superfície do sistema, resultado da absorção parcial e espalhamento múltiplo dentro do sistema. Nesse caso, o caminho do feixe muda de direção várias vezes à medida que passa através da amostra. A reflectância difusa é dependente da composição do sistema, análogo à absorção da luz. Obtém-se a refletância total da amostra a partir de uma linha de base (100% de reflectância) traçada com a refletância do BaSO_4 , material quase totalmente refletor colocado na posição da referência (KAUFMANN, 2003).

A preparação de amostras para espectroscopia UV-Vis é simples. Para amostras líquidas normalmente empregam-se cubetas, que podem ser

de vidro para a região visível e de quartzo para a região abaixo de 330 nm (KAUFMANN, 2003). As amostras sólidas são analisadas através do acessório de esfera de integração.

A incorporação de íons de metais de transição que possam apresentar alguma atividade óptica tanto na calcita, HAP e β -TCP, tanto quanto em outros biomateriais, são interessantes tendo em vista a aplicação potencial como ingredientes ativos de filtros solares.

4.5 Equipamentos e condições utilizadas nas análises

As amostras de calcita, HAP e β -TCP puros e dopados com Zn^{2+} , Mn^{2+} e Fe^{3+} produzidos pela metodologia descrita no capítulo 2 foram caracterizadas pelas técnicas de Difração de raios X, Espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva, Microscopia de força atômica e Espectroscopia no ultravioleta/visível.

Para as análises de difração de raios X, o equipamento utilizado foi o difratômetro de raios X Rigaku modelo DMAX2000, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), 40 kV/40 mA. Os difratogramas foram obtidos no modo stepscan, no intervalo angular de 10 a 80° em 2θ e de passo 0,02°. Na identificação das fases cristalinas utilizou-se como referência primária o software JADE e o banco de dados JCPDS (*Joint Committee of Powder Diffraction Standards*).

O equipamento utilizado nas medidas de espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva foi o EDX-720 Shimadzu. Fisicamente, o equipamento é composto de três partes: câmara de amostragem, tubo de raios X e detector de Si (Li). Na câmara de amostragem há uma bandeja, onde podem ser colocadas até 16 amostras para serem irradiadas. Foram realizadas análises qualitativas, para detecção das fases presentes e quantitativa, para quantificação das fases determinadas na análise qualitativa. Para essas análises utilizou-se o *software* qual-quantu da Shimadzu, na calibração por ponto fundamental.

As análises de microscopia de força atômica foram realizadas no microscópio modelo SPM 9500J3, *Shimadzu Corp. Inc., Japan* utilizando o modo de contato intermitente, com ponta de prova de raio menor que 10 nm. As amostras estavam na forma de pastilhas com 5 mm de diâmetro e 1 mm de espessura, sendo obtidas imagens com área de varredura de 1 μm $\times$ 1 μm , em pontos escolhidos aleatoriamente na superfície das pastilhas. Com base nas imagens, foi feita a análise de partículas, utilizando os recursos do *software* do próprio equipamento (*Particle Analysis Software, Shimadzu SPM-9500 series, Shimadzu Corp. Inc., Japan*). Um aspecto importante que deve ser ressaltado é o fato de não ser usual fazer análise de partículas por AFM. Geralmente, os autores utilizam o recurso de análise de perfil para medir o tamanho de um único grão ou a distância entre um par de grãos (CATAURO *et al.*, 2006). Em amostras com ampla distribuição de tamanhos, a utilização de análise de perfil apresenta dificuldades para comparação de resultados com dados de literatura. O procedimento adotado consistiu das seguintes etapas:

- i. Identificação de partículas com base nas imagens topográficas;
- ii. Eliminação de partículas que estavam nas bordas da imagem e, portanto, não apareciam por inteiro;
- iii. Mensuração dos parâmetros: diâmetro máximo (maior distância entre dois pontos opostos do contorno da partícula, como mostra a Figura 15); largura padrão (maior distância entre dois pontos do contorno ortogonalmente à reta que define o diâmetro máximo, como mostra a Figura 15); raio médio (distância média do centro de gravidade ao contorno da partícula); distância ao vizinho mais próximo e grau de circularidade, (que é igual a 1 quando a partícula é esférica; quanto maior o valor desse parâmetro, menos esférica é a partícula).

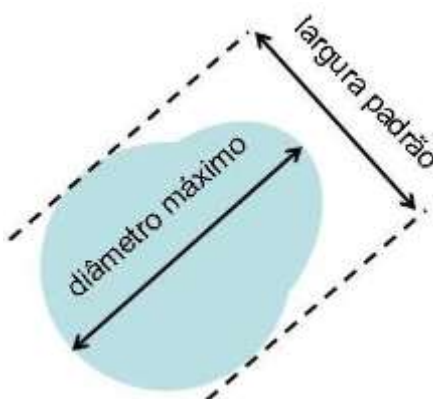


Figura 15 – Diâmetro máximo e largura padrão de uma partícula de formato arbitrário.

As medidas de espectroscopia no UV-Vis têm como objetivo analisar a absorção desses pós na região do ultravioleta e visível. Para análise na forma de pó opaco, utiliza-se a técnica de reflectância difusa. Nessa técnica a luz incidente sobre o material pode ser absorvida ou refletida pela superfície da amostra. Para realização das medidas, os pó foram colocados em suporte apropriado com o cuidado de manter a superfície das amostras o mais homogênea possível. Analisou-se também o comportamento óptico dos pós e o meio de dispersão, através da diluição desses em óleo comumente usado na formulação de filtros solares (óleo de girassol) dentro de cubetas de quartzo, para que fosse possível observar as absorções na região do UV próximo. Para as medidas de reflectância difusa o equipamento utilizado foi o espectrofotômetro de absorção óptica no ultravioleta/visível Shimadzu UV-2401. Os espectros foram registrados em modo absorbância, utilizando o acessório de esfera de integração, na faixa de 200-800 nm. Como referência (controle) foi utilizado BaSO_4 . Para as análises dos pós dispersos em óleo de girassol o equipamento utilizado foi o espectrômetro de feixe duplo Cary 500 Scan – Varian (UV-Vis-NIR).

CAPÍTULO 5- CARACTERIZAÇÃO DE CALCITA

Os espectros da difração de raios X (DRX) da calcita pura e dopada com 0,01 mol/L de Zn^{2+} , Mn^{2+} e Fe^{3+} podem ser observados na figura 16. Os materiais produzidos com e sem dopante são característicos de calcita cristalina.

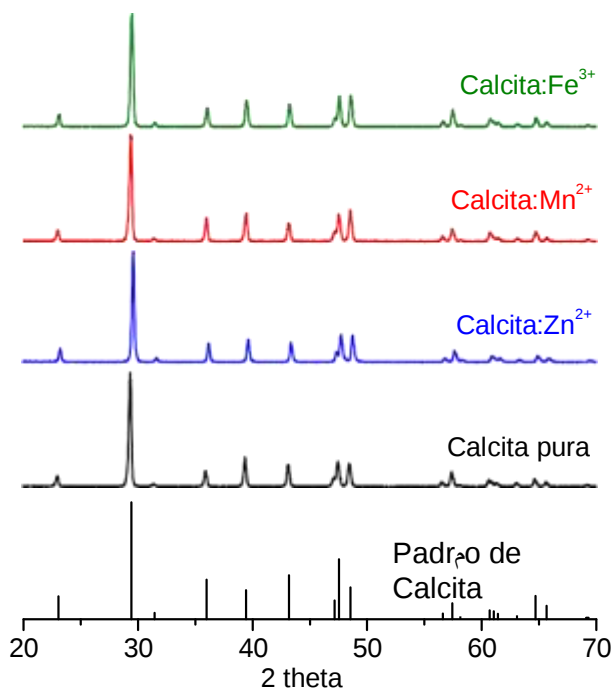


Figura 16 – Difração de raios X da calcita pura e dopada com 0,01 mol/L de Zn^{2+} , Mn^{2+} e Fe^{3+} comparado com o padrão de calcita (PDF # 47-1743).

O raio iônico e o estado de oxidação dos átomos são alguns pontos relevantes que devem ser considerados para que ocorra a substituição do Ca^{2+} pelo Zn^{2+} , Mn^{2+} ou Fe^{3+} na estrutura da calcita. O Mn^{2+} (0,80 Å) substitui os íons de Ca^{2+} da calcita mais facilmente que o Zn^{2+} (0,74 Å), sem causar diferenças significantes na estrutura do material por causa de seu raio iônico mais próximo do Ca^{2+} (0,99 Å). Ao contrário, os íons de Fe^{3+} (0,64 Å) causam muita distorção cristalográfica e dificilmente entram na estrutura da calcita (RIMSTIDT *et al.*, 1998; POLIKRETI & MANIATIS, 2004).

Os íons Ca^{2+} foram substituídos pelos íons dopantes na estrutura cristalina da calcita, já que não foi observada a formação de uma nova fase detectável pelo método de caracterização usado. Os picos de DRX nas amostras dopadas são semelhantes aos encontrados na amostra pura, sem causar distorções cristalográficas significativas.

O diâmetro médio dos cristalitos dos pós para cada amostra foi determinado via equação de Scherrer. Os picos correspondentes aos ângulos 23,20°, 29,62°, 36,15°, 39,63°, 43,23° e 64,71° foram usados no cálculo feito através do software JADE. Esse cálculo foi feito para cada pico e em seguida foi calculada a média entre eles. A correlação entre o diâmetro dos cristalitos e a dopagem mostra que não existe variação significativa, considerando a margem de erro (figura 17).

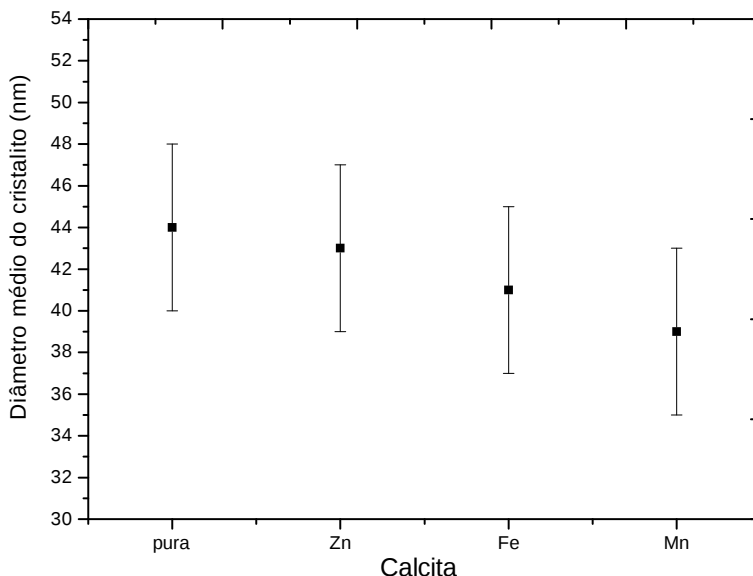


Figura 17 – Diâmetro médio dos cristalitos da calcita com diferentes dopantes obtidos por difração de raios X usando a equação de Scherrer.

A formação de fases minoritárias junto à calcita, que possam não ter sido identificadas pela difração de raios X, foi investigada por EDXRF. Esse estudo é importante, visto que a formação de impurezas que constituam espécies tóxicas compromete a aplicação desses materiais em filtro solar.

Os resultados de EDXRF podem ser vistos na tabela 2. A calcita é a única fase formada na amostra pura, enquanto que as dopagens levaram a formação do óxido de zinco (ZnO), óxido de manganês (MnO) e óxido de ferro (Fe_2O_3) para as amostras de calcita: Zn^{2+} , calcita: Mn^{2+} e calcita: Fe^{3+} ,

respectivamente, sem presença de espécies tóxicas. Esses resultados mostram que parte dos íons dopantes não substituiu o Ca^{2+} na matriz da calcita e reagiram com o oxigênio do ar formando os óxidos citados. A porcentagem em massa encontrada para o Fe_2O_3 confirma que o Fe^{3+} teve maior dificuldade para entrar na estrutura da calcita que Mn^{2+} e Zn^{2+} .

Tabela 2 – Composição de fases para a calcita pura e dopada em termos de % massa através das análises de EDXRF.

Calcita	Fases	% Massa
pura	calcita	100,0 $\pm$ 0,1
Zn^{2+}	calcita: Zn^{2+}	99,55 $\pm$ 0,07
	ZnO	0,450 $\pm$ 0,003
Mn^{2+}	calcita: Mn^{2+}	99,70 $\pm$ 0,07
	MnO	0,300 $\pm$ 0,006
Fe^{3+}	calcita: Fe^{3+}	99,22 $\pm$ 0,07
	Fe_2O_3	0,780 $\pm$ 0,003

Um filtro solar inorgânico que funciona bem ao absorver a radiação UV, mas tende a ser opaco e branco na pele, é inaceitável para uso cosmético. Partículas nanométricas tornam possível a aparência transparente do filtro e, por conseguinte, uma boa aceitabilidade cosmética. Além disso, quanto menor o tamanho da partícula melhor a absorção no

UV (FLOR *et al.*, 2007). Filtros solares inorgânicos devem ser constituídos de preferência com partículas menores que 400 nm (FLOR *et al.*, 2007).

Para HARRY (1973) o tamanho de partícula de um pó usado na formulação de um filtro solar deve obedecer, a princípio, o tamanho da passagem de uma peneira de 150 μm .

A figura 18 mostra imagens de AFM no modo de contato intermitente de calcita pura com áreas de varredura de 1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$. Na figura 18 (a) observa-se a presença de aglomerados, constituídos pela aglutinação de grãos de tamanhos variados. Os dados obtidos com a análise de grãos (Tabela 3) revelaram que os grãos têm formato elipsoidal (o parâmetro circularidade $c = 2,916$ é maior do que 1). Foram avaliadas 217 partículas com raio médio estimado em 32 ± 11 nm (diâmetro médio de partícula 64 nm) e distância média ao vizinho mais próximo de aproximadamente 36 nm. A visualização tridimensional (Figura 18 (b)) realça as variações de alturas decorrentes dos aglomerados (da ordem de 248 nm).

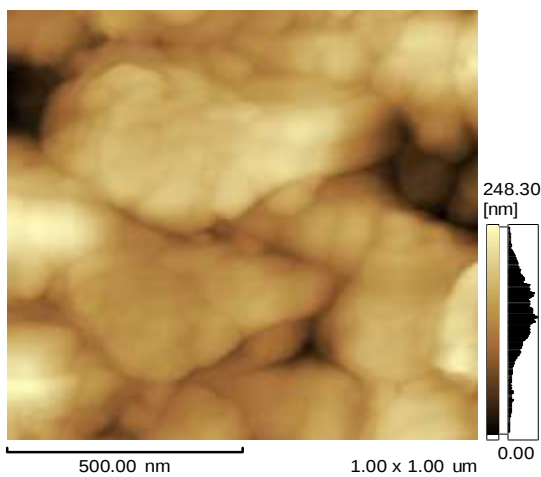
Com relação ao tamanho das partículas de calcita pura, os dados encontrados concordam com os publicados por RENAUDIN e colaboradores (2008) (dimensões da ordem de 45-50 nm para o carbonato de cálcio natural e de 50-85 nm para o sintetizado). DEVARAJAN e colaboradores (2007) conseguiram sintetizar grãos menores (28 nm).

A dopagem da calcita com Zn^{2+} induziu a formação de aglomerados menores (Figura 19 (a)), de grãos elipsoidais (circularidade igual a 2,356),

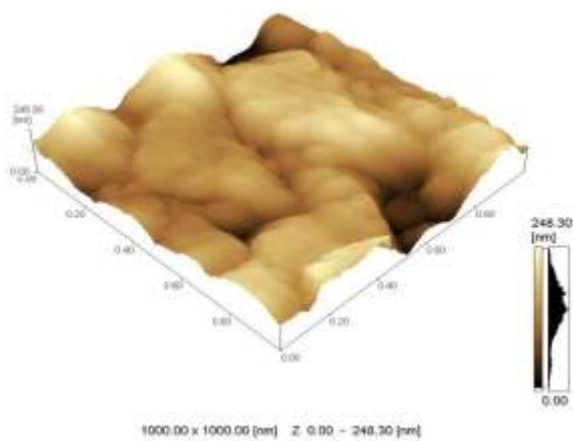
menores que os de calcita pura ($r = 24 \pm 7$ nm, diâmetro médio de partícula 48 nm) e um pouco mais próximos entre si, com distância aos vizinhos mais próximos de 33 nm. A variação de alturas dos aglomerados da figura 19 (b) é da ordem de 157 nm, menor que para a calcita pura. Os dados são mostrados na tabela 3.

Nas amostras de calcita dopada com Mn^{2+} , os aglomerados parecem maiores (Figura 20 (a)). Nessa figura, foram identificadas 250 partículas com formatos elipsoidais ($c = 2,577$), 27 ± 9 nm de raio médio (diâmetro médio de partícula 54 nm) e, praticamente, mesma distância ao vizinho mais próximo (~ 36 nm) que na calcita pura. As variações de altura são significativamente maiores (da ordem de 317 nm) do que para as amostras com outros dopantes (Figura 20 (b)).

A dopagem da calcita com Fe^{3+} forma aglomerados menores (Figura 21 (a)) que a calcita: Mn^{2+} , porém com grãos elipsoidais (Tabela 3). Identificou-se 321 partículas de raio médio estimado em 24 ± 8 nm (diâmetro médio de partícula 48 nm) próximas às da calcita dopada com Zn^{2+} da figura 19 (a) e distância ao vizinho mais próximo ligeiramente menor (~ 31 nm). Na visualização tridimensional (Figura 21 (b)) percebe-se redução nas variações topográficas decorrentes dos aglomerados.

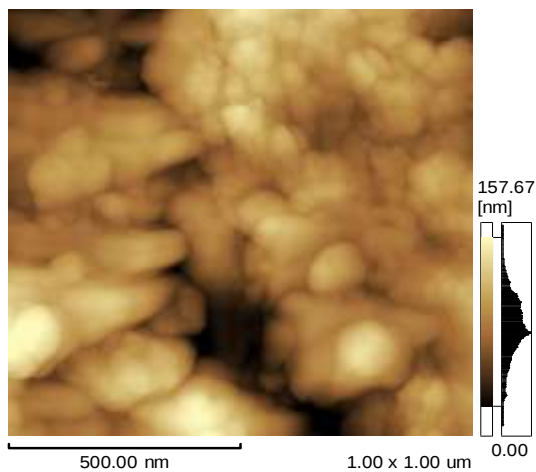


(a)

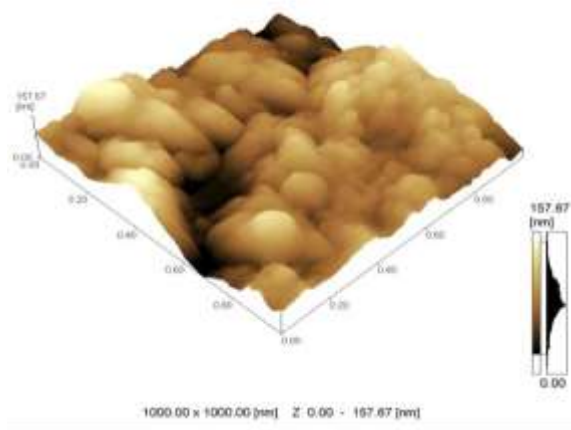


(b)

Figura 18 – Imagens de AFM da calcita pura com área de varredura de $1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$ com visualização (a) bi- e (b) tridimensional.

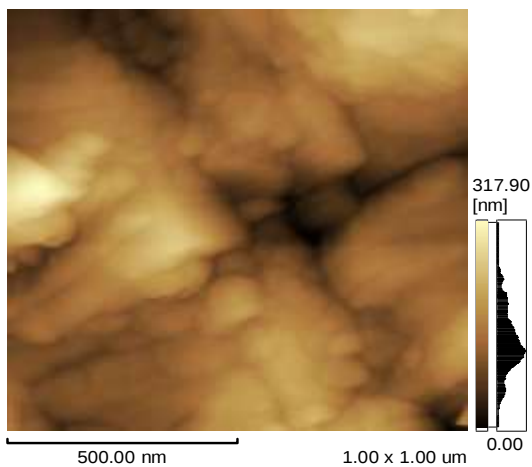


(a)

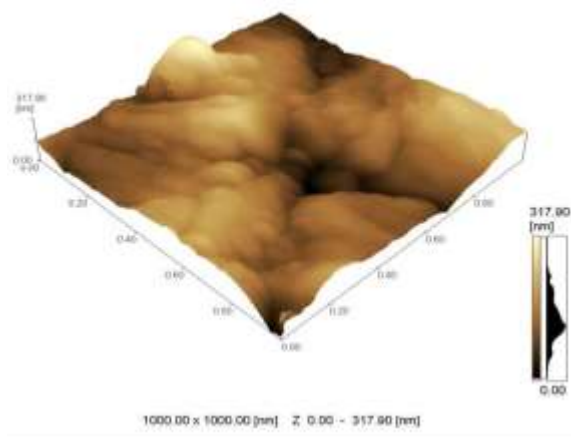


(b)

Figura 19 – Imagens de AFM da calcita: Zn^{2+} com área de varredura de $1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$ com visualização (a) bi- e (b) tridimensional.

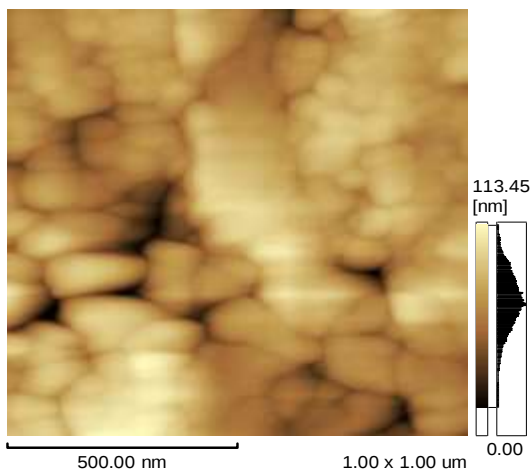


(a)

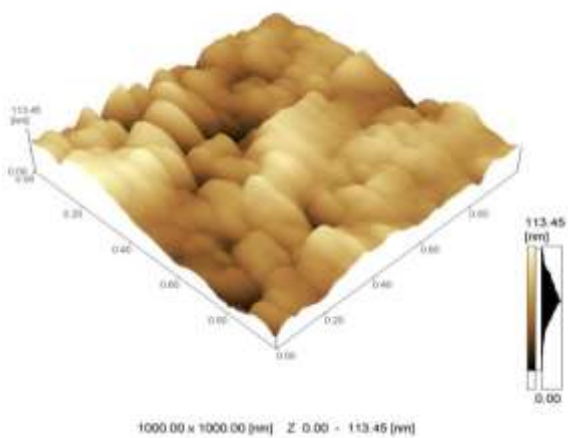


(b)

Figura 20 – Imagens de AFM da calcita: Mn^{2+} com área de varredura de 1 μm x 1 μm com visualização (a) bi- e (b) tridimensional.



(a)



(b)

Figura 21 – Imagens de AFM da calcita:Fe³⁺ com área de varredura de 1 μm x 1 μm e com visualização (a) bi- e (b) tridimensional.

Tabela 3 – Diâmetro máximo (DM), largura padrão (LP), raio médio (r) e respectivo desvio padrão, distância ao vizinho mais próximo (DVP), circularidade (c) e total de partículas avaliadas (N), estimados a partir de imagens de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ de calcita pura e dopada com Zn^{2+} , Mn^{2+} e Fe^{3+} .

Calcita	DM (nm)	LP (nm)	raio médio (nm)	DVP (nm)	c	N
pura	95,92	60,34	32 ± 11	36,32	2,916	217
Zn^{2+}	67,34	46,47	24 ± 7	33,17	2,356	318
Mn^{2+}	77,97	49,14	27 ± 9	36,31	2,577	250
Fe^{3+}	72,10	44,01	24 ± 8	31,02	2,657	321

A figura 22 mostra os valores do raio médio em função das amostras de calcita. Nela observa-se que não há mudança considerável no raio médio das partículas considerando a margem de erro.

A relação $D_{\text{AFM}}/D_{\text{DRX}}$ entre o diâmetro médio das partículas calculado a partir das imagens de AFM (D_{AFM}) e o diâmetro médio dos cristalitos calculados a partir da DRX (D_{DRX}) (Tabela 4) permite avaliar o estado de aglomeração das partículas. Resultados próximos de 1,0 indicam que as partículas são formadas por aglomerados de partículas policristalinas, isto é, constituídas por mais de um cristalito, e quanto maior a relação mais aglomeradas estão às partículas (COSTA *et al.*, 2007; LULA *et al.*, 2005). $D_{\text{AFM}}/D_{\text{DRX}}$ mostra que para todas as amostras a relação varia de aproximadamente 0,8 a 1,9. Assim, a calcita: Zn^{2+} é o material com menor estado de aglomeração. Esses resultados já eram previstos pela visualização das imagens de AFM.

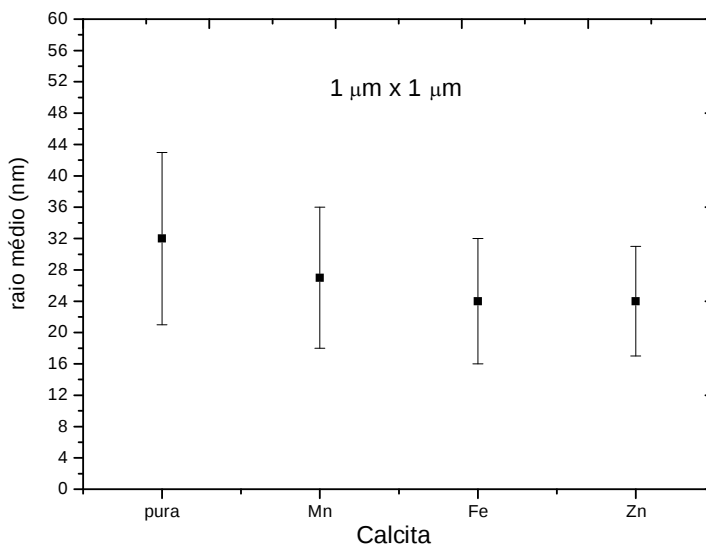


Figura 22 – Comportamento do raio médio em função do dopante da calcita avaliada a partir de imagens de AFM de 1 μm x 1 μm .

Tabela 4 – Diâmetro médio das partículas e cristalitos de calcita pura e dopada com Zn^{2+} , Mn^{2+} e Fe^{3+} estimados a partir de imagens de AFM e DRX, respectivamente para cálculo da relação $D_{\text{AFM}}/D_{\text{DRX}}$.

Calcita	Diâmetro médio das partículas (nm)	Diâmetro médio dos cristalitos (nm)	$D_{\text{AFM}}/D_{\text{DRX}}$
pura	64 $\pm$ 22	44 $\pm$ 4	1,4 $\pm$ 0,5
Zn^{2+}	48 $\pm$ 14	43 $\pm$ 4	1,1 $\pm$ 0,3
Mn^{2+}	54 $\pm$ 18	39 $\pm$ 4	1,4 $\pm$ 0,5
Fe^{3+}	48 $\pm$ 16	41 $\pm$ 4	1,2 $\pm$ 0,4

Para um composto ou material ser um filtro solar eficiente é necessário absorver na região do UV. A produção de calcita dopada em escala nanométrica foi desenvolvida focando-se na sua capacidade de absorção da radiação na região do UV.

As análises de espectroscopia no UV-Vis da calcita podem ser observadas na figura 23. Pelos espectros nota-se que as amostras de calcita pura e dopada com Zn^{2+} e Mn^{2+} praticamente não absorvem em nenhuma região do espectro do UV-Vis. Observa-se que a presença de ZnO ($0,450 \pm 0,003$) e MnO ($0,300 \pm 0,006$) no β -ZnTCP e β -MnTCP, respectivamente não exerce influencia sobre as propriedades ópticas do material.

Por outro lado, a calcita: Fe^{3+} mostra absorção larga em quase toda a região do espectro (263-615 nm), responsável pela cor laranja, com absorção máxima entre 289-394 nm. Absorções nessas regiões são típicas do Fe^{3+} (PEDRO *et al.*, 2006; ANBALAGAN *et al.*, 2008) e são atribuídas a calcita: Fe^{3+} (absorção no UV) e ao Fe_2O_3 , cuja absorção ocorre na região do visível, 380-900 nm (STONER *et al.*, 1991; CRÓSTA, 1993; MELO *et al.*, 2008).

A calcita pura e dopada com Zn^{2+} e Mn^{2+} nas concentrações de 0,01 M não são candidatos promissores para utilização como ingredientes ativos em filtros solares. Contudo, a calcita: Fe^{3+} pode ser explorada em outros tipos de cosméticos com filtro solar, tais como maquiagens.

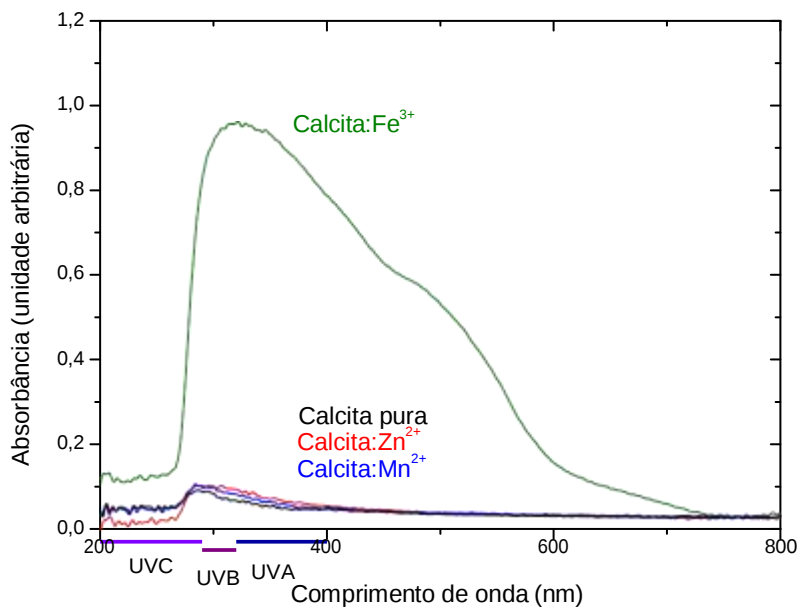
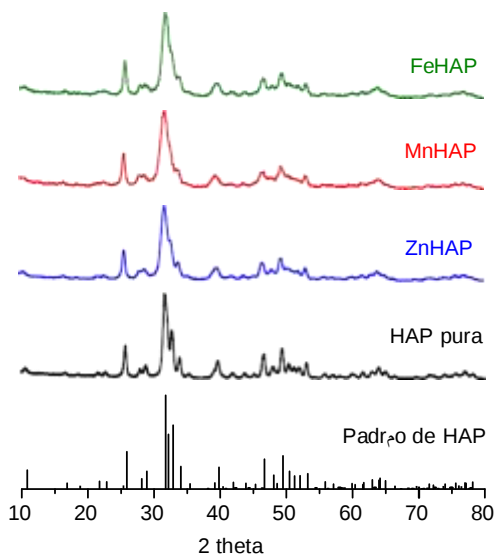


Figura 23 – Espectros de absorção óptica (UV-Vis) de calcita pura e dopada com Zn^{2+} , Mn^{2+} e Fe^{3+} .

CAPÍTULO 6- CARACTERIZAÇÃO DE HIDROXIAPATITA

Na figura 24 apresentam-se os padrões de raios X das amostras de HAP pura e dopadas com Zn^{2+} , Mn^{2+} e Fe^{3+} na concentração de 0,01 mol/L, calcinadas a 500 °C/1 hora. Os espectros da HAP pura e dopada com os três metais de transição mostram-se perfeitamente alinhados com o padrão da HAP do banco de dados JCPDS, ficha número PDF#9-432. Nenhuma outra fase, como o β -fosfato tricálcio (β -TCP) ou óxido de cálcio (CaO) foram detectados nessas análises.



A cristalinidade de um material está relacionada à maior intensidade e menor largura dos picos de difração de raios X, assim materiais contendo picos intensos e agudos têm maior cristalinidade do que amostras que apresentem picos de DRX largos e de baixa intensidade. A substituição de Zn^{2+} , Mn^{2+} ou Fe^{3+} nos locais de Ca^{2+} na estrutura do material indicam a formação de HAP pouco cristalina devido ao alargamento dos picos. A redução da cristalinidade desses três materiais ocorre porque o raio iônico é menor em Zn^{2+} (0.74 Å), Mn^{2+} (0.80 Å) e Fe^{3+} (0.64 Å) que em Ca^{2+} (0.99 Å). Vários íons, normalmente com um raio iônico menor que o do Ca^{2+} são conhecidos por inibir a formação de HAP (MIYAJI *et al.*, 2005). Além disso, a formação de cristalito muito pequeno provoca o alargamento dos picos.

No cálculo do diâmetro dos cristalitos via equação de Scherrer foram usados os picos com ângulos em 25,75°, 46,68°, 49,62° e 53,19°. Os resultados em média do diâmetro dos cristalitos estão apresentados na figura 25.

O efeito de Zn^{2+} e Fe^{3+} na redução dos cristalitos na HAP são próximos (22 ± 2 nm e 23 ± 2 nm para ZnHAP e FeHAP, respectivamente), cuja semelhança está relacionada ao sítio de Ca^{2+} ocupado por esses íons, visto que Zn^{2+} e Fe^{3+} ocupam os locais de Ca(1), diferentemente do Mn^{2+} que substitui o Ca(2). O sítio do Ca(2) é mais distorcido, o que provoca alterações mais significantes na estrutura do material (ELLIOTT, 1994). A maior distorção na rede dificulta a difusão dos átomos e, por isso, a

MnHAP possui o menor diâmetro médio de cristalito (20 ± 2 nm) em relação aos outros dopantes.

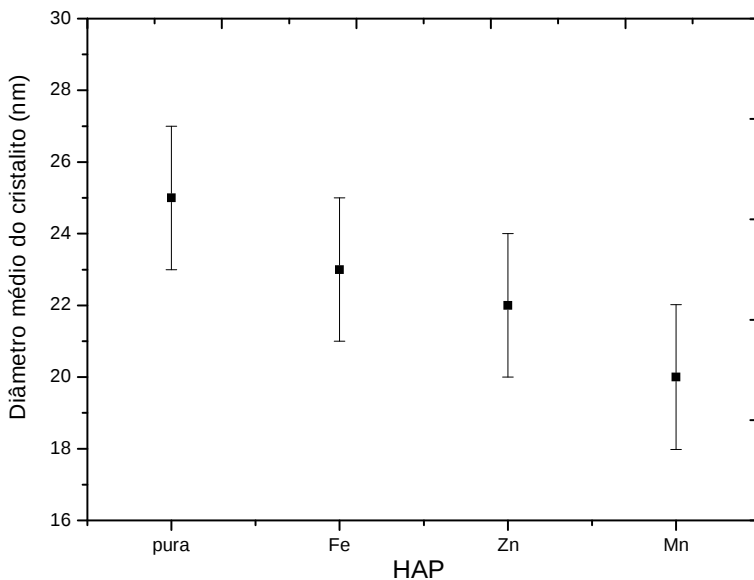


Figura 25 – Diâmetro médio dos cristalitos da HAP com diferentes dopantes obtidos por difração de raios X usando a equação de Scherrer.

A formação de fases minoritárias junto à HAP foi investigada por EDXRF. Os resultados das análises são mostrados na tabela 5. Em todas as amostras de HAP a fase CaO estava presente. A formação dessa fase se deve principalmente às condições de síntese. Uma quantidade extra de Ca^{2+} permaneceu na mistura e, em seguida, reagiu com o oxigênio (O_2) do meio ambiente, devido à absorção de vapor de água do ar. Como CaO é

biocompatível (MONMA *et al.*, 1986) sua presença não impossibilita a aplicação dos materiais como agentes ativos em filtros solares.

Tabela 5 – Composição de fases para a HAP pura e dopada em termos de % massa através das análises de EDXRF.

HAP	Fases	% Massa
pura	HAP	97,3 $\pm$ 0,1
	CaO	2,645 $\pm$ 0,002
Zn ²⁺	ZnHAP	96,1 $\pm$ 0,2
	CaO	3,66 $\pm$ 0,07
	ZnO	0,22 $\pm$ 0,01
Mn ²⁺	MnHAP	96,6 $\pm$ 0,2
	CaO	3,15 $\pm$ 0,01
	MnO	0,240 $\pm$ 0,009
Fe ³⁺	FeHAP	96,6 $\pm$ 0,2
	CaO	3,040 $\pm$ 0,007
	Fe ₂ O ₃	0,33 $\pm$ 0,01

SLÓŠARCZYK & PIEKARCZYK (1999) ao produzirem HAP pela rota de precipitação de H₃PO₄ com Ca(OH)₂ obtiveram HAP como fase predominante contendo 2% de CaO, próximo ao obtido pela precipitação do Ca(NO₃)₂.4H₂O com (NH₄)₂HPO₄.

Além da fase CaO, há formação de óxido de zinco (ZnO), óxido de manganês (MnO) e óxido de ferro (Fe₂O₃) para a HAP dopada com Zn²⁺, Mn²⁺ e Fe³⁺, respectivamente. Nenhuma fase tóxica foi detectada.

Resultados semelhantes foram encontrados por PON-ON e colaboradores (2007) ao investigarem a substituição de Mn²⁺ e Fe³⁺ simultaneamente na HAP usando rota de precipitação. Eles verificaram que a combinação de Fe/Mn em amostra calcinada a 1000 °C formou material trifásico: MnFeHAP, Mn₂O₃ e Fe₂O₃. Assim, a dopagem de HAP com Mn²⁺ e Fe³⁺ por precipitação, tende a formar os óxidos dos respectivos íons.

A figura 26 (a) mostra imagem de AFM no modo de contato intermitente de HAP pura com 1 µm × 1 µm. Esta imagem sugeriu um grande cluster ou um conjunto de aglomerados densos, com topografia de superfície irregular (escala de altura superior a 330 nm), onde 516 partículas elípticas (c = 2,368) foram identificadas. Essas partículas tiveram raio médio de 20 ± 6 nm (diâmetro médio de partícula estimado em 40 nm), concordando com os dados de MOBASHERPOUR *et al.*, 2007 e KATTI *et al.*, 2008. Nesta imagem, a distância média ao vizinho mais próximo foi de aproximadamente 27 nm, conforme demonstrado na tabela 6. A visualização tridimensional da figura 26 (b) mostra que as variações de altura são da ordem de 332 nm.

A literatura reporta que partículas de hidroxiapatita pura obtidas pelo método de precipitação podem ser elipsoidais ou quase esféricas (dependendo dos parâmetros utilizados), com dimensões no intervalo entre

8-20 nm (MOBASHERPOUR *et al.*, 2007) e 50-100 nm (MOBASHERPOUR *et al.*, 2007; KATTI *et al.*, 2008).

ARAUJO e colaboradores (2007) produziram HAP pura e CrHAP pelo mesmo método de precipitação e parâmetros de síntese. Eles analisaram os tamanhos das partículas por SEM e obtiveram partículas entre 40-100 nm que concordam com os resultados obtidos por AFM. Contudo, eles apenas estimaram a faixa de tamanho em que se encontravam as partículas, sem determinar o valor médio. Essa concordância nos resultados exalta a capacidade do AFM em evidenciar distribuições e particularidades locais que não seriam perceptíveis por outras técnicas.

A micrografia de ZnHAP (Figura 27 (a)) mostra a presença de aglomerados que se distribuem na superfície de modo a não gerar uma variação de altura muito significativa (~228 nm) com 225 partículas de forma elipsoidal ($c = 2,448$), cujo raio médio é estimado em 30 ± 9 nm (diâmetro médio de partícula 60 nm) e distância ao vizinho mais próximo de cerca de 42 nm.

FUJII e colaboradores (2006) ao produzirem ZnHAP com 6% de Zn^{2+} usando $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ com $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ e diferentes parâmetros de síntese dos utilizados neste capítulo obtiveram partículas menores que 20 nm.

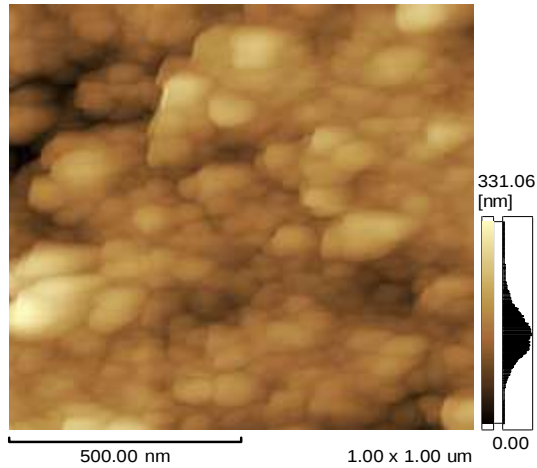
As micrografias da MnHAP (Figura 28 (a) e (b)) também sugerem a formação de um grande aglomerado ou de aglomerados densamente empacotados, com grande variação topográfica (quase 400 nm). Na figura

28 (a) 303 grãos elipsoidais ($c = 2,461$) foram identificados, com raio médio de 26 ± 8 nm (diâmetro médio de partícula 52 nm) e distância ao vizinho mais próximo da ordem de 34 nm.

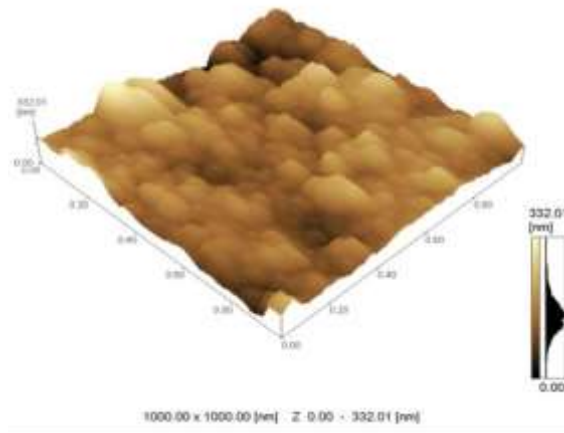
Na amostra de FeHAP (Figura 29 (a) e (b)) a variação de altura (377 nm) sugere que os aglomerados tenham tamanhos variados e estejam mais irregularmente distribuídos na superfície. Além disso, em cada aglomerado, os grãos têm tamanhos ligeiramente menores, estimados em 26 ± 9 nm de raio médio (diâmetro médio 52 nm) e estão densamente empacotados com distância ao vizinho mais próximo semelhante à da amostra dopada com Mn^{2+} (~ 34 nm), como mostra a tabela 6.

PON-ON e colaboradores (2008) produziram HAP dopada com $MnFe_2O_4$ usando $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ com $(NH_4)_2HPO_4$. Ao calcinarem o material a $500^\circ C$ obtiveram partículas de 10-20 nm, enquanto que a calcinação a $1000^\circ C$ gerou partículas maiores (10-50 nm).

WAKAMURA e colaboradores (2000) ao produzir a HAP dopada com Fe^{3+} (0,01 mol/L) por precipitação de $Ca(NO_3)_2$ e H_3PO_4 obtiveram diâmetro de partícula semelhante ao apresentado neste livro (~ 50 nm).

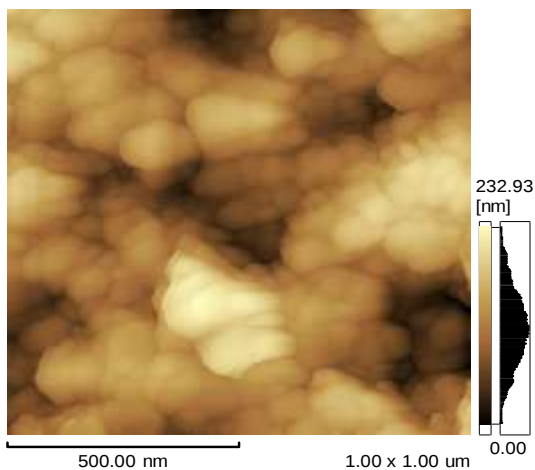


(a)

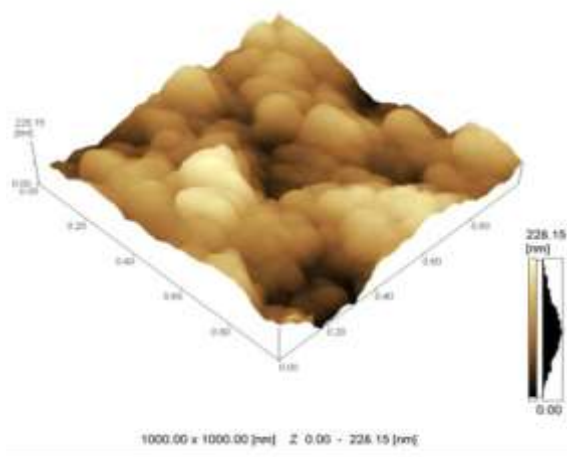


(b)

Figura 26 – Imagens de AFM da HAP pura com área de varredura de 1 μm x 1 μm com visualização (a) bi- e (b) tridimensional.

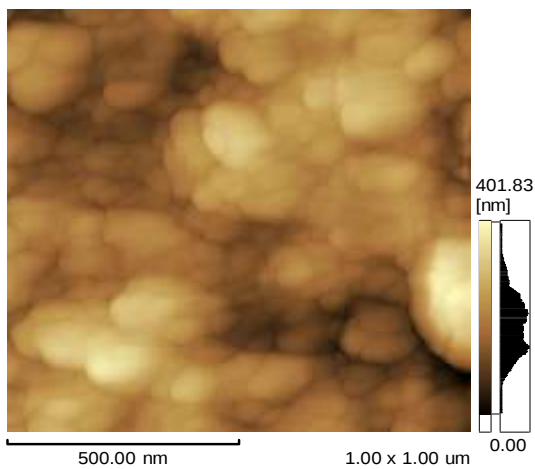


(a)

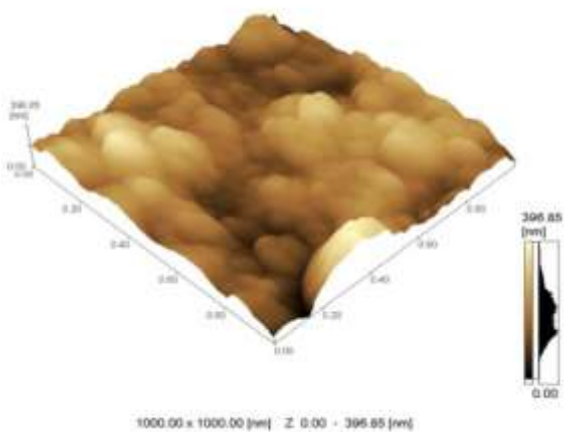


(b)

Figura 27 – Imagens de AFM da ZnHAP (0,01 mol/L) com área de varredura de 1 μm x 1 μm com visualização (a) bi- e (b) tridimensional.

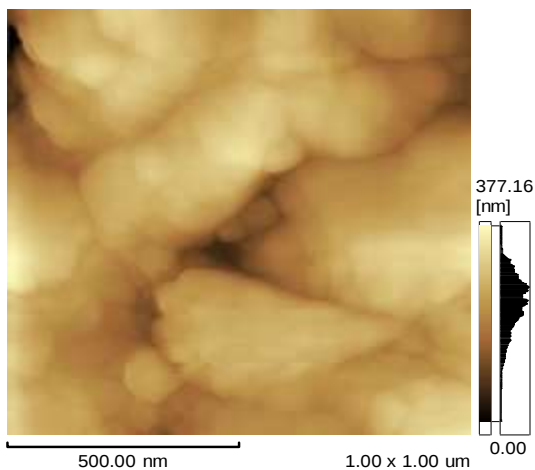


(a)

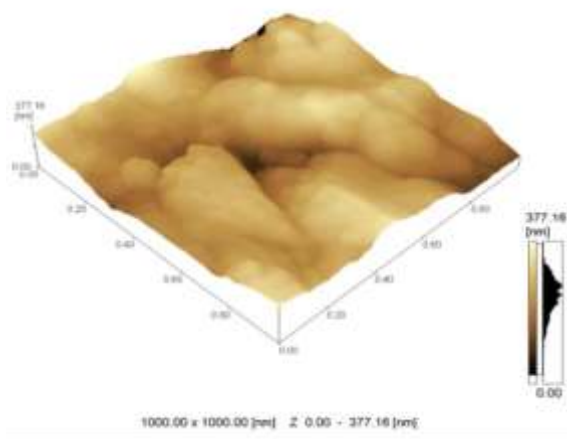


(b)

Figura 28 – Imagens de AFM da MnHAP (0,01 mol/L) com área de varredura de 1 μm x 1 μm com visualização (a) bi- e (b) tridimensional.



(a)



(b)

Figura 29 – Imagens de AFM da FeHAP (0,01 mol/L) com área de varredura de 1 μm x 1 μm com visualização (a) bi- e (b) tridimensional.

Tabela 6 – Diâmetro máximo (DM), largura padrão (LP), raio médio (r) e respectivo desvio padrão, distância ao vizinho mais próximo (DVP), circularidade (c) e total de partículas avaliadas (N), estimados a partir de imagens de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ de HAP pura e dopada com Zn^{2+} , Mn^{2+} e Fe^{3+} .

HAP	DM (nm)	LP (nm)	raio médio (nm)	DVP (nm)	C	N
pura	55,67	36,36	20 ± 6	27,35	2,368	516
Zn^{2+}	86,53	57,69	30 ± 9	41,81	2,448	225
Mn^{2+}	74,96	48,48	26 ± 8	34,49	2,461	303
Fe^{3+}	78,70	51,89	26 ± 9	34,69	2,830	245

A figura 30 mostra os valores do raio médio da HAP em função dos dopantes. Comparando-se os raios médios em função dos dopantes é possível verificar que a dopagem aumenta o diâmetro médio das partículas na seguinte ordem: pura < $\text{Mn}^{2+} \sim \text{Fe}^{3+}$ < Zn^{2+} . Todos os materiais apresentam tamanhos ideais para aplicação como filtros solares, pois como dito anteriormente, os filtros solares inorgânicos devem ser constituídos de preferência com partículas menores que 400 nm.

A relação $D_{\text{AFM}}/D_{\text{DRX}}$ entre o diâmetro médio das partículas calculado a partir das imagens de AFM e o diâmetro médio dos cristalitos calculado a partir do DRX (Tabela 7) mostra um valor superior a 1,0, indicando que em todas as amostras as partículas são formadas por aglomerados. Com a introdução dos dopantes houve aumento na $D_{\text{AFM}}/D_{\text{DRX}}$, significando que houve um aumento no estado de aglomeração das partículas.

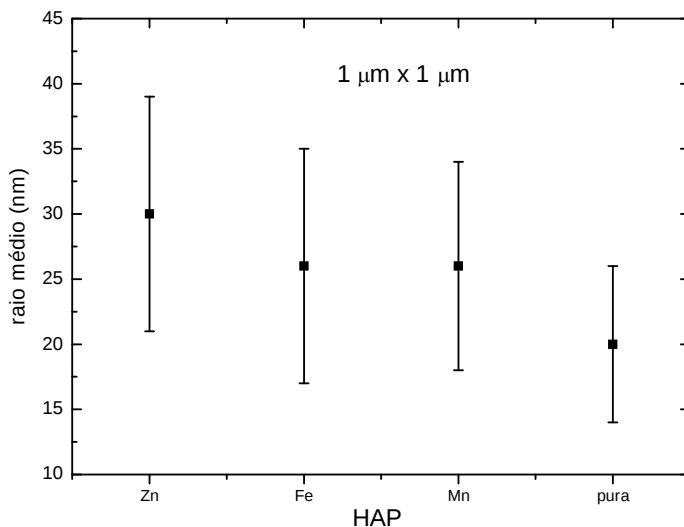


Figura 30 – Comportamento do raio médio em função do dopante da HAP avaliadas a partir de imagens de AFM de 1 μm x 1 μm .

Tabela 7 – Diâmetro médio das partículas e cristalitos de HAP pura e dopada com Zn^{2+} , Mn^{2+} e Fe^{3+} estimados a partir das imagens de AFM e DRX, respectivamente para cálculo da relação $D_{\text{AFM}}/D_{\text{DRX}}$.

HAP	Diâmetro médio das partículas (nm)	Diâmetro médio dos cristalitos (nm)	$D_{\text{AFM}}/D_{\text{DRX}}$
pura	40 ± 12	25 ± 2	$1,6 \pm 0,5$
Zn^{2+}	60 ± 18	22 ± 2	$2,7 \pm 0,9$
Mn^{2+}	52 ± 16	20 ± 2	$2,6 \pm 0,8$
Fe^{3+}	52 ± 18	23 ± 2	$2,3 \pm 0,8$

Visar à aplicação da HAP pura e dopada com Zn^{2+} , Mn^{2+} ou Fe^{3+} como bloqueador ultravioleta torna imprescindível testar sua capacidade de absorção na região UV, assim como verificar como as propriedades ópticas da HAP são influenciadas pela presença de íons diferentes.

Para efeito de comparação, medidas de reflectância difusa de dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de zinco (ZnO), comumente usados em formulações de filtros solares na indústria de cosméticos, são mostrados na figura 31. O TiO_2 mostra absorção na faixa de 268-419 nm e o ZnO entre 264-403 nm.

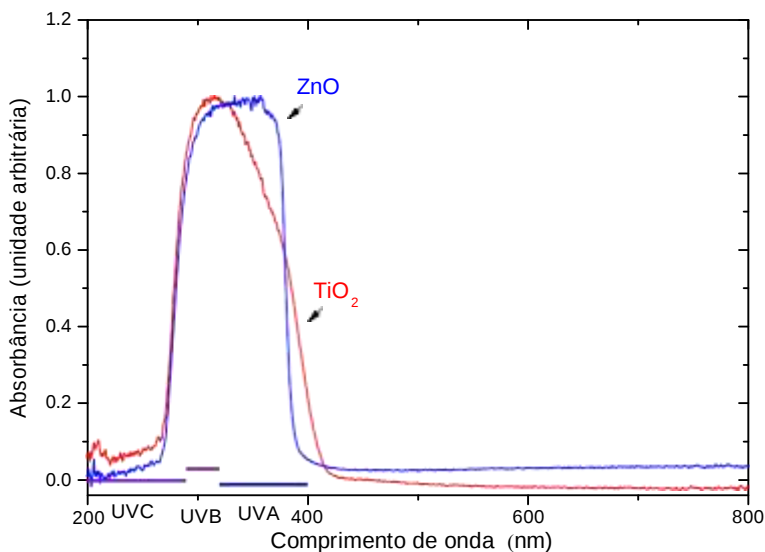


Figura 31 – Espectros de absorção óptica (UV-Vis) de TiO_2 e ZnO .

Na figura 32 são apresentados os espectros de absorção no UV-Vis de HAP pura e dopada com Zn^{2+} , Mn^{2+} e Fe^{3+} .

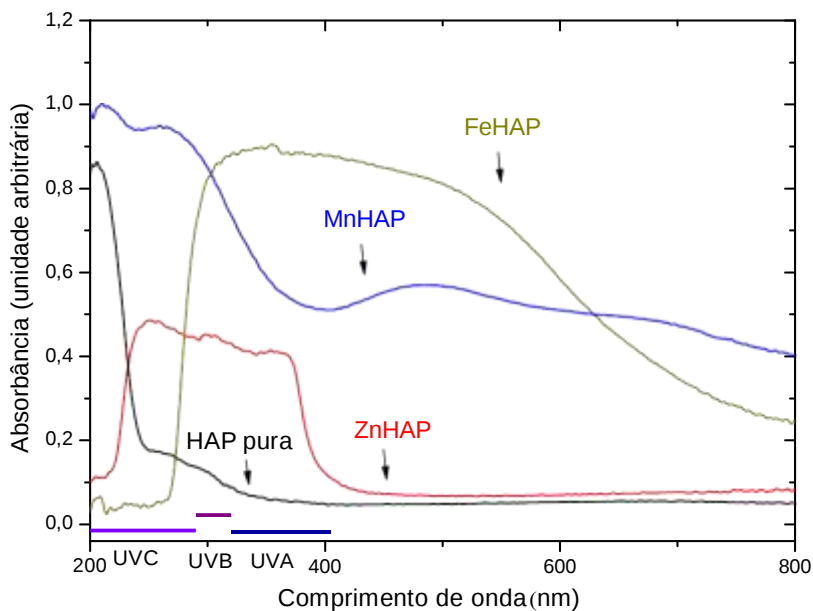


Figura 32 – Espectros de absorção óptica (UV-Vis) de HAP pura e dopada com Zn^{2+} , Mn^{2+} e Fe^{3+} .

HAP pura exibiu absorção óptica na região do UV (200-340 nm), com uma banda intensa abaixo de 247 nm. Resultados semelhantes foram encontrados por NISHIKAWA (2001) quando produziu HAP pelo método de precipitação aquosa de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e H_3PO_4 com temperatura de calcinação de 1150 °C.

A absorção óptica da HAP sofreu mudanças significativas com a introdução de Zn^{2+} , Mn^{2+} e Fe^{3+} (figura 32). ZnHAP apresentou resultado bastante satisfatório, porque mostrou absorção no intervalo espectral de 213-392 nm, que é semelhante aos obtidos para o TiO_2 e ZnO. A absorção da ZnHAP entre 264-403 nm coincide com o apresentado para o ZnO (figura 30).

ARAI e colaboradores (2007) estudaram a absorção óptica de nitrito de gálio (GaN) dopado com Zn^{2+} e encontrou resultado de absorção semelhante ao da ZnHAP, isto é, uma larga banda de absorção de 200-375 nm. Já foi visto pelas análises de EDXRF que houve formação de ZnO ($0,22\% \pm 0,01$) junto a ZnHAP, e por isso se assume que parte da absorção óptica do material também pode ser atribuída ao Zn^{2+} do ZnO.

A MnHAP gerou absorção no UV (200-388 nm) e bandas menos intensas por todo o espectro visível, o que aparece como uma coloração cinza do pó verificada em sua produção.

Na literatura são estudados diferentes materiais dopados com Mn^{2+} e a semelhança nos resultados serviram de base para as análises. WORTMAN & MORRISON (1995) relataram em seus trabalhos teóricos com íons Mn^{2+} dopando fluorapatitas ($\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$) a absorção óptica na região de 114-487 nm. KRIPAL & MAURYA (2008) analisaram os efeitos do Mn^{2+} em tetramethylammoniumtetrachlorozincato (TMATC-Zn) e observaram uma absorção forte na região de 265-674 nm e uma banda fraca centrada em 235 nm. KRIPAL e colaboradores (2007) ao estudarem Mn^{2+} dopando fosfato hexahidratado de amônio zinco (ZAPH) verificaram

absorções do material de 195-925 nm, com absorção mais intensa de 195-325 nm, atribuídas a esse íon.

THULASIRAMUDU & BUDDHUDU (2006) estudaram a absorção óptica no UV-Vis (350-850 nm) do borato de chumbo zinco (ZPB) dopado com Mn^{2+} nas concentrações de 0,2 e 0,5 mol%. No material com 0,2 mol% de Mn^{2+} encontraram banda de absorção intensa na região de aproximadamente 350-425 nm e bandas menos intensas de 425-850 nm. A dopagem com 0,5 mol% gerou absorções intensas de aproximadamente 350-390, diminuindo a intensidade de 390-850 nm.

SUN e colaboradores (2007) investigaram a absorção óptica de LiNbO_3 dopado com MnO e observaram a presença de bandas intensas na região do visível (400-680 nm) com absorção máxima em aproximadamente 570 nm.

As análises de EDXRF mostraram a formação de MnO na MnHAP na concentração de $0,240\% \pm 0,009$. A literatura relata que o MnO absorve aproximadamente de 420-620 nm (KOBAYASHI, 1995). Assim, parte das absorções na região visível, devem ser atribuídas a presença de MnO , e não apenas ao Mn^{2+} ocupando sítios de Ca^{2+} na HAP.

FeHAP mostrou uma absorção larga desde o UV até o visível (267-800 nm), sendo mais intensa nos comprimentos de onda menores que 600 nm. Relatos da literatura mostram resultados semelhantes para materiais diferentes dopados com Fe^{3+} . ANBALAGAN e colaboradores (2008) observaram absorção óptica de Fe^{3+} em crisotila de 300-1100 nm.

SOSMAN e colaboradores (1998) atribuíram ao Fe^{3+} as bandas de absorção no $\text{LiGaTiO}_4\text{:Fe}^{3+}$ nas regiões de 331, 412, 463, 481 e 620 nm. CHAKRADHAR e colaboradores (2005) estudaram vidros tetraboratos dopados com Fe^{3+} e obtiveram material com absorção óptica intensa em 387 e 450 nm atribuídas ao Fe^{3+} do Fe_2O_3 . A literatura descreve absorção óptica de Fe_2O_3 na região de 380-900 nm, com bandas mais intensas na região do visível (530-570, 850-900 nm) (STONER *et al.*, 1991; CRÓSTA, 1993; MELO *et al.*, 2008). Logo, os resultados encontrados para a FeHAP indicam que as absorções no UV são provenientes dos íons Fe^{3+} da FeHAP. A formação de Fe_2O_3 na concentração de 0,33% $\pm$ 0,01 possivelmente está contribuindo para a absorção no visível.

A alta absorção na região do visível pode induzir a um efeito colorido, visualmente indesejável para um filtro solar, mas que pode ser interessante em outros produtos cosméticos com filtro solar, tais como maquiagens (batons, bases e pós).

Na tabela 8 estão os comprimentos de onda de absorção máxima para o TiO_2 e ZnO usados comercialmente e da HAP pura e dopada com Zn^{2+} , Mn^{2+} e Fe^{3+} . Observa-se que as absorções máximas da HAP dopada com cada um dos três diferentes íons estão dentro da faixa do UV, portanto são materiais promissores para aplicação como ingredientes ativos de filtros solares inorgânicos.

Tabela 8 – Comprimento de onda de absorção máxima dos pós.

Pós		Absorção máxima (nm)
Óxidos usados em filtros solares comerciais	TiO ₂	289-353
	ZnO	289-376
HAP	pura	207
	Zn ²⁺	228-380
	Mn ²⁺	200-306
	Fe ³⁺	291-555

Como a HAP dopada com Zn²⁺ apresentou características ópticas ideais para aplicação em filtros solares, abaixo se relata um estudo mais minucioso desse material. Analisaram-se as propriedades estruturais, morfológicas e ópticas em função da concentração do dopante e da temperatura de calcinação. Com isso, também foi possível conhecer a melhor temperatura para calcinação das amostras.

As modificações estruturais e morfológicas provocadas pelas variações na concentração e temperatura foram estudadas a partir das medidas de DRX, EDXRF e AFM. Enquanto as propriedades ópticas foram investigadas pela espectroscopia no UV/Vis.

No capítulo 1 foi visto que a eficácia de filtros solares depende da região onde ocorre a absorção e da quantidade de energia radiante que são

capazes de absorver (absortividade molar). Por esse motivo, os compostos são tanto mais eficazes quanto maior for o valor da sua absortividade molar. Se esse valor for baixo, é possível aumentar a eficácia de um filtro solar aumentando a sua concentração, desde que essa esteja dentro do limite estabelecido pela Legislação (DE PAOLA & RIBEIRO, 1998).

Na figura 33 é possível observar os espectros de difração de raios X da ZnHAP nas concentrações de 0,01 mol/L e 0,1 mol/L calcinados a 500 °C/1 hora comparados com o padrão da HAP.

Comparando os materiais nas duas concentrações observa-se um aumento na intensidade do pico situado em 35,80° (*) naquela dopada com 0,1 mol/L de Zn^{2+} . No material com 0,01 mol/L de Zn^{2+} não se observa esse pico, que esta relacionado com a presença de óxido de zinco. Pelas análises de EDXRF verificou-se um aumento na porcentagem em massa do ZnO quando se aumenta a concentração de Zn^{2+} , que é de 0,22% $\pm$ 0,01 para o material dopado com 0,01 mol/L (não sendo identificado por DRX) e passa para 4,73% $\pm$ 0,03 na dopagem com 0,1 mol/L (Tabela 9). Os resultados de DRX e EDXRF asseguram que o aumento na concentração do Zn^{2+} favorece a formação de ZnO.

SOGO e colaboradores (2005) não descartam a possibilidade que ao dopar HAP com Zn^{2+} , parte do zinco possa não ser incorporada a matriz do material e precipite na forma de óxido de zinco.

O aumento na concentração de Zn^{2+} não influenciou significativamente na cristalinidade e diâmetro médio dos cristalitos, que

variaram de 22 ± 2 nm na ZnHAP (0,01 mol/L) para 20 ± 2 nm na ZnHAP (0,1 mol/L). Ou seja, houve um pequeno decréscimo no diâmetro médio dos cristalitos com a maior presença de zinco.

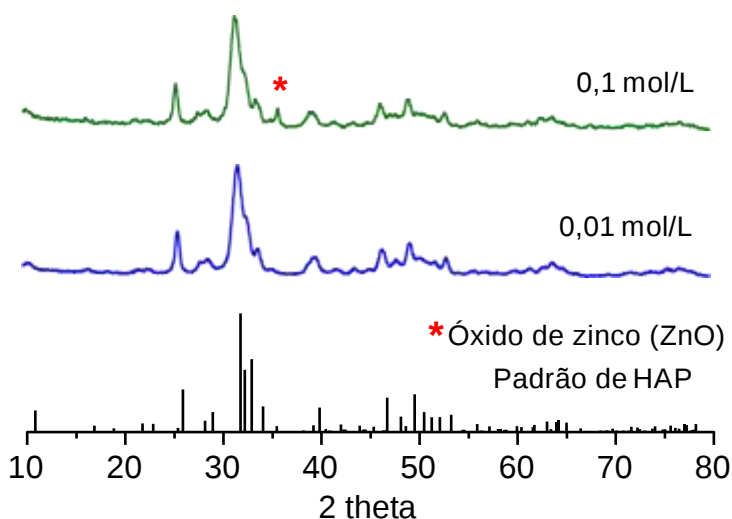


Figura 33 – Difração de raios X da HAP dopada com 0,01 mol/L e 0,1 mol/L de Zn^{2+} calcinadas a 500 °C /1 hora. O símbolo (*) indica a presença do óxido de zinco.

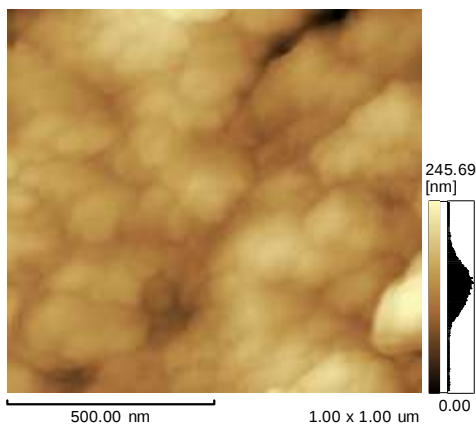
Tabela 9 – Composição de fases para a HAP dopada com Zn^{2+} (0,01 e 0,1 mol/L) calcinada em 500 °C em termos de % massa através das análises de EDXRF.

Concentração de Zn^{2+} na ZnHAP (mol/L)	Fases	% Massa
0,01	ZnHAP	96,1 $\pm$ 0,2
	CaO	3,66 $\pm$ 0,07
	ZnO	0,22 $\pm$ 0,01
0,1	ZnHAP	94,6 $\pm$ 0,3
	CaO	0,67 $\pm$ 0,04
	ZnO	4,73 $\pm$ 0,03

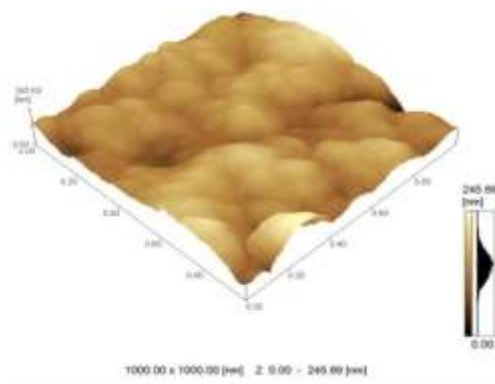
Na figura 34, são apresentadas imagens de ZnHAP (0,1 mol/l) calcinada a 500 °C. Nessa figura, foram identificadas 588 partículas, com circularidade de 2,722, raio médio de 20 ± 7 nm (diâmetro médio 40 nm) e distância ao vizinho mais próximo de aproximadamente 25 nm. Os aglomerados se distribuem na superfície sem gerar diferenças significativas na variação de altura (~ 245 nm) em relação a ZnHAP dopada com 0,01 mol/l de Zn^{2+} (~ 228 nm).

Segundo BIGI e colaboradores (1995) a presença de zinco provoca uma redução gradativa no tamanho das partículas na medida em que se aumenta sua concentração. Conforme já era esperado, as partículas

produzidas neste trabalho são menores, quando dopadas com 0,1 mol/l de Zn^{2+} , do que quando dopadas com 0,01 mol/l, como mostra a tabela 10.



(a)



(b)

Figura 34 – Imagens de AFM da ZnHAP (0,1 mol/L) calcinada a 500 °C com área de varredura de 1 μm x 1 μm com visualização (a) bi- e (b) tridimensional.

Tabela 10 – Comportamento do raio médio e diâmetro médio das partículas em função da concentração de Zn^{2+} na ZnHAP calcinada a 500 °C.

Concentração de Zn^{2+} na ZnHAP (mol/L)	Raio médio (nm)	Diâmetro médio das partículas (nm)
0,01	30 ± 9	60 ± 18
0,1	20 ± 7	40 ± 14

É interessante observar nos espectros de absorção óptica da ZnHAP nas concentrações de 0,01 mol/L e 0,1 mol/L calcinada a 500 °C (figura 35) que o aumento na concentração de Zn^{2+} possibilitou o aumento da formação de ZnO (Tabela 9) e consideravelmente incrementou a intensidade da banda de absorção na região desejada. Nessas circunstâncias, a ZnHAP aumentou ainda mais o seu potencial para aplicação como filtro solar. Entretanto, é preciso cautela na adição de Zn^{2+} em maior quantidade do que 0,1 mol/L, pois isso resultaria em maiores quantidades de ZnO, que poderia comprometer a aplicação do material.

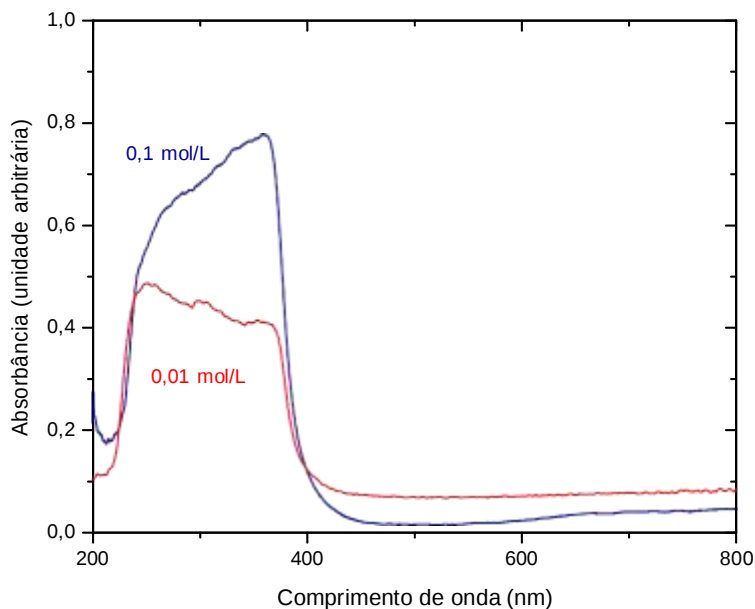


Figura 35 – Espectros de absorção óptica (UV-Vis) da HAP dopada com 0,01 mol/L e 0,1 mol/L de Zn^{2+} calcinadas a 500 °C /1 hora.

Os difratogramas das amostras de ZnHAP na concentração de 0,1 mol/L de Zn^{2+} calcinada em diferentes temperaturas por 1 hora (Figura 36) mostram a estrutura de HAP pouco cristalina, sendo a cristalinidade favorecida com o aumento da temperatura.

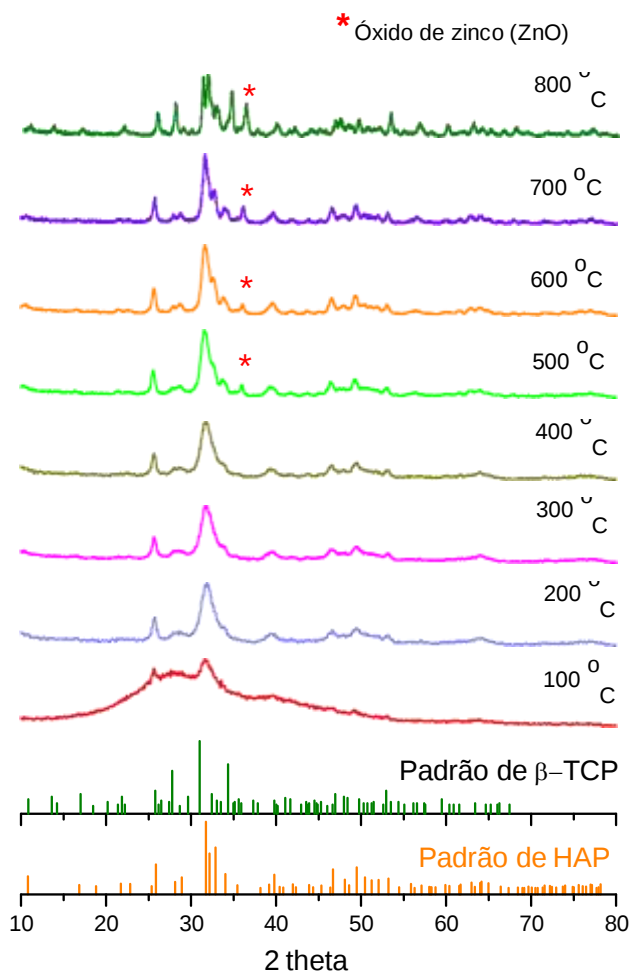


Figura 36 – Difração de raios X da HAP dopada com Zn²⁺ (0,1 mol/L) calcinada em diferentes temperaturas. O símbolo (*) indica a presença do óxido de zinco.

Os pós que receberam tratamento térmico a 100 °C apresentaram uma estrutura amorfa com apenas dois picos cristalinos da HAP. Acima de 200 °C ocorreu a formação da ZnHAP. As calcinações das amostras de 200 a 400 °C produziram ZnHAP ausente de fases adicionais, enquanto as amostras calcinadas entre 500 e 700 °C formaram duas fases: ZnHAP e ZnO. O material calcinado a 800 °C apresentou três fases: ZnHAP, ZnO e β -ZnTCP. Também é possível observar que a cristalinidade dos materiais nas temperaturas entre 200 e 400 °C são quase idênticas, enquanto em temperaturas superiores há um aumento considerável na cristalinidade, o que pode ser verificado pela diminuição da largura e melhor definição dos picos nos difratogramas.

Através da equação de Scherrer calculou-se o diâmetro médio dos cristalitos da ZnHAP calcinada sob diferentes temperaturas, conforme apresentado na figura 37. O aumento na temperatura de calcinação dos pós influencia o crescimento dos cristalitos, e acima de 500 °C esse efeito é mais notável.

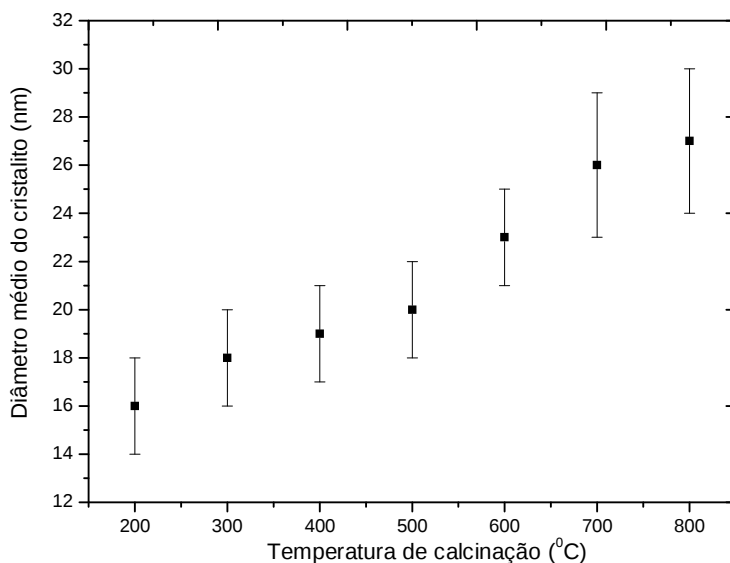


Figura 37 – Diâmetro médio dos cristallitos da HAP dopada com Zn^{2+} (0,1 mol/L) em função da temperatura de calcinação, obtidos pela equação de Scherrer.

Os resultados de EDXRF da ZnHAP (0,1 mol/l) em função das diferentes temperaturas são apresentados na tabela 11.

Tabela 11 – Composição de fases para a HAP dopada com Zn^{2+} (0,1 mol/L) calcinada em diferentes temperaturas em termos de % massa através das análises de EDXRF.

Temperaturas (°C)	Fases	% Massa
200	ZnHAP	99,3 $\pm$ 0,4
	CaO	0,7 $\pm$ 0,1
300	ZnHAP	98,3 $\pm$ 0,3
	CaO	1,70 $\pm$ 0,08
400	ZnHAP	97,6 $\pm$ 0,3
	CaO	2,45 $\pm$ 0,03
500	ZnHAP	94,6 $\pm$ 0,3
	CaO	0,67 $\pm$ 0,04
	ZnO	4,73 $\pm$ 0,03
600	ZnHAP	94,1 $\pm$ 0,3
	CaO	0,31 $\pm$ 0,01
	ZnO	5,56 $\pm$ 0,06
700	ZnHAP	93,7 $\pm$ 0,3
	CaO	0,036 $\pm$ 0,008
	ZnO	6,30 $\pm$ 0,04
800	ZnHAP	75,9 $\pm$ 0,4
	β -TCP	16,6 $\pm$ 0,2
	CaO	0,05 $\pm$ 0,03
	ZnO	7,40 $\pm$ 0,06

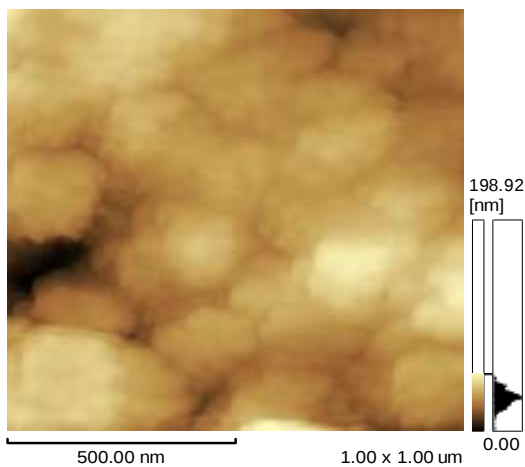
A fase CaO está presente em todas as amostras. As porcentagens de massa encontradas para o CaO nas temperaturas de 200 °C a 400 °C pressupõe uma relação entre temperatura de calcinação e a formação dessa fase, de modo que o aumento da temperatura nessa faixa favorece a formação de CaO. Fica entendido que, quanto maior a temperatura de calcinação (até 400 °C) maior a tendência dos íons Ca^{2+} serem substituídos por Zn^{2+} , e com isso mais Ca^{2+} permanece na mistura e reage com o oxigênio do ar.

Podemos verificar também que o aumento na temperatura de calcinação (acima de 500 °C) influencia negativamente na tendência dos íons Ca^{2+} serem substituídos por Zn^{2+} , e com isso menor quantidade de Ca^{2+} permanece na mistura para formar o CaO na reação com o oxigênio do ar. Portanto, a temperatura ideal para a formação do CaO nessa substância seria em torno de 400 °C.

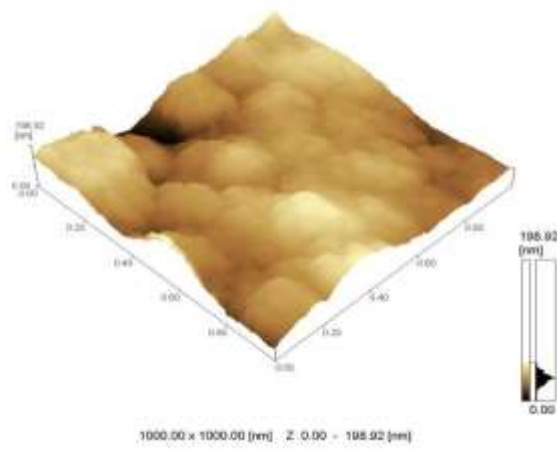
Além da fase CaO, houve a formação de ZnO para as calcinações entre 500 °C e 800 °C, em acordo com as análises de DRX. Como acima de 500 °C há uma maior dificuldade dos íons Ca^{2+} serem substituídos por Zn^{2+} , há o favorecimento da formação do ZnO, isto é, o acréscimo da temperatura acima de 500 °C faz com que menos Zn^{2+} seja incorporado a matriz da HAP e precipite na forma de ZnO.

A fase β -TCP a 800 °C foi confirmada como mostrado no DRX. Os resultados relatados na literatura são reforçados pelos resultados encontrados neste trabalho, sugerindo que a estrutura da HAP é sensível às condições de síntese.

As figuras 38 a 43 mostram imagens de AFM no modo de contato intermitente da ZnHAP (0,1 mol/l) calcinada a temperaturas de 200 °C, 300 °C, 400 °C, 600 °C, 700 °C e 800 °C, respectivamente. Os aglomerados de diferentes tamanhos, menos ou mais esparsamente distribuídos são formados por partículas de tamanhos diversos, que crescem notadamente com o aumento da temperatura, como mostra a figura 44 e a tabela 12. Isso ocorre porque uma maior temperatura de calcinação fornece maior força motriz para o crescimento das partículas. Os aglomerados podem ser vistos, sem uma aparente relação com a temperatura de calcinação, conforme a tabela 13.

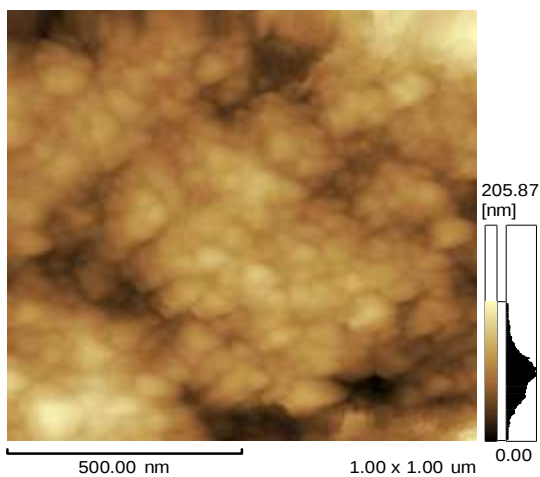


(a)

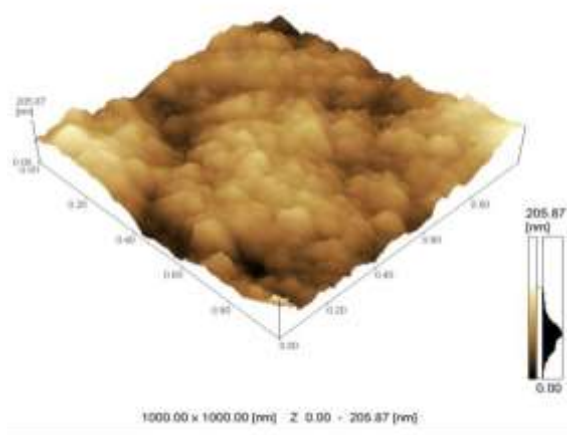


(b)

Figura 38 – Imagens de AFM da ZnHAP (0,1 mol/L) calcinada a 200 °C com área de varredura de 1 μm x 1 μm com visualização (a) bi- e (c) tridimensional.

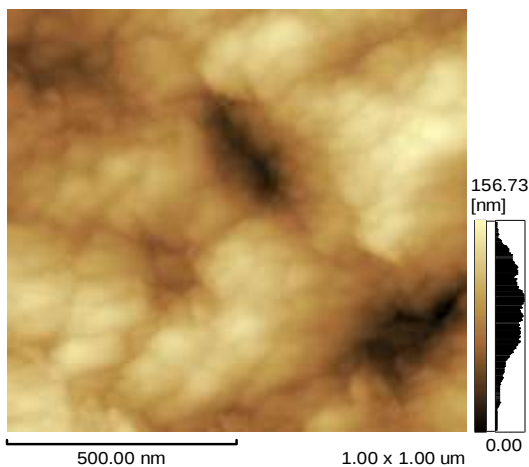


(a)

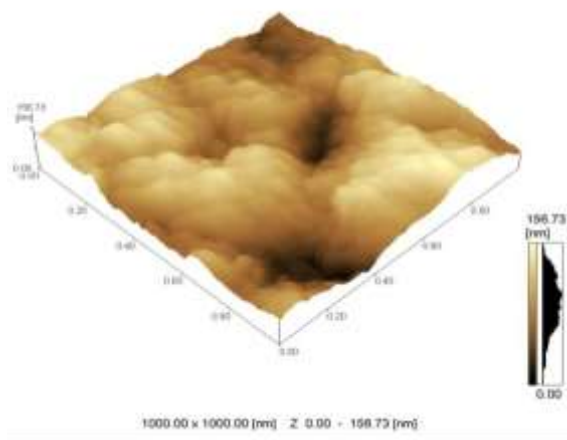


(b)

Figura 39 – Imagens de AFM da ZnHAP (0,1 mol/L) calcinada a 300 °C com área de varredura de 1 μm x 1 μm com visualização (a) bi- e (c) tridimensional.

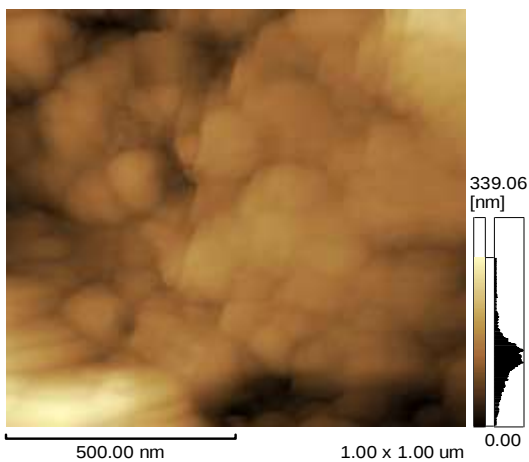


(a)

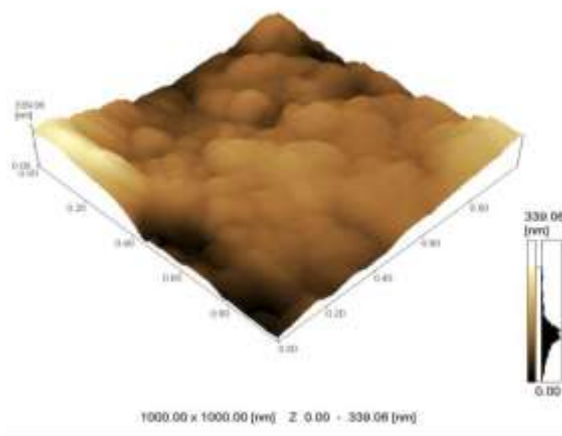


(b)

Figura 40 – Imagens de AFM da ZnHAP (0,1 mol/L) calcinada a 400 °C com área de varredura de 1 μm x 1 μm com visualização (a) bi- e (c) tridimensional.

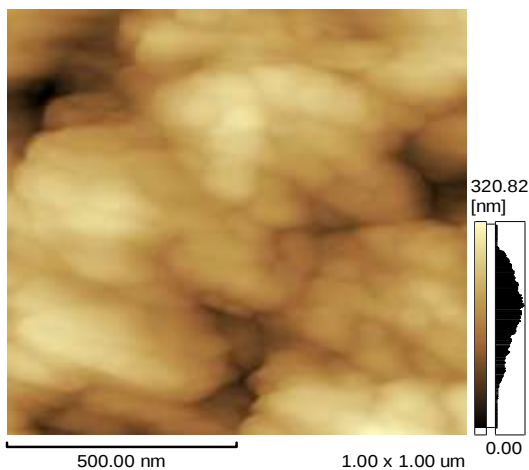


(a)

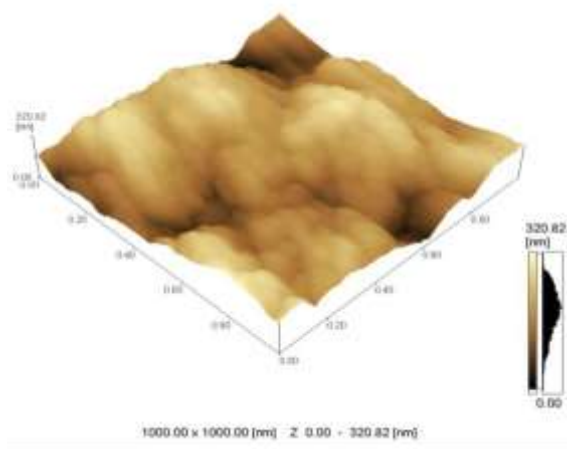


(b)

Figura 41 – Imagens de AFM da ZnHAP (0,1 mol/L) calcinada a 600 °C com área de varredura de 1 μm x 1 μm com visualização (a) bi- e (c) tridimensional.

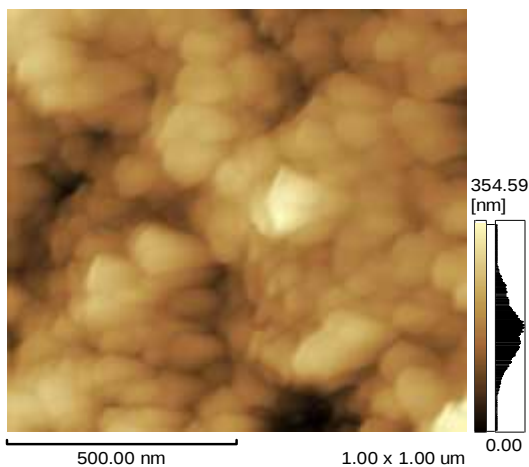


(a)

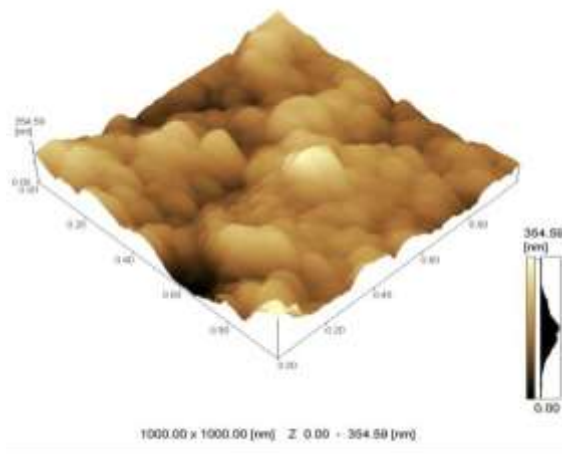


(b)

Figura 42 – Imagens de AFM da ZnHAP (0,1 mol/L) calcinada a 700 °C com área de varredura de 1 μm x 1 μm com visualização (a) bi- e (c) tridimensional.



(a)



(b)

Figura 43 – Imagens de AFM da ZnHAP (0,1 mol/L) calcinada a 800 °C com área de varredura de 1 μm x 1 μm com visualização (a) bi- e (c) tridimensional.

Tabela 12 – Diâmetro máximo (DM), largura padrão (LP), raio médio (r) e respectivo desvio padrão, distância ao vizinho mais próximo (DVP), circularidade (c) e total de partículas avaliadas (N), estimados a partir de imagens de $1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$ de HAP dopada com Zn^{2+} (0,1 mol/L) em função da temperatura de calcinação.

T (°C)	DM (nm)	LP (nm)	raio médio (nm)	DVP (nm)	c	N
200	46,79	31,59	16 ± 6	21,89	2,349	716
300	50,95	37,07	18 ± 6	26,50	2,109	603
400	55,94	37,78	19 ± 7	26,18	2,544	514
500	60,64	37,72	20 ± 7	25,39	2,722	588
600	66,24	40,50	23 ± 8	29,87	2,614	347
700	70,61	42,99	24 ± 8	29,50	2,814	335
800	70,78	46,51	25 ± 8	33,15	2,520	332

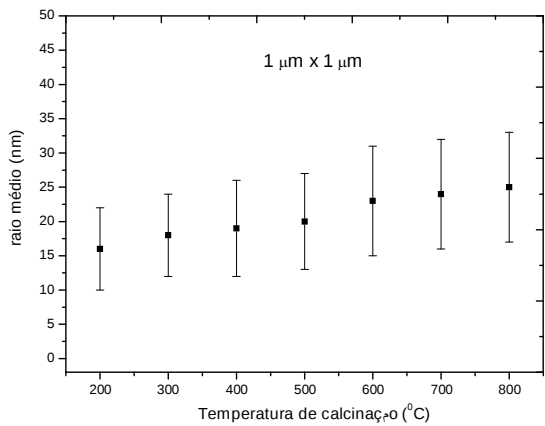


Figura 44 – Comportamento do raio médio da HAP dopada com Zn^{2+} (0,1 mol/L) em função da temperatura de calcinação avaliadas a partir de imagens de AFM de $1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$.

Tabela 13 – Diâmetro médio das partículas e cristalitos da HAP dopada com Zn^{2+} (0,1 mol/L) em função da temperatura de calcinação estimados a partir do AFM e DRX, respectivamente para cálculo da relação $D_{\text{AFM}}/D_{\text{DRX}}$.

Temperatura (°C)	Diâmetro médio das partículas (nm)	Diâmetro médio dos cristalitos (nm)	$D_{\text{AFM}}/D_{\text{DRX}}$
200	32 ±12	16 ±2	2,0 ±0,7
300	36 ±12	18 ±2	2,0 ±0,6
400	38 ±14	19 ±2	2,0 ±0,7
500	40 ± 14	20 ±2	2,0 ±0,8
600	46 ± 16	23 ±2	2,0 ±0,7
700	48 ± 16	26 ±3	1,8 ±0,7
800	50 ± 16	27 ±3	1,8 ±0,6

A figura 45 apresenta os espectros de absorção no UV-Vis da ZnHAP com 0,1 mol/L de Zn^{2+} calcinada em diferentes temperaturas por 1 hora. A amostra calcinada em 200 °C apresentou duas absorções: de 220-253 nm e de 256-330 nm. A calcinação de 300 a 400 °C gerou uma terceira banda pouco intensa entre 335-440 nm, com tendência a apresentar maior definição com o aumento da temperatura. Essa terceira banda decorre do aumento no diâmetro médio das partículas, e também pelo ligeiro aumento na cristalinidade da ZnHAP. O aumento na concentração de CaO nas

temperaturas de 200 °C a 400 °C também influenciou no aparecimento dessa terceira banda.

De um modo geral, com as calcinações nas temperaturas entre 200 e 400 °C não existem diferenças significativas na intensidade das bandas de absorção das amostras. Isso pode ser explicado se considerarmos que as estruturas cristalinas das amostras calcinadas com essas temperaturas são bastante semelhantes, como foi verificado nos resultados de DRX e EDXRF. Assim, as amostras de um mesmo material com estruturas cristalinas, diâmetro médio de partículas e cristalinidades similares não apresenta diferenças significativas no comportamento óptico.

Já a calcinação a 500 °C modificou o perfil da absorção, gerando uma banda larga em aproximadamente 222-431 nm. Essa modificação na largura da banda e no aumento na intensidade de absorção é parcialmente decorrente da presença do ZnO, que foi identificado no DRX e EDXRF.

Com a elevação da temperatura de calcinação desde 500 até 700 °C é possível observar um aumento na intensidade da absorção e pequeno alargamento na região de absorção. Isso se deve ao fato de que aumento da temperatura, que provoca, além do aumento na quantidade de ZnO (que por consequência produz uma banda de absorção mais intensa), um crescimento do diâmetro médio das partículas como foi mostrado nas análises de AFM. Isso também ocorre porque como houve a formação de diferentes tamanhos de nanocristais em torno de um raio médio, esses absorvem energia bem próxima, formando uma banda de absorção relativamente larga.

Entretanto, com a calcinação em 800 °C ocorre uma diminuição na intensidade da absorção em relação à calcinação em 700 °C. Como foi observado com a DRX, nessa temperatura de calcinação surge mais uma fase: o β -ZnTCP. Portanto a degradação da HAP em β -TCP diminui a intensidade de absorção óptica do material, visto que o β -ZnTCP não absorve em nenhuma região do espectro, como será visto no próximo capítulo.

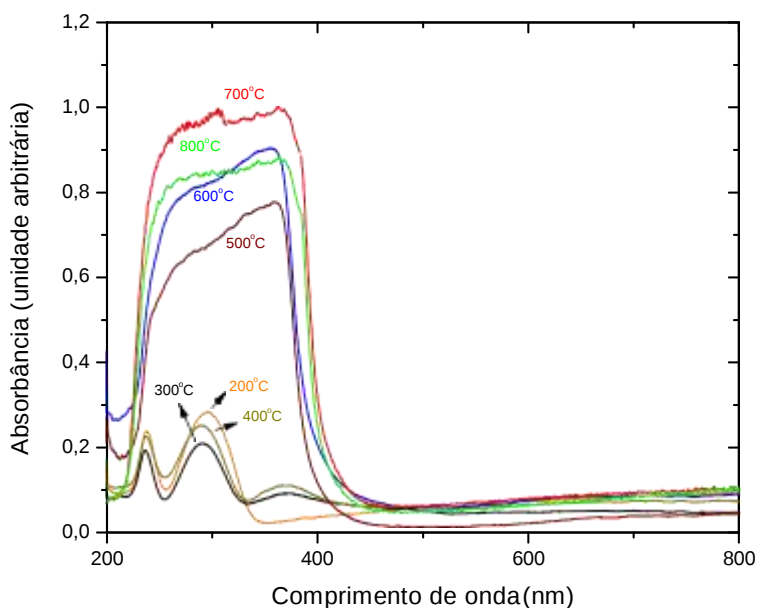


Figura 45 – Espectros de absorção óptica (UV-vis) da ZnHAP dopada com 0,1 mol/L de Zn^{2+} calcinada em diferentes temperaturas por 1 hora.

Os resultados mostram que as temperaturas de 400 °C e 500 °C são as mais indicadas para produção de ZnHAP para aplicação como filtros solares, em especial a 500 °C. A primeira, porque embora a intensidade de absorção não seja adequada, ocorreu formação de ZnHAP ausente de ZnO. E a segunda, porque a região e intensidade de absorção são excelentes. Como as partículas são nanométricas, os efeitos estéticos indesejáveis do ZnO nessa baixa concentração (4,73% $\pm$ 0,03) não serão observados.

Ao se estudar o tamanho das partículas de ZnHAP nas concentrações de 0,01 mol/L e 0,1 mol/L de Zn^{2+} calcinadas a 500 °C observou-se a formação de nanopartículas, que provavelmente propiciarão um efeito transparente na pele, contudo ainda existe a preocupação com a formação dos aglomerados que foram vistos nas análises de AFM. É importante verificar se esses aglomerados irão prejudicar o efeito final do produto gerando uma dispersão ruim na pele. Para isso a ZnHAP 0,01 mol/l, ZnHAP 0,1 mol/l e ZnO (usado em filtros solares) foram dispersos separadamente em óleo de girassol (um ingrediente comum em filtros solares) na concentração de 10% e aplicados na pele. O efeito visual das três amostras é apresentado nas figuras 46 (a), (b) e (c).

É interessante observar que a dispersão contendo ZnHAP nas duas diferentes concentrações mostrou-se homogênea e transparente na pele, enquanto que o ZnO exibe um filme esbranquiçado, como descrito no capítulo 1. O resultado obtido para a ZnHAP assegura uma proteção efetiva contra os efeitos prejudiciais do sol e boa aceitação do mercado.

A absorção óptica dos pós de ZnHAP (0,1 mol/L) calcinados na temperatura de 500 °C e diluídos em óleo de girassol foram estudados. É imprescindível mostrar a influência do meio de dispersão nas propriedades ópticas da ZnHAP. O pó quando diluído em óleo de girassol puro (Figura 47) apresenta absorção praticamente igual (deslocando-se aproximadamente 10 nm para maiores comprimentos de onda). É conveniente elucidar que embora o óleo de girassol apresente um bom espectro no UV, não deve ser usado puro para aplicação como filtro solar porque em geral óleos corporais são absorvidos imediatamente pela pele, atingindo as camadas mais internas da mesma, sem protegê-la dos efeitos nocivos do sol.

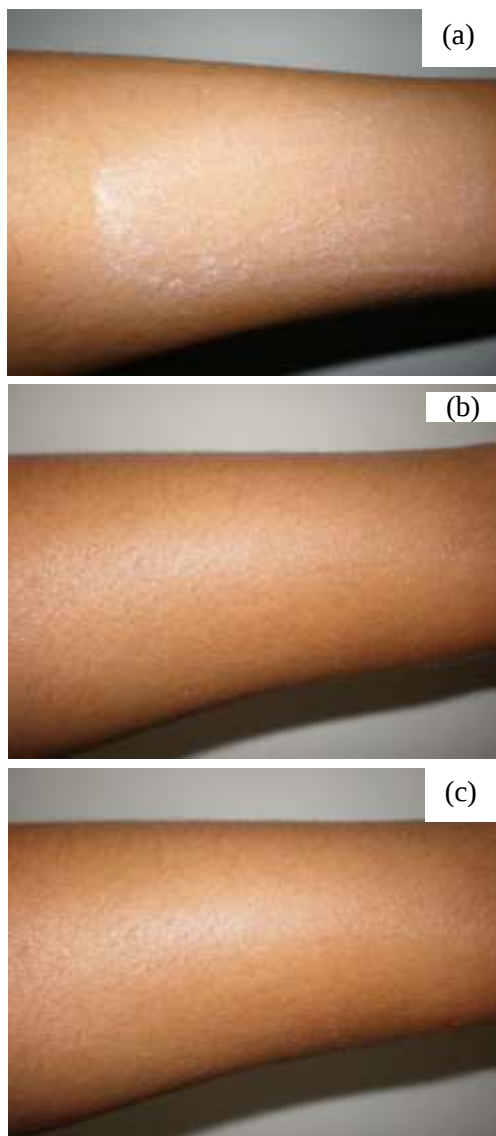


Figura 46 – Fotografias da pele com os materiais diluídos em óleo de girassol (a) ZnO (b) ZnHAP (0,01 mol/L) à 500 °C (c) ZnHAP (0,1 mol/L) à 500 °C

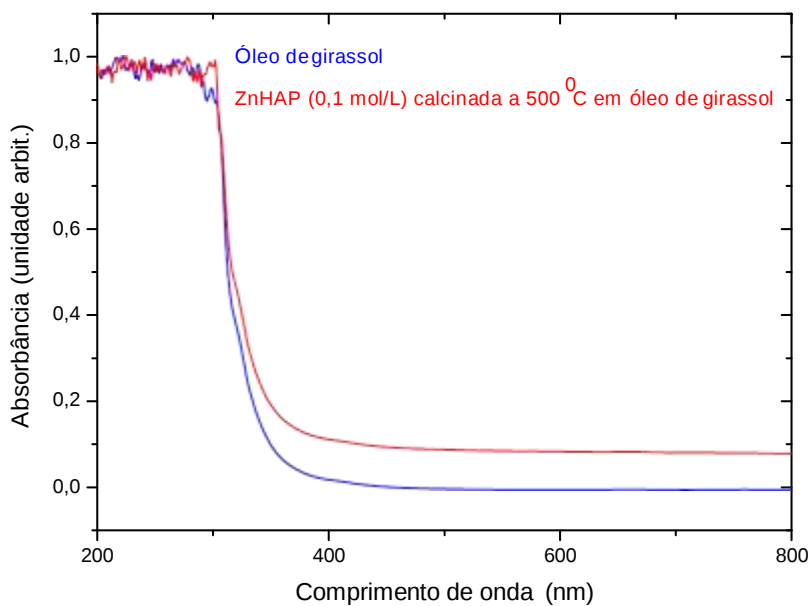


Figura 47 – Espectros de absorção óptica (UV-vis) do óleo de girassol e da ZnHAP 0,1 mol/L calcinada 500 °C /1hora diluída em óleo de girassol.

CAPÍTULO 7- CARACTERIZAÇÃO DE β -FOSFATO TRICÁLCIO

Na figura 48 são mostrados os padrões de raios X do β -TCP puro e dopado com 0,01 mol/L de Zn^{2+} , Mn^{2+} e Fe^{3+} calcinados a 800 °C/2 horas. Os padrões de difração do β -TCP puro e β -FeTCP mostram somente os picos referentes ao β -TCP (JCPDS, PDF#32-176) com elevada cristalinidade. Para o β -FeTCP a fórmula molecular do material resultante é $\text{Ca}_{19}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_{14}$. É possível concluir que os íons de Fe^{3+} são reduzidos a Fe^{2+} para esse material. Para o β -ZnTCP e β -MnTCP um pequeno pico apareceu em 31,6 °, sendo atribuído à formação da HAP, devido a decomposição do β -TCP.

Conforme a literatura, na produção do β -TCP não se deve excluir a possibilidade de obtenção de uma segunda fase (RYU *et al.*, 2002-a). Vários estudos relataram à sinterização de β -TCP e do material bifásico HAP/ β -TCP, à temperatura ambiente (CHEN *et al.*, 2008; CHENG *et al.*, 1998; LIOU *et al.*, 2003; PEÑA & VALLET-REGI, 2003; WEBSTER *et al.*, 2004), mesmo quando utilizados outros reagentes. MAYER e colaboradores (2008), utilizando reação de estado sólido para produção de β -MnTCP, obtiveram material ausente de fases adicionais. Por outro lado, ao produzirem β -MnTCP a partir de MnHAP, observaram a formação de duas fases: β -MnTCP/MnHAP (RYU *et al.*, 2002-a).

Para o cálculo dos diâmetros médios dos cristalitos foram usados alguns picos correspondentes à fase β -TCP (ângulos $10,98^\circ$, $13,74^\circ$, $17,10^\circ$, $27,82^\circ$, $34,42^\circ$, $46,83^\circ$ e $59,61^\circ$). A introdução de dopantes na matriz do β -TCP provoca um aumento no diâmetro médio dos cristalitos em relação ao material puro. Comparando-se os três diferentes dopantes, observa-se que não há alterações significativas no diâmetro dos cristalitos, visto que os resultados encontrados são muito próximos ou estão dentro do erro experimental. Esse efeito pode estar relacionado a um menor grau de dificuldade na substituição desses íons na matriz do β -TCP, ao contrário do que acontece com a HAP. Os resultados dos tamanhos de cristalitos para o β -TCP puro e dopado podem ser vistos na figura 49.

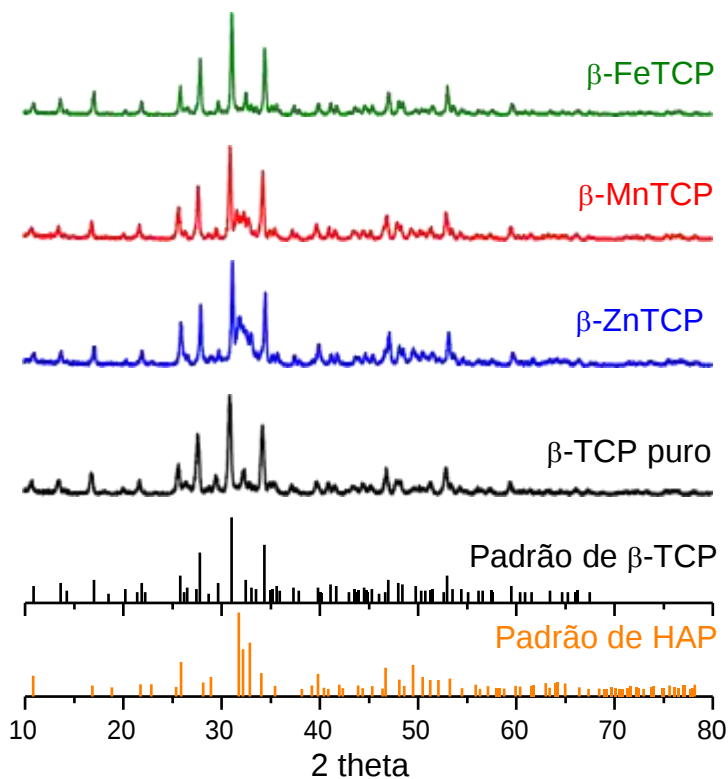


Figura 48 – Difração de raios X do β -TCP puro e dopado calcinados a 800 °C comparado com o padrão de β -TCP (PDF # 32-176) e HAP (PDF # 9-432).

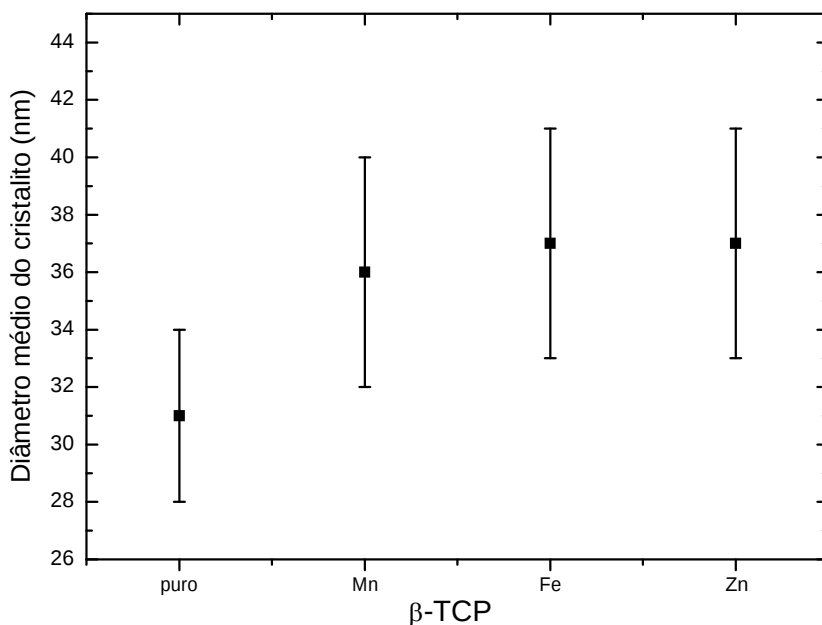


Figura 49 – Diâmetro médio dos cristaltos do β -TCP com diferentes dopantes obtidos por difração de raios X usando a equação de Scherrer.

A maioria dos trabalhos publicados sobre a produção do β -TCP, assim como da HAP estão focados no estudo das características estruturais desses materiais, visto as suas aplicações como substitutos de ossos e dentes. No entanto, o estudo minucioso dos aspectos relacionados à formação de fases secundárias muitas vezes não é detalhado. Para o foco deste livro faz-se necessário à determinação percentual existente de fases minoritárias.

A quantificação das fases, determinada por EDXRF obtidas na produção de β -TCP com Zn^{2+} , Mn^{2+} e Fe^{2+} calcinados a 800 °C, são apresentados na tabela 14.

Tabela 14 – Composição de fases para o β -TCP puro e dopado em termos de % massa através das análises de EDXRF.

β -TCP	Fases	% Massa
puro	β -TCP	99,2 $\pm$ 0,2
	CaO	0,77 $\pm$ 0,01
Zn^{2+}	β -ZnTCP	89,5 $\pm$ 0,2
	CaO	4,983 $\pm$ 0,004
	ZnHAP	5,0 $\pm$ 0,2
	ZnO	0,457 $\pm$ 0,005
Mn^{2+}	β -MnTCP	92,6 $\pm$ 0,2
	CaO	4,183 $\pm$ 0,004
	MnHAP	3,0 $\pm$ 0,2
	MnO	0,127 $\pm$ 0,002
Fe^{2+}	β -FeTCP	96,8 $\pm$ 0,1
	CaO	3,186 $\pm$ 0,002

Assim, como na HAP, em todas as amostras do β -TCP, a fase CaO tornou-se presente. Isso ocorreu devido às mesmas razões citadas para a HAP, isto é, decorrente das condições de síntese em atmosfera aberta. Com a introdução de dopantes no β -TCP há um aumento da massa percentual do CaO, indicando que nesses casos maiores quantidades de íons Ca^{2+} reagem com o oxigênio, o que já era esperado, visto que com a dopagem maiores quantidades de Ca^{2+} permaneceram na solução. A formação da fase HAP para o β -ZnTCP e β -MnTCP estão de acordo com as análises de DRX. Além desta fase, observa-se a formação de ZnO e MnO para β -ZnTCP e β -MnTCP, respectivamente. Com base nesses resultados, acredita-se que a presença dos óxido de zinco e óxido de manganês inibiram formação dos fosfatos tricálcio, induzindo a produção de hidroxiapatita.

SLÓSARCZYK & PIEKARCZYK (1999) ao produzirem β -TCP pela rota de precipitação de H_3PO_4 com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ calcinando a temperaturas de 1250 °C obtiveram cerâmica trifásica que consiste em TCP (β e α), HAP e CaO.

O β -FeTCP [$\text{Ca}_{19}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_{14}$] mostrou-se mais estável, com formação de somente duas fases: β -TCP e CaO. A ausência da fase óxido de ferro (III) e óxido de ferro (II) sugere que os íons de ferro entraram totalmente na matriz do material e foram reduzidos a Fe^{2+} .

Nas imagens de AFM no modo de contato intermitente de β -TCP puro com área de varredura de $1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$ (figura 50 (a)) foram identificadas 153 partículas de tamanhos de grãos variados de raio médio

de 36 ± 11 nm (diâmetro médio da partícula estimado em 72 nm). A disposição dessas partículas na superfície avaliada resultou numa distribuição de alturas da ordem de 235 nm (Figura 50 (b)) e um denso empacotamento, maior do que nas amostras dopadas (45,50 nm de distância ao vizinho mais próximo). Assim como a calcita e a HAP, essas partículas têm formato elipsoidal ($c = 2,902$). Os dados são apresentados na tabela 15.

LIN e colaboradores (2007) estudaram a precipitação de β -TCP em solução de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ e obtiveram β -TCP altamente cristalino com partículas homogêneas e com tamanho semelhante (~ 100 nm). LIN e colaboradores (2007) encontraram partículas maiores de aproximadamente 5 μm .

A figura 51 apresenta as imagens do β -ZnTCP. De acordo com os dados da tabela 15 os grãos apresentam forma elíptica ($c = 2,624$), variação menor de tamanho que no material puro, resultando em superfícies com grande variação topográfica (~ 570 nm). Foram identificadas 45 partículas com raio médio de 59 ± 16 nm (diâmetro médio 120 nm), com distância ao vizinho mais próximo de, aproximadamente 80 nm.

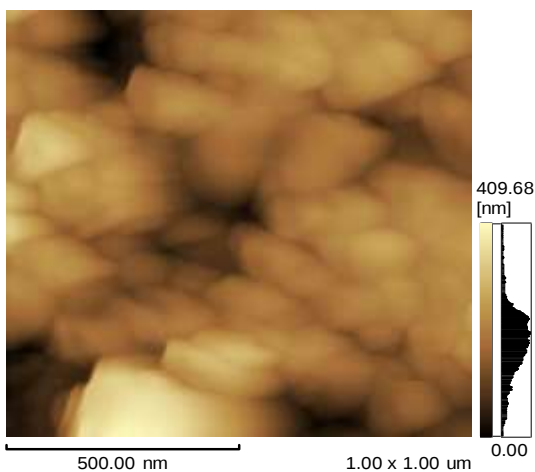
No β -MnTCP (Figura 52) os 104 grãos identificados são ainda menores (raio médio de 42 ± 12 nm), significando diâmetro médio de partícula de 84 nm. A sua distribuição na superfície mostrou uma variação de alturas de 357 nm, embora bem mais densamente empacotados (distância ao vizinho mais próximo de 56 nm) do que nas amostras dopadas com Zn^{2+} .

MAYER e colaboradores (2008) avaliaram partículas de β -MnTCP obtidas pela calcinação da HAP a 800 °C e verificaram partículas que variaram de nanômetros (~ 100 nm) a micrômetros.

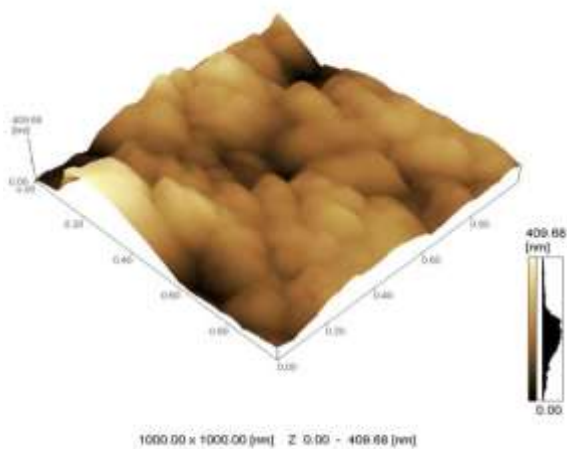
DESCAMPS e colaboradores (2007) ao produzirem β -TCP/HAP verificaram que as partículas tendem a diminuir por causa da HAP. Nesse caso o aumento na concentração de HAP, que variou de 1 a 5,5% inibiu proporcionalmente o crescimento das partículas.

Neste trabalho não se observou uma relação da presença de HAP junto ao β -ZnTCP e β -MnTCP no diâmetro médio das partículas, porque os íons de Zn^{2+} e Mn^{2+} no β -TCP tiveram influência dominante sobre as partículas.

Na figura 53 (a), os grãos de β -FeTCP também aparecem com tamanhos variados, formato elipsoidal ($c = 2,274$), mas a distribuição mais homogênea do que na amostra dopada com Zn^{2+} , o que resultou numa menor variação de altura (cerca de 385 nm na figura 53 (b)). Foram identificados 49 grãos com raio médio de 57 ± 15 nm (diâmetro médio 116 nm), embora menos densamente reunidos (distância ao vizinho mais próximo de 87 nm) do que na amostra com Zn^{2+} e Mn^{2+} .

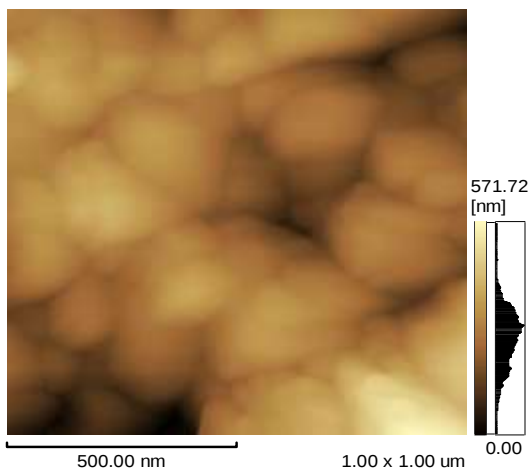


(a)

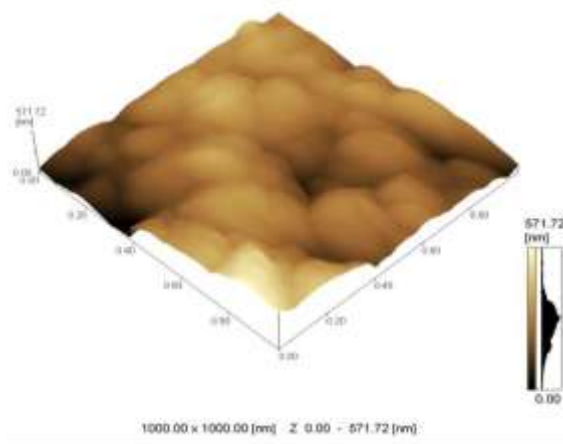


(b)

Figura 50 – Imagens de AFM do β -TCP puro com área de varredura de $1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$ com visualização (a) bi- e (b) tridimensional.

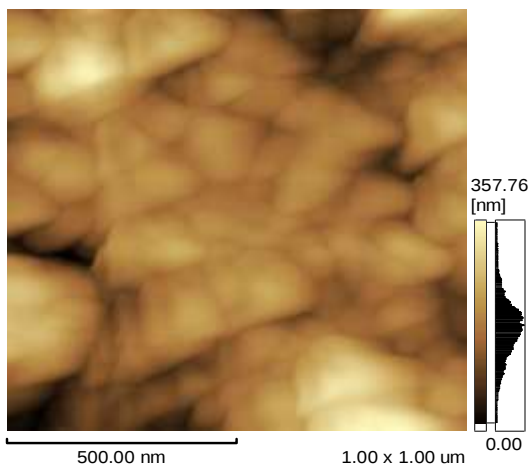


(a)

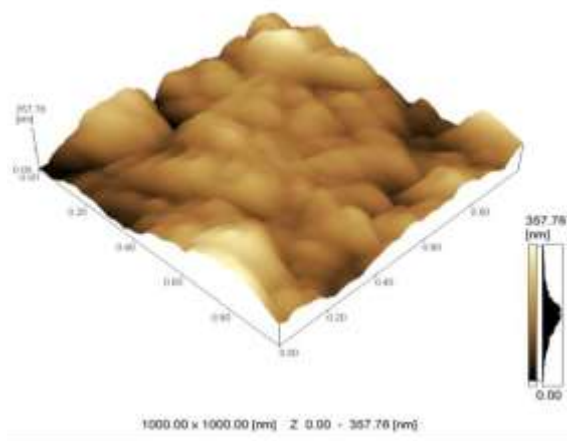


(b)

Figura 51 – Imagens de AFM do β -ZnTCP (0,01 mol/L) com área de varredura de 1 μ m x 1 μ m com visualização (a) bi- e (b) tridimensional.

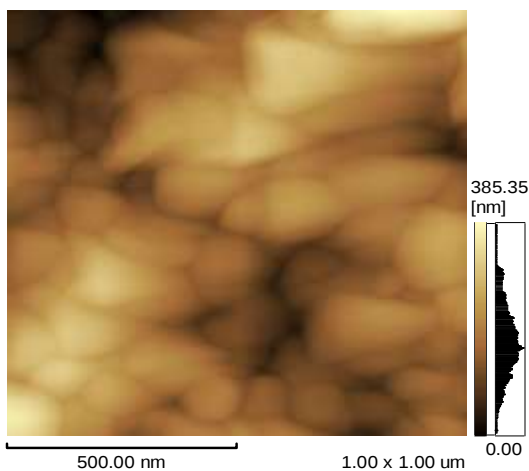


(a)

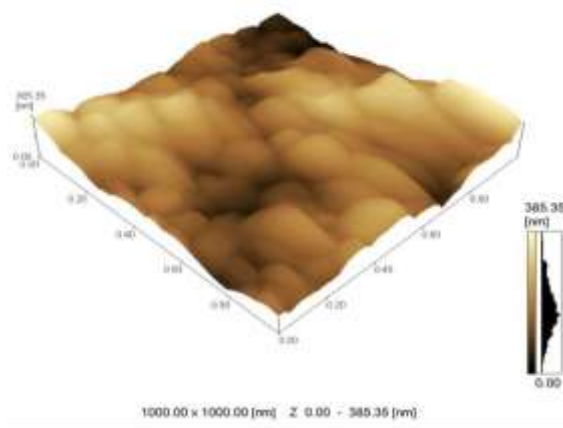


(b)

Figura 52 – Imagens de AFM do β -MnTCP (0,01 mol/L) com área de varredura de 1 μ m x 1 μ m com visualização (a) bi- e (b) tridimensional.



(a)



(b)

Figura 53 – Imagens de AFM do β -FeTCP (0,01 mol/L) com área de varredura de 1 μ m x 1 μ m com visualização (a) bi- e (b) tridimensional.

Tabela 15 – Diâmetro máximo (DM), largura padrão (LP), raio médio (r) e respectivo desvio padrão, distância ao vizinho mais próximo (DVP), circularidade (c) e total de partículas avaliadas (N) medidos a partir de imagens de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ de β -TCP puro e com Zn^{2+} , Mn^{2+} e Fe^{2+} .

β -TCP	DM (nm)	LP (nm)	raio médio (nm)	DVP (nm)	c	N
puro	103,70	66,56	36 ± 11	45,50	2,902	153
Zn^{2+}	167,40	117,30	59 ± 16	80,75	2,624	45
Mn^{2+}	121,30	79,27	42 ± 12	56,25	2,538	104
Fe^{3+}	161,70	109,10	57 ± 15	87,74	2,274	49

Os valores do raio médio em função do β -TCP com diferentes dopantes são apresentados na figura 54. Nota-se que os dopantes tendem a aumentar o diâmetro das partículas. Os efeitos do Zn^{2+} e Fe^{2+} sobre o diâmetro médio das partículas são mais notáveis que o do Mn^{2+} .

A relação $D_{\text{AFM}}/D_{\text{DRX}}$ do diâmetro médio das partículas calculado a partir do AFM e o diâmetro médio dos cristalitos calculado a partir do DRX são mostrados na tabela 16. Observa-se que os cristalitos estimados por DRX são menores que as partículas da superfície medidos por AFM, sugerindo a formação de aglomerados. A introdução de Zn^{2+} ou Fe^{2+} aumentou a $D_{\text{AFM}}/D_{\text{DRX}}$ comparada ao material puro, ou seja, favoreceu o estado de aglomeração das partículas.

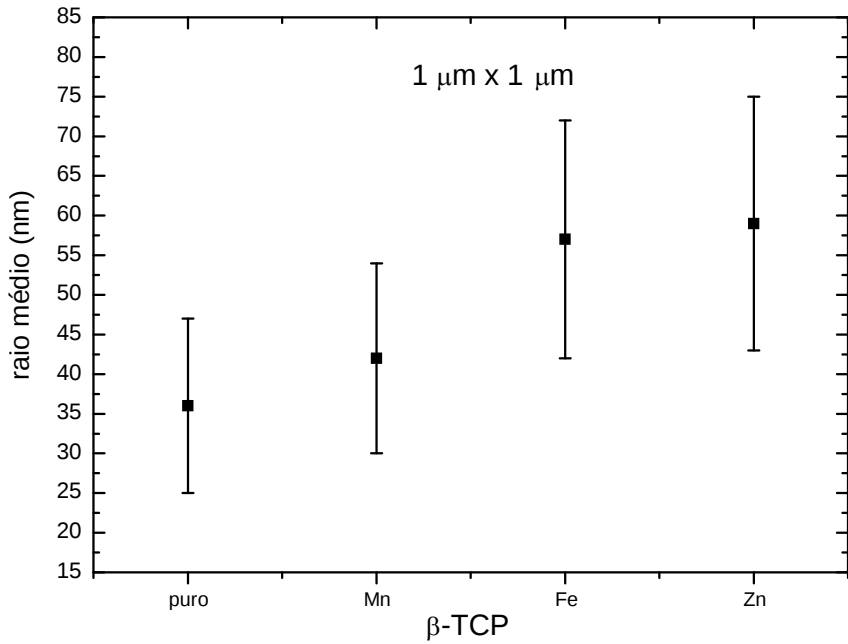


Figura 54 – Comportamento do raio médio em função do dopante do β -TCP avaliados a partir de imagens de AFM de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$.

Tabela 16 – Diâmetro médio das partículas e cristalitos de β -TCP puro e com Zn^{2+} , Mn^{2+} e Fe^{2+} estimados a partir do AFM e DRX, respectivamente para cálculo da relação $D_{\text{AFM}}/D_{\text{DRX}}$.

β -TCP	Diâmetro médio das partículas (nm)	Diâmetro médio dos cristalitos (nm)	$D_{\text{AFM}}/D_{\text{DRX}}$
puro	72 ± 22	31 ± 3	$2,2 \pm 0,7$
Zn^{2+}	118 ± 32	36 ± 4	$3,3 \pm 0,9$
Mn^{2+}	84 ± 24	37 ± 4	$2,3 \pm 0,7$
Fe^{2+}	114 ± 30	37 ± 4	$3,0 \pm 0,9$

Os espectros de absorção óptica do β -TCP puro e dopado com 0,01 mol/L de Zn^{2+} , Mn^{2+} e Fe^{2+} calcinados a 800 °C são mostrados na figura 55. O espectro de absorção do β -TCP puro e do β -ZnTCP não apresentam absorção óptica em nenhuma região do espectro, e por isso não podem ser aplicados como ingredientes ativos de filtros solares.

Segundo BIGI e colaboradores (1997) o β -TCP puro absorve na região do infravermelho.

Observa-se que a presença de ZnO ($0,457 \pm 0,005$) no β -ZnTCP não exerce nenhuma influencia sobre as propriedades ópticas desse material.

Por outro lado, o β -MnTCP apresenta duas bandas de absorção no UV em regiões muito próximas (200-245; 252-386), assim como β -FeTCP (200-240; 243-376), cuja intensidade de absorção foi a mais intensa dentre essas amostras. As bandas de absorção do β -MnTCP são atribuídas ao Mn^{2+} na matriz do β -TCP, visto que o MnO absorve na região do visível (SUN *et al.*, 2007), e nessa região do espectro o β -MnTCP praticamente não absorve.

A literatura reporta absorção óptica no UV-Vis de materiais diferentes com Mn^{2+} ou Fe^{2+} em regiões semelhantes às obtidas para o β -MnTCP e β -FeTCP. CAO & HUANG (2005) ao doparem ZnS com Mn^{2+} observaram a formação de nanopartículas com absorção na região de 300-380 nm, próximo ao resultado de absorção do β -MnTCP.

MACHADO e colaboradores (2004) avaliaram a influência de íons de manganês de diferentes valências em vidros de fosfatos de bário, e verificaram transições típicas de Mn^{2+} nas regiões de 200-300 nm, 330-390 e pequeno pico em 400 nm. Sendo a primeira atribuída as transições permitidas por spin para o Mn^{2+} (absorção intensa) e as outras transições proibidas por spin.

LI e colaboradores (1999) estudaram a absorção óptica do KTiOAsO_4 (KTA) dopado com Fe_2O_3 e obtiveram bandas de absorção na região do UV (200-380 nm), com absorção pouco intensa de ~380-850 nm, semelhante a obtida para o $\beta\text{-FeTCP}$. A absorção foi atribuída aos íons de Fe^{3+} que substituíram sítios de Ti^{4+} no material.

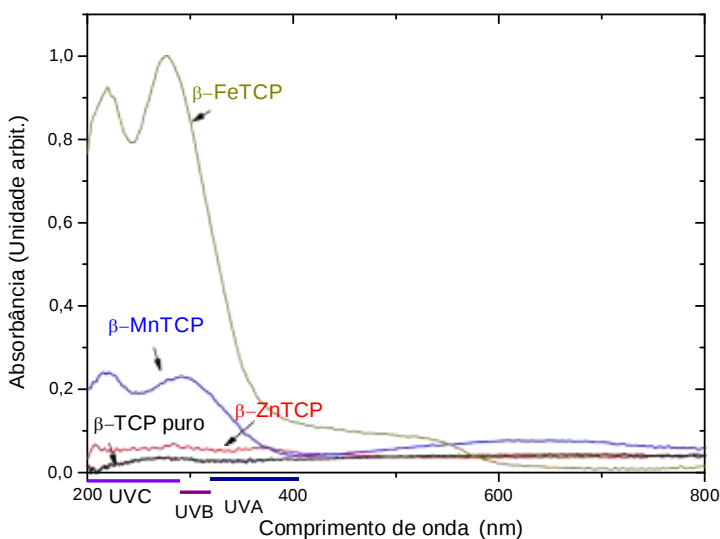


Figura 55 – Espectros de absorção óptica (UV-Vis) do $\beta\text{-TCP}$ puro e dopado com Zn^{2+} , Mn^{2+} e Fe^{2+} .

A tabela 17 apresenta os comprimentos de onda de absorção máxima para o β -TCP puro e dopado. O β -MnTCP mostrou bom resultado quanto à absorção óptica no ultravioleta e visível, mas o ideal seria aumentar a concentração de Mn^{2+} para verificar se haveria favorecimento na intensidade da absorção. Logo, o β -FeTCP é o mais promissor dentre os fosfatos tricálcio para a aplicação a qual o trabalho se destina. Por isso uma análise mais detalhada foi feita desse material. Analisaram-se as propriedades estruturais e ópticas em função de diferentes temperaturas de calcinação, investigando a melhor temperatura para calcinação das amostras. As modificações estruturais decorrentes das variações na temperatura foram estudadas a partir das medidas de DRX e EDXRF. Enquanto as propriedades ópticas foram avaliadas pela espectroscopia no UV/Vis.

Tabela 17 – Comprimento de onda de absorção máxima do β -TCP puro e dopado.

β -TCP	Absorção máxima (nm)
puro	—
Zn^{2+}	—
Mn^{2+}	209-231; 273-320
Fe^{3+}	265-293

Os padrões de DRX do β -TCP dopado com Fe^{2+} (0,01 mol/L) calcinado em diferentes temperaturas são apresentados na figura 56. O

material calcinado a 700 °C foi identificado como HAP de baixa cristalinidade. Após a calcinação em 800 °C, ocorre a cristalização β -FeTCP. Em 900 °C e 1000 °C foi identificada também uma fase adicional de HAP, entretanto o β -FeTCP é a fase predominante. O pico centrado em 31.5° (*) relativo à presença de HAP, é menos intenso no material calcinado a 1000 °C, sugerindo que o aumento na temperatura desencoraja a formação dessa fase. Nenhum pico de óxido de ferro foi observado. Assim, a maioria dos íons de Fe^{2+} substituiu o Ca^{2+} na matriz do material.

Através dos difratogramas de raios X dos materiais e da equação de Scherrer calculou-se o diâmetro médio dos cristalitos do β -FeTCP calcinado a diferentes temperaturas (figura 57). Os menores diâmetros de cristalitos foram encontrados para o material calcinado a 700 °C, isso porque nessa temperatura o material foi identificado unicamente como HAP, diferentemente das outras temperaturas. Com esse resultado, infere-se que cristalitos de FeHAP são menores que cristalitos de β -FeTCP, ambos produzidos por precipitação de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ com $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Nas temperaturas de 800 °C a 1000 °C o diâmetro médio dos cristalitos aumenta ligeiramente com o aumento da temperatura. A presença da HAP nas temperaturas de 900 °C e 1000 °C provavelmente inibe um maior crescimento dos cristalitos.

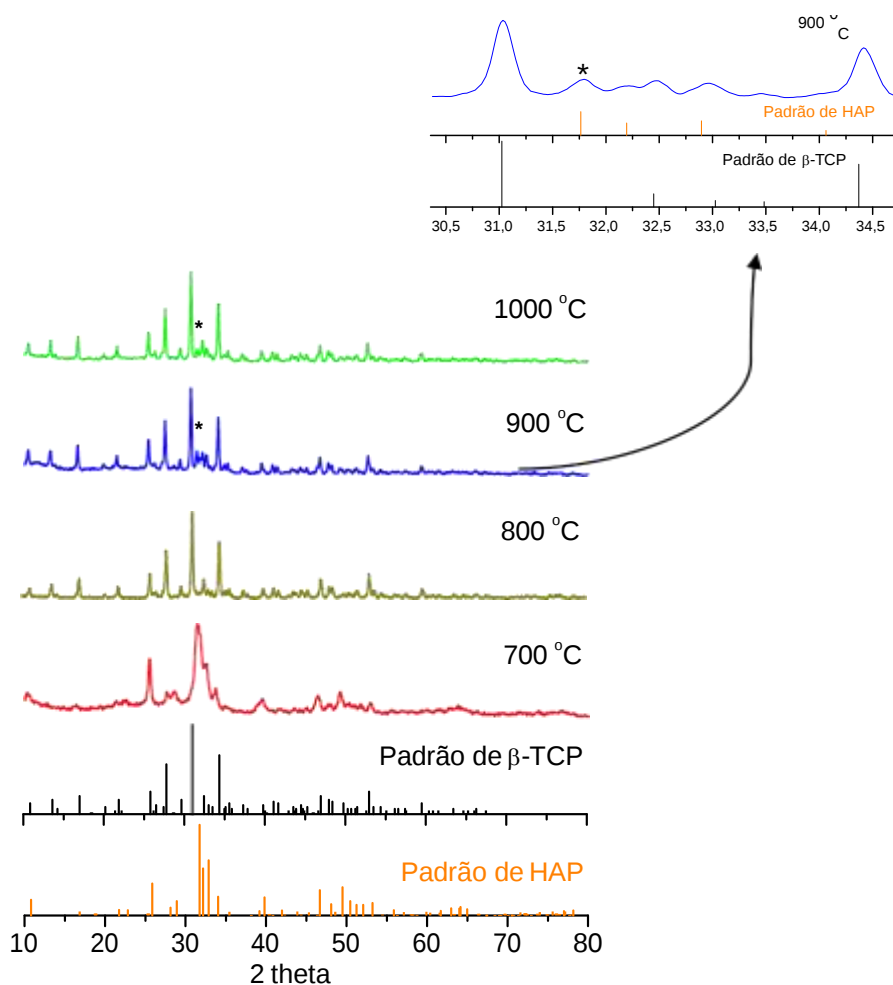


Figura 56 – Difração de raios X do β -TCP dopado com Fe^{2+} (0,01 mol/L) calcinado em diferentes temperaturas. O símbolo (*) indica a presença da hidroxiapatita.

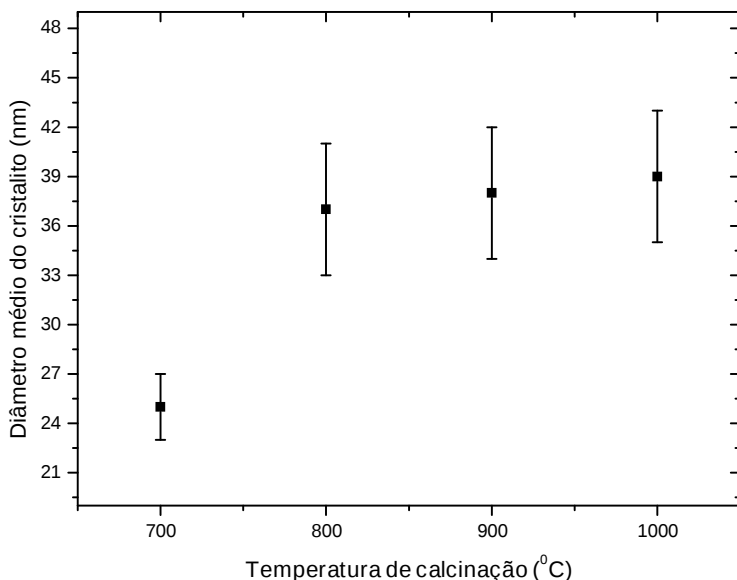


Figura 57 – Diâmetro médio dos cristalitos do β -FeTCP (0,01 mol/L) em função da temperatura de calcinação, obtidos pela equação de Scherrer.

Pelas análises de EDXRF foi constatada a presença de HAP nas temperaturas de 900 °C a 1000 °C em acordo com o DRX. Também foi possível identificar quantidades de CaO em todas os materiais, provenientes das condições de produção, como ocorreu na calcita e na HAP. O aumento da temperatura no β -FeTCP diminui levemente as concentrações de CaO: 3,186%, 2,88% e 2,19% para as temperaturas de 800 °C, 900 °C e 1000 °C, respectivamente. Assim, o aumento da temperatura dificulta a substituição dos íons de Ca^{2+} pelos de Fe^{2+} na matriz do material. A 1000 °C foi revelado à presença de Fe_2O_3 , ou seja parte do

dopante não foi reduzido a Fe^{2+} e reagiu com o O_2 do ambiente formando o óxido citado. Os resultados de EDXRF são mostrados na tabela 18.

Tabela 18 – Composição de fases para a β -FeTCP (0,01 mol/L) calcinado em diferentes temperaturas em termos de % massa através das análises de EDXRF.

Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$)	Fases	% Massa
700	FeHAP	$96,9 \pm 0,2$
	CaO	$3,1 \pm 0,1$
800	β -FeTCP	$96,8 \pm 0,1$
	CaO	$3,186 \pm 0,002$
900	β -FeTCP	$91,6 \pm 0,1$
	CaO	$2,88 \pm 0,04$
	FeHAP	$5,52 \pm 0,09$
1000	β -FeTCP	$92,6 \pm 0,2$
	CaO	$2,19 \pm 0,05$
	FeHAP	$3,150 \pm 0,006$
	Fe_2O_3	$2,1 \pm 0,2$

A figura 58 ilustra os espectros de absorbância na região do UV/Vis do β -FeTCP (0,01 mol/L) em função da temperatura de calcinação. A técnica foi significativamente relevante para a avaliação das absorções decorrentes do β -FeTCP e da formação de fases minoritárias.

No material calcinado a 700 °C é observada uma larga banda de absorção do UV ao visível (200-624 nm) com máximo de absorção de aproximadamente 280-306 nm. A comparação entre o espectro de absorção dessa amostra com a de FeHAP (500 °C) discutida no capítulo 6 é mostrada na figura 59. A 700 °C a absorção óptica concentra-se no UV, com muito menos intensidade no visível, ao contrário do que ocorre a 500 °C. Essas diferenças significativas nas bandas de absorção óptica são decorrentes da formação de Fe_2O_3 (0,33% $\pm$ 0,01) a 500 °C. Logo, o Fe_2O_3 tem forte influência no espectro de absorção óptica, devendo ser evitado na formação de FeHAP para filtro solar.

A 800 °C há duas bandas de absorção no UV em regiões muito próximas (200-240, 243-375 nm). O material calcinado a 900 °C exibe absorção semelhante ao de 800 °C, porém com uma absorção intensa no visível (até aproximadamente 598 nm). Com o aumento da temperatura de 800 °C a 900 °C a absorção no UV parece não se deslocar, apesar de ficar mais intensa no visível. De 900 °C a 1000 °C as absorções no UV/Vis tanto aumentam sua intensidade, quanto vão se deslocando para maiores comprimentos de onda, indicando a absorção no laranja. Diferenças nos espectros de absorção em função da temperatura já eram esperadas, devido à formação de HAP, como identificado por DRX e análise de EDXRF. O

comportamento óptico semelhante em 900 °C e 1000 °C pode ser explicado pela semelhança entre as estruturas cristalinas, com exceção da presença de óxido de ferro (III) na temperatura de 1000 °C, que favorece a absorção no visível. Assim, entende-se que a HAP e o óxido de ferro (III) são os responsáveis pela absorção na região visível.

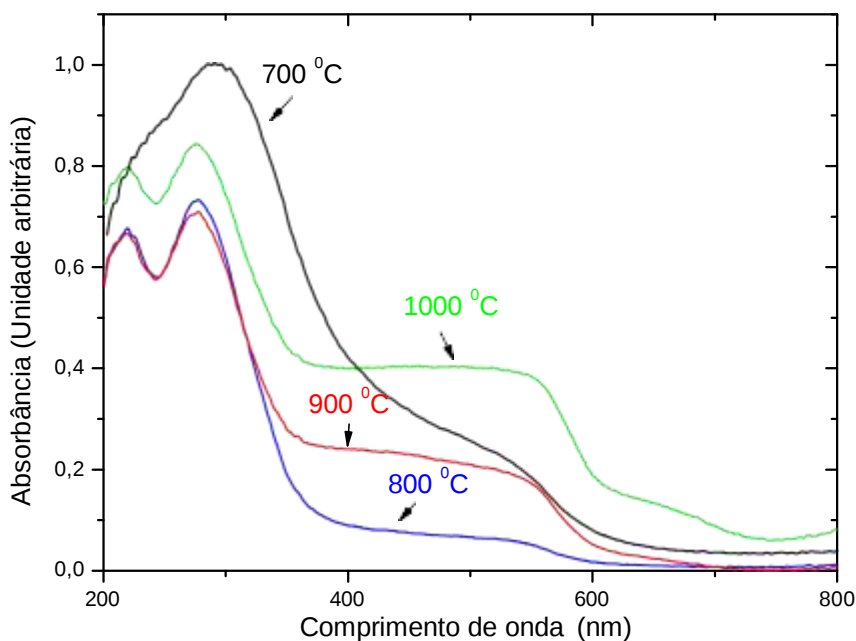


Figura 58 – Espectros de absorção óptica (UV-visível) do β -TCP dopado com Fe^{2+} calcinado em diferentes temperaturas por 2 horas.

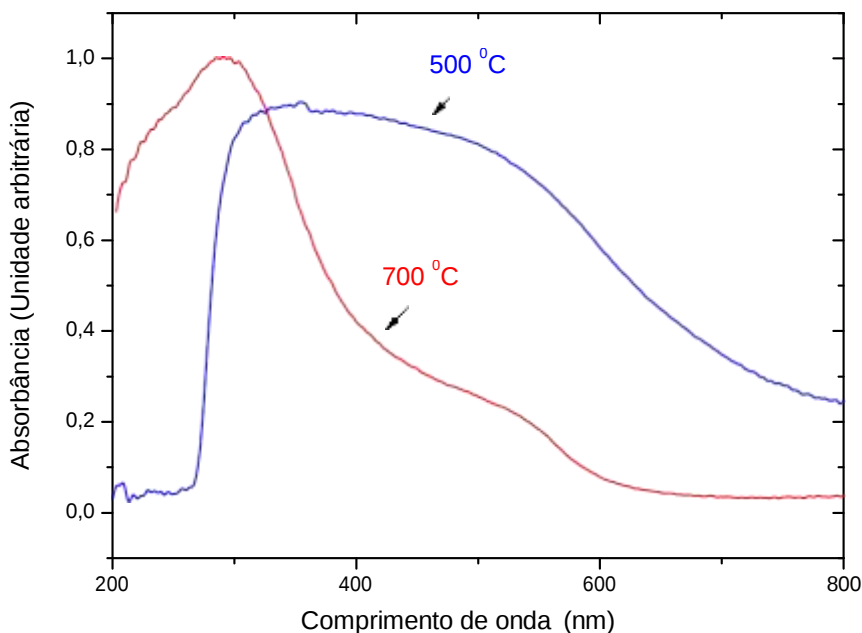


Figura 59 – Espectros de absorção óptica (UV-visível) da FeHAP (0,01 mol/L) obtida a 500°C e 700 °C.

De acordo com as propriedades ópticas e estruturais apresentadas em função da temperatura de calcinação, são promissores a FeHAP (700 °C) devido a alta absorção no UV, que é interessante na produção de maquiagens com filtros solares e, principalmente, o β -FeTCP (800 °C) que apresenta praticamente apenas absorção no UV com boa intensidade.

O espectro de absorção óptica no UV-Vis do β -FeTCP 0,01 mol/L (800 °C) diluído em óleo de girassol na concentração de 10% pode ser visto na figura 60. Em comparação com o óleo de girassol, a faixa de absorção

do β -FeTCP foi deslocada para maior comprimento de onda (aproximadamente 20 nm), absorvendo mais na região de interesse. Também houve um aumento da absorbância na região visível, porém com pouca intensidade (aproximadamente 0,07 un. arb.) e praticamente igual em todo o espectro.

Quanto às características físicas, a mistura quando aplicada na pele é homogênea e transparente (Figura 61), garantindo uma melhor proteção contra os efeitos do Sol e boa aceitação no mercado.

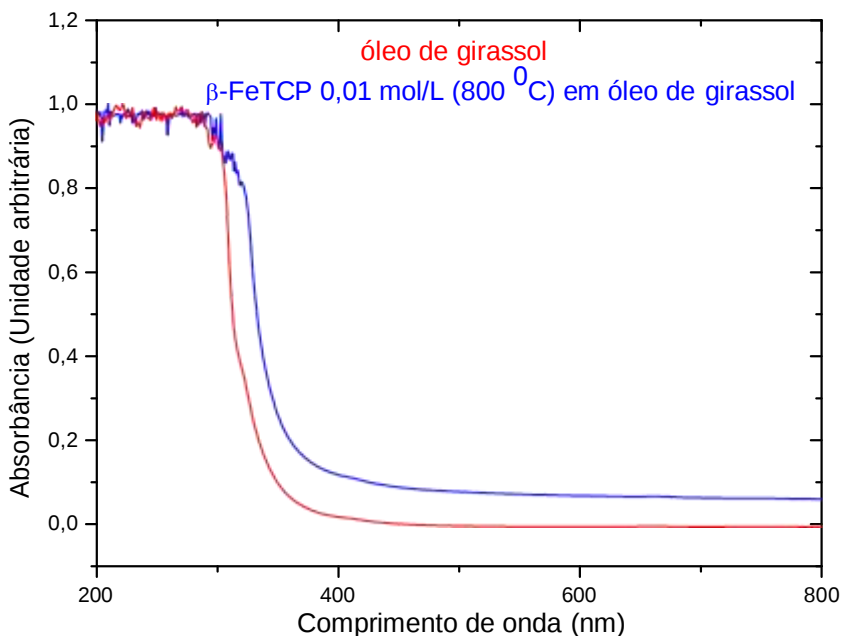


Figura 60 – Espectros de absorção óptica (UV-Vis) do óleo de girassol e do β -FeTCP (0,01 mol/L) calcinado 800 °C /2 horas diluído em óleo de girassol.



Figura 61 – Fotografia da pele com o β -FeTCP (0,01 mol/L) calcinado a 800 °C /2 horas diluído em óleo de girassol.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFSHAR, A.; GHORBANI, M.; EHSANI, N.; SAERI, M. R.; SORRELL, C. C. Some important factors in the wet precipitation process of hydroxyapatite. *Materials & Design*, v. 24, p.197-202, 2003.

AHN, E. S.; GLEASON, N. J.; NAKAHIRA, A.; YING, J. Y. Nanostructure processing of hydroxyapatite-based bioceramics. *Nano Letters*, v. 1, n. 3, p. 149-153, 2001.

AN, G. H.; WANG, H. J.; KIM, B. H.; JEONG, Y. G.; CHOA, Y. H. Fabrication and characterization of a hydroxyapatite nanopowder by ultrasonic spray pyrolysis with salt-assisted decomposition. *Materials Science and Engineering A*, 449–451, p. 821–824, 2007.

ANBALAGAN, G.; MURUGESAN, K. S., BALAKRISHNAN, M.; GUNASEKARAN, S. Structural analysis, optical absorption and EPR spectroscopic studies on chrysotile. *Applied Clay Science*, v. 42, p. 175–179, 2008.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Diário Oficial da União. Brasília: Resolução RDC nº 237, de 22 de agosto de 2002.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Brasília: Guia de Estabilidade de Produtos Cosméticos, p 46, 2004.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Diário Oficial da União. Brasília: Resolução de Diretoria Colegiada Nº 47, de 16 de março de 2006.

ARAI, N.; SAITO, N.; NISHIYAMA, H.; DOMEN, K.; KOBAYASHI, H.; SATO, K.; INOUE, Y. Effects of divalent metal ion (Mg^{2+} , Zn^{2+} and Be^{2+}) doping on photocatalytic activity of ruthenium oxide-loaded gallium nitride for water splitting. *Catalysis Today*, v. 129, 407–413, 2007.

a-ARAUJO, T. S.; MACEDO Z.; OLIVEIRA P.; VALERIO, M. E. G. Production and characterization of pure and Cr^{3+} -doped hydroxyapatite for biomedical applications as fluorescent probes. *Journal of Materials Science*, v. 42, n. 7, p. 2236-2243, 2007.

b-ARAUJO, T. S.; LIMA, T. A. R. M.; VALERIO M. E. G. Estudo espectroscópico de Fe^{3+} em hidroxiapatita para aplicações como filtros solares. *Scientia Plena*, v. 3, n. 7, p. 285-291, 2007.

ARAUJO, T. S.; SOUZA, S. O. Protetores solares e os efeitos da radiação ultravioleta. *Scientia Plena*, v. 4, n. 11, p. 1-7, 2008.

AZÁROFF, L. V.; BUERGUER, M. J. *The Powder Method in X-Ray Crystallography*, McGraw-Hill, 1958.

BANWELL, C. N.; MCCASH, E. M. *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, New York: McGraw Hill, 1994.

BARBUCCI, R. *Integrated Biomaterials Science*, Springer, 2002.

BENARAF, A.; KACIMI, M.; GHARBAGE, S.; MILLET, J. M.; ZIYAD, M. Structural and spectroscopic properties of calcium-iron $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$ phosphate. *Materials Research Bulletin*, v.35, p. 2047–2055, 2000.

BERTIN, E. P. *Principles and practice of X-ray spectrometric analysis*. New York: Plenum Publishing Corporation, 1970.

BHUSHAN, B. *Springer Handbook of Nanotechnology*. Berlin: Springer-Verlag, 2004.

BIGI, A.; FORESTI, E.; GANDOLFI, M.; GAZZANO, M.; ROVERI, N. Inhibiting effect of zinc on hydroxylapatite crystallization. *Journal of Inorganic Biochemistry*, v. 58, n. 1, p. 49-58, 1995.

BIGI, A.; FORESTI, E.; GANDOLFI, M.; GAZZANO, M.; ROVERI, N. Isomorphous substitutions in β -tricalcium phosphate: the different effects of zinc and strontium. *Journal of Inorganic Biochemistry*, v. 66, p. 259-265, 1997.

Cancer estimate 2008 in Brazil. Disponível em: <http://www.inca.gov.br/estimativa/2008/> (acesso em 22 novembro de 2009).

Cancer Research UK, 2008. Skin Cancer. Disponível em: <http://info.cancerresearchuk.org/healthyliving/sunsmart/skincancer/> (acesso em 22 de novembro de 2009).

Cancer de pele. Disponível em: http://www2.inca.gov.br/wps/wcm/connect/tiposdecancer/site/home/pele_nao_melanoma (acesso em 22 de agosto de 2014)

CAO, L.; HUANG, S. Effect of irradiation on the luminescence in ZnS: Mn²⁺ nanoparticles. *Journal of Luminescence*, v. 114, 293–298, 2005.

CATAURO, M.; RAUCCI, M. G.; DE MARCO, D.; AMBROSIO, L. Release kinetics of ampicillin, characterization and bioactivity of TiO₂/PCL hybrid materials synthesized by sol-gel processing. *Journal of Biomedical Materials Research*, v. 77A, p. 340-350, 2006.

CHAKRADHAR, R. P. S.; SIVARAMAIAH, G.; RAO, J. L.; GOPAL, N.O. Fe³⁺ ions in alkali lead tetraborate glasses—an electron paramagnetic resonance and optical study, *Spectrochimica Acta Part A*, v. 62, p. 51–57, 2005.

CHEN, B.; CHEN, K.; HO, M.; CHEN, H.; CHEN, W.; WANG, C. Synthesis of calcium phosphates and porous hydroxyapatite beads prepared by emulsion method. *Materials Chemistry and Physics*, 2008.

CHENG, Z. H.; YASUKAWA, A.; KANDORI, K.; ISHIKAWA, T. FTIR study on incorporation of CO₂ into calcium hydroxyapatite. *Journal of Chemistry Society, Faraday Transactions*, v. 94, n. 10, p.1501-1505, 1998.

CHUNG, F. H.; SMITH, D. K. *Industrial Applications of X-ray Diffraction*. CRC Press, 1999.

COLE, C.; VAN FOSSEM, R. Measurements of sunscreen UVA protection: a human model not sensitive. *Journal of the American Academy of Dermatology*, v. 26, p.178-183, 1992.

COSTA, A.M. Preparo e caracterização de fosfatos de cálcio dopados com zinco para aplicações médico-odontológicas. Dissertacao de mestrado, PEMM/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro – RJ, 2004.

COSTA, A. C. F. M.; RAMALHO, M. A. F.; NEIVA, L. S.; ALVES-JR, S.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. Avaliação do tamanho de partícula do ZnO obtido pelo método Pechini. *Revista eletrônica de materiais e processos*, v. 2, n. 3, p. 14-19, 2007.

COSTABILE, J. A. Um novo conceito de absorvedores solares resistentes à água. *Cosmetics & Toiletries*, São Paulo, v. 1, p. 49-52, 1989.

CRÓSTA, A. P. Caracterização espectral de minerais de interesse à prospecção mineral e sua utilização em processamento digital de imagem, *Anais do VII SBSR*, p. 202-210, 1993.

CULLITY, B. D. *Elements of X-Ray Diffraction*. London: Addison-Wesley, MA, 1956.

CUNHA, S. M.; LAZAR, D. R. R.; USSUI, V.; FANCIO, E.; LIMA, N. B.; BRESSIANI, A. H. A. Influência da relação Ca/P na formação de fosfato de cálcio sintetizados por precipitação homogênea. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

DE PAOLA, M. V. R. V. Princípios de formulação de protetores solares. *Cosmetics & Toiletries*, v. 13, p. 74-82, 2001.

DE PAOLA, M. V. R. V.; RIBEIRO, M. E. Interação entre filtros solares. *Cosmetics & Toiletries*, v. 10, p. 40-50, 1998.

DESCAMPS, M.; HORNEZ, J.C.; LERICHE, A. Effects of powder stoichiometry on the sintering of β -tricalcium phosphate. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 27, p. 2401–2406, 2007.

DESTAINVILLE, A.; CHAMPION, E.; BERNACHE-ASSOLLANT, D.; LABORDE, E. Synthesis, characterization and thermal behavior of apatitic tricalcium phosphate. *Materials Chemistry and Physics*, v. 80, p. 269–277, 2003.

DEVARAJAN, A.; ABDUL KHADAR, M.; CHATTOPADHYAY, K., Effect of ball milling on chemically synthesized nanoparticles of CaCO_3 . *Materials Science and Engineering: A*, v. 452-453, p. 395-400, 2007.

DIFFEY, B. L. et al. The influence of sunscreen type on photoprotection. *British Journal of Dermatology*, v. 137, n. 1, p. 103–107, 1997.

DUNFORD, R.; SALINARO, A., CAI, L.; SERPONE, N.; HORIKOSHI, S.; HIDAKA, H.; KNOWLAND, J.; Chemical oxidation and DNA damage catalysed by inorganic sunscreen ingredients. *FEBS Letters*, v. 418, 87-90, 1997.

ELLIOTT, J. C. Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates, in: *Studies in Inorganic Chemistry*, v. 18. Amsterdam: Elsevier Sci., 1994.

EPSTEIN, J. H. Biological Effects of Sunscreens. In: LOWE, N. J.; SHAATH, M. A.; PATHAK, M. A. *Sunscreens development, evaluation, and regulatory aspects*. New York: Marcel Dekker, p. 589-600, 1997.

ESTRELA, C. Metodologia Científica-ensino e pesquisa em Odontologia. São Paulo: Artes Medicas, 2001.

FDA - Food and Drug Administration, Department of Health & Human Services, 1999. Sunscreens drug products for over-the-counter human use: final monograph. Federal Register, v.64, n. 98, p. 27666-27693. Disponível em: <<http://www.fda.gov/cder/fdama/fedreg/sunscreen.pdf>> (acesso em 18 junho de 2008).

FLOR, J.; DAVOLOS, M. R.; CORREA, M. A. Protetores solares. *Química Nova*, v. 30, n. 1, p. 153-158, 2007.

FUJII, E.; OHKUBO, M.; TSURU, K.; HAYAKAWA, S.; OSAKA, A.; KAWABATA, K.; BONHOMME, C.; BABONNEAU, F. Selective protein adsorption property and characterization of nano-crystalline zinc-containing hydroxyapatite. *Acta Biomaterialia*, v. 2, p. 69–74, 2006.

FUNARI, C. S.; FERRO, V. O. Uso ético da biodiversidade brasileira: necessidade e oportunidade. *Revista Brasileira Farmacognosia*, v. 15, n. 2, p. 178-182, 2005.

GARCIA, C.; PAUCAR, C.; GAVIRIA, J.; DURÁN, A. Effect of some physical-chemical variables in the synthesis of hydroxyapatite by the precipitation route. *Key Engineering Materials*, v. 284-286, p.47- 50, 2005.

GAUGLITZ, R. et al, *Radiochimica Acta*, v. 58/59, p. 253-257, 1992.

GUILLEMIN, G.; PATAT, J. L.; FOURNIE, J. The use of coral as a bone graft substitute. *J. Biomedical Materials*, v. 21, n. 5, p. 557-56, 1987.

HABERKO, K.; BUCKO, M. M.; BRZEZINSKA-MIECZNIK, J.; HABERKO, M.; MOZGAWA, W.; PANZ, T.; PYDA, A.; ZAREBSKI, J. Natural hydroxyapatite its behaviour during heat treatment. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 26, p. 537–542, 2006.

HARRY, R. G. *Harry's cosmetology*. London: Leonard Hill Books, 1973.

HAYEK, E.; NEWESLEY, H. *Inorganic Syntheses*. New York: McGraw Hill, v. 7, 1963.

HENISCH, H. K. *Crystal Growth in Gels*. University Park and London, 1973.

HENISCH, H. K. *Crystal Growth in Gels and Liesegang Rings*. Cambridge University Press, 1988.

HONDA, T. et al. Post-composition control of hydroxyapatite in an aqueous medium. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 1, p. 114-117, 1990.

ISHIKAWA, K.; MIYAMOTO, Y.; TOH, T. et al. Fabrication of Zn containing apatite cement and its initial evaluation using human osteoblastic cells. *Biomaterials*, v. 23, p. 423-428, 2002.

ITATANI, K., TAKAHASHI, M., HEWELL, F.S., AIZAWA, M. Effect of Metal-oxide addition on the Sintering of β -Calcium Orthophosphate. *Journal of Material Science: Materials in Medicine*, v. 13, 707, 2002.

ITO, A.; OTSUKA, M.; KAWAMURA, H. et al. Zinc-containing tricalcium phosphate and related materials for promoting bone formation. *Current Applied Physics*, v. 5, n. 5, p. 402-406, 2005.

JIANG, B.; YIN, H.; JIANG, T.; YAN, J.; FAN, Z.; LI, C.; WU, J.; WADA, Y. Size-controlled synthesis of anatase TiO_2 nanoparticles by carboxylic acid group-containing organics. *Materials Chemistry and Physics*, v. 92, n. 2-3, 595-599, 2005.

JOHNCOCK, W. Interação de formulações com filtro solar. *Cosmetics & Toiletries*, São Paulo, v. 12, p. 40-50, 2000.

JOLLY, W.L. *The synthesis characterization of inorganic compounds*. New Jersey: Prentice Hall, 1970.

JONES, F. H. Teeth and bones: applications of surface science to dental materials and related biomaterials. *Surface Science Reports*, n. 42, p. 75-205, 2001.

KATTI, K. S.; KATTI, D. R.; DASH, R., Synthesis and characterization of a novel chitosan/montmorillonite/hydroxyapatite nanocomposite for bone tissue engineering. *Miomedical Materials*, v. 3, 2008.

KAUFMANN, E. N. *Characterization of materials*. v. 1, New Jersey: Wiley-interscience, 2003.

KAY, M. I. et al. Crystal structure of hydroxyapatite. *Nature*, v. 204, p.1050-1055, 1964.

KEENEY, S.; MCKENNA, H.; FLEMING, P.; MCILFATRICK, S. Attitudes, knowledge and behaviours with regard to skin cancer: A literature review. *European Journal of Oncology Nursing*, v. 13, n. 1, p. 29-35, 2009.

KIRCHOFF, V.W.J.H. *Ozônio e radiação UV-B*. São José dos Campos, SP: Transtec, 1995.

KLUG, H.P.; ALEXANDER, L.E. *X-Ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*, 2nd. ed., New York: Wiley-Interscience, 1974.

KOBAYASHI, M.; NAKAI, T.; MOCHIZUKIS, S.; TAKAYAMA, N. Validity of the Sugano-tanabe diagram for band states in MnO and MnS under high pressure. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 56, n. 3/4, p. 341-344, 1995.

KOTHAPALLI, C.; WEI, M.; VASILIEV, A.; SHAW, M. T. Influence of temperature and concentration on the sintering behavior and mechanical properties of hydroxyapatite. *Acta Materialia*, v. 52, p. 5655–5663, 2004.

KRIPAL, R.; GOVIND, H.; GUPTA, S.K.; ARORA, M. EPR and optical absorption study of Mn^{2+} -doped zinc ammonium phosphate hexahydrate single crystals. *Physica B*, v. 392, p. 92–98, 2007.

KRIPAL, R.; MAURYA, M. Characterization of Mn^{2+} doped tetramethylammoniumtetra chloro-zincate single crystal using EPR and optical absorption. *Materials Chemistry and Physics*, v. 108, p. 257–262, 2008.

KRONENBERGER, A. K.; YUND, R. A.; GILLETI, B.J. Carbon and oxygen diffusion in calcite: effects of Mn content and $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}$. *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 11, p. 101-112, 1984.

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

LEGEROS, R. Z. Calcium Phosphates in Oral Biology and Medicine. In *Monographs in Oral Science* (Myers, H.M. Ed.). Basel: Karger, v. 15, p. 201, 1991.

LEGEROS, R. Z.; LEGEROS, J. P. Phosphate minerals in human tissues. In: *Phosphate minerals*, (J. O Niagru and P. B. Moore. Eds.), p. 351-385, 1984.

LERNER, E.; AZOURY, R. et al. Rapid precipitation of apatite from ethanolwater solution. *J. Crystal Growth*, v. 97, p. 725-730, 1989.

LEYDEN, D. E., *Fundamentals of X-ray spectrometry as applied to energy-dispersive techniques*, Tracor X-ray, Califórnia: Mountain View, 1984.

LI, H.; ZHOU, F.; LAM, Y. L.; KIM C. H. Effect of Fe doping on optical absorption properties in KTiOAsO_4 crystals. *Materials Research Bulletin*, v. 34, n. 5, p. 827-834, 1999.

LI, R.; YABE, S.; YAMASHITA, M.; MOMOSE, S.; YOSHIDA, S.; YIN, S.; SATO, T. UV-shielding properties of zinc oxide-doped ceria fine powders derived via soft solution chemical routes. *Materials Chemistry and Physics*, v. 75, n. 1-3, p. 39-44, 2002.

LI, X.; ITO, A.; SOGO, Y.; WANG, X.; LEGEROS, R. Z. Solubility of Mg-containing β -tricalcium phosphate at 25 °C. *Acta Biomaterialia*, v. 5, n.1, p. 508-517, 2009.

LILI, W.; YOUSHI, W.; YUANCHANG, S.; HUIYING, W. Synthesis of ZnO nanorods and their optical absorption in visible-light region. *Rare Metals*, v. 25, n. 68, 2006.

LIMA, I. R. Efeito do zinco na biocompatibilidade in vitro e in vivo de grânulos de zinco-apatita 5% em comparação com a hidroxiapatita. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro – RJ, 2006.

LIN, K.; CHANG, J.; LU, J.; WU, W. ZENG, Y. Properties of β -Ca₃(PO₄)₂ bioceramics prepared using nano-size powders. *Ceramics International*, v. 33, p. 979–985, 2007.

LIOU, S. Z. C.; CHEN, S. Y.; LIU, D. M. Synthesis and characterization of needlelike apatitic nanocomposite with controlled aspect ratios. *Biomaterials*, v. 24, p. 3981-3988, 2003.

LOPEZ, F. A.; CATLOW, C. R. A.; TOWNSEND, P. D. *Point Defects in Materials*, London: Academic Press, p. 255-261, 1988.

LULA, R. P. T.; MELO, P. S.; BARROS, S.; GAMA, L.; MARIANO, W. A.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Catalisadores cerâmicos de ZnAl_{2-x}Fe_xO₄: síntese de pós nanométricos e sua caracterização. *Cerâmica*, v. 51, n. 318, p. 102-106, 2005.

LYNCH, S. E.; GENCO, R. J.; MARX, R. E. *Tissue Engineering*. China: Quintessence books, 1999.

MA, Q. Y.; TRAINA, S. J.; LOGAN, T. J.; RYAN, J. A. In situ lead immobilization by Apatite. *Environ. Sci. Technol.*, v 27, p. 1803-1810, 1993.

MA, Q. Y.; LOGAN, T. J.; TRAINA, S. J.; RYAN, J. A. The effects of NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} and CO_3^{2-} on Pb^{2+} immobilization by hydroxyapatite. *Environmental Science and Technology*. v. 28, p. 408-418, 1994.

MACHADO, I. E. C.; PRADO, L.; GOMES, L.; PRISON, J.M.; MARTINELLI, J. R. Optical properties of manganese in barium phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 348, p. 113–117, 2004.

MASUI, T.; HIRAI, H.; IMANAKA, N.; ADACHI, G. New sunscreen materials based on amorphous cerium and titanium phosphate. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 408–412, p. 1141–1144, 2006.

MATSUI, M. S.; DELEO, V. A.; Longwave ultraviolet radiation and promotion of skin cancer. *Cancer Cells.*, v.3, p. 8-12, 1991.

MAYER, I.; CUISINIER, F. J. G.; GDALYA S.; POPOV, I. TEM study of the morphology of Mn^{2+} -doped calcium hydroxyapatite and β -tricalcium phosphate. *Journal of Inorganic Biochemistry*, v. 102, n. 311–317, 2008.

MEEJOO, S.; MANEEPRAKORN, W.; WINOTAI, P. Phase and thermal stability of nanocrystalline hydroxyapatite prepared via microwave heating. *Thermochimica Acta*, v. 447, n. 2, p. 115–120, 2006.

MELO, W. L. B.; PIRES, G. G.; LÓIO, D. A.; VAZ, C. M. P. Aplicação da espectroscopia fotoacústica nos estudos de solos intactos. Comunicado técnico 101, Embrapa, São Carlos, 2008.

MENADAKIS, M.; MAROULIS, G.; KOUTSOUKOS, P.G. A quantum chemical study of doped CaCO_3 (calcite). *Computational Materials Science*, v. 38, p. 522–525, 2007.

MEYER, E.; HUG, H. J.; BENNEWITZ, R., Scanning probe microscopy: the lab on a tip. Berlin: Springer-Verlag, 2004.

MIYAJI, F.; KONO, Y.; SUYAMA, Y. Formation and structure of zinc-substituted calcium hydroxyapatite. *Materials Research Bulletin*, v. 40, n. 2, p. 209-220, 2005.

MOBASHERPOUR, I.; SOULATI HESHAJIN, M.; KAZEMZADEH, A.; ZAKERI, M., Synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite by using precipitation method. *J. Alloys and Compounds*, v. 430, p. 330-333, 2007.

MONMA, H.; GOTO, M.; KAJIMA, H.; HASHIMOTO, H. Preparation of tetracalcium phosphate. *Gypsum and Lime*, p.202, 1986.

MOSTAFA, N. Y. Characterization, thermal stability and sintering of hydroxyapatite powders prepared by different routes. *Materials Chemistry and Physics*, v. 94, p. 333–341, 2005.

MOTA, E. D.; PÁEZ, M. T. C.; SERRANO, S. C. El sol y los filtros solares. *Medifam*, v. 13, n. 3, p. 159-165, 2003.

NEFYODOVA, I. V.; LYUTIN, V. I.; BORODIN, V. L.; CHVANSKI, P. P.; LEONYUK, N. I. Pinacoidal growth and optical properties of calcite crystals. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, p. 263-27, 2000.

NEGRO, A. D.; UNGARRETI, L. Refinement of the crystal structure of aragonite. *American Mineralogist*, v. 56, n. 768, 1971.

NISHIKAWA, H. Thermal behavior of hydroxyapatite in structural and spectrophotometric characteristics. *Materials Letters*, v. 50, p. 364 –370, 2001.

NOHYNEK, G. J.; SCHAEFER, H. Benefit and risk of organic ultraviolet filters. *Regul. Toxicol. Pharm.*, v. 33, p. 285-299, 2001.

OSTERWALDER, U.; LUTHER, H.; HERZOG Novo protetor UVA. *Cosmetics and Toiletries*, v. 12, p. 52-59, 2000.

PALIK, E. D.; GHOSH, G. *Handbook of Optical Constants of Solids*. San Diego: Academic Press, 1998.

PANDA, A.; PATEL, P. N. TRIPATHY, N. K. *Indian J. Chem*, v. 29A, n. 70, 1990.

PEDRO, S. S.; NAKAMURA, O.; BARTHEM, R. B.; SOSMAN, L. P. Propriedades ópticas de amostras policristalinas LiGaSiO_4 contendo Fe^{3+} como impureza substitucional. *Matéria (Rio J.)*, v. 11, n. 3, p. 252-259, 2006.

PEÑA, J.; VALLET-REGI, M. Hydroxyapatite, tricalcium phosphate and biphasic materials prepared by a liquid mix technique. *Journal of the European Ceramic Society*, v.23, p.1687-1696, 2003.

PINNELL, S. R.; FAIRHURST, M. D. D.; GILLIE R.; MITCHNICK, M. A.; KOLLIAS, N. Microfine zinc oxide is a superior sunscreen ingredient to microfine titanium dioxide. *Dermatologic Surgery*, v. 26, n. 4, 2000.

POLIKRETI, K.; MANIATIS, Y. Distribution changes of Mn^{2+} and Fe^{3+} on weathered marble surfaces measured by EPR spectroscopy. *Atmospheric Environment*, v. 38, p. 3617–3624, 2004.

PON-ON, W.; SIWAPORN, M.; TANG, I. M. Substitution of manganese and iron into hydroxyapatite: Core/shell nanoparticles. *Materials Research Bulletin*, v. 43, p. 2137–2144, 2008.

RAMALHO, E. G. Obtenção de cerâmicas a base de tricálcios fosfatos utilizando óxido de manganês como aditivo. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN, 2006.

REANUDIN, G.; BERTRAND, A.; DUBOIS, M.; GOMES, S.; CHEVALIER, P.; LABROSSE, A. Study of water release in ground (GCC) and precipitated (PCC) calcium carbonates. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 69, p. 1603-1614, 2008.

RHEE, S. H. Synthesis of hydroxyapatite via mechanochemical treatment. *Biomaterials*, v. 23, p. 1147-1152, 2002.

RIBEIRO, C. *Cosmetologia aplicada a dermocosmética*. São Paulo: Pharmabooks, 2006.

RIGO, E. C. S.; GEHRKE, S. A.; CARBONARI, M. Síntese e caracterização de hidroxiapatita obtida pelo método da precipitação. *Rev. Dental Press Periodontia Implantol.*, Maringá, v. 1, n. 3, p. 39-50, 2007.

RIMSTIDT, D. J.; BALOG, A.; WEBB, J. Distribution of trace elements between carbonate minerals and aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 62, n. 11, p. 1851–1863, 1998.

RODRÍGUEZ-LORENZO, L. M.; VALLET-REGÍ, M. Controlled crystallization of calcium phosphate apatites. *Chemistry of Materials*, v. 12, p. 2460-2465, 2000.

RODRIGUEZ-LORENZO, L. M.; VALLET-REGÍ, J. M. F. Fabrication of hydroxyapatite bodies by uniaxial pressing from a precipitated powder. *Biomaterials*, v. 22, p. 583-588, 2001.

ROY, C. R.; GIES, H. P.; LUGG, D. J. et al. The measurement of solar ultraviolet radiation. *Mutation Research*, v. 422, p. 7-14, 1998.

RUVOLLO JÚNIOR, E. C. Proteção solar: comparação dos métodos de determinação por testes em humanos (in vivo), FDA, COLIPA, SAA. *Cosmetics On Line*, v. 19, n. 105, p. 37-46, 1997.

a- RYU, H. S.; YOUN, H. J.; HONG, K. S.; CHANG, B. S.; LEE, C. K.; CHUNG, S. S. An improvement in sintering property of β -tricalcium

phosphate by addition of calcium pyrophosphate. *Biomaterials*, v. 23, p. 909-914, 2002.

b- RYU, H. S.; YOUN, H. J.; HONG, K. S.; KIM, S. J.; LEE, D. H.; CHANG, B. S.; LEE, C. K.; CHUNG, S. S. Correlation between MgO doping and sintering characteristics in hydroxyapatite/ β -tricalcium phosphate composite. *Rev. engineering materials bioceramics*, v. 14, p. 218-220, 2002.

SAYRE, R. M.; KOLLIAS, N.; ROBERTS, R. L.; BAQER, A.; SADIQ, I. Physical sunscreens. *Journal Society of Cosmetic Chemists*, v. 41, p.103-109, 1992.

SBD - Sociedade Brasileira de Dermatologia. Campanha Nacional de Prevenção ao Câncer da Pele em 2006. Disponível em: < www.sbd.org.br/campanha >. Acesso em: 16 junho de 2008.

SCHARFETTFER-KOCHANKE, K; WLASCHEK, M; BRENNEISEN, P; SCHAUEN, M. M.; BLAUDSCHUN, R.; WENK, J. UV-Induced reactive oxygen species in photocarcinogenesis and photoageing. *Journal Biological Chemistry*, v .378, p. 1247-1257, 1997.

SCHULZ, J.; HOHENBERG, H.; PFLUCKER, F.; GARTNER, E.; WILL, T.; PFEIFFER, S.; WEPF, R.; WENDEL, V.; GERS-BARLAG, H.; WITTERN, K. P. Distribution of sunscreens on skin, *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 54, p. S157-S163, 2002.

SCHUMANN, W. *Minerals of the world*. New York: Sterling, 1992.

SERPONE, N.; DONDI, D.; ALBINI, A. Inorganic and organic UV filters: Their role and efficacy in sunscreens and suncare products. *Inorganica Chimica Acta*, v. 360, n. 794–802, 2007.

SHAATH, N. *Sunscreens – Regulations and Commercial Development*, Third Edition, New York: Taylor & Francis, 2005.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. *Principles of Instrumental Analysis*, 5th ed., Florida: Saunders College Publishing, 1998.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*, 5 ed., Porto Alegre: Bookman, 2002.

SLÓŠARCZYK, A.; PIEKARCZYK, J. Ceramic materials on the basis of hydroxyapatite and tricalcium phosphate. *Ceramics International*, v. 25, p. 561-565, 1999.

SOGO, Y., ITO, A., FUKASAWA, K., SAKURAI, T., ICHINOSE, N., LeGEROS, R. Z. Zinc containing calcium phosphate ceramics with a (Ca+Zn)/P molar ratio of 1.67. *Key Engineering Materials*, v. 284-286, 2005.

SOSMAN, L.P.; ABRITTA, T.; AMARAL JR, M. R.; CELLA, N.; VARGAS, H. Optical properties of $\text{LiGaTiO}_4\text{: Fe}^{3+}$. *Solid State Communications*, v. 105, n. 2. p. 135-138, 1998.

STONER, E.; DERKSEN, I.; MACEDO, J. Discriminação spectral de latossolos do planalto central brasileiro. *Pesquisa agropecuária brasileira*, v. 26, n. 10, p. 1599-1606, 1991.

SUN, Z.; LU, X.; LI, H. Studies of photorefractive properties of different oxidation state of MnO doped near stoichiometric LiNbO₃. *Crystals Optical Materials*, v. 30, p. 442–445, 2007.

TELFER, O. N. Skin cancer. *Medicine*. v. 37, n. 6, p. 305, 2009.

TEMMAM, M.; PAQUETTE, J.; VALI, H. Mn and Zn incorporation into calcite as a function of chloride aqueous concentration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 64, n. 14, p. 2417–2430, 2000.

THULASIRAMUDU, A.; BUDDHUDU, S. Optical characterization of Mn²⁺, Ni²⁺ and Co²⁺ ions doped zinc lead borate glasses. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, v. 102, p. 212–227, 2006.

TOMIDA, K.; KAWANO, M.; SHIRAKI, K.; OTSUKA, H. Sulfatian apatite from the Katanoyama formation in Nishina-omote. City, Kagoshima prefecture. *J. Min. Petr. Econ. Geol.*, v. 91, p.11-20, 1996.

TRIPATHY, N. K.; PATEL, P. N.; PANDA, A. Preparation, IR, and lattice constant measurements of mixed (Ca + Cu + Zn) hydroxylapatites. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 80, n. 1, p. 1-5, 1989.

UITTO, J.; BROWN, D. B.; GASPARRO F. et al. Molecular aspects of photoaging. *European Journal of Dermatology*, v. 7, n. 3, p. 210-214, 1997.

UTECH, M.; VUONO, D.; BRUNO, M.; LUCA, P.; NASTRO, A. Synthesis and characterization of hydroxyapatite. *Key Engineering Materials*, v. 254-256, p. 43-46, 2004.

VANQUERP, V.; RODRIGUEZ, C.; COIFFARD, C.; COIFFARD, L. J. M. Highperformance liquid chromatographic method for the comparison of the photostability of five sunscreen agents. *Journal of Chromatography A*, v. 832, p. 273-277, 1999.

VARMA, H. K.; BABU, S. S. Synthesis of calcium phosphate bioceramics by citrate gel pyrolysis method. *Ceramics International*, v. 31, p. 109-114, 2005.

VIDEAU, J. J., DUPUIS, V. Phosphates and biomaterials. *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, v. 28, n. 1, p. 303-343, 1991.

WAKAMURA, M.; KANDORI, K.; ISHIKAWA, T. Surface structure and composition of calcium hydroxyapatites substituted with Al(III), La(III) and Fe(III) ions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 164, p. 297-305, 2000.

WARREN, B. E. *X-ray Diffraction*. Courier Dover Publications, 1990.

WEBSTER, T. J.; MASSA-SCHLUETER, E. A.; SMITH, J. L.; SLAMOVICH, E. B. Osteoblast response to hydroxyapatite doped with divalent and trivalent cations. *Biomaterials*, v. 25, p. 2111-2121, 2004.

WILLIAMS, D. F. *Definitions in biomaterials*. Amsterdam: Elsevier, p. 66-71, 1987.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Policy perspectives on medicines*. Geneva: World Health Organization, 2002.

WORTMAN, D. E.; MORRISON, C. A. Analysis of the energy levels of Mn^{2+} in halo apatite structures. *Optical Materials*, v. 4, p. 487-505, 1995.

YABE, S.; SATO, T. Cerium oxide for sunscreen cosmetics. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 171, 7-11, 2003.

YACOBI, B. G.; HOLT, D. B.; KAZMERSKI, L. L. *Microanalysis of Solids*. Springer, 1994.

YASHIMA, M.; SAKAI, A.; KAMIYAMA, T.; HOSHIKAWA, A. Crystal structure analysis of β -tricalcium phosphate $Ca_3(PO_4)_2$ by neutron powder diffraction. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 175, p. 272-277, 2003.

YEN, W. M.; SHIONOYA S.; YAMAMOTO, H. *Measurements of Phosphor Properties*. CRC Press, 2006.

ZACHARIASEN, W. H. *Theory of X-Ray Diffraction in Crystals*. Courier Dover Publications, 2004.

ZANETTE, S. I. Funcionamento de um Microscópio de Força Atômica. Rio de Janeiro, 1977. 120 p. Notas de aula, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas.



Tatiana S. de Araujo Batista

Doutora em Física pela Universidade Federal de Sergipe (2010), Mestre em Física pela Universidade Federal de Sergipe (2006), Graduada em Química Licenciatura pela Universidade Federal de Sergipe (2002) e técnica em contabilidade (1998). Professora efetiva do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Sergipe (IFS) desde 2008. Tem experiência na área de Química e Física da Matéria Condensada com ênfase em Nanomateriais, atuando principalmente nos seguintes temas: fosfatos de cálcio, propriedades ópticas de nanomateriais e produção de biomateriais para aplicação em filtros solares. Orienta e co-orienta alunos do nível técnico e superior através de projetos de pesquisas. Tem formação complementar em Estudos de Educação em Química e Ensino Experimental de Química. É autora de livros, capítulos de livros e artigos na área de produção e caracterização de nanomateriais e simulação computacional.

João Batista dos Santos-Filho

Doutor em Física pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Mestre em Física pela Universidade Federal de Sergipe (UFS), Engenheiro Eletricista com habilitação em eletrônica pela UFS e Técnico em programação avançada pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Sergipe (IFS). É autor de livros e diversos artigos nacionais e internacionais. Atualmente é professor efetivo no IFS. Tem experiência na área de Simulação Computacional, Eletromagnetismo e Materiais Magnéticos, atuando nos seguintes temas: Mistura de ^3He - ^4He , Matérias magnéticos diluídos, Sistemas complexos, Simulação Monte Carlo, Dinâmica molecular e Técnica do Operador Diferencial.