



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
UFMA Campus Imperatriz
CENTRO DE CIÊNCIAS SOCIAIS, DA SAÚDE E TECNOLOGIA (CCSST)
PROGRAMA DE PÓS – GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS (PPGCM)

JAILTON ROMÃO VIANA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROXIAPATITA DOPADA COM
TERRAS RARAS (Eu^{3+} E Yb^{3+}) COM PROPRIEDADES LUMINESCENTES.**

Imperatriz

2015

JAILTON ROMÃO VIANA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROXIAPATITA DOPADA COM
TERRAS RARAS (Eu^{3+} E Yb^{3+}) COM PROPRIEDADES LUMINESCENTES.**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Maranhão Campus Imperatriz como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Ciências dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Cléber Cândido da Silva.

Coorientadora: Profa. Dra. Ana Angélica Mathias Macêdo.

Imperatriz

2015

Alessandra Saraiva de Sousa
Bibliotecária CRB 13/505

Viana, Jailton Romão

Síntese e caracterização de hidroxiapatita dopada com terras raras (Eu^{3+} e Yb^{3+}) com propriedades luminescentes / Jailton Romão Viana - Imperatriz, 2015.

95f. il.:

Orientador: Prof. Dr. Cléber Cândido da Silva.

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Ana Angélica Mathias Macêdo.

Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Curso de Pós-graduação em Ciência dos Materiais, Centro de Ciências Sociais, Saúde e Tecnologia de Imperatriz Maranhão (CCSST) / Universidade Federal do Maranhão (UFMA), 2015.

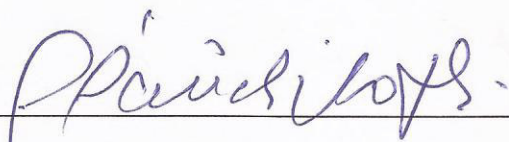
1. Biomateriais. 2. Hidroxiapatita. 3. Terras raras. 4. Luminescência.
I. Título.

CDU 620.1
V614s

Membros da comissão julgadora da defesa da dissertação de mestrado do aluno **Jailton Romão Viana**, apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM).

Imperatriz, 08 de julho de 2015.

COMISSÃO JULGADORA:



Prof. Dr. Cléber Cândido da Silva (Orientador do Candidato)

PPGCM/UFMA



Prof. Dr. Rivelino Cunha Vilela

IFMA/Imperatriz



Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra

DF/UFC

AGRADECIMENTOS

Aos professores doutores Cléber Cândido da Silva e Ana Angélica Mathias Macêdo por terem me ajudado na minha busca de formação acadêmica; por me proporcionarem a oportunidade de ser seu orientando e terem confiado no meu potencial, bem como, pela paciência para comigo.

À Universidade Federal do Maranhão, por viabilizar meus estudos disponibilizando sua infraestrutura.

Ao professor doutor Antônio Sérgio Bezerra Sombra, coordenador do Laboratório de Telecomunicações e Ciências e Engenharia de Materiais (LOCEM) da UFC, que viabilizou o espaço físico e equipamentos nas caracterizações das amostras e aos seus alunos Jeferson Sales e João Paulo Costa por terem me auxiliado nas realizações das caracterizações das amostras.

Aos professores doutores Manoel Valente e Manoel Pedro Graça, do Departamento de Física da Universidade de Aveiro, por terem cedido o laboratório de pesquisa para as realizações de caracterizações das amostras.

Aos professores doutores Paulo Roberto da Silva Ribeiro e Pedro de Freitas Façanha Filho pelas contribuições que aprimoraram este trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão (FAPEMA) que financiou parte desta pesquisa através do edital BM COTA UFMA 2013 com número de solicitação de protocolo BM-03200/13 e viabilizou recursos para a participação de eventos nacionais e para a realização das caracterizações das amostras.

À minha mãe, Jacinta Maria Romão, irmãos Edilson Viana, Sônia Cristina, Karolyne Sobral por terem sempre acreditado em mim, dando força e apoio nas decisões que eu tomei ao longo do percurso desta pesquisa.

À minha namorada Camila Rodrigues, pelo incentivo, motivação, apoio e contribuições para a concretização deste trabalho.

Aos meus colegas de mestrado Lídia Raquel, Geanso Miranda, Jhonatam de Oliveira, Emanuel Laurertan, José Leal, Sérgio Alves, André Luís, Julieth Daiane, Glauco Hebert e Edson Paz pela ajuda e paciência durante os estudos e as pesquisas realizadas até o momento no curso.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente para a construção e realização deste trabalho.

RESUMO

A finalidade desta pesquisa foi sintetizar e caracterizar uma biocerâmica à base de hidroxiapatita e hidroxiapatita com a inserção de íons terras raras com propriedades luminescentes. A hidroxiapatita (HAP), principal mineral que constitui o tecido ósseo, representa cerca de 5% de massa total de uma pessoa adulta, sendo a biocerâmica mais estudada entre os pesquisadores para aplicações médicas e odontológicas, pois possui propriedades importantes para a área de biomateriais, tais como: biocompatibilidade e osteointegração. Estas propriedades fazem com que seja um dos biomateriais mais adequados para a utilização em implantes, próteses, dentre outras. Os terras raras possuem propriedades luminescentes, com pouca eficiência quando sozinhos, necessitando de uma matriz ligante (hospedeiro) que absorva sua energia de radiação recebida e transfira essa energia para os íons terras raras que, por sua vez, emitem a luminescência de forma mais intensa. A luminescência de uma apatita dopada com terras raras é valorosa em aplicações biológicas, como em marcadores luminescentes. A metodologia empregada foi a reação de estado sólido via calcinação que envolveram relações estequiométricas entre os reagentes e dopagem da hidroxiapatita. Os dopantes foram escolhidos por possuírem caráter fluorescente e por terem grande possibilidade de inserção na matriz da HAP, substituindo os íons Ca^{2+} . As técnicas utilizadas neste trabalho contribuíram para verificar e comparar a formação, a estrutura e cristalinidade das amostras. Os resultados obtidos na realização nesta pesquisa foram satisfatórios quando comparados com os encontrados na literatura. As análises de difração de raios – X mostraram que ocorreu a formação da hidroxiapatita e a dissolução dos íons terras raras na matriz, comprovadas no refinamento pelo Método de Rietveld. A inserção dos íons de terras raras na hidroxiapatita alterou o tamanho médio do cristalito, à medida que aumentava a concentração dos terras raras. A comparação dos espectros Raman das amostras dopadas reforçaram a ideia da dissolução dos íons na matriz da hidroxiapatita comprovada pelo espectro de emissão de fluorescência, pois emitiram sinais de luminescência com transições eletrônicas no espectro visível. Os valores apresentados na densidade foram satisfatórios, pois estão próximos aos valores teóricos. O aumento na densidade das amostras dopadas com íons terras raras também foram aceitáveis, uma vez que possuem densidade maior que íons de Ca^{2+} . Os valores encontrados da porosidade são satisfatórios em relações percentuais, pois os poros são características intrínsecas de materiais biocerâmicos e viabiliza propriedade de adesão do material ao tecido imunológico. A espectroscopia de fluorescência apresentou sinais de emissão, com maior intensidade de sinal ocorrendo na amostra de hidroxiapatita dopada com Európio e itérbio (HAEu1Yb0,5) possibilitando sua utilização como sonda ou marcador fluorescente. As medidas dielétricas mostraram valores condizendo aos encontrados na literatura, assim como as perdas dielétricas. Os valores de condutividade apresentados são muito baixos, possibilitando utilização das amostras sintetizadas como dielétricos.

Palavras chave: Biomateriais, hidroxiapatita, terras raras, luminescência.

ABSTRACT

The purpose of this study was to synthesize a bioceramic with base of hydroxyapatite and hydroxyapatite by inserting rare earth ions having luminescent properties. Hydroxyapatite (HAP), which is the main mineral that constitutes the bone tissue and represents about 5% of the total mass of an adult person. It is the bioceramic most studied among researchers for medical and dental applications, because they have important properties for biomaterials area, such as: biocompatibility and osteointegration. These properties make it one of the most suitable biomaterials for use in implants, prostheses, among others. The rare earths have luminescent properties with little efficiency when alone, needing a binder matrix (host) to absorb its received radiation energy and transfer the energy to the rare earth ions that, in turn, emit luminescence more intensely. The luminescence of an apatite doped with rare earth is valuable in biological applications such as luminescent markers. The methodology employed was the solid state reaction via calcination involved stoichiometric relationships between the reagents and doping of hydroxyapatite. The dopants were chosen for their fluorescent character and having high possibility of inclusion in the HAP matrix, replacing the Ca^{2+} ions. The techniques used contributed to verify and compare the formation, the structure and crystallinity of the samples. The results obtained from this research were satisfactory when compared with those found in the literature. The analyses of the diffraction of X - rays showed that there was the formation of hydroxyapatite and the dissolution of rare earth ions in the matrix, proven by the Rietveld refinement method. The insertion of the rare earth ions in the hydroxyapatite altered the average size of the crystallite, while increased the concentration of rare earths, the crystallite size decreased. The comparison of the Raman spectra of the doped samples strengthened the idea of the dissolution of the ions in the matrix of the hidroxiapatita demonstrated by fluorescence emission spectrum, because emitted luminescence signals with electronic transitions in the visible spectrum. The figures presented in the density were satisfactory, since they are close to the theoretical values. The increase in density of the samples doped with rare earth ions were also acceptable considering that the TR^{3+} ions have a higher density than the Ca^{2+} ions. The values found of the porosity are satisfactory in percentage relations, because the pores are intrinsic characteristics of bioceramic materials and enables adhesion property of the material to the immune tissue. The Fluorescence spectroscopy showed emission signs. Most fluorescence signal intensity occurred in the hydroxyapatite sample doped with europium and ytterbium (HAEu1Yb0,5) enabling its use as a probe or fluorescent marker. The dielectric measurements showed values befitting with the ones found in the literature, as well as the dielectric losses. The conductivity values presented are very low, enabling use of synthesized samples and being used dielectrics.

Keywords: Biomaterials, hydroxyapatite, rare earths, luminescence.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação das biocerâmicas	21
Tabela 2 – Fórmula molecular, razão Ca/P e solubilidade dos fosfatos de Cálcio.....	22
Tabela 3 – Parâmetros de refinamento da hidroxiapatita (HAP) obtidos pelo método Rietveld	48
Tabela 4 – Modos vibracionais dos espectros Raman da Hidroxiapatita (HAP)	50
Tabela 5 – Densidade experimental e relativa da HAP.....	51
Tabela 6 – Permissividade e perda da tangente dielétrica da hidroxiapatita (HAP).....	54
Tabela 7 – Tamanho médio do cristalito da hidroxiapatita (HAP) e hidroxiapatita dopada com európio (HAEu1).....	56
Tabela 8 – Parâmetros de refinamento da hidroxiapatita dopada com európio (HAEu1) obtidos pelo método Rietveld.	57
Tabela 9 – Parâmetros de refinamento da hidroxiapatita dopada com európio (HAEu1) comparada com o da hidroxiapatita (HAP) obtidos pelo método Rietveld.....	58
Tabela 10 – Transições de fluorescência do európio em apatitas.....	60
Tabela 11 – Identificação das transições ocorridas na emissão espectral da hidroxiapatita dopada com európio (HAEu1).....	61
Tabela 12 – Densidade da hidroxiapatita dopada com európio (HAEu1).....	62
Tabela 13 – Densidade da hidroxiapatita dopada com európio (HAEu1) comparado com a da hidroxiapatita (HAP).....	62
Tabela 14 – Valores comparativos de permissividade da parte real e tangente da perda dielétrica das amostras hidroxiapatita (HAP) e hidroxiapatita dopada com európio (HAEu1) em diferentes frequências.....	64
Tabela 15 – Tamanho médio do cristalito das amostras hidroxiapatita (HAP) e hidroxiapatita dopadas com európio (HAEu1) e itérbio (HAEu1Yb)	68
Tabela 16 – Parâmetros de refinamento obtidos pelo método Rietveld das amostras de hidroxiapatita (HAP) e hidroxiapatita dopada com európio (HAEu1) e dopada com európio e itérbio (HAEu1Yb).....	69

Tabela 17 - Representação quantitativa das fases formadas nas amostras da hidroxiapatita dopadas com európio e itérbio (HAEu1Yb).....	70
Tabela 18 – Densidade da hidroxiapatita dopadas com európio e itérbio (HAEu1Yb).....	74
Tabela 19 – Porosidade das amostras de hidroxiapatita dopadas com európio e itérbio (HAEu1Yb)	75
Tabela 20 – Comparativo de permissividade dielétrica da parte real das amostras de hidroxiapatita (HAP) e hidroxiapatita dopadas com európio (HAEu1) e itérbio (HAEu1Yb).	79

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Representação da estrutura da hidroxiapatita (HAP) em sua célula unitária.	24
Figura 2 – Representação dos Sítios I e II da Ca^{2+} na matriz da hidroxiapatita(HAP).....	24
Figura 3 – Esquema simplificado da atuação do efeito antena	28
Figura 4 – Mecanismo de luminescência de terras raras em materiais inorgânicos, (a) processo de absorção e emissão de energia do íon ativador “A”, (b) processo de absorção de energia pelo sensibilizador “S” transferida ao íon ativador “A”	28
Figura 5 – Estados eletrônicos do spin das moléculas nos estados fundamental e excitados. .	29
Figura 6 – Esquema do procedimento experimental da síntese das amostras	32
Figura 7 – Fluxograma das técnicas utilizadas para as caracterizações das amostras obtidas na pesquisa	34
Figura 8 – Experiência de Laue	35
Figura 9 – Representação esquemática da difração de raios - X por um cristal.....	35
Figura 10 – Esquema do espalhamento Raman e Rayleigh	38
Figura 11 – Representação da intensidade dos espalhamentos <i>Stokes</i> e <i>Anti-Stokes</i>	39
Figura 12 – Diagrama de absorção e emissão do processo de fluorescência	40
Figura 13 – Circuito simples de capacitor com tensão constante.....	44
Figura 14 – (a) Circuito RC (resistor/capacitor) ligadas na tensão alternada, (b) vetor da corrente I e seus componentes I_C e I_R	44
Figura 15 – Difratoograma de Raios - X da Hidroxiapatita (HAP)e as fases cristalográficas...	46
Figura 16 – Representação gráfica da diferença residual dos difratogramas observado e calculado da hidroxiapatita (HAP) pelo Refinamento Rietveld	48
Figura 17 – Espectro Raman da hidroxiapatita (HAP)	49
Figura 18 – Espectroscopia de fluorescência da hidroxiapatita (HAP)	50
Figura 19 – Permissividade dielétrica real e imaginária da hidroxiapatita (HAP)	52
Figura 20 – Medida de tangente de perda dielétrica ($\text{tg } \delta$) da hidroxiapatita (HAP).....	53
Figura 21 – Condutividade dielétrica da hidroxiapatita (HAP)	53
Figura 22 – Difratoograma de raios - X da hidroxiapatita dopada com európio (HAEu1).....	55

Figura 23 – Difratoogramas de raios - X da hidroxiapatita dopada com európio (HAEu1) comparado com o difratograma da hidroxiapatita (HAP).....	55
Figura 24 – Representação gráfica da diferença residual dos difratogramas observado e calculado da hidroxiapatita dopada com európio (HAEu1) pelo Refinamento Rietveld	57
Figura 25 – Espectro Raman da hidroxiapatita dopada com európio (HAEu1).....	58
Figura 26 – Espectro Raman da amostra de hidroxiapatita dopada com íons de Eu^{3+} (HAEu1) comparada com o da hidroxiapatita (HAP).....	59
Figura 27 – Espectros de fluorescência da hidroxiapatita dopada com európio (HAEu1) comparada com o da hidroxiapatita (HAP).....	60
Figura 28 - Espectro de emissão da hidroxiapatita dopada com európio (HAEu1) identificada com suas possíveis transições eletrônicas.	61
Figura 29 – Permissividade dielétrica das partes real e imaginária da hidroxiapatita dopada com európio (HAEu1).....	63
Figura 30 – Tangente da perda dielétrica da hidroxiapatita dopada com európio (HAEu1) ...	64
Figura 31 – Condutividade dielétrica da hidroxiapatita dopada com európio (HAEu1)	65
Figura 32 – Difratoogramas de Raios-X das amostras de HAEu1Yb0,25; HAEu1Yb0,5; HAEu1Yb1 e HAEu1Yb2	66
Figura 33 – Difratoogramas de Raios-X das amostras de HAP, HAEu1; HAEu1Yb0,25; HAEu1Yb0,5; HAEu1Yb1 e HAEu1Yb2.....	67
Figura 34 – Refinamento Rietveld das amostras de Hidroxiapatita dopadas com európio e itérbio (HAEu1Yb)	69
Figura 35 – Espectro Raman das amostras dopadas com íons itérbio (HAEu1Yb) comparadas com espectros das amostras HAP e HAEu1	71
Figura 36 – Espectro de emissão de fluorescência das amostras dopadas com itérbio (HAEu1Yb) comparadas com as amostras HAP e HAEu1.....	72
Figura 37 – Espectro de emissão de fluorescência das amostras dopadas com itérbio (HAEu1Yb) ampliada na região de 550 a 650 nm	73
Figura 38 – Comparação dos valores de densidades teóricos e experimental das amostras HAP, HAEu1 e HAEu1Yb.....	74
Figura 39 – Medidas de porosidade das amostras hidroxiapatita (HAP), hidroxiapatita com európio (HAEu1) e hidroxiapatita dopadas com európio e itérbio (HAEu1Yb).....	75
Figura 40 – Permissividade dielétrica das partes real e imaginária das amostras com dupla dopagem de íons TR^{3+} (Eu^{3+} e Yb^{3+}).....	76

Figura 41 – Tangente da perda dielétrica das amostras de hidroxiapatita dopadas com európio e itérbio (HAEu1Yb)	77
Figura 42 – Condutividade elétrica das amostras de hidroxiapatita dopadas com íons de Eu^{3+} e Yb^{3+}	78
Figura 43 – Permissividade das amostras hidroxiapatita (HAP), hidroxiapatita dopadas com íons TR^{3+}	79
Figura 44 – Tangente de perda dielétrica das amostras da hidroxiapatita (HAP) e hidroxiapatita dopada com európio e itérbio (HAEu1Yb)	80
Figura 45 – Condutividade elétrica das amostras hidroxiapatita (HAP) e hidroxiapatita dopadas com íons TR^{3+}	81

LISTA DE SIGLAS

APCINTER	Edital de Apoio de Cooperação Internacional
CCD	Charge-Coupled Device
DRX	Difração de Raios – X
HAP	Hidroxiapatita
HAEu	Hidroxiapatita dopada com európio
HAEuYb.....	Hidroxiapatita dopada com európio e itérbio
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
JCPDS.....	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LOCEM.....	Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais
PPGM.....	Programa de Pós-graduação em Ciências dos Materiais
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
TR ³⁺	Elementos terras raras
UA	Universidade de Aveiro
UFC.....	Universidade Federal do Ceará
UFMA.....	Universidade Federal do Maranhão
UPCMB.....	Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais e Biocombustíveis
UV.....	Ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

Ca/P	razão molar cálcio/fósforo.
Å	Ångström
α	quantidades molares referentes hidróxido de cálcio
γ	quantidades molares referentes óxido de itérbio
ξ	quantidades molares referentes óxido de európio
η	quantidades molares referentes da água
Σ	somatório.
x	quantidade em mol substituída do európio.
y	quantidade substituída do itérbio.
λ	comprimento de onda incidente.
θ	ângulo de Bragg.
L_c	tamanho do cristalito.
k	constante de cristalinidade.
B	valor da largura a meia altura do pico de difração.
S_y	mínimo de resíduo.
y_{exp}	intensidade experimental no i-ésimo passo.
y_{teo}	intensidade teórico no i-ésimo passo.
ω_i	função peso.
R_p	fator padrão de qualidade do refinamento.
R_{wp}	padrão ponderado do refinamento.
R_e	perfil esperado.
R_B	fator de Bragg.
M_A	a massa da amostra.
M_L	massa do picnômetro com líquido.

M_{LA}		massa do conjunto líquido-amostra.
ρ_A		densidade da amostra medido.
ρ_L		densidade do líquido.
ρ_T		densidade teórica do material.
P		porosidade.
D		densidade.
$\vec{P}$		vetor polarização.
$\vec{E}$		vetor campo elétrico.
ε_0		constante dielétrica no vácuo.
ε'		constante dielétrica.
I_C		corrente capacitiva.
I_R		corrente de condução

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	16
1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
1.1 BIOMATERIAIS	18
1.2 BIOCERÂMICAS	20
1.3 HIDROXIAPATITA (HAP).....	23
1.4 ELEMENTOS TERRAS RARAS (TR ³⁺).....	26
1.5 FOTOLUMINESCÊNCIA	28
2 METODOLOGIA	31
2.1 MATERIAIS.....	31
2.2 MÉTODOS	31
2.2.1 Preparação das pastilhas.....	33
2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	34
2.3.1 Difração de raios – X (DRX).....	34
2.3.2 Tamanho médio do cristalito.	36
2.3.3 Refinamento de Rietveld	36
2.3.4 Espectroscopia Raman	37
2.3.5 Espectroscopia de fluorescência.....	39
2.3.6 Densidade.....	40
2.3.7 Porosidade	41
2.3.8 Espectroscopia dielétrica.....	42
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
3.1 CARACTERIZAÇÃO DA HIDROXIAPATITA (HAP)	46

3.1.1 Difração de raios – X (DRX)	46
3.1.2 Tamanho médio do Cristalito	47
3.1.3 Refinamento de Rietveld.	47
3.1.4 Espectroscopia Raman	49
3.1.5 Espectroscopia de fluorescência.....	50
3.1.6 Densidade.....	51
3.1.7 Porosidade	51
3.1.8 Espectroscopia dielétrica.....	51
3.2 CARACTERIZAÇÃO DA HIDROXIAPATITA DOPADA COM EURÓPIO	54
3.2.1 Difração de raios – X (DRX).....	54
3.2.2 Tamanho médio do Cristalito	56
3.2.3 Refinamento de Rietveld.....	56
3.2.4 Espectroscopia Raman	58
3.2.5 Espectroscopia de fluorescência.....	59
3.2.6 Densidade.....	62
3.2.7 Porosidade	62
3.2.8 Espectroscopia dielétrica.....	63
3.3 CARACTERIZAÇÃO DA HIDROXIAPATITA DOPADA COM EURÓPIO E ITÉRBIO	65
3.3.1 Difração de raios – X (DRX)	65
3.3.2 Tamanho médio do Cristalito	67
3.3.3 Refinamento de Rietveld.	68
3.3.4 Espectroscopia Raman	71
3.3.5 Espectroscopia de fluorescência.....	72
3.3.6 Densidade.....	73
3.3.7 Porosidade	75
3.3.8 Espectroscopia dielétrica.....	76
4 CONCLUSÃO	82
5 PERSPECTIVAS FUTURAS	83
REFERÊNCIAS	84

APÊNDICE.....	94
---------------	----

INTRODUÇÃO

Com os avanços da biotecnologia e da medicina nas últimas décadas, vêm se popularizando diversas a busca de conhecimento e pesquisas correlacionadas com materiais que proporcionam tratamentos de doenças e tumores de maneira mais eficaz e não prejudicial ao sistema imunológico. Para tanto, há diversos tipos de combinações entre materiais que possibilitam a interação, a ação e a não rejeição para o tratamento no organismo vivo ^[1, 2].

Determinados materiais possuem interações com as células imunológicas, assim como, os biomateriais, que são usados como elementos funcionais para recuperação de parte de tecidos e/ou órgão danificado por doenças ou acidentes. Dentre os biomateriais, as biocerâmicas são as que mais se destacam entre os pesquisadores por possuírem características de biocompatibilidade ^[1, 2].

As biocerâmicas à base de fosfato de cálcio são os elementos mais utilizados para implantes ortopédicos e odontológicos, principalmente, quando há necessidade de revestimento, por possuírem características de biocompatibilidade, bioatividade e similaridade com o tecido ósseo ^[2, 3].

A hidroxiapatita (HAP) é o principal mineral encontrado no tecido ósseo, representando em torno de 30 a 70 % de sua massa. Pelos diversos métodos de obtenção e baixo custo, a HAP vem sendo a principal biocerâmica estudada e utilizada para fins na medicina e odontologia, pois apresenta características importantes tais como, a biocompatibilidade e a osteointegração. Estas propriedades fazem com que a HAP se apresente como um excelente material para a utilização em implantes, próteses e tratamentos de tumores ósseos ^[4-6].

Os íons terras raras podem ser inseridos em biomateriais, principalmente, em biocerâmicas à base de fosfato de cálcio. Alguns elementos quando incorporados aos biomateriais podem atribuir características diferenciadas que auxiliam na busca de meios alternativos para a detecção e/ou tratamentos de doenças.

Os íons terras raras possuem propriedades luminescentes, no entanto, há pouca eficiência na luminescência quando o material é somente por íons de terras raras. Para tanto, necessita-se de uma matriz ligante (hospedeiro) para absorver a radiação e transferir as energias para os íons terras raras, que por sua vez, emitirão a luminescência. Estes íons *in vivo* podem ser usados como componentes de sondas espectroscópicas em estudos de biomoléculas e suas funções ^[7-9].

A luminescência de uma apatita dopada com íons terras raras tem grande valor em aplicações biológicas, pois, além da apatita oferecer uma biocompatibilidade ao sistema imunológico, ela também pode tornar mais estável o tempo de emissão de luz desses íons, ao contrário de certas moléculas orgânicas fluorescentes normalmente usadas como sondas biológicas [9-11].

Assim, as propriedades físicas e químicas dos íons terras raras, quando adicionados em uma apatita, se tornam úteis nos estudos de sistemas bioquímicos, pois apresentam algumas similaridades com os íons de cálcio, tais como os tamanhos dos íons, a geometria de coordenação e a preferência por grupos contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre. Além disso, os íons de cálcio são incolores, diamagnéticos e não apresentam luminescência, já os íons terras raras são paramagnéticos e apresentam luminescência [9,12]. Desta forma, tornam-se relevantes os estudos que visam à preparação de hidroxiapatita dopados com íons terras raras para verificar os efeitos espectroscópicos e magnéticos ocasionados na inserção dos íons na matriz da HAP.

Com a possibilidade de biomateriais serem utilizados como sondas fluorescentes, a matriz da HAP foi utilizada como hospedeira na inserção de íons terras raras, verificando se a HAP após sintetizada e dopada emitiria sinal de fluorescência.

Esta pesquisa baseia-se em uma rota de obtenção de hidroxiapatita (HAP), dopada com európio [Eu^{3+}] (HAEu1) e simultaneamente dopadas com os terras raras európio [Eu^{3+}] e itérbio [Yb^{3+}] (HAEuYb) via estado sólido a partir de reações estequiométricas. Objetiva-se em geral sintetizar e caracterizar uma biocerâmica à base de hidroxiapatita dopada com íons terras raras európio e itérbio (Eu^{3+} e Yb^{3+}) para que o mesmo possa ter propriedades fotoluminescentes visando uma possível utilização como biocerâmicas bioluminescentes.

Os objetivos específicos estão norteados como:

- Sintetizar biocerâmica à base de hidroxiapatita e hidroxiapatita com a inserção dos íons terras raras;
- Analisar por difração de raios - X a formação da fase cristalina da hidroxiapatita e da hidroxiapatita dopada com íons terras raras, bem com suas possíveis fases secundárias;
- Caracterizar a hidroxiapatita e a hidroxiapatita com a inserção dos íons terras raras, por espectroscopia de Raman;
- Averiguar e comparar os efeitos de fluorescência da HAP dopada com íons terras raras;
- Descobrir o desempenho das propriedades dielétricas da hidroxiapatita e da hidroxiapatita dopadas com íons terras raras.

1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.1 BIOMATERIAIS

Com a crescente busca por tratamentos mais eficazes e de baixo custo, tem aumentado a procura por materiais sintéticos para reparar os danos causados no sistema biológico, sejam eles por acidentes ou doenças patológicas (doenças do organismo que envolvem alterações estruturais e funcionais das células). Esse crescimento deve-se a dois fatores principais relacionados com a sociedade contemporânea: o aumento da população nas grandes cidades e o crescimento da expectativa de vida ^[1].

O primeiro fator ocasiona um aumento de acidentes com lesões graves em meios de transportes, este por sua vez, está diretamente ligado à proliferação de veículos automotores. O segundo fator está relacionado ao envelhecimento da população, ou seja, à medida que o ser humano envelhece há desgastes e perdas de atividades motoras, além do surgimento da fragilidade do nosso organismo e de doenças oriundas da velhice ^[1, 2].

Em decorrência disso, percebe-se a necessidade tanto de se investigar como desenvolver materiais que possam substituir e/ou reparar danos causados por acidentes ou por desgastes da estrutura física do corpo. Esses materiais têm o propósito de restaurar as funções estruturais e teciduais das partes do corpo humano. Os materiais desenvolvidos para reconstrução anatômica são nomeados como biomateriais ^[3].

Define-se biomateriais como materiais de substâncias naturais ou sintéticas utilizadas na substituição e/ou restauração de tecidos, órgão ou parte do corpo humano, de forma permanente ou temporária que permitem a recuperação do sistema biológico afetado por acidentes ou doenças ^[13].

Materiais não biológicos, utilizados como dispositivos médicos que tenham interação com o sistema biológico, também podem ser biomateriais; desde que a base seja possuírem características relevantes para a implantação e a adaptação no local implantado no organismo humano ^[14].

Os primeiros registros de materiais utilizados para o reparo e a reconstituição de partes do corpo humano vêm desde civilização egípcia, em torno de 1.000 anos A.C., quando se usavam placas de ouro para restaurar defeitos no crânio. Desde então, outras civilizações, como os romanos, os chineses e os astecas utilizavam membros artificiais para suprirem as necessidades das partes do corpo humano danificados da época ^[15, 16].

As diversas tentativas de utilizar materiais como substituto de membros do corpo humano nem sempre deram resultados satisfatórios, uma vez que, os materiais quando inseridos no organismo, induziam respostas imunológicas, tais como: inflações, infecções, alergias, perdas de funções e outras. Para tanto, os biomateriais devem apresentar propriedades físicas, químicas e biológicas compatíveis com o organismo para não ocorrer rejeições ou implicações desfavoráveis ao implantar os biomateriais ^[2].

Os biomateriais quando implantados no corpo humano devem permitir a recuperação dos tecidos biológicos afetados, sejam por acidentes ou doenças e desempenhar funções primordiais para o qual foram destinados ^[16]. Com isso, a biocompatibilidade e a biofuncionalidade representam duas das principais características que os biomateriais devem possuir.

A biocompatibilidade se relaciona com a compatibilidade entre o material implantado e o sistema biológico possibilitando a interação entre o biomaterial e o tecido envoltório de forma a favorecer o tratamento e a regeneração das células danificadas. O biomaterial biocompatível deve possuir propriedades relevantes, como a ausência de agentes nocivos ao organismo, sejam eles a curto ou a longo prazo, a inércia de reações químicas, indução para coagulação, adesividade e compatibilidades mecânicas e estruturais, dando ênfase à interface do tecido-material ^[2, 17].

A biofuncionalidade destaca-se por apresentar propriedades em que o implante possa desempenhar, com êxito, funções específicas que lhe foram atribuídos pelo tempo desejado. Isso inclui possíveis danos ocorridos no biomaterial pelo meio fisiológico, mesmo que seja um material quimicamente inerte ^[1].

Os biomateriais podem ser classificados conforme a interação que sofrem no meio fisiológico, tais como, materiais bioinertes, biotoleráveis, bioativos e absorvíveis. Bioinertes são materiais toleráveis ao organismo isentos de produzirem respostas adversas ou significativas aos tecidos que os envolvem. Nesses materiais, quase não há formação de camada de tecido fibroso impedindo a adesão entre o biomaterial implantado e o tecido receptor. Um exemplo é o implante de metais, tais como, a liga de titânio que precisa de recobrimento com outro biomaterial para que o tecido local obtenha uma adesão ao implante ^[1, 17].

Os biotoleráveis são materiais também toleráveis ao organismo, mas com a capacidade de formar tecido fibroso a partir da liberação de compostos químicos, íons ou produto de corrosão. Essa camada de tecido fibroso envolve o biomaterial implantado impedindo a sua

interação com o organismo, com isso auxilia a estabilidade do material e evita falhas. Como exemplo, estão os polímeros sintéticos ^[1, 18].

Os materiais bioativos possuem características de se ligarem ou aderirem ao tecido vivo, proporcionando a recuperação do tecido danificado e estimulando processos físico-químicos biológicos que favorecem a ativação de novas células e o crescimento do tecido. Materiais vítreos e vitrocerâmicos à base de fosfatos de cálcio têm propriedades de bioatividades ^[2, 18].

Já os materiais absorvíveis são aqueles que se destacam pelas características de serem degradados, solubilizados ou fagocitados pelo organismo, após certo tempo de implantado. Os materiais são conhecidos por bioabsorvíveis, pois preenchem a região lesada ou danificada do corpo, temporariamente até a recomposição ou a cicatrização desta região. Materiais que se destacam com essas características são os fosfatos tricálcico ^[19].

De acordo com a classificação dos biomateriais, segundo sua interação com o organismo, há diversos tipos de materiais que podem ser colocados em contato com o tecido humano, basta que haja propriedades para recompor ou auxiliar partes danificadas do corpo e que possuam características intrínsecas de biocompatibilidade e biofuncionalidade.

Vidros e vitrocerâmicos à base de fosfato de cálcio são materiais cerâmicos muitos utilizados como biomateriais. Materiais cerâmicos utilizados como biomateriais se classificam como biocerâmicas.

1.2 BIOCERÂMICAS

A partir do uso de materiais cerâmicos utilizados como biomateriais houve a necessidade de nomear um novo termo, biocerâmicas. Uma das influências dessa nova classificação foram os estudos nas décadas de 70 e 80 tendo como enfoque a reestruturação óssea do corpo humano ^[20, 21].

Um dos percussores para a utilização das biocerâmicas foram Dressman em 1894, que contribuiu com estudos que relatavam que o gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) era um possível substituto dos ossos e Albee, em 1920, utilizou a cerâmica de fosfato tricálcico para regenerar uma má formação óssea e reconstruí-lo.

Biocerâmicas são usadas para reconstruir e substituir o tecido ósseo, ativando o crescimento de células danificadas ao redor do implante. Essa cerâmica se torna atrativa para o mercado contemporâneo, pois compõem propriedades de absorção, biocompatibilidade e

bioatividade. Para Larry Hench (1998) as biocerâmicas são classificadas em quatro tipos, exemplificadas na Tabela 1 ^[22, 23].

Tabela 1 – Classificação das biocerâmicas

Biocerâmica	Interação com os tecidos	Exemplos de biocerâmica
Inertes	Não há interações química e biológica	Alumina, zircônia e dióxido de titânio
Porosas	Ocorre o crescimento interno dos tecidos através dos poros	Aluminatos e hidroxiapatita porosa
Bioativas	Ocorre forte ligação na interface tecido-implante	Biovidros, hidroxiapatita e vitro-cerâmicas
Reabsorvíveis	Cerâmicas são degradadas e substituídas pelo tecido vivo	Gesso, hidroxiapatita e fosfato tricálcico

Fonte: HENCH, 1982; KAWACHI *et al.*, 2000 ^[23, 24].

As biocerâmicas ganharam evidências em estudos e pesquisas devido a suas aplicações nas áreas médicas e odontológicas, por atribuírem funções estruturais ao implante e utilização em carreamento de drogas ^[19, 24], sendo empregada na substituição de juntas dos quadris e fêmur, dentes, vértebras e reparo de ossículos do ouvido interno.

Essas aplicações se devem ao fato de as biocerâmicas estimularem respostas adequadas quando em contato com o tecido vivo, favorecendo o reparo das células lesadas e a indução na biomineralização do tecido ósseo ^[25, 26].

As cerâmicas à base de fosfato de cálcio vêm ganhando evidência entre as pesquisas desenvolvidas pela semelhança de sua composição com a matriz óssea. Os fosfatos de cálcio, em aplicações clínicas, apresentam atributos de ausências em reações e/ou respostas inflamatória, reabsorbilidade gradual, tempos de pega e endurecimento controlável, com perfeito adesão ao tecido duro, condutor e estimulador na formação de tecido ósseo (osteocondução) ^[27].

As classificações dos fosfatos de cálcio ocorrem por sua razão molar cálcio/fósforo (Ca/P), uma vez que sua constituição se dá por um componente ácido e outro básico, que quando misturados com água, reagem e formam produto (s) com pH intermediário, sendo maior que 5,0 e menor que 10,0. A síntese dos fosfatos de cálcio ocorre a partir de soluções e/ou reagentes que contenham íons Cálcio (Ca^{2+}) e Fosfato (PO_4^{3-}), onde a razão Ca/P varia entre 0,5 e 2,0 ^[28].

A solubilidade é um fator importante entre as cerâmicas à base de fosfato de cálcio, uma vez que, ela se degrada e é reabsorvida no meio fisiológico a fim de repor o tecido ósseo.

As restrições apresentadas a esse material estão em suas propriedades mecânicas, visto que apresentam baixa resistência a fadiga e são frágeis ^[26,28].

A Tabela 2 mostra os principais fosfatos de cálcio com sua fórmula molecular, razão Ca/P e solubilidade a 25 °C em g/L.

Tabela 2 – Fórmula molecular, razão Ca/P e solubilidade dos fosfatos de Cálcio.

Fosfato de cálcio	Fórmula molecular	Ca/P	Solubilidade (25 °C em g/L)
Fosfato Monocálcicomono-hidratado	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,5	≈ 18
Fosfato Dicálciodihidratado	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,0	$\approx 0,088$
Fosfato Octacálcico	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,33	$\approx 0,0081$
α – fosfato tricálcico e β – fosfato tricálcico	$\alpha - \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ $\beta - \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5 1,5	$\approx 0,0025$ $\approx 0,0005$
Hidroxiapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67	$\approx 0,0003$
Fluorapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	1,67	$\approx 0,0002$
Fosfato tetracálcico	$\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$	2,0	$\approx 0,0007$

Fonte: DOROZHKIN, 2010 ^[28].

A partir da Tabela 2, percebe-se que à medida que a razão Ca/P aumenta a solubilidade do material diminui, assim influi diretamente na sua degradação em meio fisiológico. O processo de degradação dos materiais à base de fosfato de cálcio é comum, sendo que a reposição do tecido ósseo ocorre gradualmente e paralelamente à restauração e à cicatrização do tecido lesado ^[29, 30].

A degradação e a reabsorção do biomaterial não depende apenas da solubilidade, pois o pH do meio fisiológico também pode ocasionar a desintegração física das partículas do material, resultante da presença de leucócitos, da fagocitose e de mediadores químicos que causam a redução ou aumento do pH local. Então, se o pH do organismo aumenta a concentração de cálcio também aumenta ^[29, 30].

A hidroxiapatita e os fosfatos tricálcicos são exemplos de biomaterial por possuir uma maior resistência à reabsorção entre os fosfatos de cálcio e por ser mais estável em meio fisiológico. As pesquisas relatam que a reabsorção gradual da hidroxiapatita inicia-se com 4

ou 5 anos após o implante. Outro fator que caracteriza a hidroxiapatita como um bom restaurador ósseo é sua semelhança química e estrutural com a fase mineral do osso [31, 32].

Por sua vez, os fosfatos tricálcicos são apreciáveis por sua biodegradação ser ligeiramente rápida, tendo início entre 6 a 15 semanas após o implante. Além disso, eles são materiais biocompatíveis quando em contato com o fluido fisiológico e podem formar hidroxiapatita em sua superfície, devido à reação que ocorre com H_2O , resultando em boas respostas biológicas e crescimento de novos tecidos ósseos [33, 34].

1.3 HIDROXIAPATITA (HAP)

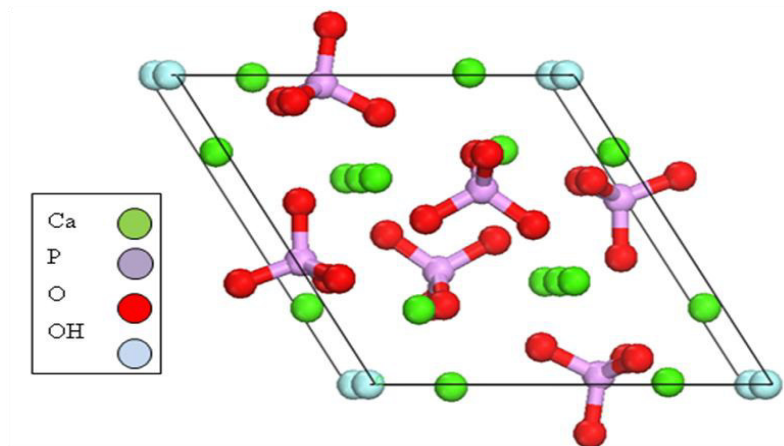
A hidroxiapatita (HAP) é uma biocerâmica formada à base de fosfato de cálcio utilizada em cirurgias de reconstruções ortopédicas e dentais, por possuir como principais características a biocompatibilidade e osteointegração [35, 36].

Estas características tornam a HAP uma das principais biocerâmicas utilizadas nas áreas médica e odontológica. A partir dos avanços das novas tecnologias, há um desenvolvimento na aplicabilidade da HAP no sistema biológico, buscando o aprimoramento de materiais de baixo custo e com maior resistência mecânica [35, 36].

A HAP representa 5% do peso total de uma pessoa adulta, pois compõe a fase mineral de ossos e dentes. Apesar de a fase mineral do tecido ósseo não apresentar composição bem definida por causa das variações entre a maturação e o envelhecimento, a estrutura cristalina e a razão Ca/P são bem semelhantes à da hidroxiapatita. As características semelhantes entre a fase mineral do osso e a hidroxiapatita foram observadas por De Jong em 1926, por uma difração de raios - X [37, 38].

Uma das biocerâmicas mais estáveis e menos solúveis entre os fosfatos de cálcio é a hidroxiapatita que apresenta a fórmula molecular $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, podendo ser estruturada, também, como $Ca_5(PO_4)_3(OH)$. Sua estrutura cristalina exhibe, em geral, um sistema hexagonal pertencente ao grupo espacial $P6_3/m$ com parâmetros de rede $a = b = 9,43 \text{ \AA}$, $c = 6,88 \text{ \AA}$, densidade $3,16 \text{ kg/m}^3$ e razão $Ca/P = 1,67$, podendo ser estendida a valores próximos entre 1,5 e 2,0 [39, 40]. A célula unitária da hidroxiapatita é apresentada na Figura 1.

Figura 1 – Representação da estrutura da hidroxiapatita (HAP) em sua célula unitária.

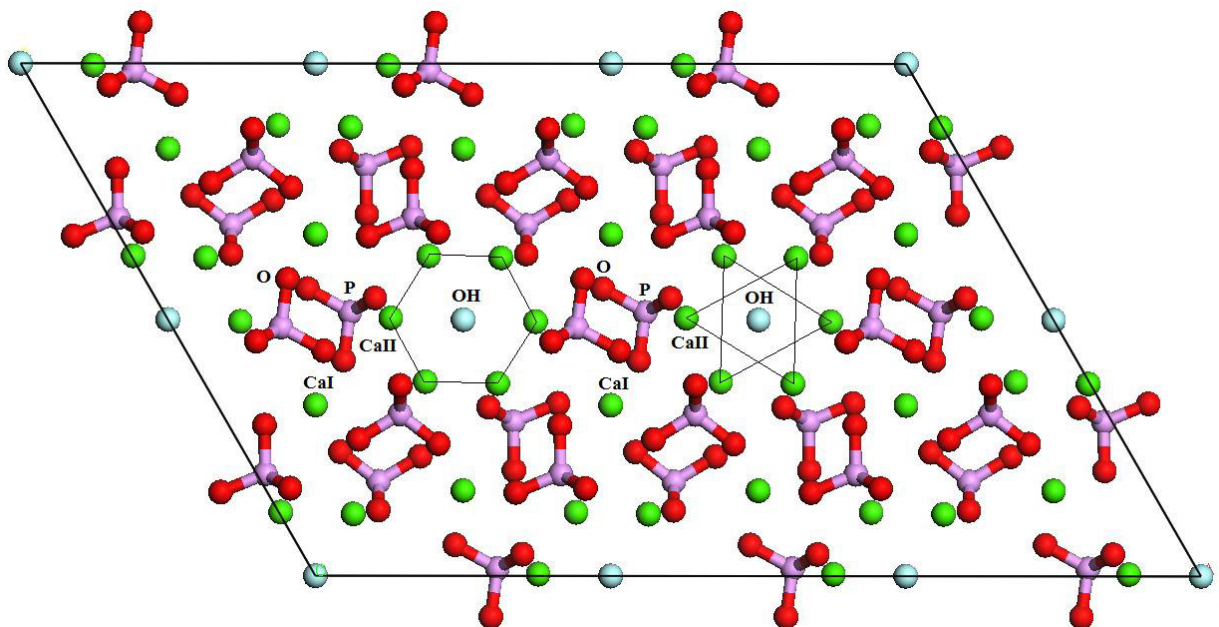


Fonte: Elaboração própria

A estrutura da célula unitária da HAP é constituída por 10 íons de cálcio (Ca^{2+}), 6 grupos fosfatos (PO_4^{3-}) e 2 íons de hidroxila (OH^-), sendo que os íons de cálcio estão em dois sítios não equivalentes, o sítio I (CaI) e sítio II (CaII) [41, 42].

O sítio I, com 4 Ca^{2+} estão alinhados em colunas paralelas ao eixo “c” coordenados por 6 átomos de oxigênio pertencente a diferentes tetraedros dos fosfatos e outros 3 átomos de oxigênio relativamente distantes. O sítio II, formado por 6 Ca^{2+} , constituindo a estrutura hexagonal, sendo coordenado por 6 átomos de oxigênio e um íon hidroxila, com 2 coordenações a menos que no sítio I (Figura 2) [41, 42].

Figura 2 – Representação dos Sítios I e II da Ca^{2+} na matriz da hidroxiapatita (HAP).



Fonte: Elaboração própria

A estrutura da HAP permite substituições catiônicas e aniônicas em sua rede cristalina, podendo incorporar grande parte dos elementos da tabela periódica. Cátions metálicos di e trivalentes, tais como, K^+ , Na^+ , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e os elementos terras raras são alguns dos elementos catiônicos que podem substituir o Ca^{+2} . Os íons do fosfato PO_4^{3-} podem ser substituídos por SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , VO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , SiO_4^{4-} , assim como, a hidroxila substituída por íons CO_3^{2-} , F^- , Cl^- [43, 44].

Qualquer substituição catiônica ou aniônica pode alterar propriedades e características da estrutura da HAP, como: a cristalinidade, as dimensões do cristal, os parâmetros de rede, a estabilidade e a solubilidade. Em algumas situações, há mudanças no nome do composto, por exemplo, se a OH^- for substituída por F^- , o composto deixa de ser hidroxiapatita e passa a ser fluoroapatita, um elemento mais estável e menos solúvel, tornando a estrutura mais hexagonal [5, 45].

Os métodos de produção da HAP também interferem na variação de suas propriedades e comportamentos em meio fisiológico. A síntese da HAP pode ser obtida por via seca ou por via úmida, sendo que, cada um desses métodos tem suas particularidades. O método por via seca proporciona alta produtividade e baixo custo, obtendo pós mais finos e homogêneos, já o método por via úmida pode apresentar materiais com diferentes morfologias e cristalinidade, todavia possuem uma similaridade maior com o tecido ósseo e dentário [6, 46].

Por necessitar de um meio aquoso, a síntese da hidroxiapatita por via úmida deve ter um controle mais rigoroso, como o controle do pH da solução, da taxa de adição dos reagentes, da temperatura, do tempo de agitação e de envelhecimento da amostra; porém para se obter o produto desejado há necessidade de um tratamento térmico [47].

O processo utilizado no tratamento térmico durante a produção da HAP interfere no tamanho dos cristais e na morfologia produzida, pois quando calcinada a baixas temperaturas a HAP exibe baixa cristalinidade e cristais pequenos, obtendo um material mais frágil; em contrapartida, quando ela é calcinada em altas temperaturas apresenta boa cristalinidade e cristais grandes, alcançando um material mais resistente e de fácil manipulação [48].

Os métodos de síntese da hidroxiapatita e os tratamentos térmicos expostos depois de uma preparação por via úmida, podem ocasionar o aparecimento de outras fases de fosfatos de cálcio. Estas fases estão apresentadas em pequenas quantidades, em torno de 5%, sendo identificadas por difração de raios - X.

No entanto, os cuidados que devem ser tomados na síntese do material para que não ocorra surgimento da outra fase em grandes quantidades, e que não mude as características

importantes nas propriedades e estrutura da hidroxiapatita, por exemplo, a cristalinidade, a solubilidade e a porosidade ^[49].

Em meio fisiológico, a hidroxiapatita atua como substituto do tecido ósseo e como reserva de cálcio e fósforo devido à sua facilidade de substituições de íons e cátions, que ocasionam a liberação ou armazenamento de íons nos líquidos corporais. Por apresentar alta porosidade, a HAP possui uma notável capacidade de adsorção, de moléculas, como as proteínas, enzimas e aminoácidos ^[50].

A HAP também tem aplicação na área ambiental, podendo atuar como co-catalisador na decomposição de compostos orgânicos e por apresentar alta capacidade de remoção de metais pesados da água e de solos contaminados, podendo auxiliar no controle de poluição ambiental ^[51].

Materiais à base de íons de cálcio têm algumas similaridades com metais terras raras, tal como, as dimensões dos íons, que são caracterizadas por ligações de natureza eletrostáticas entre íons de cálcio e os íons das terras raras ^[52].

Como a HAP é uma biocerâmica à base de cálcio, há grandes possibilidades dos íons terras raras entrarem como dopante em sua estrutura, podendo formar um dispositivo bioluminescente.

1.4 ELEMENTOS TERRAS RARAS (TR³⁺)

Segundo a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) o termo lantanídeos (Ln) é usado para designar os quinze elementos da tabela periódica (do lantânio - La ao lutécio - Lu) conhecidos como terras raras, incluindo os elementos ítrio (Y) e escândio (Sc) ^[53].

A expressão “terras raras” é um termo inadequado para esses elementos, uma vez que, são elementos muito mais abundantes na natureza do que outros metais, como, a prata (Ag) e o bismuto (Bi). O termo “terra” é um modo antigo designado aos metais obtidos na forma de óxidos, já o termo “rara” é intitulado devido a dificuldade do processo de separação desses elementos dos outros minerais, quando encontrados na natureza ^[7].

Terras raras são metais de transição na qual todos os átomos neutros possuem em comum a configuração eletrônica 6s² e uma ocupação variável do subnível 4f, exceto o lantânio que não possui elétron no subnível “f” em seu estado fundamental. A configuração apresenta propriedades químicas e físicas semelhantes quando se classificam os elementos lantanídeos ^[8].

A distribuição eletrônica dos elementos terras raras (TR^{3+}) tem como base a mesma configuração eletrônica do gás nobre xenônio (Xe), com dois ou três elétrons mais externos acompanhado do preenchimento gradual do subnível “4f”. A configuração eletrônica das terras raras pode ser resumida como $(\text{Xe}) 4f^n 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$ [8].

Em sua grande maioria, os elementos TR^{3+} se apresentam no estado de oxidação trivalente, podendo ser o mais estável termodinamicamente e, em geral, são obtidos na forma de óxidos. Os estados de oxidação di e tetravalente também podem ser apresentados em elementos terras raras, mas são poucos comuns e menos estáveis [54, 55].

Para Pearson (1968), os lantanídeos podem ser classificados como ácidos duros, por possuírem alto estado de oxidação, baixa eletronegatividade e tamanho do raio iônico pequeno, por isso, que se coordenam com bases duras, com alta eletronegatividade e baixa polarizabilidade, principalmente aquelas que contêm oxigênio, nitrogênio e enxofre como átomos doadores. Uma importante característica exibida pelos TR^{3+} é a diminuição uniforme do tamanho do raio atômico e iônico à medida que aumenta o número atômico [54, 55].

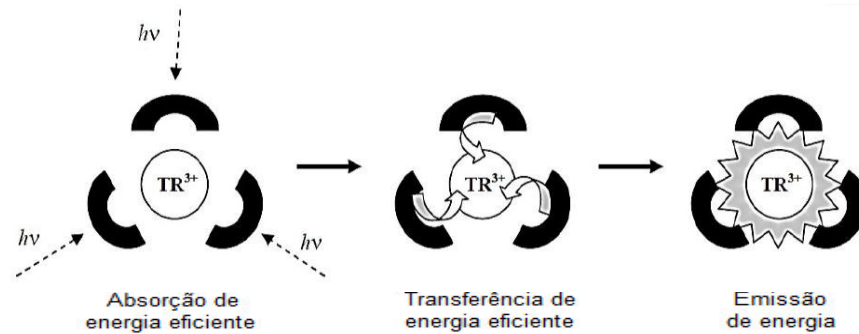
Dentre as propriedades dos elementos terras raras, destacam-se as espectroscópicas e magnéticas, sendo as espectroscópicas as mais pesquisadas, especificamente, a luminescência, todavia nesta ocorre a excitação direta dos íons terras raras sendo sua intensidade muito baixa por não possuírem uma absorvidade molar alta, então o tempo de vida da luminescência é curto [8].

Todavia, os íons TR^{3+} devem se ligar a uma matriz orgânica ou inorgânica que absorva a luz e transfira a energia para o íon TR^{3+} , que por sua vez emita a luminescência. Desta forma, há uma transferência de energia intramolecular entre o ligante e o íon TR^{3+} . Esta transferência de energia também é conhecida como “efeito antena” [8].

Este efeito antena é empregado para aumentar a eficiência de absorção de energia pela matriz ligante que transfere a energia absorvida para o íon terra rara que por sua vez emite a radiação em forma de luz (Figura 3). A alta eficiência da absorção, transferência e emissão de energia estão correlacionadas com a coerência da natureza química da matriz ligante coordenada ao íon terra rara (TR^{3+}) [56].

O efeito antena foi observado por Weissman em 1942, quando um íon Eu^{3+} ligado a um composto orgânico apresentou uma intensidade de emissão maior do que quando excitado sem o ligante [56].

Figura 3 – Esquema simplificado da atuação do efeito antena.



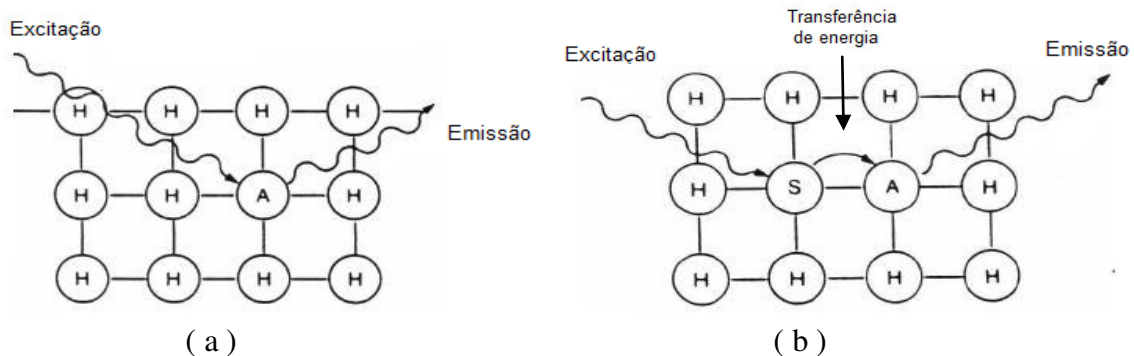
Fonte: KAI, 2009 ^[10].

Materiais luminescentes são constituídos por uma rede cristalina (matriz ou hospedeira) com um componente luminescente, os íons terras raras, também denominados íons ativadores. Para alguns materiais, o processo de luminescência é o mais complicado porque a radiação pode não ser absorvida pelo íon ativador, resultando em baixo sinal de emissão de radiação eletromagnética ^[10, 11].

Em alguns íons terras raras, os níveis emissores de radiação são melhores quando a energia é recebida por transferência e não por radiação direta. A partir disso, adiciona-se outro íon terra rara para que ele possa absorver a radiação e, em seguida, transferi-la para o íon ativador, que posteriormente emitirá a luminescência. O íon que absorve a energia é chamado de sensibilizador ^[11, 57].

A Figura 4 mostra como funciona a transferência de energia entre o íon ativador “A” e o sensibilizador “S”. O que pode acrescentar características relevantes para os materiais luminescentes, de forma a melhorar a eficiência da luminosidade, reatividade e estabilidade na luminescência. É importante mencionar, que esse processo só será possível quando o nível de energia de emissão do sensibilizador for menor ou igual ao do ativador ^[11, 57].

Figura 4 – Mecanismo de luminescência de terras raras em materiais inorgânicos, (a) processo de absorção e emissão de energia do íon ativador “A”, (b) processo de absorção de energia pelo sensibilizador “S” transferida ao íon ativador “A”.



Fonte: DE LUCA, 1980 ^[57].

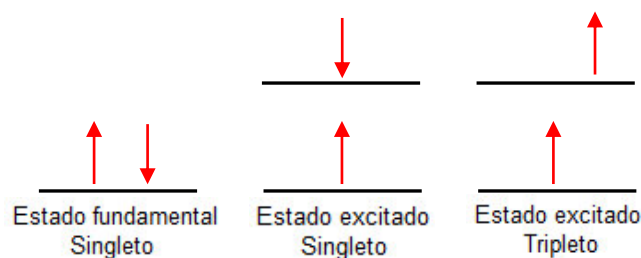
No sistema biológico, os íons TR^{3+} têm sido amplamente estudados em pesquisas de utilizações e aplicação em sondas luminescentes, sensores e agentes de contraste em ressonância magnética nuclear (RMN). As propriedades espectroscópicas e magnéticas dos íons terras raras são fatores que favorecem esses tipos de aplicações, além disso, possuem interações com materiais biológicos, principalmente na substituição de íons Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} . Tais interações proporcionam informações de biomoléculas e suas funções no organismo, especialmente as proteínas que se ligam ao cálcio. Por exemplo, na medicina já é concretizado a inserção de lantanídeos como agente de contraste em diagnóstico não invasivo de patologias em tecido, fornecendo imagens por RMN. Isso ocorre devido aos elementos terras raras possuírem características paramagnéticas [9, 10].

1.5 FOTOLUMINESCÊNCIA

O fenômeno físico de fotoluminescência ocorre quando íons de moléculas são excitados por radiação eletromagnética (fótons) e retornam ao estado fundamental e emitem uma radiação com comprimento de onda diferente daquela que a excitou, podendo fornecer informações seletiva e sensível sobre o seu estado eletrônico. De modo geral, o comprimento de onda emitido é maior do aquele que o de excitação [57, 58].

A fotoluminescência é resultado de dois fenômenos frequentes na excitação de energia luminosa feita pela absorção de fótons: a fluorescência e a fosforescência. Ambas são semelhantes com relação à absorção e a emissão de energia, porém se diferenciam pelo fato de que a fluorescência não envolve mudança no spin eletrônico, ou seja, a transição radiativa é permitida entre spin por dois estados de multiplicidade (singleto-singleto), enquanto na fosforescência há mudança no spin eletrônico, tendo dois estados com diferentes multiplicidades (singleto-triplete) [60, 61]. A Figura 5 demonstra os estados eletrônicos dos spins das moléculas.

Figura 5 – Estados eletrônicos do spin das moléculas nos estados fundamental e excitados.



Fonte: Elaboração própria

A mudança de spin favorece um tempo de vida mais longo para o estado excitado. Em decorrência disso, a fluorescência tem um tempo de vida muito mais curto, na ordem de nano segundo, enquanto, a fosforescência está na ordem de segundos ou até mesmo minutos. Neste sentido, a fluorescência se destaca positivamente por emitir energia imediatamente após a excitação ^[60,62].

O método fotoluminescente sobressai entre as técnicas de caracterizações pelo fato de ter sensibilidade de detecção até três vezes maior do que as encontradas em outras espectroscopias ópticas, além de possuir uma extensa faixa de concentração linear. A alta sensibilidade está associada à seletividade da técnica, uma vez que, a energia que incide na amostra seleciona a espécie excitada de acordo com os níveis de energia disponível no material ^[61]. A espectroscopia de fluorescência é uma das técnicas particulares da fotoluminescência.

2 METODOLOGIA

Esta pesquisa refere-se ao desenvolvimento parcial do projeto APCINTER-000277/14 cooperações internacionais.

Foi desenvolvida na Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais e Biocombustíveis (UPCMB) do Programa de Pós-graduação em Ciências dos Materiais (PPGMC) da Universidade Federal do Maranhão (UFMA) no Campus Avançado Bom Jesus – Imperatriz em parceria com o Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais (LOCEM) da Universidade Federal do Ceará (UFC) do Campus do Pici – Fortaleza e com o Departamento de Física da Universidade de Aveiro (UA) – Portugal.

Os procedimentos experimentais empregados na síntese e técnicas de caracterização das amostras serão descritas neste capítulo, evidenciando os materiais utilizados durante os procedimentos.

2.1 MATERIAIS

- ✓ Hidróxido de Cálcio ($Ca(OH)_2$) Fluka/Analytical (96%);
- ✓ Fosfato Monoácido de Cálcio ($CaHPO_4$) Sigma/Aldrich (98%);
- ✓ Óxido de Európio (Eu_2O_3) Sigma/Aldrich (99%);
- ✓ Óxido de Itérbio (Yb_2O_3) Sigma/Aldrich (99%);
- ✓ Sementes de *Adenanthera pavonina* L. coletadas na Universidade Federal do Ceará no Campus do Pici, Fortaleza-Ceará.

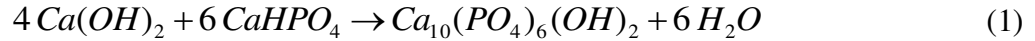
2.2 MÉTODOS

➤ Síntese da Hidroxiapatita (HAP)

A síntese da HAP (Figura 6) foi realizada através do processo de reação de estado sólido. Os reagentes $Ca(OH)_2$ e $CaHPO_4$ foram pesados em balança analítica conforme reação estequiométrica (1); em seguida, foram colocados em reatores de aço inoxidável com esferas do mesmo material com o propósito de maior homogeneização, redução do tamanho do grão (aumento da área superficial) e diminuição da energia de ativação na reação.

A moagem ocorreu em moinho planetário de alta energia por 3 horas com velocidade de rotação de 370 rpm.

A reação química deste processo está discriminada, abaixo:



Posteriormente, o material obtido foi colocado em um cadinho de alumina e levado ao forno para calcinação a 1.150 °C por 22 horas, com uma taxa de aquecimento em 4 °C/min, passando por um tratamento térmico a 400 °C durante 1 hora.

Figura 6 – Sequência do procedimento experimental da síntese das amostras



Fonte: Elaboração própria.

➤ Síntese de Hidroxiapatita com Óxido de Európio (HAEu1)

Para dopagem da HAP com 1% em mol de európio (HAEu1), foram realizados cálculos estequiométricos, considerando a substituição do Ca^{2+} pelo Eu^{3+} , obtendo assim a relação estequiométrica conforme (Reação 2).

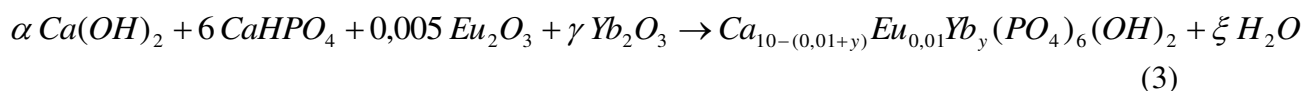


Sendo α , σ e δ quantidades molares referentes aos reagentes e água, enquanto que o x refere-se à quantidade em mol substituída do európio.

Os reagentes Ca(OH)_2 , CaHPO_4 e Eu_2O_3 foram pesados, colocados nos reatores e submetidos à moagem nas mesmas condições de velocidade e de tempo que foram utilizados na síntese da HAP, em moinho planetário de alta energia por 3 horas com velocidade de rotação de 370 rpm. Após moagem, realizou-se o processo de calcinação, no mesmo patamar de temperatura, tempo e taxa de aquecimento nas mesmas condições da síntese de HAP, a 1.150 °C por 22 horas, com uma taxa de aquecimento em 4 °C / min, passando por um tratamento térmico a 400 °C por 1 hora. Ao final, obteve-se a hidroxiapatita dopada com európio (HAEu1).

➤ Síntese de Hidroxiapatita com Óxido de Európio e Óxido de Ytérbio (HAEuYb)

Para sintetizar HAP com Eu^{3+} e Yb^{3+} , os reagentes $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaHPO_4 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 foram pesados, colocados em reatores e submetidos à moagem nas mesmas condições de velocidade e de tempo que foram utilizados na síntese da HAP e da HAEu1, em moinho planetário de alta energia por 3 horas com velocidade de rotação de 370 rpm. Após moagem, realizou-se o processo de calcinação, no mesmo patamar de temperatura, tempo e taxa de aquecimento da síntese de HAP e da HAEu1 a 1.150 °C por 22 horas, com taxa de aquecimento em 4 °C/min, passando por um tratamento térmico a 400 °C por 1 hora; todavia as relações estequiométricas (Reações 1 e 2) sofreram uma reorganização. A estequiometria foi alterada considerando a substituição dos íons Ca^{2+} pelos íons Eu^{3+} e Yb^{3+} , obtendo assim a relação estequiométrica (Reação 3).



Sendo α , γ e δ quantidades molares referentes aos reagentes e água, enquanto que o y refere-se à quantidade substituída do itérbio.

Na síntese da Hidroxiapatita com Óxido de Európio e Óxido de Ytérbio foi mantida a concentração de 1% em mol de íons Eu^{3+} , porém foram adicionadas diferentes concentrações de íons Yb^{3+} ($y = 0,25; 0,5; 1$ e 2 % em mol). As amostras foram renomeadas como HAEu1Yb0,25; HAEu1Yb0,5; HAEu1Yb1 e HAEu1Yb2, respectivamente.

➤ Solução de galactomanana de *Adenanthera pavonina* L. (2%)

Pesou-se dois gramas de galactomanana extraída de sementes de *Adenanthera pavonina* L. e solubilizou-se em 100 mililitros de água destilada. Após homogeneização, a solução foi armazenada a baixa temperatura para posterior utilização do ligante.

2.2.1 Preparação das pastilhas

As amostras foram formatadas em moldes de aço inoxidável em formato circular utilizando a técnica de prensagem uniaxial em prensa hidráulica. Os pós foram colocados em molde de aço no formato cilíndrico, obtendo amostras uniformes e padronizadas.

Para manter a padronização das pastilhas, a quantidade de pó no molde foi a mesma para todas as amostras, bem como, a carga aplicada foi de 2 toneladas por 5 minutos.

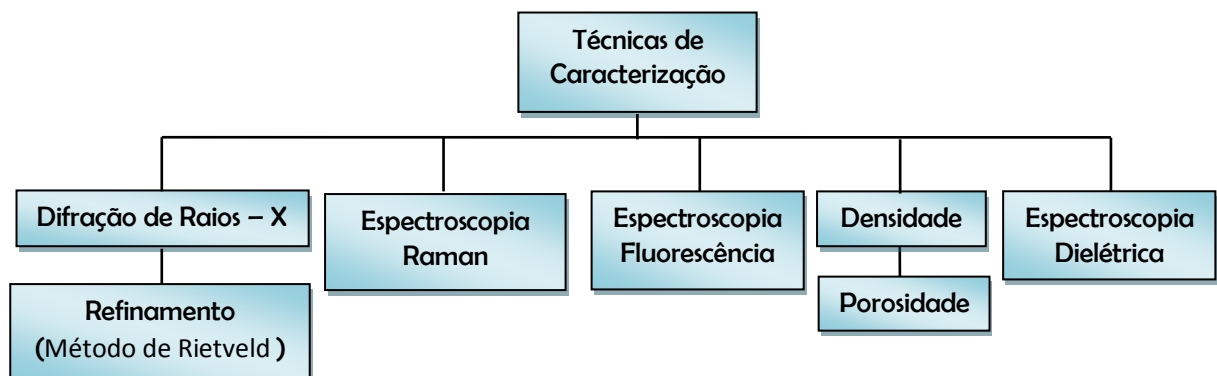
Para facilitar a compactação do pó e bem como a retirada das pastilhas do molde, adicionou-se 0,5 mL de solução de galactomanana para atuar como ligante. Após formatação dos corpos verdes, as pastilhas foram levadas ao forno resistivo para sinterização a 900 °C por 4 horas, com taxa de aquecimento de 4 °C/min.

2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

As técnicas utilizadas para caracterização das amostras obtidas neste trabalho foram: Difração de raios X, Espectroscopia Raman, Espectroscopia de Fluorescência, Densidade, porosidade e Espectroscopia Dielétrica, indicado conforme fluxograma na Figura 7.

As caracterizações puderam identificar a estrutura, a estabilidade química, a luminescência e os parâmetros elétricos das biocerâmicas sintetizadas.

Figura 7 – Fluxograma das técnicas utilizadas para as caracterizações das amostras obtidas na pesquisa



Fonte: Elaboração própria.

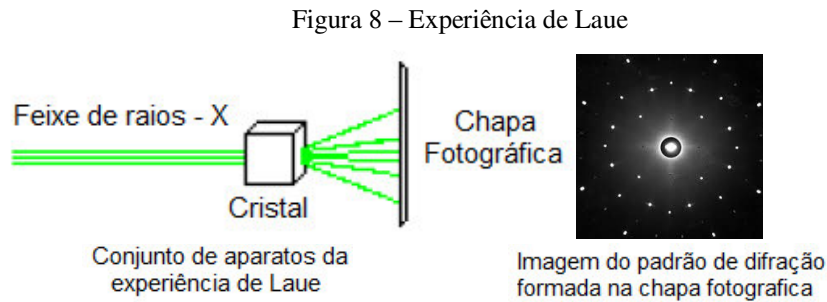
2.3.1 Difração de Raios - X (DRX)

A difração de raios - X é uma técnica que apresenta o perfil cristalográfico para cada fase cristalina, além de indicar o arranjo ou a organização das moléculas, as características do material na qual a amostra se apresenta. Proporciona-se também as identificações de fase que o material pode apresentar, oferecendo uma análise quantitativa dos materiais compostos por misturas de fases ^[64].

Isto ocorre devido aos materiais sólidos serem formados por átomos ou íons em camadas ou planos cristalinos separados entre si na mesma ordem de grandeza do comprimento de onda dos raios - X, visto que quando os feixes de raios - X incidem na

amostra ou alvo-analito o vetor campo elétrico da radiação eletromagnética interagem com os elétrons da amostra e produzem espalhamentos da radiação ^[63, 65].

Com o espalhamento no âmbito dos planos cristalinos ocorre interferências construtivas e destrutivas entre os raios espalhados. As construtivas apresentam pontos mais luminosos, observou, em 1914, o físico alemão Von Laue em sua experiência (Figura 8) ^[63, 65].

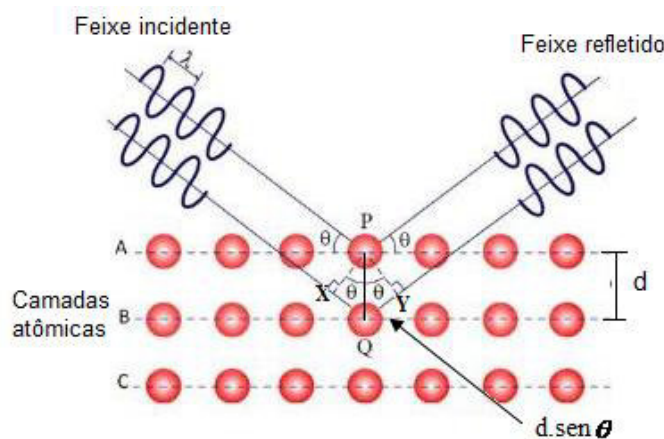


Fonte: MAVROPOULOS, 1999 ^[17].

Laue observou que os picos de difração de um feixe de raios - X em uma chapa fotográfica quando incidido em um cristal e descobriu que havia um padrão de difração para uma determinada estrutura cristalina em materiais, seguindo as condições da Lei de Bragg ^[65], que mostra a difração de raios - X em superfícies cristalinas, todavia para serem válidas, o espaçamento entre as camadas dos átomos deve ser aproximadamente igual ao comprimento de onda da radiação ^[58].

Quando o feixe de raios - X incide na superfície cristalina a um ângulo qualquer, uma parte é espalhada pela primeira camada de átomos e a outra parte penetra até a segunda camada (Figura 9). O efeito acumulativo desse espalhamento é a difração do feixe ^[63].

Figura 9 – Representação esquemática da difração de raios - X por um cristal.



Fonte: GUASTALDI, 2010 ^[18].

Na rede cristalina, as camadas atômicas são planos paralelos separados pela distância “d” e a diferença de caminho para os feixes refletidos por planos adjacentes é $2.d.\sin\theta$. Sendo a diferença de caminho percorrido pelo feixe em relação ao outro um número “n” inteiro do comprimento de onda λ da radiação incidente, ocorre interferência construtiva da radiação proveniente de planos sucessivos e as ondas difratadas estarão em fase. A equação (4) representa a Lei de Bragg ^[66]:

$$2.d.\sin\theta = n.\lambda \quad (4)$$

onde θ é o ângulo de incidência dos raios – X ou ângulo de Bragg.

2.3.2 Tamanho médio do cristalito

A partir do DRX é possível calcular o tamanho médio do cristalito de um determinado material, por meio da largura a meia altura dos picos de difração, utilizando-se a equação de Scherrer (5) apresentada abaixo:

$$L_c = \frac{k . \lambda}{\beta . \cos(\theta)} \quad (5)$$

onde L_c é o tamanho do cristalito; k é uma constante que depende da forma do cristal, podendo variar entre 0,9 e 1,0; λ é o comprimento de onda dos raios - X; θ é o ângulo de Bragg do pico difratado e β é valor da largura a meia altura do pico de difração correspondente ^[67].

O tamanho médio do cristalito de um determinado material está associado às suas características físico-químicas, uma vez que, as dimensões do material podem afetar as propriedades ópticas, magnéticas, térmicas, dentre outras ^[68].

2.3.3 Refinamento Rietveld

O método de Rietveld é empregado para determinar quantitativamente os parâmetros estruturais de materiais policristalinos a partir do difratograma de raios - X. Ele confirma se houve a obtenção da fase desejada, assim como, determina os parâmetros de rede da estrutura da amostra.

O refinamento consiste em comparar contagens do padrão de difração teórico com o padrão de difração experimental, medido em cada posição angular, fazendo uso de uma simulação matemática.

Os ajustes ponto a ponto dos padrões de difração teórico com o experimental é pelo do método de mínimos quadrados, ou seja, por meio da minimização da soma dos quadrados das diferenças entre as intensidades dos padrões de difração do teórico com o experimental, podendo ser inscrito na forma matemática.

$$S_y = \sum_i \omega_i (y_{\text{exp}} - y_{\text{teo}})^2 \quad (6)$$

onde S_y é o mínimo de resíduo, y_{exp} é a intensidade experimental no i-ésimo passo, y_{teo} é a intensidade teórico no i-ésimo passo e ω_i é a função peso determinado pela relação $\frac{1}{\sqrt{y_{\text{exp}}}}$. O valor tem que ser o mais próximo de 1,0 para que se tenha um bom resultado de refinamento das amostras [69, 70].

Para saber se houve um bom ajuste dos dados, são utilizados critérios de avaliação, ou fatores de confiança, que são simbolizados pela letra R, sendo os mais usados: R_p (fator de perfil ou fator padrão, indica a qualidade dos parâmetros estruturados no refinamento), R_{wp} (perfil ponderado ou padrão ponderado, indica melhor a qualidade do refinamento), R_e (perfil esperado, valor estaticamente esperado para o R_{wp}) e R_B (fator de Bragg, indica um bom ajuste) [70, 71].

Para análise de raios - X, utilizou-se o pó das amostras, colocando-as em uma lâmina específica para medi-las. O equipamento foi um Difrátômetro *Rigaku*, Modelo: Miniflex II, empregando radiação Cu $K_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1,5418$ Ångström) operando em 30 kV/ 15 mA. A intensidade dos picos de difração foi registrada no intervalo de 10 a 80° em 2 θ com passos de 0,02° a cada 2 segundos.

Após obtenção das medidas de raios - X, utilizou-se o banco de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*, Swarthmore, USA) para a análise qualitativa das fases existentes nas amostras, bem como, o programa de *software* GSAS para realizar o refinamento de Rietveld com o intuito de confirmar a obtenção da fase desejada.

2.3.4 Espectroscopia Raman

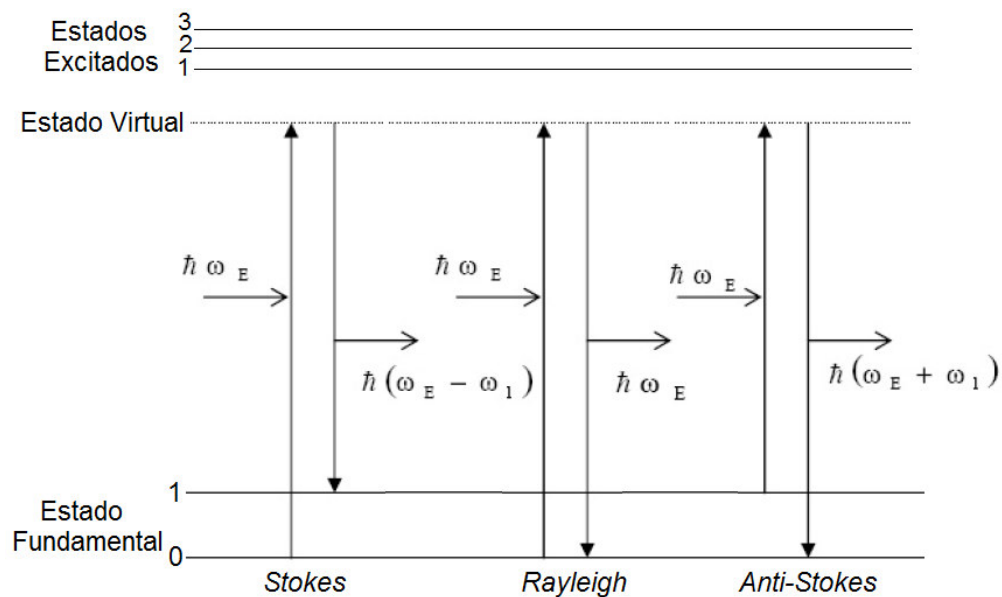
A espectroscopia Raman é uma técnica fotônica que permite a identificação de materiais inorgânicos ou orgânicos, fornecendo informações químicas e estruturais do material. Suas características fundamentais são: análises de rotações e vibrações de moléculas

em uma estrutura morfológica. Ela fornece medidas diretas das energias dos modos de vibração ^[63, 67].

Este fenômeno baseia-se no espalhamento inelástica da luz, quando emergente da superfície de determinado material a ser estudado. A radiação incidente causa excitação das moléculas para um nível virtual ou também denominado de estado intermediário, pois não precisa satisfazer o princípio da conservação de energia e nem se encontra em nenhum dos estados estacionários da molécula ^[67, 68].

A reemissão da radiação pode conter energia maior ou menor do que aquela que originou o espalhamento (Figura 10). Quando a energia emitida após o espalhamento apresentar uma frequência mais baixa do que a associada à energia de excitação, que se denomina espalhamento *Stokes*. Quando a energia de emissão tem uma frequência mais alta que a energia incidente, o espalhamento é *anti-Stokes*. E se a energia emitida tiver a mesma frequência da energia incidente, há espalhamento elástico conhecido por *Rayleigh* ^[67, 68].

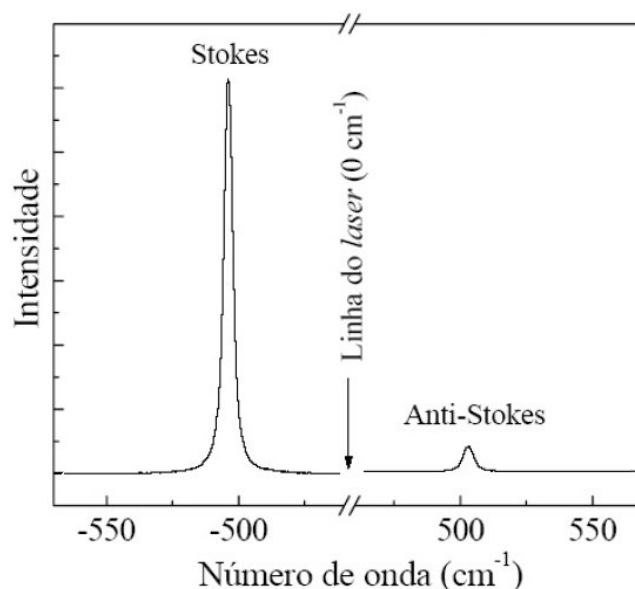
Figura 10 – Esquema do espalhamento Raman e Rayleigh.



Fonte: TOBIAS, 1967 ^[68].

A intensidade de sinal no espalhamento *Stokes* é maior que no *Anti-Stokes*, isso ocorre devido ao fato da região no estado fundamental 0 possuir uma maior concentração de moléculas que na outra região (Figura 11). Outra característica da espectroscopia Raman é que seu deslocamento independente do comprimento de onda de excitação. Se as medidas de uma amostra forem excitadas por um laser de argônio (488 nm), as bandas de deslocamento Raman serão similares às excitadas por um laser de hélio-neônio (632 nm) ^[63, 68].

Figura 11 – Representação da intensidade dos espalhamentos *Stokes* e *Anti-Stokes*.



Fonte: TOBIAS, 1967^[68].

As medidas de Espectroscopia Raman foram realizadas no Laboratório de Caracterização e Preparação de Materiais II da UPCMB da UFMA no Campus Avançado do Bom Jesus/Imperatriz.

Nas análises de espectroscopia Raman, foram utilizadas amostras em forma de pastilha para o laser de excitação ter contato direto com a amostra, evitando o surgimento de *background*.

O equipamento foi um espectrômetro triplo da Princeton Trivista 557, operando na configuração subtrativa e equipado com detector CCD (*Charge-Coupled Device*) resfriado por termoeletricidade. Um laser de íons hélio-neônio operando na linha de 632,8 nm e potência de 70 mW foi utilizado como fonte de excitação. As fendas foram ajustadas a fim de se obter uma resolução espectral de 2 cm⁻¹. Os espectros foram obtidos na região de 400 a 1.300 cm⁻¹.

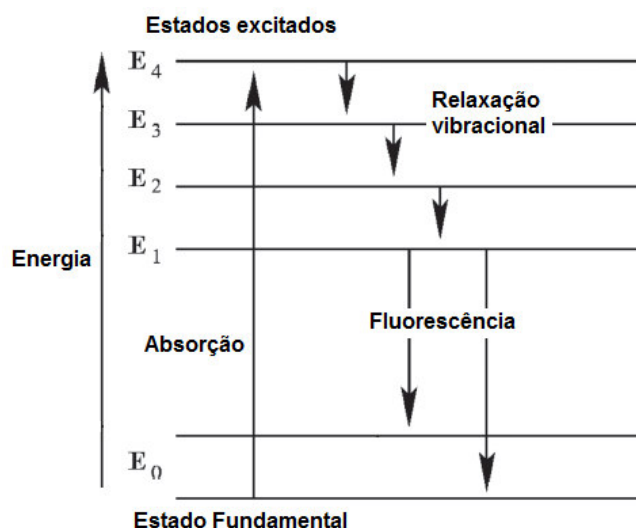
2.3.5 Espectroscopia de Fluorescência

A espectroscopia de fluorescência, origina-se de transições do estado vibracional mais baixo do estado eletrônico excitado para um dos níveis do estado fundamental. No processo de excitação, a maior parte de espécies ocupam níveis vibracionais de maior ordem, retornando para o estado vibracional de menor ordem por uma série de relaxações rápidas e conversões internas^[63].

Nesse processo não há emissão de radiação, ocorrendo a emissão de radiação apenas na transição do estado de menor ordem vibracional para o estado fundamental, então a fluorescência fornece informação sobre as energias do estado fundamental, visto que, a energia de radiação emitida é menor que a absorvida ^[63].

Na ocorrência da fluorescência (Figura 12), a amostra recebe energia que eleva os níveis de energia dos íons para o estado excitado E_4 , logo em seguida, os níveis de energia decaem ocorrendo a relaxação sem emitir radiação. A radiação eletromagnética só é emitida quando os íons excitados passam do menor estado excitado para o estado fundamental.

Figura 12 – Diagrama de absorção e emissão do processo de fluorescência



Fonte: LUCENA *et al.*, 2004 ^[59].

As medidas de fluorescência das amostras foram realizadas em temperatura ambiente. Foi utilizada como fonte de excitação no UV um laser de estado sólido de diodo modelo LD-WL206 operando no comprimento de onda de 385 nm e com potência de saída máxima de 0,48 mW. O sinal foi coletado e direcionado para uma fibra integrada com espectrógrafo UV-VIS-NIR (Ocean Optics HR4000) de resolução $\leq 1,0$ nm.

2.3.6 Densidade

A densidade é uma propriedade física que pode distinguir um material puro de um impuro, visto que os materiais possuem propriedades específicas relacionadas à sua composição. Seu conceito não está atrelado somente na aritmética da razão massa sobre

volume, mas também se relaciona ao fator de empacotamento dos átomos, pois quanto maior for o empacotamento dos átomos maior sua densidade ^[72, 73].

A razão definida entre massa e volume enquadra-se em materiais ou corpos perfeitamente maciços, assegurando valores fora de situações reais. Corpos que possuem porosidade não se enquadram nessa teoria, sendo aplicados outros métodos eficazes. A densidade de corpos sólidos ou líquidos pode ser determinada pelo método do picnômetro, baseado no princípio de Arquimedes ^[72-74].

Para os corpos sólidos, o método consiste em aferir a massa da amostra (M_A), massa do picnômetro com líquido (M_L), geralmente o líquido utilizado é a água, pois sua densidade é conhecida; em seguida a amostra é imersa no picnômetro com o líquido e mede-se a massa do conjunto líquido-amostra (M_{LA}). Utilizando a equação

$$\rho_A = \frac{M_A}{M_L - M_{LA} + M_A} \times \rho_L \quad (10)$$

onde ρ_A é a densidade da amostra medido e ρ_L é a densidade do líquido já conhecido ^[73].

A razão entre a densidade da amostra calculada e a densidade teórica pode remeter a situações reais ao quais as amostras foram submetidas, tendo assim uma relação relativa de seus valores. A densidade relativa entre o valor experimental e o valor teórico pode ser medida pela equação:

$$(\%) \rho_{AT} = \frac{\rho_A}{\rho_T} \times 100 \quad (11)$$

onde ρ_T é a densidade teórica do material. A partir desses cálculos, obtém-se o valor percentual da densidade experimental da amostra em relação ao valor teórico ^[73, 74].

As medidas de densidade foram realizadas a temperatura ambiente (25°C). Utilizou-se picnômetro de 25 mL, água destilada ($\rho_{\text{água}25^\circ\text{C}} = 0,99704 \text{ g/cm}^3$), micrometro da Pan e balança analítica digital Shimadzu modelo AUY 220. As amostras foram imersas em água destilada por 10 minutos para saturação dos poros.

2.3.7 Porosidade

A porosidade em materiais cerâmicos são atributos de seus métodos de produção, levando em consideração as composições químicas, as temperaturas de “queima” e o tamanho médio de grãos ^[72].

Os poros desempenham características importantes nos materiais cerâmicos, podendo ser decisivo na qualidade do produto final. Há casos que são desejáveis e outros indesejáveis. Em azulejos, por exemplo, causam a fixação da cerâmica na parede por meio do cimento, sendo desejável a presença dos poros [73, 74].

Em outros casos, os poros diminuem as propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos, como resistência, tenacidade e dureza do material. Outras propriedades, tais como térmicas e elétricas estão ligadas diretamente a porosidade [73,74].

Nas biocerâmicas, os poros têm importância quando inseridos no sistema fisiológico, pois admitem o crescimento de osteoblastos, levando a formação de osteróides que se mineralizam dentro dos poros, promovendo a fixação de células ósseas e crescimento interno, também age na liberação lenta de agentes terapêuticos, acelerando o processo de cura em tecido ósseo e excitando nova formação de osso [20, 75].

A fim de verificar a influência dos elementos TR^{3+} na porosidade da HAP foi calculada em porcentagem. Para cálculo da porosidade das amostras desta pesquisa, utilizou-se a equação (8):

$$\%P = \left[1 - \left(\frac{D}{3,156} \right) \right] \times 100 \quad (8)$$

onde P é a porosidade e D é a densidade das amostras em razão da densidade teórica da hidroxiapatita.

As medidas de porosidade foram realizadas a temperatura ambiente (25°C). Utilizou-se um micrometro da Pan e balança analítica digital Shimadzu modelo AUY 220.

2.3.8 Espectroscopia Dielétrica

Dielétricos, por sua vez, são materiais isolantes que ao serem submetidos a um campo elétrico, sofrem alteração de distribuição de cargas elétricas que, inicialmente estavam neutras, e assim originam dipolos elétricos gerando a polarização no material. Como exemplo os materiais cerâmicos, que por serem maus condutores de eletricidade em sua maioria, possuem propriedades dielétricas [76-78].

Alguns mecanismos que estabelecem o campo elétrico no dielétrico estão associados às diferentes estruturas dos materiais cerâmicos, obtendo respostas de ação em tempos diferenciados em lentos ou rápidos, denominados de polarização lenta e instantânea [78].

A polarização lenta associa-se à variação do campo elétrico arbitraria ao longo do tempo, concebido por sucessões de impulsos, relacionando-se um determinado intervalo de tempo para a polarização atingir um valor de equilíbrio. Enquanto, a polarização instantânea relaciona-se à variação do campo elétrico muito rápida, visto que os mecanismos de polarização lenta não se movimentam e não respondem a essa variação. Então, as análises do comportamento dielétrico estão controlados pela frequência ^[76-78].

A polarização contribui na previsão do comportamento dielétrico de determinados materiais, baseando-se na permissividade ou constante dielétrica. O vetor polarização ($\vec{P}$) é uma grandeza proporcional ao vetor campo elétrico ($\vec{E}$), e sua expressão pode ser escrita em função da constante dielétrica e do campo elétrico:

$$\vec{P} = \varepsilon_0(\varepsilon' - 1)\vec{E} \quad (12)$$

onde ε_0 é a constante dielétrica no vácuo e ε' é a constante dielétrica do material ^[76,78].

A constante dielétrica ou permissividade é uma grandeza física que caracteriza a capacidade do material de armazenar cargas elétricas, atuando como um capacitor. Normalmente, as medidas dielétricas são realizadas com amostras simples, que é um capacitor de placas paralelas de área A separadas por uma distância ℓ . Desta forma, a capacitância geométrica é dada da seguinte forma:

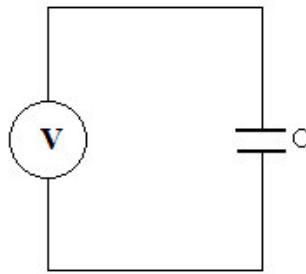
$$C_0 = \frac{\varepsilon_0 A}{\ell} \quad (13)$$

a expressão (13) é válida quando imersa no vácuo. Quando há a inserção de um dielétrico entre as placas do capacitor, a expressão (13) fica:

$$C = \varepsilon' C_0 \quad (14)$$

pois a capacitância de um capacitor com um dielétrico entre suas placas será ε' vezes maior que a capacitância do mesmo capacitor imerso no vácuo. As expressões (13) e (14) são válidas quando para diferença de potencial (d.d.p.) aplicado sobre elas são constantes. Casos assim, são aplicados em um circuito simples de capacitor (Figura 13) ^[76].

Figura 13 – Circuito simples de capacitor com tensão constante



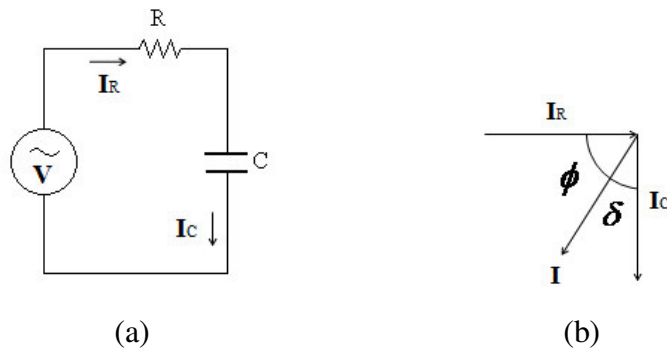
Fonte: Elaboração própria.

Para casos em que se aplica uma tensão variável na forma senoidal, comum em alguns circuitos RC (Figura 14) tem-se que a tensão pode se expressar em função do tempo e da frequência angular:

$$V = V_0 \cdot e^{i\omega t} \quad (15)$$

a capacitância é calculado pela definição inicial da razão entre carga e tensão:

$$C = \frac{Q}{V} \Rightarrow Q = C \cdot V \quad (16)$$

Figura 14 – (a) Circuito RC (resistor/capacitor) ligadas na tensão alternada, (b) vetor da corrente I e seus componentes I_C e I_R .

Fonte: Elaboração própria.

Substituindo a expressão (15) na (16) fica:

$$Q = CV_0 \cdot e^{i\omega t} \quad (17)$$

temos que:

$$I = \frac{dQ}{dt} \quad (18)$$

onde I representa o fluxo de corrente elétrica na carga e descarga do capacitor em um intervalo de tempo t, logo a expressão (18) fica:

$$I = \frac{d}{dt}(CV_0 \cdot e^{i\omega t}) = i\omega CV_0 = i\omega C_0 \varepsilon_0 \varepsilon' V_0 \quad (19)$$

Para um dielétrico imerso entre as placas do capacitor, a corrente I possui componentes vetoriais, a I_C que é a corrente capacitiva, proporcional ao armazenamento de cargas no capacitor; I_R que é a corrente de condução, representando a energia dissipativa no dielétrico ^[76].

Da equação (15), observa-se que a capacitância possui um parte complexa, existindo parte real e imaginária que estarão correspondentes as partes real e imaginária da constante dielétrica. Então a equação da (19) fica:

$$I = i\omega C_0 \varepsilon_0 (\varepsilon' - i\varepsilon'') V_0 \quad (20)$$

$$I = i\omega C_0 \varepsilon_0 \varepsilon' V_0 + \omega C_0 \varepsilon_0 \varepsilon'' V_0 \quad (21)$$

$$I = I_C + I_R \quad (22)$$

O fator de dissipação de energia é definido pela $\tan \delta$, então:

$$\tan(\delta) = \left| \frac{I_R}{I_C} \right| = \frac{\omega C_0 \varepsilon_0 \varepsilon'' V_0}{\omega C_0 \varepsilon_0 \varepsilon' V_0} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (23)$$

Dessa forma, pode-se encontrar a perda da tangente dielétrica em função da razão permissividade imaginária e real. A dissipação de energia que o material apresenta devido à presença de um campo elétrico é a tangente de perda dielétrica “ $\tan \delta$ ” ^[76, 77].

A condutividade térmica, por sua vez, é o produto da frequência angular pela parte imaginária de permissividade:

$$\sigma = \omega \cdot \varepsilon'' = \omega \varepsilon' \tan \delta \quad (24)$$

sendo, a grandeza que representa o movimento das cargas livres.

A condutividade é a soma de todos os efeitos dissipativos, na qual representa uma condutividade ôhmica causada pela migração de cargas ^[76].

As propriedades dielétricas na estrutura da hidroxiapatita têm sido estudadas por vários pesquisadores, por se tratar de uma biocerâmica e comportar-se como um material dielétrico, que quando ajustada pode estabelecer características de permissividade, perda e condutividade de elétrons para a fabricação de sensores biológicos ^[79, 80].

As amostras foram preparadas de forma em que as faces superior e inferior foram pintadas com tinta de prata para condução nas superfícies, tornando-as assim capacitores cilíndricos de faces paralelas. As medidas foram realizadas no analisador de impedância Solartron 1260 em temperatura ambiente em uma faixa de frequência de 100 Hz a 1 MHz.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

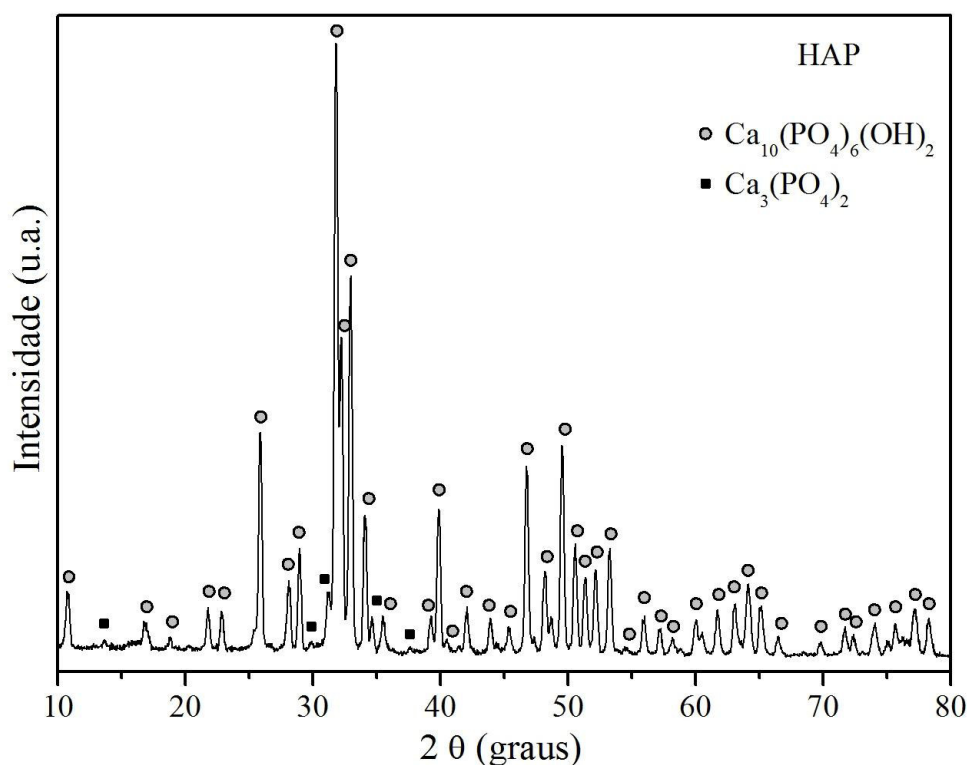
3.1 CARACTERIZAÇÃO DA HIDROXIAPATITA (HAP)

3.1.1 Difração de Raios – X (DRX)

A Figura 15 apresenta o Difratoograma de Raios - X da amostra HAP onde nota-se picos estreitos e intensos mostrando bem a estrutura cristalina e identificando a fase da hidroxiapatita $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$, comparada com o padrão do JCPDS (74-0565).

Nas análises de DRX da HAP, uma segunda fase foi identificada, indicando que não houve somente a formação de hidroxiapatita, mas também de outro fosfato de cálcio, a “*whitlockite*” $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$ comparadas com o JCPDS (09-0169).

Figura 15 – Difratoograma de Raios - X da Hidroxiapatita (HAP) e as fases cristalográficas



Fonte: Elaboração própria.

A formação de mais de uma fase na síntese de materiais cerâmicos pode ocorrer, quando o procedimento envolve altas temperaturas. A energia recebida durante o processo de calcinação pode, além da energia para as reações, fornecer energia para quebra-las, formando

outros compostos intermediários. Raynaud *et al.*, (2002) ^[82] relataram que pode ocorrer o surgimento de mais fases intermediárias, quando a hidroxiapatita, for submetida a tratamento térmico acima de 700 °C.

Há na literatura, síntese da hidroxiapatita com mais de uma fase cristalográfica quando são submetidos a procedimentos térmicos. Na pesquisa de GRAEVE *et al.*, (2010)^[81] houve a identificação da fase secundária quando realizou um tratamento térmico na hidroxiapatita a uma temperatura de 1.000 °C. Já Hui *et al.*, (2010)^[83] identificaram mais de uma fase cristalográfica na síntese de hidroxiapatita utilizando o método hidrotermal a uma temperatura de 950 °C.

3.1.2 Tamanho Médio do Cristalito

Através das medidas de difração de raios - X foi calculado o tamanho médio do cristalito da hidroxiapatita (HAP) utilizando a equação de Scherrer.

O tamanho do cristalito ficou em torno de 30,24±1,18 nm. Este valor condiz com valores encontrados na literatura, em que foi utilizado o mesmo método para calcular o tamanho médio do cristalito. Azevedo *et al.*, (2014) ^[84] encontraram valores variando entre 15 a 55 nm, quando estudou o comportamento do tamanho médio do cristalito da hidroxiapatita submetido a diferentes temperaturas de calcinação.

Já Silva *et al.*, (2003) ^[32] obtiveram valores entre 22 a 39 nm ao investigar o tamanho médio do cristalito da hidroxiapatita produzida por moagem mecânica de alta energia em diferentes tempos de moagem e reagentes.

3.1.3 Refinamento de Rietveld

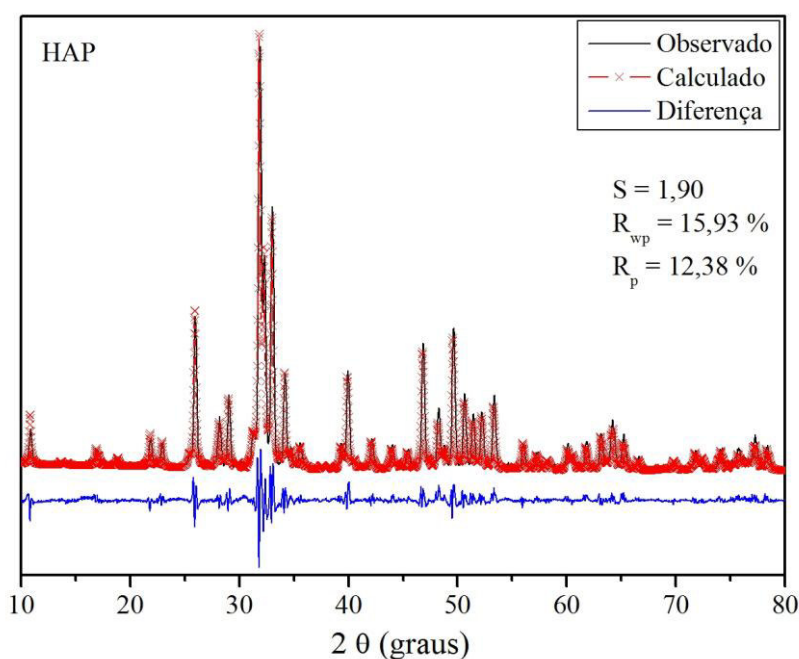
O refinamento pelo Método de Rietveld foi realizado para confirmar a obtenção das fases da biocerâmica, confirmando a presença da fase secundária e se os parâmetros de redes fornecidos pelo refinamento são próximos dos valores teóricos da literatura. O refinamento também indicou que a segunda fase de fosfato de cálcio $[Ca_3(PO_4)_2]$ está presente na amostra de HAP em torno de 9,35 %, o restante, 90,64 %, é referente a hidroxiapatita $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$. A Figura 16 mostra o refinamento da hidroxiapatita (HAP).

Os parâmetros de refinamento obtidos pelo método Rietveld na hidroxiapatita estão apresentados na Tabela 3. Observando a tabela temos que os valores encontrados no refinamento estão dentro da faixa considerado aceitável, uma vez que, o R_{wp} é um dos índices

que melhor reflete a qualidade do refinamento, em termos matemáticos, e habitualmente são encontrados na literatura entre 10 a 20 %. O índice residual “S” são perfeitos quando mais próximo de 1, todavia na prática, os valores inferiores a 5 caracterizam um refinamento otimizado [85, 86].

Os valores de R_{wp} são semelhantes aos valores encontrados por Araújo *et al.*, (2007) [109] que foram 15,8 e 16,3 % ao realizar o refinamento da hidroxiapatita utilizando programas de *softwares* diferentes. Os parâmetros de redes, a densidade e o volume da célula unitária mostrados na tabela 3 estão próximos aos valores teóricos da hidroxiapatita, assim como os valores encontrados na literatura [44, 79, 87-90].

Figura 16 – Representação gráfica da diferença residual dos difratogramas observado e calculado da hidroxiapatita (HAP) pelo Refinamento Rietveld



Fonte: Elaboração própria.

Tabela 3 – Parâmetros de refinamento da hidroxiapatita (HAP) obtidos pelo método Rietveld.

Amostra	Resíduo (S)	R_{wp} (%)	R_p (%)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume da célula unitária (Å ³)
HAP	1,90	15,93	12,38	9,4148(5)	9,4148(5)	6,8801(9)	528,15(2)

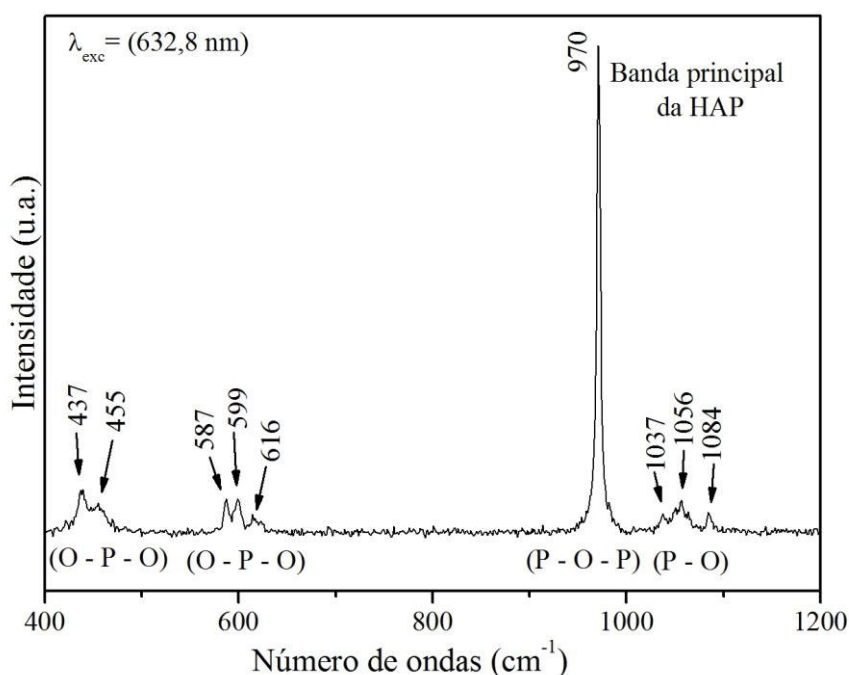
Fonte: Elaboração própria.

3.1.4 Espectroscopia Raman

A Figura 17 e a Tabela 4 apresentam o espectro Raman da hidroxiapatita (HAP) com suas bandas características e identificações dos modos vibracionais das moléculas.

Temos que a banda em torno de 968 cm^{-1} representa um estiramento simétrico de intensidade muito forte, característica da hidroxiapatita. Modos de vibrações associados à ligação P – O estão representados na região de 1037 , 1056 e 1084 cm^{-1} , sendo que 1037 cm^{-1} tem intensidade forte e os demais intensidade muito forte. Modos representativos de O – P – O são indicados na região de 437 e 455 cm^{-1} , associados a uma torção de intensidade forte. Assim, os modos vibracionais obtidos no espectro Raman da região entre 587 , 599 e 616 cm^{-1} representam um estiramento antisimétrico de intensidade forte para as ligações O – P – O. A identificação dos modos vibracionais são confirmados na literatura ^[32, 91-94].

Figura 17 – Espectro Raman da hidroxiapatita (HAP)



Fonte: Elaboração própria.

A Tabela 4 apresenta os modos vibracionais do espectro Raman da Hidroxiapatita

Tabela 4 – Modos vibracionais dos espectros Raman da Hidroxiapatita (HAP)

Modos vibracionais	Número de onda (cm ⁻¹)
(P – O) _{sas}	1084 _(sh) e 1056 _(sh)
(P – O) _{sas}	1037 _(s)
(P – O – P) _{ss}	970 _(vs)
(O – P – O) _{ss}	616 _(s) , 599 _(s) e 587 _(s)
(O – P – O) _b	455 _(s) e 437 _(s)

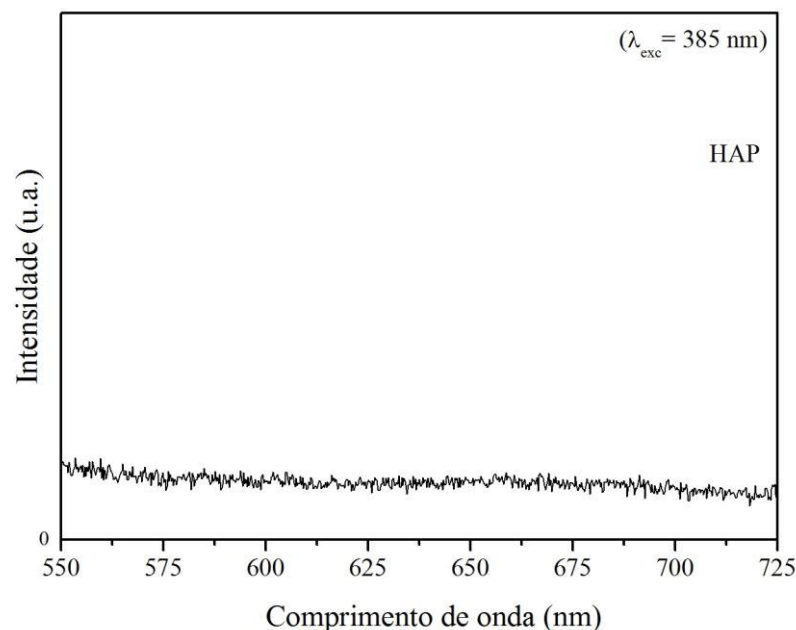
Observação: Modo vibracional: (b) = torção; (ss) = estiramento simétrico; (sas) = estiramento antisimétrico. Intensidades das bandas: (sh) = ombro; (s) = forte; (vs) = muito forte

O espectro obtido é similar ao espectro da hidroxiapatita comercial utilizado no trabalho de Silva et al. (2003) ^[32] em estudos comparativos de espectroscopia Raman da hidroxiapatita sintetizada pelo método mecanossíntese, e por André *et al.*, (2012) ^[92] em suas análises da hidroxiapatita dopada com Eu³⁺.

3.1.5 Espectroscopia de Fluorescência

Por ter uma estrutura à base de fosfato de cálcio, a hidroxiapatita não possui propriedades fotoluminescentes, característica observada na Figura 18, onde apresenta espectros de fluorescência da hidroxiapatita (HAP) excitadas a 385 nm. Percebe-se que não há emissão de sinal fotoluminescente.

Figura 18 – Espectroscopia de fluorescência da hidroxiapatita (HAP)



Fonte: Elaboração própria.

3.1.6 Densidade

Na tabela 5, têm os valores da densidade experimental e teórico da hidroxiapatita. É possível notar que o valor da densidade experimental ficou próximo do valor teórico, obtendo uma relação de mais de 83% em suas densidades, destaca-se que o valor teórico é fornecido pelo refinamento Rietveld.

É possível aproximar o valor da densidade experimental da HAP com o valor teórico, modificando os métodos experimentais de sua produção, como: aumentar o tempo de moagem, para diminuir o tamanho do grão, o que facilitaria a compactação da amostra; aumentar a pressão aplicada, para se obter maior compactação do pó; aumentar o tempo de sinterização do material, para que aumente o tamanho do grão e diminua os espaços vazios entre eles e assim se obter um material mais denso.

Tabela 5 – Densidade experimental e relativa da HAP

Amostra	Densidade experimental (g/cm ³)	Densidade teórica (g/cm ³)	Densidade relativa (%)
HAP	2,65	3,16	83,86

Fonte: Elaboração própria.

3.1.7 Porosidade

O percentual da porosidade da hidroxiapatita (HAP) obtida foi de 25,44%, alcançando os resultados próximos aos encontrados na literatura ^[75, 95]. Rosa *et al.*, (2000) ^[74] avaliaram a porosidade da hidroxiapatita, comercial e variaram pressão, temperatura e tempo de sinterização, encontrando valores que variaram entre 10 e 35 % de porosidade, utilizando o mesmo método empregado neste trabalho.

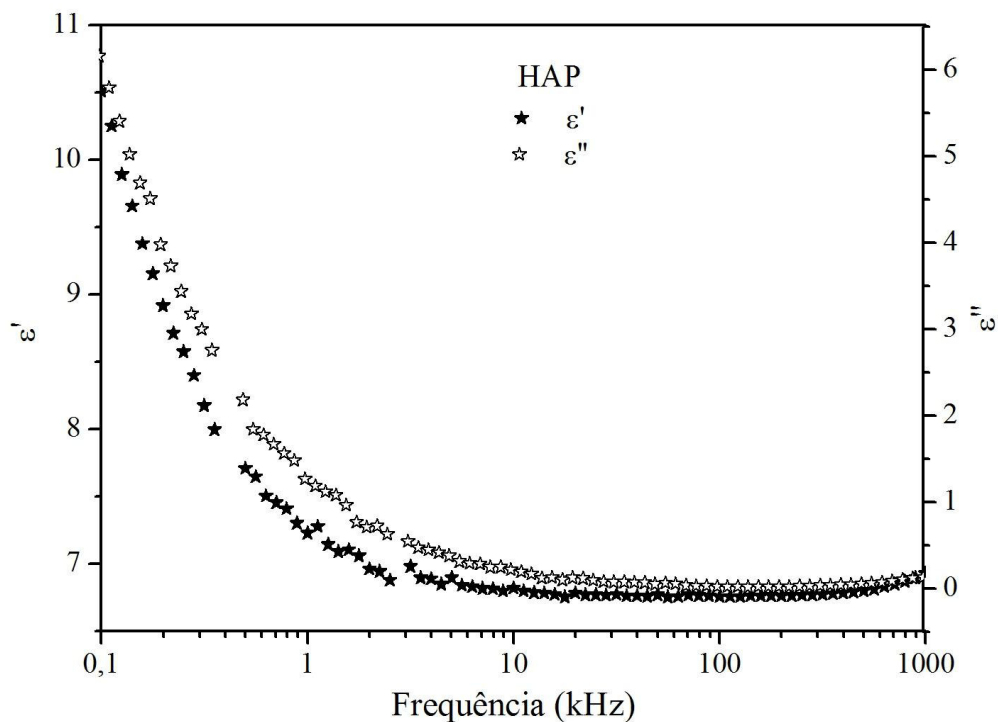
3.1.8 Espectroscopia Dielétrica

As primeiras medidas dielétricas analisadas na matriz da hidroxiapatita correspondem à parte real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da permissividade, varrendo uma faixa de frequência de 100 Hz a 1 MHz.

A Figura 19 mostra o comportamento da permissividade dielétrica (real e imaginária) com aumento da frequência da hidroxiapatita (HAP). Nota-se que há um decréscimo tanto na parte real como na parte imaginária da permissividade dielétrica à medida que aumenta a frequência, não apresentando nenhum tipo de relaxação dielétrica. O que se pode associar à diminuição da polarização mediante o aumento da frequência ^[78].

A permissividade real (ϵ') e imaginária (ϵ'') apresentaram valores quase constantes na faixa entre 0,01 a 1 MHz, tendo um leve aumento próximo a 1 MHz, na parte real.

Figura 19 – Permissividade dielétrica real e imaginária da hidroxiapatita (HAP)

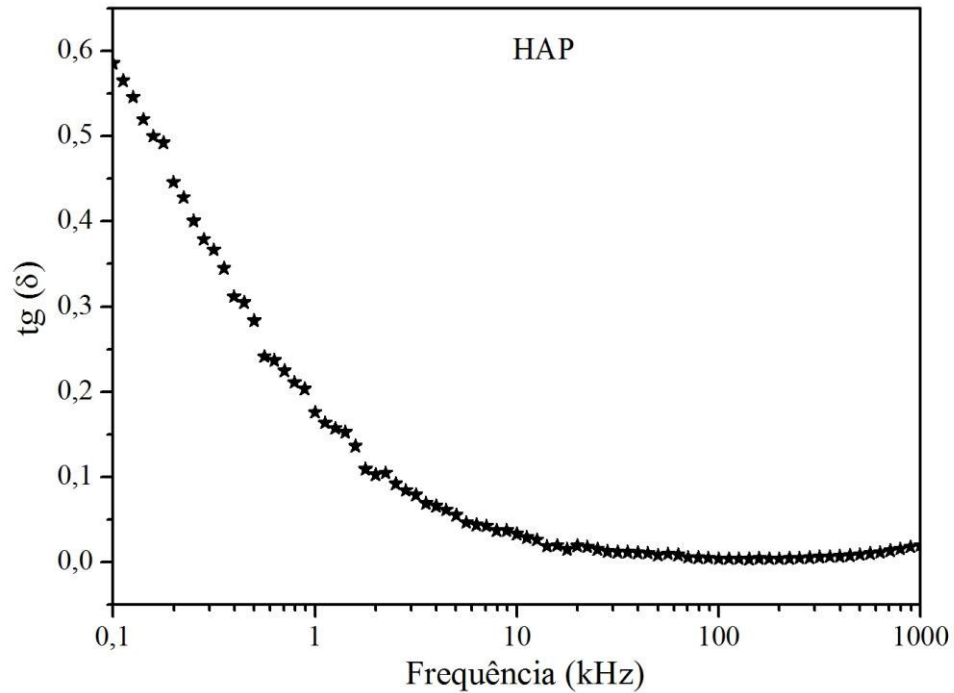


Fonte: Elaboração própria.

A Medida de tangente de perda dielétrica ($\tan \delta$) em função da frequência foi realizada na matriz da HAP e está apresentada na Figura 20, onde se observa à baixas frequências uma perda considerada alta, visto que para se obter um material dielétrico de boa qualidade deve apresentar o mínimo de perda possível.

Essa perda pode estar relacionada ao tempo que se leva para a polarização ser estabelecida, pois o tempo deve ser compatível ao tempo do campo elétrico externo que é aplicado no dielétrico ^[96]. Este resultado confirma o mostrado na permissividade, uma vez que há variação significativa de intensidade a baixas frequências quando comparado à faixa de frequência entre 0,01 a 1 MHz, tanto na parte real como na imaginária.

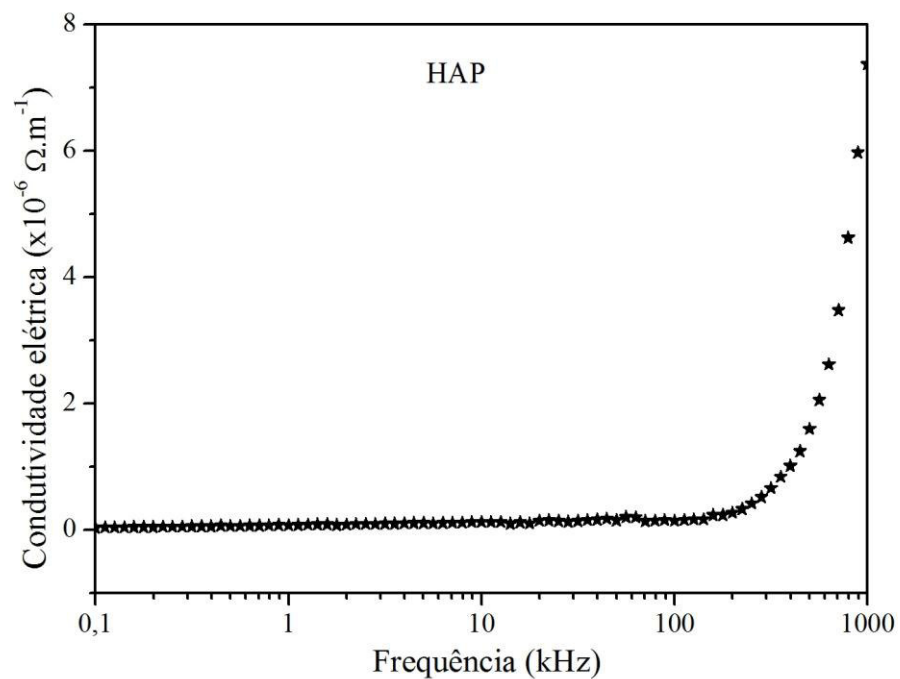
Figura 20 – Medida de tangente de perda dielétrica ($\text{tg } \delta$) da hidroxiapatita (HAP)



Fonte: Elaboração própria.

Por se tratar de um material dielétrico, a hidroxiapatita deve apresenta o mínimo de condutividade elétrica. A medida de condutividade foi realizada e apresenta-se na Figura 21.

Figura 21 – Condutividade dielétrica da hidroxiapatita (HAP)



Fonte: Elaboração própria

Observa-se que há um aumento de condutividade muito pequena, na ordem de 8×10^{-6} , devido ao aumento da frequência, fenômeno muito comum quando se trata de materiais dielétricos.

Os valores da permissividade dielétrica real e da tangente de perda da HAP podem ser comparados na Tabela 6 e verifica-se que estão próximos aos valores mencionados na literatura [79, 80, 89, 90, 97]. Um exemplo disso é o trabalho de Silva *et al.*, (2005) [80] que ao sintetizarem a hidroxiapatita utilizando o método de moagem mecânica em diferentes tempos de moagem, investigou o comportamento dielétrico e encontrou valores de ϵ' e $\tan \delta$ variando entre 6,86 a 13,70 e 0,063 a 0,389 a uma frequência de 1 kHz, respectivamente.

Tabela 6– Permissividade e perda da tangente dielétrica da hidroxiapatita (HAP)

Amostra	Parâmetros dielétricos	0,1 kHz	1 kHz	10 kHz	100 KHz	1 MHz
HAP	ϵ'	10,50	7,55	6,81	6,75	6,92
	$\tan(\delta)$	0,585	0,175	0,032	0,003	0,019

Fonte: Elaboração própria

Em outro trabalho, Silva *et al.*, (2009) [97] sintetizaram hidroxiapatita assistido por micro-ondas adaptado com uma célula susceptora em diferentes temperaturas e diferentes tempo de exposição das ondas e ao realizarem as medidas elétricas obtiveram valores de ϵ' variando entre 8 a 10,53 e $\tan \delta$ entre 0,057 a 0,14 a uma frequência de 1kHz. Estes valores reforçam a confiança dos valores de espectroscopia dielétrica da hidroxiapatita produzidas no presente trabalho.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DA HIDROXIAPATITA DOPADA COM EURÓPIO (HAEu1)

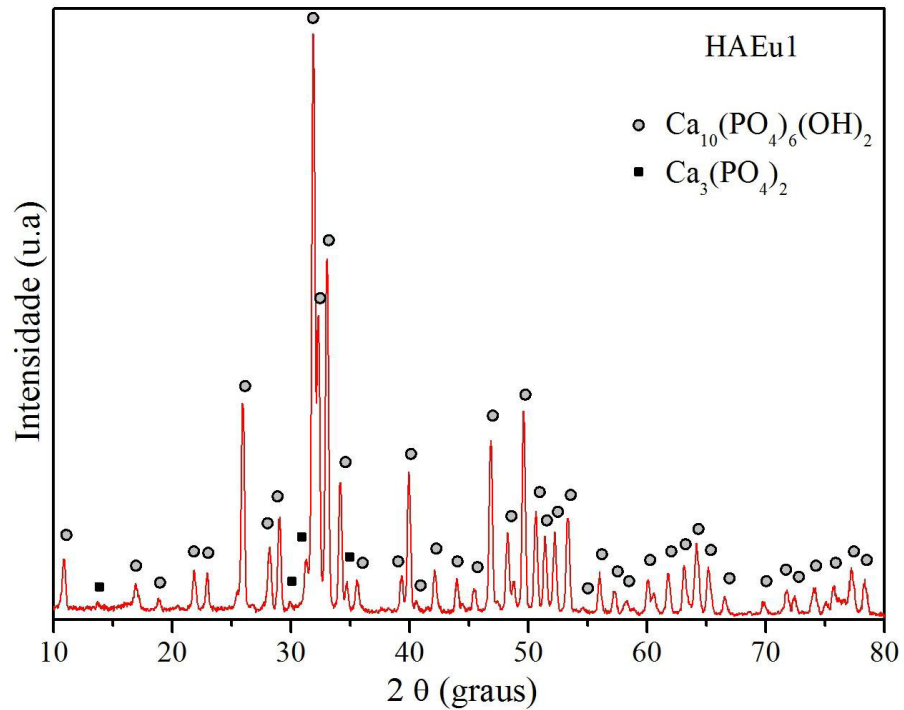
3.2.1 Difração de Raio X (DRX)

O gráfico da Figura 22 apresenta o difratograma da hidroxiapatita dopada com Eu^{3+} (HAEu1). Ao observar a figura 22 percebe-se que o difratograma da amostra HAEu1 apresenta similaridade ao difratograma da HAP. Ao analisar no JCPDS, a amostra HAEu1 apresentou as mesmas fases da amostra HAP, a hidroxiapatita $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ JCPDS (74-0565) e a *whitlockite* $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$ JCPDS (09-0169).

A fase da hidroxiapatita e a segunda fase intermediária de fosfato de cálcio também foram encontradas em outros trabalhos na literatura [43, 44, 80, 88-91, 98-100] quando se relata dopagem de outros íons de metais de transição e elementos terras raras na substituição de íons

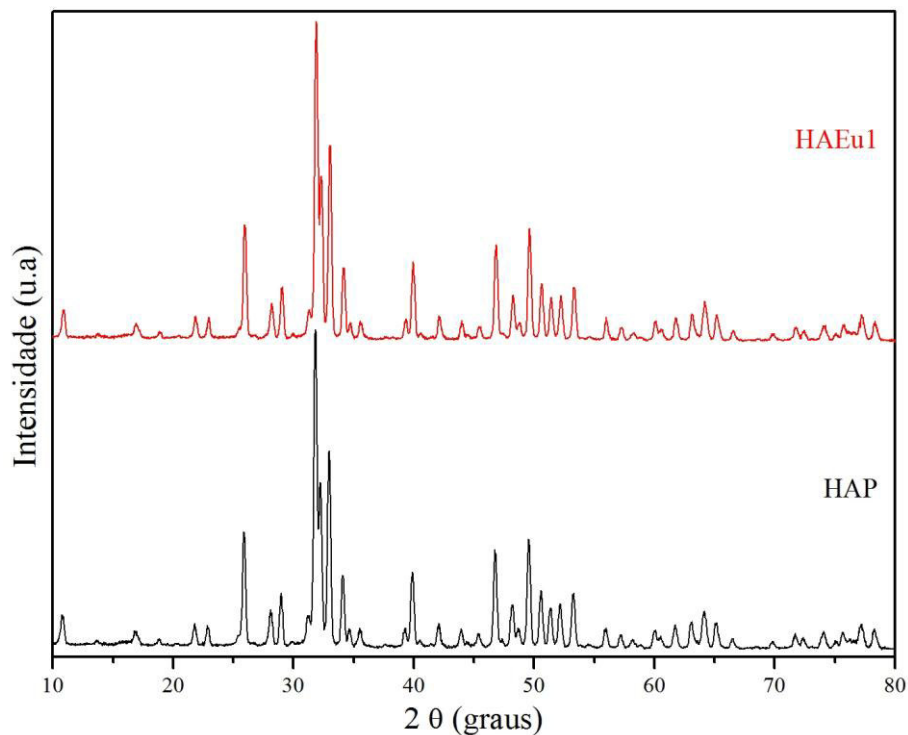
de Cálcio (Ca^{2+}). Graeve *et al.*, (2010) ^[81] encontraram as mesmas fases encontradas no presente trabalho, quando doparam a hidroxiapatita com íons de Eu^{2+} e Eu^{3+} .

Figura 22 – Difratoograma de Raios - X da hidroxiapatita dopada com európio (HAEu1)



Fonte: Elaboração própria

Figura 23 – Difratoogramas de raios - X da hidroxiapatita dopada com európio (HAEu1) comparado com o difratograma da hidroxiapatita (HAP).



Fonte: Elaboração própria.

Contudo, quando superposto os difratogramas da hidroxiapatita (HAP) e da hidroxiapatita dopada com Eu^{3+} (HAEu1) (Figura 23) percebe-se que não houve alargamento e surgimento de novos picos de difração, sugerindo a inserção do íon Eu^{3+} na matriz da HAP. Para tanto, o refinamento Rietveld será analisado mais adiante para confirmar se houve descolamento de picos de difração ou mudanças nos parâmetros de rede da matriz da HAP devido à inserção de íons Eu^{3+} .

3.2.2 Tamanho Médio do Cristalito

A partir da difração de raios - X estimou-se o tamanho médio do cristalito da amostra de hidroxiapatita dopada com Eu^{3+} (HAEu1) obtendo um valor de $29,03 \pm 1,08$ nm. Quando comparado com o valor encontrado da HAP (Tabela 7), percebe-se que há uma diminuição do tamanho médio do cristalito devido a inserção do íons Eu^{3+} .

Tabela 7 – Tamanho médio do cristalito da hidroxiapatita (HAP) e hidroxiapatita dopada com európio (HAEu1)

Amostra	Tamanho (nm)
HAP	$34,24 \pm 1,18$
HAEu1	$29,03 \pm 1,08$

Fonte: Elaboração própria.

A diminuição do tamanho médio do cristalito também ocorre em outros trabalhos encontrados na literatura, tais como Liu *et al.*, (2014)^[101] ao inserir íons de Tb^{3+} na matriz da hidroxiapatita, substituindo íons de Ca^{2+} .

3.2.3 Refinamento de Rietveld

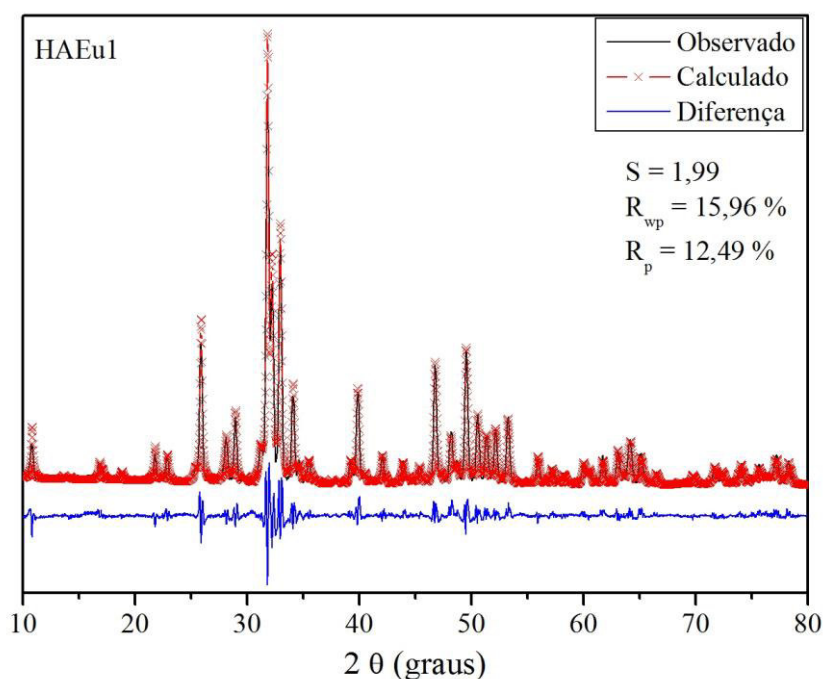
A Tabela 8 e a Figura 24 mostra o refinamento da HAEu1 com seus índices de qualidade e parâmetros de rede. Observa-se que os índices de refinamento apresentam valores obtidos próximos aos valores do refinamento da HAP e dentro das aferições aceitáveis na literatura ^[85, 86], confirma a possível inserção do íon de Eu^{3+} na matriz da HAP e a fases formadas durante o processo de dopagem. O refinamento confirma a presença da segunda fase de fosfato de cálcio $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$, sendo este com valor de 4,98 % e 95,13 % pertence à fase da hidroxiapatita $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$.

Tabela 8 – Parâmetros de refinamento da hidroxiapatita dopada com Eu^{3+} (HAEu1) obtidos pelo método Rietveld.

Amostra	Resíduo (S)	R_{wp} (%)	R_p (%)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume da célula unitária (Å ³)
HAEu1	1,99	15,96	12,49	9,4144(3)	9,4144(3)	6,8800(7)	528,09(1)

Fonte: Elaboração própria

Figura 24 – Representação gráfica da diferença residual dos difratogramas observado e calculado da hidroxiapatita dopada com európio (HAEu1) pelo Refinamento Rietveld



Fonte: Elaboração própria

Os valores do índice R_{wp} e S encontrados nesta pesquisa são próximos aos valores encontrados por Sarkar *et al.*, (2014) ^[88] ao realizar refinamento nas amostras de hidroxiapatita dopadas com titânio em diferentes concentrações e por Guerra-López *et al.*, (2015) ^[99] em amostras de hidroxiapatita dopadas com zinco em diferentes concentrações.

Comparando os parâmetros de rede da hidroxiapatita (HAP) com a hidroxiapatita dopada com Eu^{3+} (HAEu1) na Tabela 9, percebe-se que o volume da célula unitária diminuiu, confirmando a diminuição do tamanho médio do cristalito. Isso pode ser devido ao fator dos íons Eu^{3+} possui raio atômico menor que o do Ca^{+2} , no que influencia na contração da célula unitária da matriz da hidroxiapatita.

Tabela 9 – Parâmetros de refinamento da hidroxiapatita dopada com Eu^{3+} (HAEu1) comparada com o da hidroxiapatita (HAP) obtidos pelo método Rietveld.

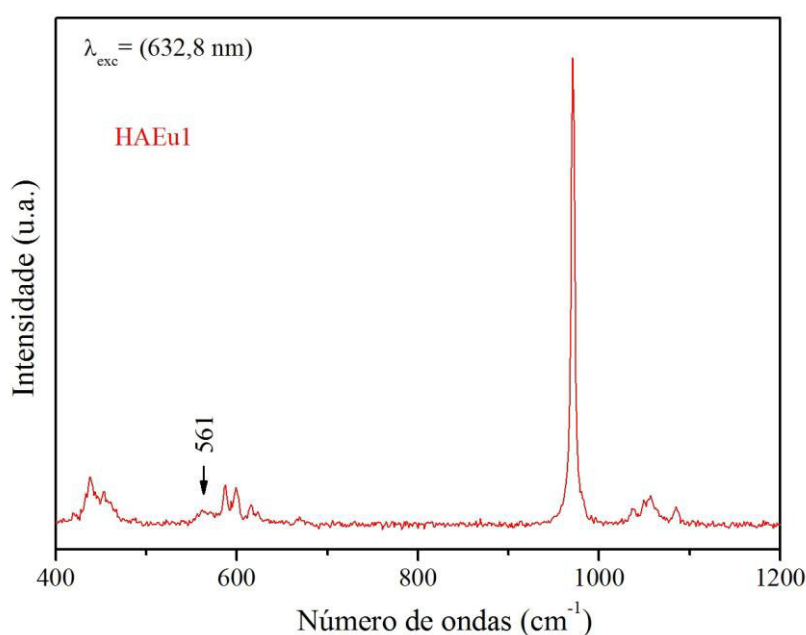
Amostra	Resíduo (S)	R_{wp} (%)	R_p (%)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume da célula unitária (Å ³)
HAP	1,90	15,93	12,38	9,4148(5)	9,4148(5)	6,8801(9)	528,15(2)
HAEu1	1,99	15,96	12,49	9,4144(3)	9,4144(3)	6,8800(7)	528,09(1)

Fonte: Elaboração própria.

3.2.4 Espectroscopia Raman

A Figura 25 apresenta os espectros Raman da hidroxiapatita dopada com Eu^{3+} e nela observa-se espectros semelhantes ao que foram apresentando na figura 17, sem alterações espectrais, surgindo apenas uma nova banda vibracional na região de 561 cm^{-1} de baixa intensidade.

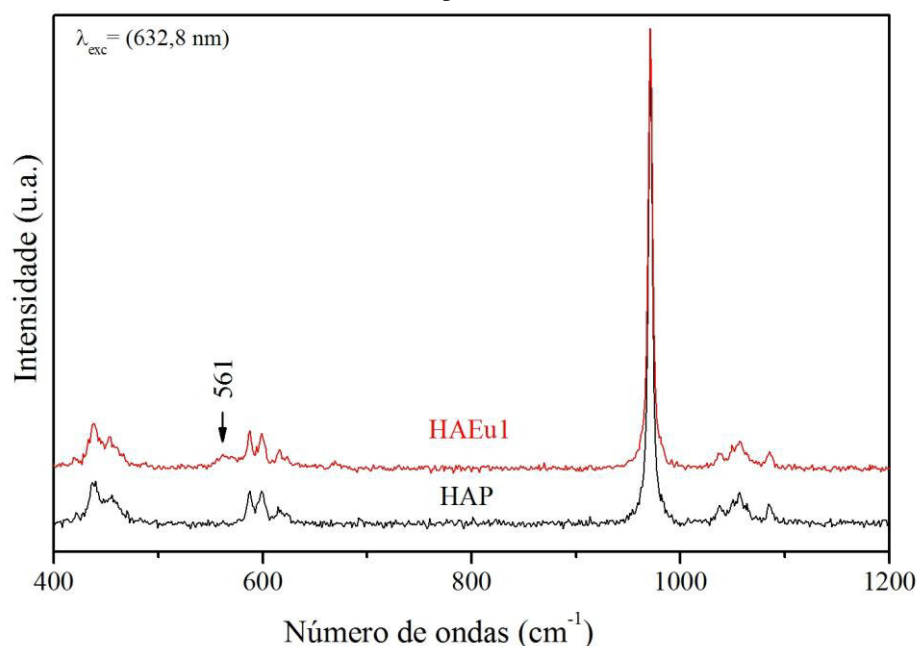
Figura 25 – Espectro Raman da hidroxiapatita dopada com európio (HAEu1)



Fonte: Elaboração própria.

O surgimento dessa nova banda vibracional é melhor identificado quando comparado os espectros da hidroxiapatita (HAP) com o da hidroxiapatita dopada com Eu^{3+} (HAEu1), observando a Figura 26. Essa banda pode estar relacionada à inserção do íon Eu^{3+} no sítio Ca II, pois esta região representa os cálcios do sítio II.

Figura 26 – Espectro Raman da amostra de hidroxiapatita dopada com európio (HAEu1) comparada com o da hidroxiapatita (HAP)



Fonte: Elaboração própria.

Nota-se, também que nas bandas características da HAP não apresentaram modificações relevantes, sugerindo que a dopagem na matriz da HAP com Eu^{3+} não houve alterações em seus modos vibracionais, sugerido a dissolução dos terras raras (Eu^{3+}) na rede cristalina da matriz hospedeira.

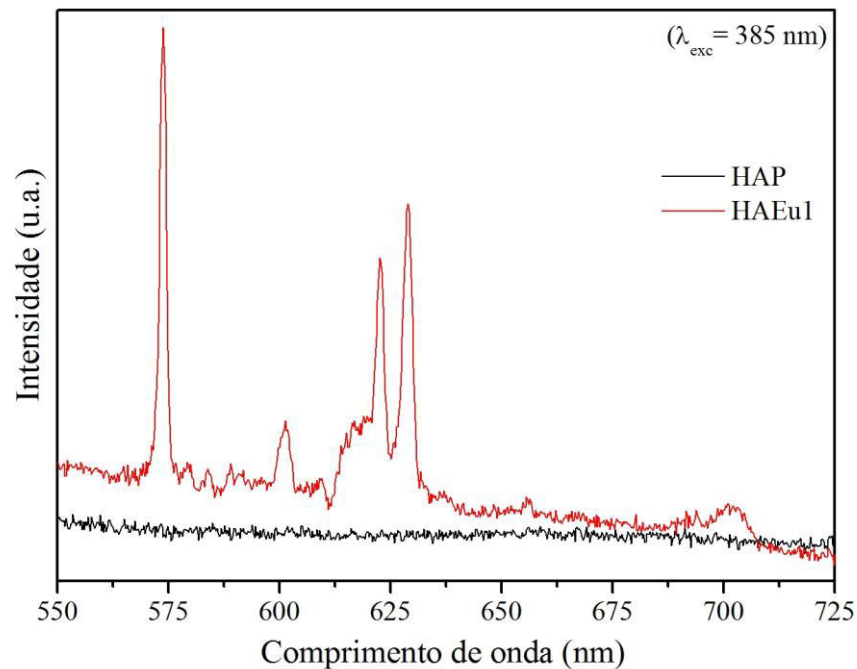
3.2.5 Espectroscopia de Fluorescência

A partir dos espectros de emissão mostrado na Figura 18, observou-se que a hidroxiapatita (HAP) sozinha não emitiu sinal de fluorescência. Para tanto, quando há a inserção de íons terras raras na matriz da hidroxiapatita ocorre a possibilidade de a mesma obter propriedades luminescentes. A Figura 27 mostra o comparativo do espectro de emissão da hidroxiapatita dopada com Eu^{3+} e hidroxiapatita sem os íons Eu^{3+} .

Na figura 27, observa-se que a hidroxiapatita dopada com Eu^{3+} (HAEu1) emite sinal de fluorescência sugerindo que a presença dos íons de Eu^{3+} na matriz da HAP provoca o efeito fotoluminescente.

Quando o Eu^{3+} é inserido em uma apatita, sofre absorção de energia de excitação na região do ultravioleta (UV), o espectro de luminescência, em geral, exibe emissões na região do visível ao infravermelho próximo. Isso é possível porque os íons de Eu^{3+} sofrem transições de $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0 - 6$) [81].

Figura 27 – Espectros de fluorescência da hidroxiapatita dopada com európio (HAEuI) comparada com o da hidroxiapatita (HAP)



Fonte: Elaboração própria

Graeve *et al.*, (2010) ^[81] apresentaram possíveis transições eletrônicas e seus respectivos comprimento de onda de emissão do Eu^{3+} em apatitas, quando excitadas na região do UV. As transições eletrônicas dos espectros de emissão podem indicar em quais dos sítios de cálcio (CaI ou CaII), da hidroxiapatita, ocorram a difusão do Eu^{3+} .

Na literatura ^[81, 92, 98,102, 103], há relatos de que íons Eu^{3+} tem maior concentração no sítio do CaII, em relação ao CaI, principalmente quando envolvem procedimentos em altas temperaturas. Martin *et al.*, (1999) ^[103] e Silva *et al.*, (2008) ^[102] relatam que a inserção de Eu^{3+} chega a ser de 60 a 80% no sítio CaII, principalmente quando o processo de dopagem da hidroxiapatita com Eu^{3+} e caracterização envolve altas temperaturas.

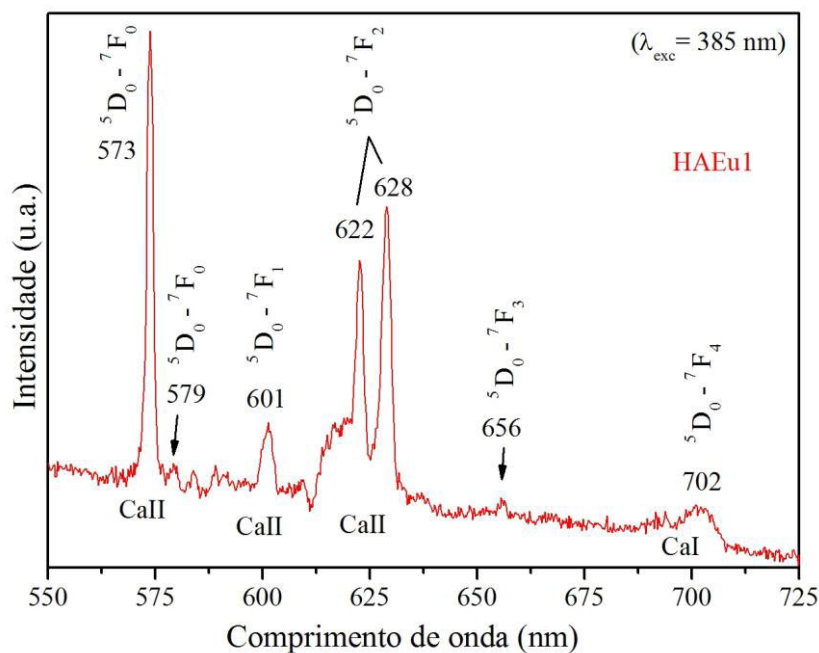
Tabela 10 – Transições de fluorescência do európio em apatitas.

Transição	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$
Comprimento de onda (nm)	573, 578, 579 575, 579 ≈ 570-580 574, 577 573, 576, 578	590, 608 590, 591, 592, 595 ≈ 580-600 579, 584, 610 583,605, 610	615,616, 618, 627, 631 610, 613, 614, 616, 618, 621, 626 ≈ 610-625 ≈ 600-620 600, 602, 623, 630 599, 601, 623, 629 625, 631	650, 653, 655 ≈ 640-660 656, 660 656, 661	689, 692, 694, 695, 698, 699 700, 701, 702, 703, 706 ≈ 680-710 691,701, 703, 706

Fonte: Graeve *et al.*, (2010) ^[81]

A Figura 28 apresenta o espectro de emissão da amostra de hidroxiapatita dopada com Eu^{3+} (HAEu1). Nota-se que, além das indicações da inserção do Eu^{3+} nos sítios de cálcio da HAP, há transições eletrônicas nas amostras de HAEu1 que apresentam similaridade em pesquisas contidas na literatura [81, 92, 98, 102-104].

Figura 28 – Espectro de emissão da hidroxiapatita dopada com európio (HAEu1) identificada com suas possíveis transições eletrônicas.



Fonte: Elaboração própria.

As transições eletrônicas, com seus respectivos comprimentos de onda de emissão e a dissolução do Eu^{3+} nos sítios de cálcio da HAP, estão apresentados na Tabela 11, na qual foram identificados de acordo com os valores já existentes nas literaturas [12, 87, 93, 98, 105, 106].

Tabela 11 – Identificação das transições ocorridas na emissão espectral da hidroxiapatita dopada com európio (HAEu1).

Transição eletrônica	Comprimento de onda (nm)	Dissolução do Eu^{3+}
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	573	CaII
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	579	CaI
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	601	CaII
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	622	CaII
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	628	CaII
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$	656	CaI
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$	702	CaI

Fonte: Elaboração própria.

3.2.6 Densidade

Aplicando o método do picnômetro mediu-se a densidade experimental da hidroxiapatita dopada com Eu^{3+} (HAEu1) e com o refinamento da amostra HAEu1 obtém-se o valor da densidade teórica. Estes valores estão expostos na Tabela 12.

Tabela 12 – Densidade da hidroxiapatita dopada com európio (HAEu1)

Amostra	Densidade experimental (g/cm^3)	Densidade teórica (g/cm^3)	Densidade relativa (%)
HAEu1	2,78	3,16	87,97

Fonte: Elaboração própria

Observa-se que o valor da densidade experimental é próximo ao valor da densidade teórica, aumentando a densidade relativa percentual. Comparando o resultado da hidroxiapatita dopada com Eu^{3+} (HAEu1) com o valor da hidroxiapatita pura (HAP), observando a Tabela 13, percebe-se que houve um aumento de densidade com a inserção do Eu^{3+} na matriz da HAP. Esse aumento é considerado esperado, visto que o európio possui maior densidade que o cálcio.

Tabela 13 – Densidade da hidroxiapatita dopada com Eu^{3+} (HAEu1) comparado com o da hidroxiapatita (HAP)

Amostra	Densidade experimental (g/cm^3)	Densidade teórica (g/cm^3)	Densidade relativa (%)
HAP	2,65	3,16	83,86
HAEu1	2,78	3,16	87,97

Fonte: Elaboração própria.

3.2.7 Porosidade

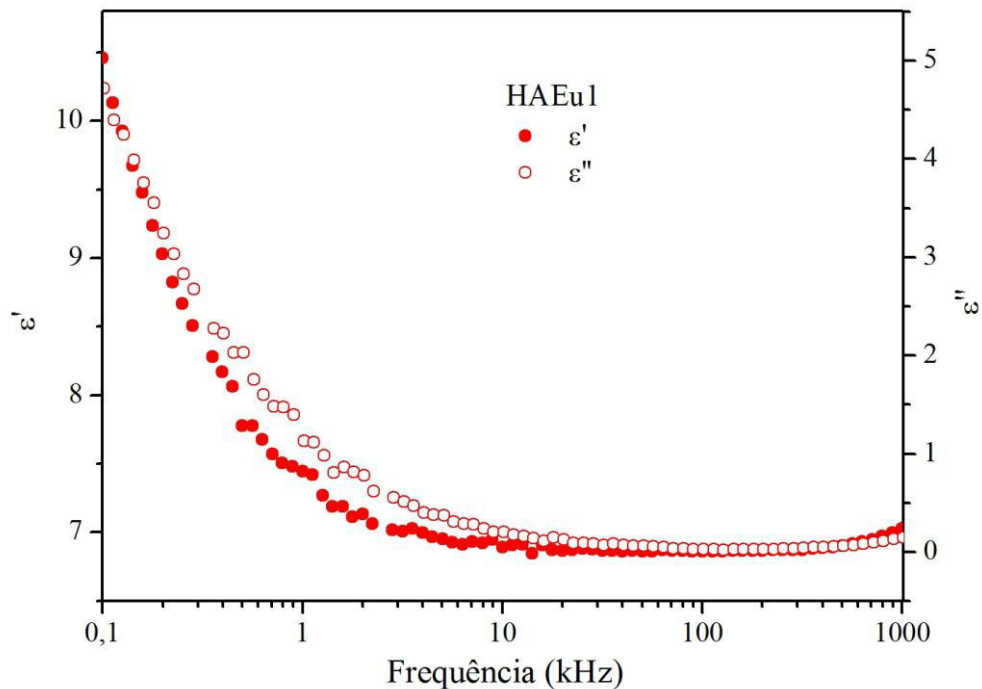
Ao calcular a porosidade da hidroxiapatita dopada com Eu^{3+} , observou-se que com a inserção de íons Eu^{3+} , a porosidade aumentou para 26,17%, porém permaneceu próximo ao valor da HAP, sugerindo que pode ter ocorrido devido à substituição dos íons de Eu^{3+} por Ca^{2+} . Como houve diminuição do volume da célula unitária, ocorreu espaços vazios na rede cristalina da hidroxiapatita, possibilitando esse aumento.

3.2.8 Espectroscopia Dielétrica

As medidas dielétricas foram analisadas mediante a variação da frequência. Os resultados obtidos da permissividade real (ϵ') e imaginária (ϵ'') estão apresentados na Figura 29.

Observa-se que para a amostra de HAP dopada com Eu^{3+} ocorre o mesmo comportamento de variação de permissividade dielétrica que ocorreu para a amostra de HAP, tanto para ϵ' como para ϵ'' . Nota-se que a permissividade diminui com o aumento da frequência, não apresentando relaxação dielétrica.

Figura 29 – Permissividade dielétrica das partes real e imaginária da hidroxiapatita dopada com európio (HAEu1)



Fonte: Elaboração própria.

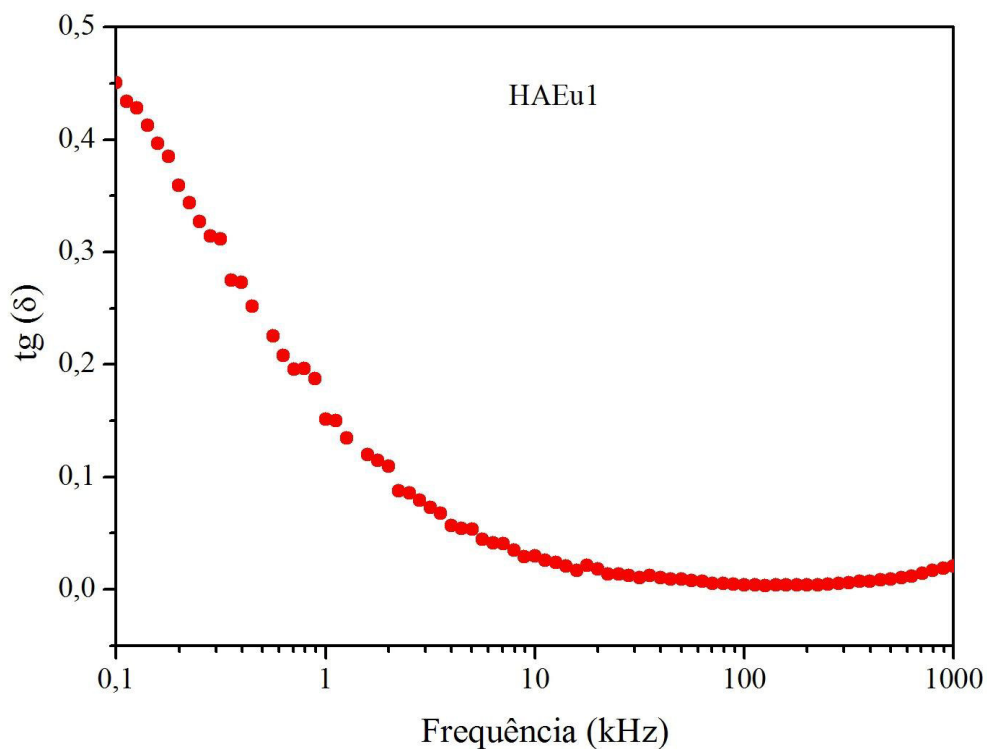
Realizou-se a medida da tangente de perda dielétrica ($\text{tg } \delta$) na HAP dopada com Eu^{3+} que se apresenta na Figura 30. Verifica-se semelhança com a HAP, sem alterações significativas na variação da tangente de perda dielétrica em relação ao aumento da frequência.

O comparativo da permissividade e tangente de perda dielétrica entre a HAP e a HAEu1 foi realizado e mostrado na Tabela 14. As propriedades dielétricas não sofreram

alteração significativa, comprovando a similaridade no comportamento da permissividade e tangente de perda dielétrica em função da variação da frequência.

O valor apresentado para a permissividade dielétrica da parte real é próximo aos valores encontrados por Silva *et al.*, (2008) quando realizaram dopagem de hidroxiapatita com diferentes concentrações de Eu^{3+} , obtendo para a permissividade valores variando entre 6,7; 6,5 e 6,8 a 1 MHz para amostras tituladas como HAPeU0,5; HAPeU1 e HAPeU2, respectivamente.

Figura 30 – Tangente da perda dielétrica da hidroxiapatita dopada com európio (HAEu1)



Fonte: Elaboração própria.

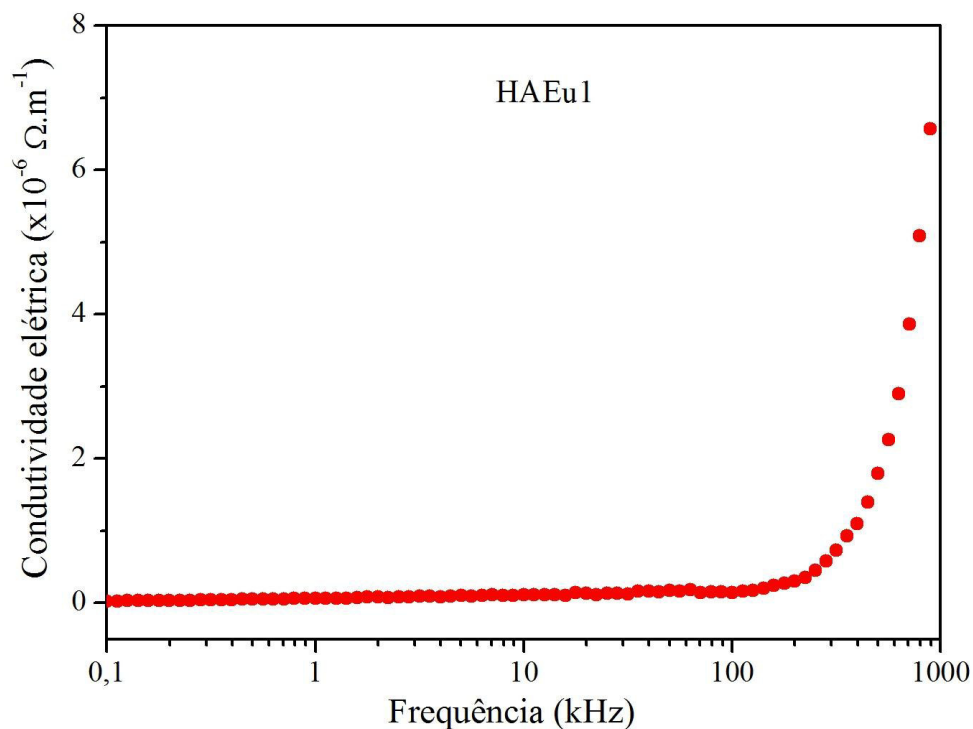
Tabela 14 – Valores comparativos de permissividade da parte real e tangente da perda dielétrica das amostras hidroxiapatita (HAP) e hidroxiapatita dopada com európio (HAEu1) com diferentes frequências.

Amostra	Parâmetros dielétricos	Frequência				
		0,1 kHz	1 kHz	10 kHz	100 KHz	1 MHz
HAP	ϵ'	10,50	7,55	6,81	6,75	6,92
	tg(δ)	0,585	0,175	0,032	0,003	0,019
HAEu1	ϵ'	10,46	7,44	6,89	6,85	7,02
	tg(δ)	0,450	0,151	0,029	0,003	0,020

Fonte: Elaboração própria.

A condutividade elétrica da HAEu1 em função da frequência apresenta-se na Figura 31. Verifica-se resultados semelhantes ao da HAP, sofrendo um leve aumento de condutividade na frequência com valor 1 MHz. O fato da inserção do íon TR^{3+} proporcionou um pequeno aumento na permissividade dielétrica da HAP, no que possibilita um pequeno aumento de armazenamento de cargas elétricas.

Figura 31 – Condutividade dielétrica da hidroxiapatita dopada com európio (HAEu1)



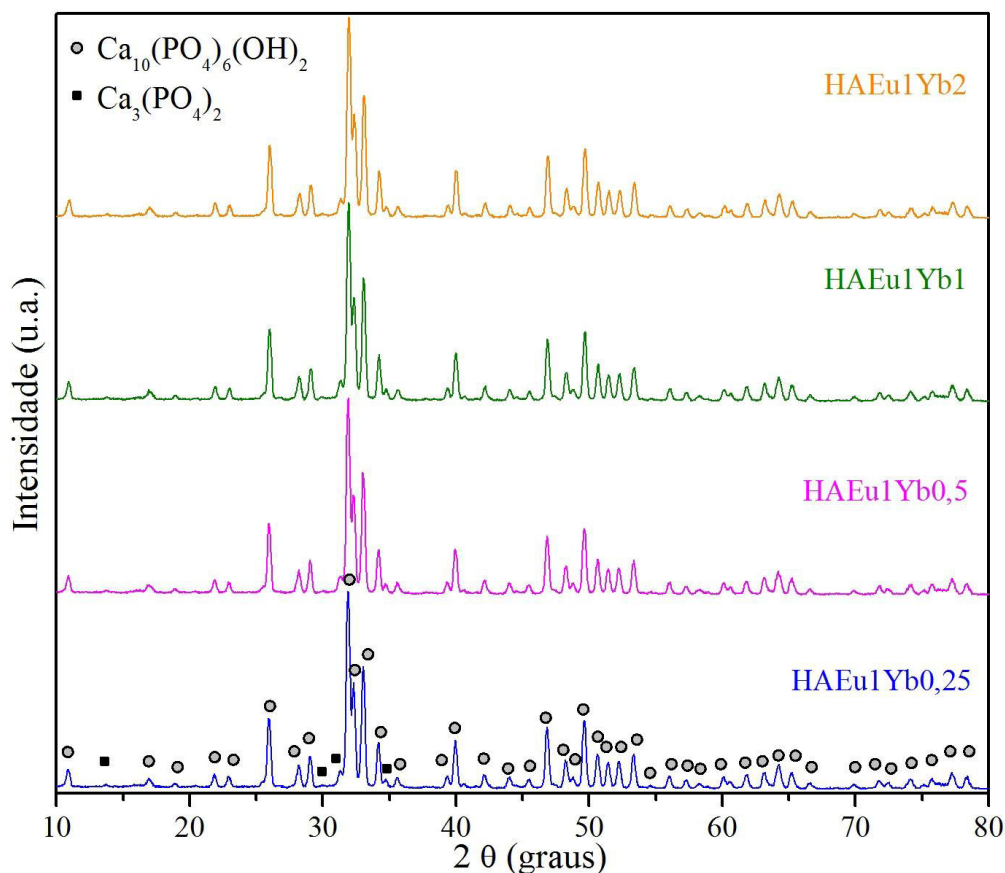
Fonte: Elaboração própria.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DA HIDROXIAPATITA DOPADAS COM TERRAS RARAS (Eu^{3+} e Yb^{3+})

3.3.1 Difração de Raios – X (DRX)

As amostras de hidroxiapatita dopadas com Eu^{3+} e Yb^{3+} foram caracterizadas pela Difração de Raios – X, mostrando em seus difratogramas (Figura 32) a formação das duas fases de fosfato de cálcio, a hidroxiapatita $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ JCPDS (74-0565) e a *whitlockite* $[Ca_3(PO_4)_2]$ JCPDS (09-0169).

Figura 32 – Difratomogramas de Raios-X das amostras de HAEu1Yb0,25; HAEu1Yb0,5; HAEu1Yb1 e HAEu1Yb2



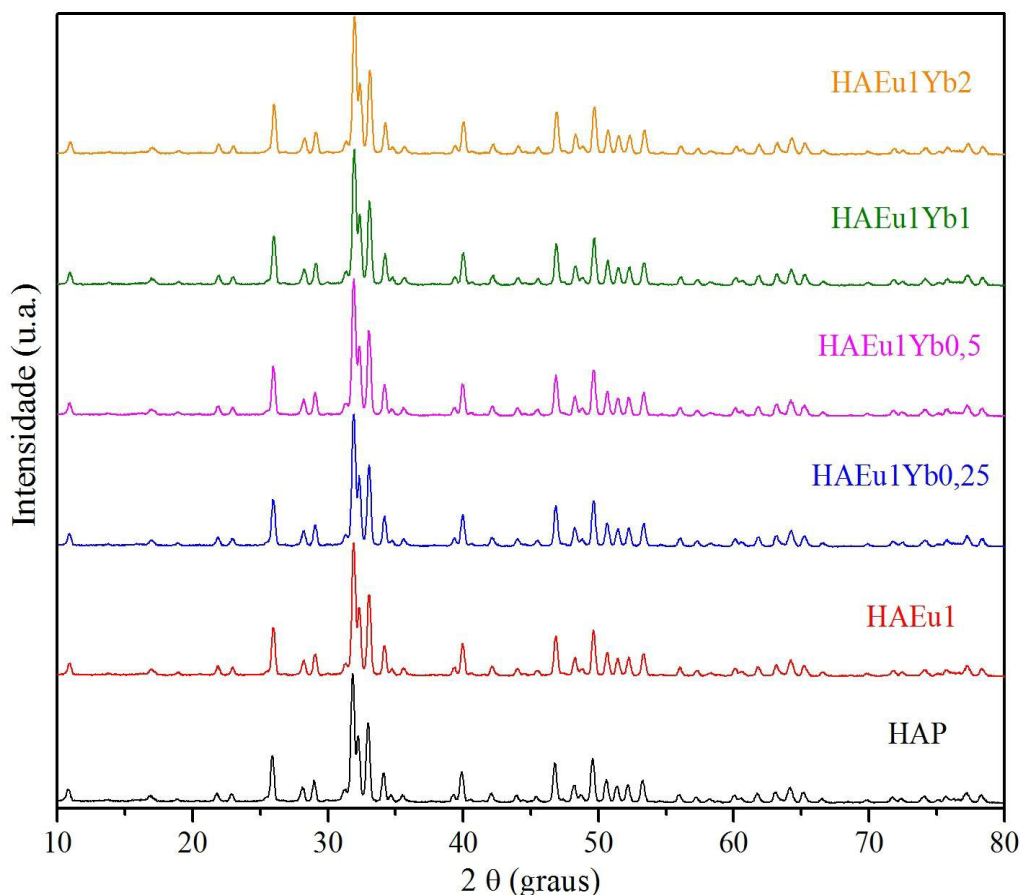
Fonte: Elaboração própria.

Os difratogramas das amostras HAEu1Yb0,25, HAEu1Yb0,5, HAEu1Yb1, HAEu1Yb2 foram comparadas com os da HAP e da HAEu1, estão apresentados na Figura 33. Percebe-se que os difratogramas das amostras de hidroxiapatita dopadas com íons de Eu^{3+} e Yb^{3+} mostram o mesmo perfil dos da HAP e HAEu1, assim como a identificação das mesmas fases, sem surgimento de novos picos de difração.

Houve semelhança na difração de raios – X da pesquisa de Chen *et al.*, (2011) ^[107], em hidroxiapatita dopadas com európio e gadolínio (Eu^{3+} e Gd^{3+}), ambos em diferentes concentrações.

Outras pesquisas empregando a hidroxiapatita dopadas com TR^{3+} estão na literatura e foram equiparadas com os resultados encontrados neste trabalho. Sun *et al.*, (2011) ^[108] utilizou Eu^{3+} e La^{3+} , eles fixaram a concentração de Eu^{3+} e alteraram La^{3+} , enquanto Liu *et al.*, (2014) ^[101] utilizaram Tb^{3+} e Gd^{3+} fixaram o Tb^{3+} e variaram o Gd^{3+} . Os difratogramas de suas pesquisas apresentaram um leve alargamento nos picos de difração quando aumentaram a concentração dos íons La^{3+} e Gd^{3+} .

Figura 33 – Difratogramas de Raios-X das amostras de HAP, HAEu1, HAEu1Yb0,25, HAEu1Yb0,5, HAEu1Yb1, HAEu1Yb2



Fonte: Elaboração própria.

Os difratogramas das amostras sintetizadas HAP, HAEu1, HAEu1Yb0,25, HAEu1Yb0,5, HAEu1Yb1, HAEu1Yb2 apresentaram características semelhantes, com estrutura cristalográfica hexagonal do grupo espacial $P6_3/m$, sugerindo uma possível dissolução do Eu^{3+} e Yb^{3+} na matriz da HAP. Estes resultados podem ser confirmados com o refinamento Rietveld.

3.3.2 Tamanho Médio do Cristalito

A Tabela 15 apresenta os valores dos tamanhos médio dos cristalitos encontrados nas amostras de HAP, HAP dopada com Eu^{3+} (HAEu1) e HAP dopada com Eu^{3+} e com Yb^{3+} (HAEu1Yb0,25, HAEu1Yb0,5, HAEu1Yb1, HAEu1Yb2).

Constata-se que há uma diminuição no tamanho médio do cristalito à medida que é adicionado o dopante, confirmando as análises dos refinamentos, pois se observam que os parâmetros de rede diminuem, assim como o volume da célula unitária, mediante a dopagem e

ao aumento de concentração do Yb^{3+} , caracterizando a diminuição do tamanho médio do cristalito.

Tabela 15 – Tamanho médio do cristalito das amostras hidroxiapatita (HAP) e hidroxiapatita dopadas com európio (HAEu1) e itérbio (HAEu1Yb)

Amostra	Tamanho (nm)
HAP	$30,24 \pm 1,18$
HAEu1	$29,03 \pm 1,08$
HAEu1Yb0,25	$28,32 \pm 1,02$
HAEu1Yb0,5	$28,16 \pm 1,01$
HAEu1Yb1	$28,01 \pm 1,00$
HAEu1Yb2	$27,99 \pm 1,00$

Fonte: Elaboração própria.

Resultado semelhante foi encontrado por Liu *et al.*, (2014) ^[101], ao realizarem dupla dopagem com íons de TR^{3+} na matriz da HAP, em que foi fixado um valor de concentração em mol para o Tb^{3+} com variação do Gd^{3+} .

Utilizando a equação de Scherrer, eles calcularam o tamanho médio do cristalito das amostras e observaram que diminuía à medida que aumentavam a concentração do Gd^{3+} , tendo como confirmação o alargamento dos picos de difração, bem como, a diminuição no tamanho de grão das amostras.

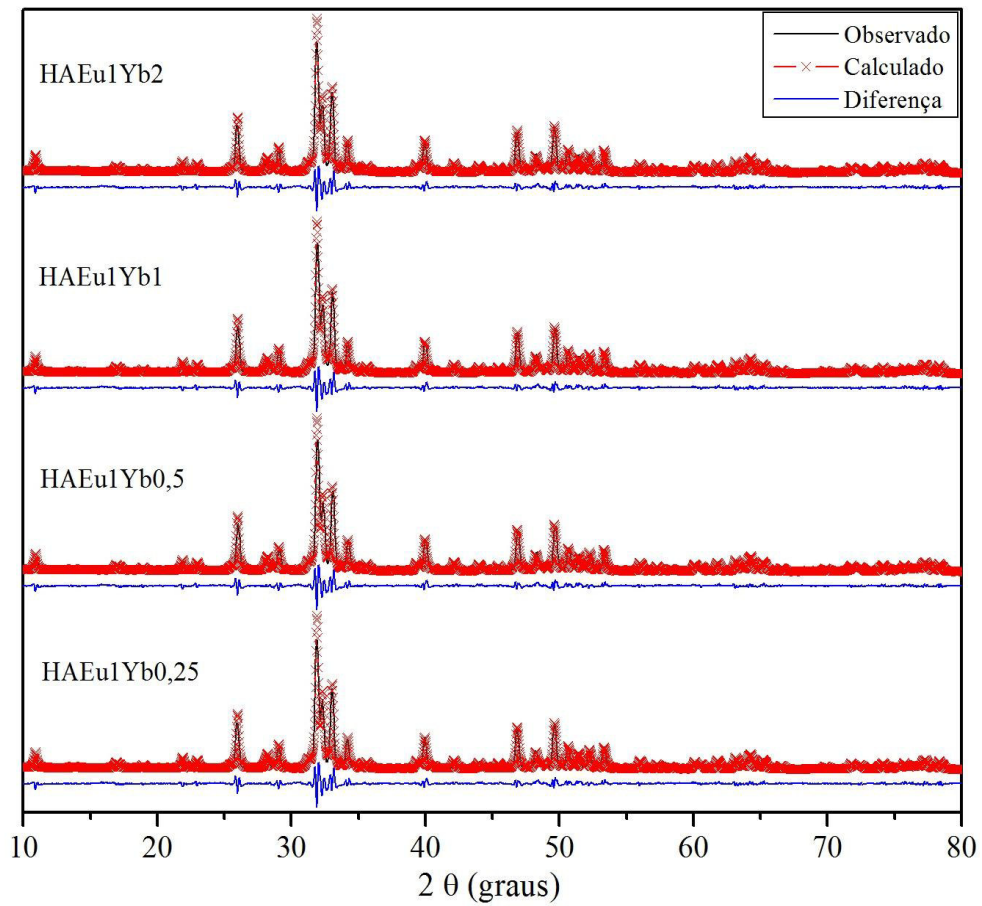
Sendo assim, os valores do tamanho médio do cristalito das amostras sintetizadas HAP, HAEu1, HAEu1Yb0,25, HAEu1Yb0,5, HAEu1Yb e HAEu1Yb2 estão condizentes com a literatura.

3.3.3 Refinamento de Rietveld

O difratograma das amostras de hidroxiapatita dopadas com Eu^{3+} e Yb^{3+} foram ajustados pelo método Rietveld apresentados na Figura 34.

Os difratogramas das partes calculadas e observadas, assim como a diferenças, exibem semelhanças entre si, assim como seus índices de qualidade de refinamento. A tabela 16 mostram os valores dos índices de qualidade de refinamento das amostras de hidroxiapatita dopadas com Eu^{3+} e Yb^{3+} (HAEu1Yb0,25; HAEu1Yb0,5; HAEu1Yb1 e HAEu1Yb2) comparadas com as amostras de hidroxiapatita (HAP) e hidroxiapatita dopada apenas com Eu^{3+} (HAEu1).

Figura 34 – Refinamento Rietveld das amostras de Hidroxiapatita dopadas com európio e itérbio (HAEu1Yb)



Fonte: Elaboração própria.

Tabela 16 – Parâmetros de refinamento obtidos pelo método Rietveld das amostras de hidroxiapatita (HAP) e hidroxiapatita dopada com európio (HAEu1) e dopada com európio e itérbio (HAEu1Yb)

Amostra	HAP	HAEu1	HAEuYb0,25	HAEu1Yb0,5	HAEu1Yb1	HAEu1Yb2
Resíduo (S)	1,90	1,99	1,99	2,04	2,04	2,05
R_{wp} (%)	15,93	15,96	16,01	16,09	16,26	16,48
R_p (%)	12,38	12,49	12,50	12,61	12,83	12,85
a (Å)	9,4148(5)	9,4144(3)	9,4141(1)	9,4140(2)	9,4137(1)	9,4128(5)
b (Å)	9,4148(5)	9,4144(3)	9,4141(1)	9,4140(2)	9,4137(1)	9,4128(5)
c (Å)	6,8801(90)	6,8800(7)	6,8789(5)	6,8787(5)	6,8788(9)	6,8777(9)
Célula unitária (Å³)	528,15(2)	528,09(1)	527,97(3)	527,94(8)	527,92(5)	527,74(3)

Fonte: Elaboração própria.

Ao verificar os difratogramas da Figura 33, percebe-se que há uma pequena alteração nos deslocamentos de picos de difração para a direita. Este fenômeno pode ser explicado pela lei de Bragg (equação 1), reescrevendo da seguinte maneira:

$$d = \frac{n \cdot \lambda}{2 \sin(\theta)} \quad (7)$$

Conforme a equação 7, à medida que o ângulo θ aumenta, a distância interplanar “d” diminui ou vice-versa. Logo, a célula unitária da HAP vai diminuindo seu volume à medida que a concentração do Yb^{3+} aumenta, então o ângulo de Bragg (2θ) aumenta, dando um leve deslocamento de picos de difração para a direita.

Sugere-se que a diminuição da célula unitária se associa a substituição dos íons de cálcio pelos íons de TR^{3+} , uma vez que os raios atômicos do Eu^{3+} e do Yb^{3+} são menores que os do Ca^{2+} . As variações nos parâmetros de rede da matriz da HAP, quando dopadas com íons TR^{3+} ou outros metais de transição, são encontrados na literatura [12, 87, 91, 99, 108].

Os valores dos índices de qualidade e dos parâmetros obtidos a partir do refinamento (Tabela 16) estão dentro das faixas consideradas adequadas aos da literatura [70, 71, 85, 86, 109], mostrando que o resultado apresenta boa confiabilidade e confirmando a obtenção da fase da hidroxiapatita como matriz base.

A confirmação da fase da hidroxiapatita como matriz base para as amostras dopadas vem através do refinamento Rietveld, uma vez que, a sua quantidade é superior em relação à segunda fase de fosfato de cálcio, observado na Tabela 17.

Tabela 17 – Representação quantitativa das fases formadas nas amostras da hidroxiapatita dopadas com európio e itérbio (HAEu1Yb)

Amostra	Fase 1 [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$]	Fase 2 [$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$]
HAEu1Yb0,25	93,12 %	6,88 %
HAEu1Yb0,5	92,40 %	7,60 %
HAEu1Yb1	91,91 %	8,81 %
HAEu1Yb2	91,31 %	8,69 %

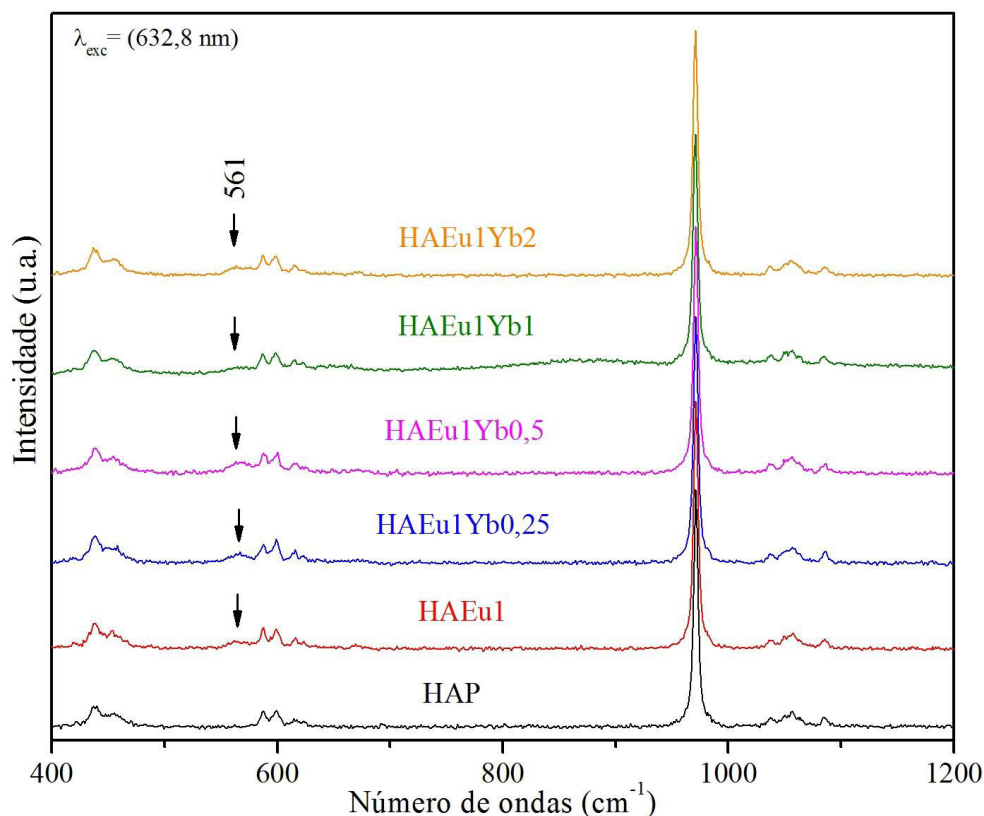
Fonte: Elaboração própria.

Nota-se que, em todos os gráficos de refinamentos a diferença residual foi pequena, o que comprova resultados satisfatórios e que há a inserção dos íons TR^{3+} na HAP.

3.3.4 Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman das amostras HAEu1Yb0,25, HAEu1Yb0,5, HAEu1Yb e HAEu1Yb2 estão apresentadas na Figura 35, comparando-as com os espectros da HAP e HAEu1.

Figura 35 – Espectro Raman das amostras dopadas com íons itérbio (HAEu1Yb) comparadas com espectros das amostras HAP e HAEu1.



Fonte: Elaboração própria.

Verifica-se que há o surgimento de uma banda de modo vibracional na região de 561 cm^{-1} , nas amostras de HAP com Eu^{3+} e Yb^{3+} (HAEu1Yb0,25, HAEu1Yb0,5, HAEu1Yb e HAEu1Yb2) semelhante as amostras de HAP com Eu^{3+} .

Quando comparados os espectros Raman das amostras de hidroxapatita dopadas com Eu^{3+} e Yb^{3+} , com a amostra HAP dopada com Eu^{3+} observa-se que há um pequeno crescimento da intensidade na banda de 561 cm^{-1} nas amostras HAEu1Yb0,25 e HAEu1Yb0,5.

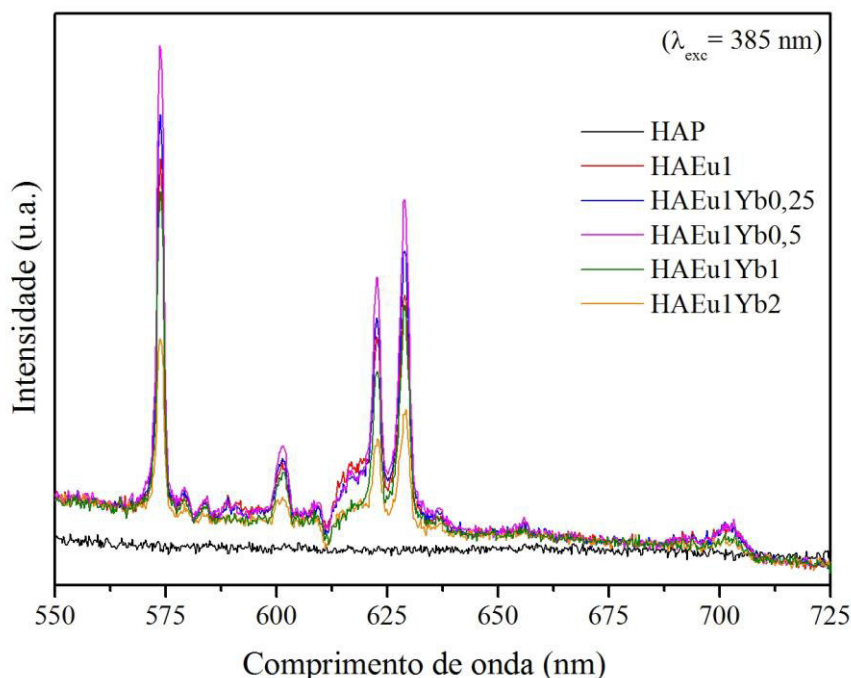
Já para as amostras HAEu1Yb1 e HAEu1Yb2 há uma pequena queda na intensidade Raman, quando comparado HAEu1Yb0,25 e HAEu1Yb0,5, e a HAEu1. Vale resaltar que as

bandas principais que caracterizam a HAP permanecem sem alteração significativa, reforçando a possibilidade da dissolução dos íons de Eu^{3+} e Yb^{3+} na matriz da HAP.

3.3.5 Espectroscopia de Fluorescência

O papel do Yb^{3+} como íon sensibilizador é mostrado na Figura 36 que apresenta o comportamento espectral de emissão das amostras HAEu1Yb0,25, HAEu1Yb0,5, HAEu1Yb e HAEu1Yb2 comparadas com a HAP e HAEu1.

Figura 36 – Espectro de emissão de fluorescência das amostras dopadas com itérbio (HAEu1Yb) comparadas com as amostras HAP e HAEu1.



Fonte: Elaboração própria.

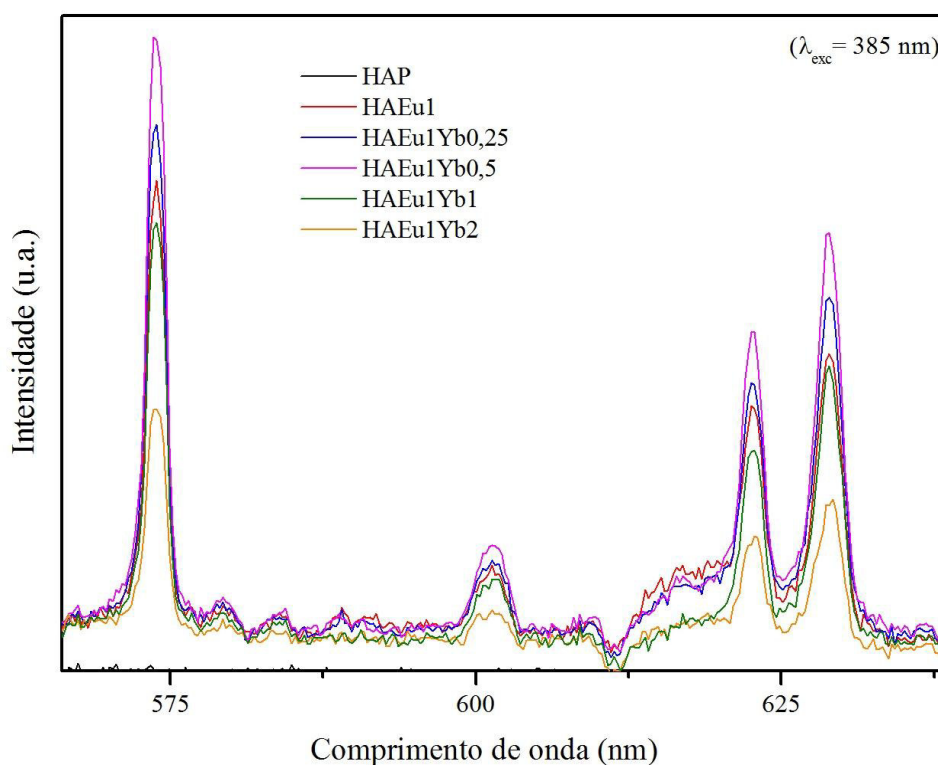
Verifica-se que com a inserção dos íons Yb^{3+} na matriz da HAP em menor concentração, ocorreu a emissão de Fluorescência em que houve uma variação de intensidade de emissão, posto que a amostra HAEu1Yb0,5 (hidroxiapatita com Eu^{3+} em 1 % e com Yb^{3+} em 0,5 % em mol) se destacou entre elas, apresentando uma maior intensidade. Observa-se, também que não há variação espectral em seu comprimento de onda, nas transições eletrônicas quando há a inserção dos íons Yb^{3+} .

Resultados semelhantes foram obtidos por Sun *et al.*, (2011)^[108], quando realizaram dupla dopagem com íons TR^{3+} , deixando o Eu^{3+} em concentração fixa de 1 % em mol e variou o La^{3+} em 0,5; 1; 2 e 4 % em mol, alcançando uma otimização no sinal de

luminescência. Lui *et al.*, (2014) ^[101] também conseguiram otimizar os sinais de emissão de fluorescência ao inserir íons TR^{3+} na matriz da HAP.

Pode-se visualizar melhor os picos que mais se destacam na sua emissão de fluorescência, com região ampliada na Figura 37. Percebe-se que as amostras com maior concentração de Yb^{3+} apresentam menor intensidade de emissão de fluorescência, sugerindo que o aumento da concentração de Yb^{3+} , favorece a diminuição da emissão da fluorescência.

Figura 37 – Espectro de emissão de fluorescência das amostras dopadas com itérbio ampliada na região de 550 a 650 nm



Fonte: Elaboração própria.

Com o aumento da concentração de íons Yb^{3+} , pode ter ocasionado um fenômeno que ocorre quando há um aumento de concentração de elementos terras raras na matriz, chamado *optical quenching*. Este fenômeno interfere na relaxação de múltiplos fônons na rede, diminuindo o sinal de luminescência e aumentando o calor gerado na amostra, havendo maior absorção de energia do que emissão.

3.3.6 Densidade

Observa-se na tabela 18, as densidades das amostras de hidroxiapatita dopadas com Eu^{3+} e Yb^{3+} , variando a concentração do segundo íon TR^{3+} . Percebe-se o aumento de

densidade à medida que vai aumentando a concentração do Yb^{+3} . Esse aumento de densidade já era esperado, haja esta que os valores teóricos indicados pelo refinamento mostraram um aumento de densidade. Outro fato é que com a substituição dos íons Yb^{+3} por Ca^{2+} a densidade tende a aumentar, uma vez que o íterbio possui densidade maior que o cálcio.

Tabela 18 – Densidade da hidroxiapatita dopadas com európio e íterbio (HAEu1Yb)

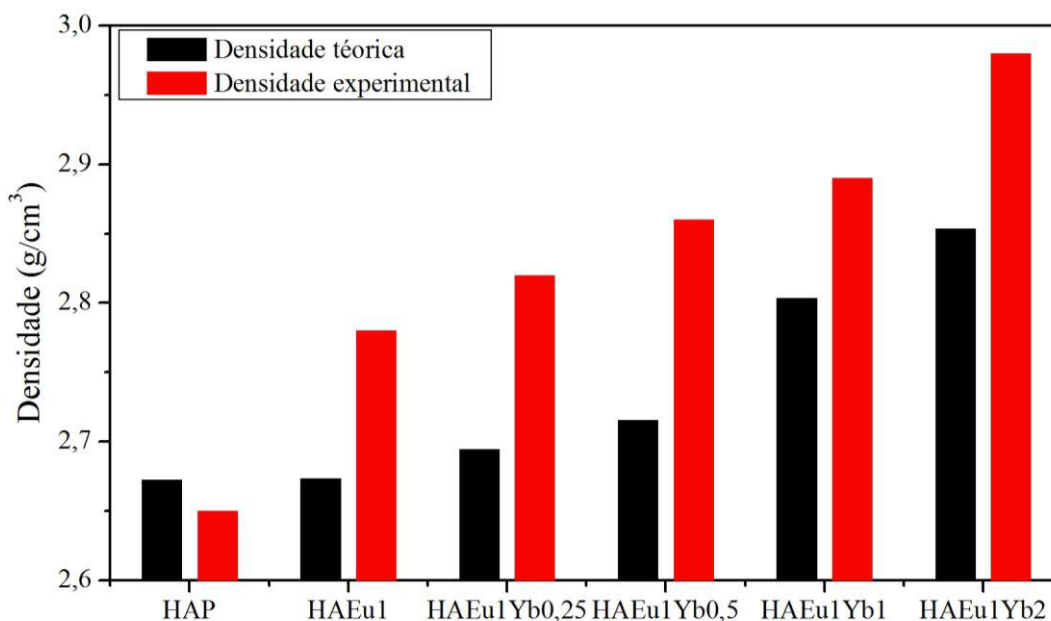
Amostra	Densidade experimental (g/cm³)	Densidade teórica (g/cm³)	Densidade relativa (%)
HAEu1Yb0,25	2,82	3,18	88,67
HAEu1Yb0,5	2,86	3,20	89,37
HAEu1Yb1	2,89	3,29	87,84
HAEu1Yb2	2,98	3,34	89,22

Fonte: Elaboração própria.

Quando comparados as densidades de todas as amostras sintetizadas neste trabalho, observa-se que não há uma relação direta do aumento da densidade com a quantidade em concentração dos dopantes que foram inseridos na matriz da HAP, uma vez que, a concentração do segundo dopante sempre dobrava e o aumento de densidade não possuiu uma linearidade. Vale resaltar que os valores das densidades teóricas foram obtidos através do refinamento Rietveld.

Em média, há uma linearidade no aumento da densidade teórica e experimental a medida que insere os íons TR^{3+} na matriz da HAP. Isso é observado na Figura 38.

Figura 38 – Comparação dos valores de densidades teóricas e experimentais das amostras HAP, HAEu1 e HAEu1Yb



Fonte: Elaboração própria.

3.6.7 Porosidade

Na tabela 19, nota-se que, também há o aumento na porosidade da matriz da HAP à medida que é colocado o Yb^{3+} . Observa-se que as amostras HAEu1Yb0,25; HAEu1Yb0,5 e HAEu1Yb1 possuem valores de porosidade próximo, somente a amostra HAEu1Yb0,5 que diminui um pouco em relação as outras amostras, mas possui valor maior que a porosidade da HAP.

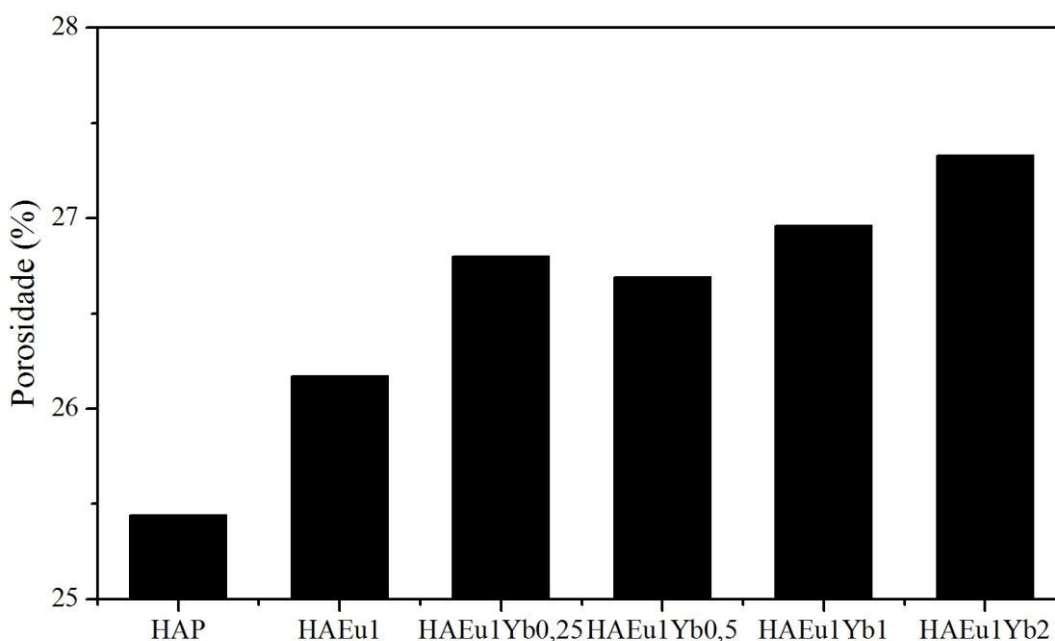
Tabela 19 – Porosidade das amostras de hidroxiapatita dopadas com európio e itérbio (HAEu1Yb)

Amostra	HAEu1Yb0,25	HAEu1Yb0,5	HAEu1Yb1	HAEu1Yb2
Porosidade (%)	26,80	26,69	26,96	27,53

Fonte: Elaboração própria.

Quando comparadas as porosidades das amostras, nota-se que o aumento não tem uma relação linear mediante a concentração dos dopantes na matriz da HAP, podendo observar na Figura 39. Uma média pode-se considerar linear.

Figura 39 – Medidas de porosidade das amostras hidroxiapatita (HAP), hidroxiapatita com európio (HAEu1) e hidroxiapatita dopadas com európio e itérbio (HAEu1Yb)



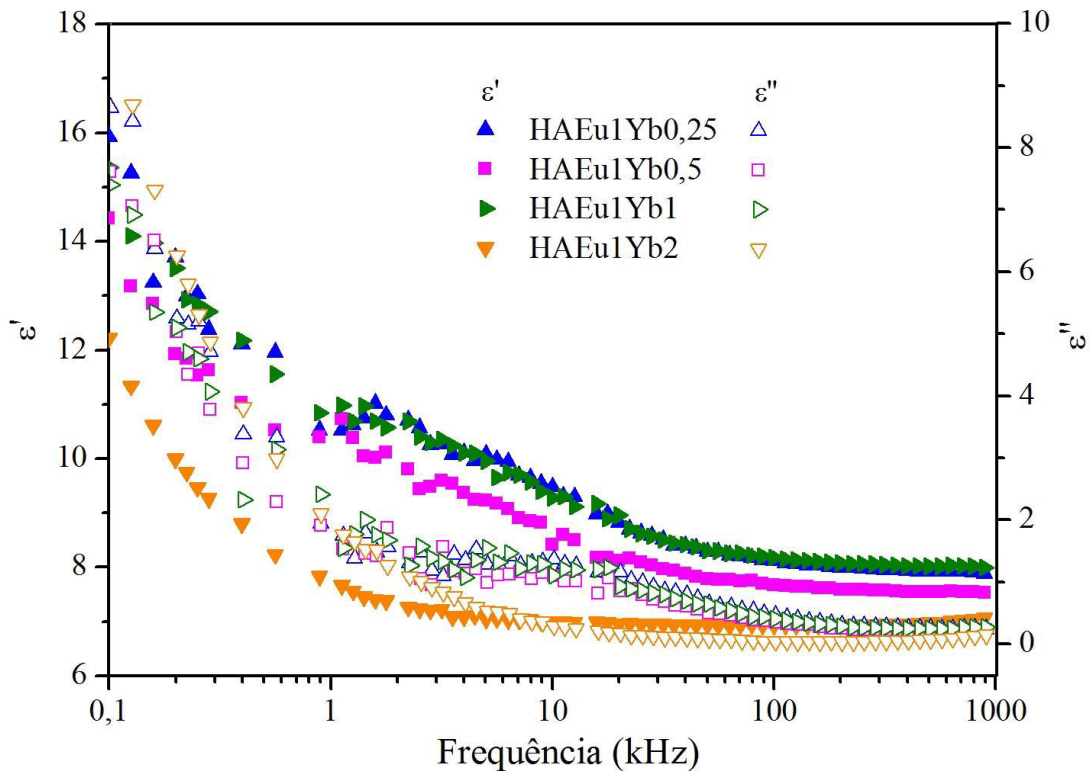
Fonte: Elaboração própria.

3.3.8 Espectroscopia Dielétrica

A fim de constatar o comportamento das propriedades elétricas da matriz hidroxiapatita com a inserção de íons TR^{3+} em sua estrutura, medidas de espectroscopia dielétrica também foram realizadas nas amostras de hidroxiapatita dopadas com európio e itérbio (Eu^{3+} e Yb^{3+}). A Figura 40 apresenta o comportamento da permissividade dielétrica das partes real e imaginária das amostras HAEu1Yb0,25; HAEu1Yb0,5; HAEu1Yb1 e HAEu1Yb2.

Percebe-se que à medida que foi inserido o segundo elemento TR^{3+} na matriz da HAP, as amostras com dupla dopagem obtiveram valor de permissividade maior que as amostras HAP e HAEu1. Observa-se também que os valores da permissividade dielétrica da parte real discordam quando aumenta a concentração de Yb^{3+} , em que a amostra com maior valor de concentração de íons TR^{3+} (HAEu1Yb2) possui valores de permissividade menor que das outras amostras dopadas com Yb^{3+} .

Figura 40 – Permissividade dielétrica das partes real e imaginária das amostras com dupla dopagem de íons TR^{3+} (Eu^{3+} e Yb^{3+})



Fonte: Elaboração própria.

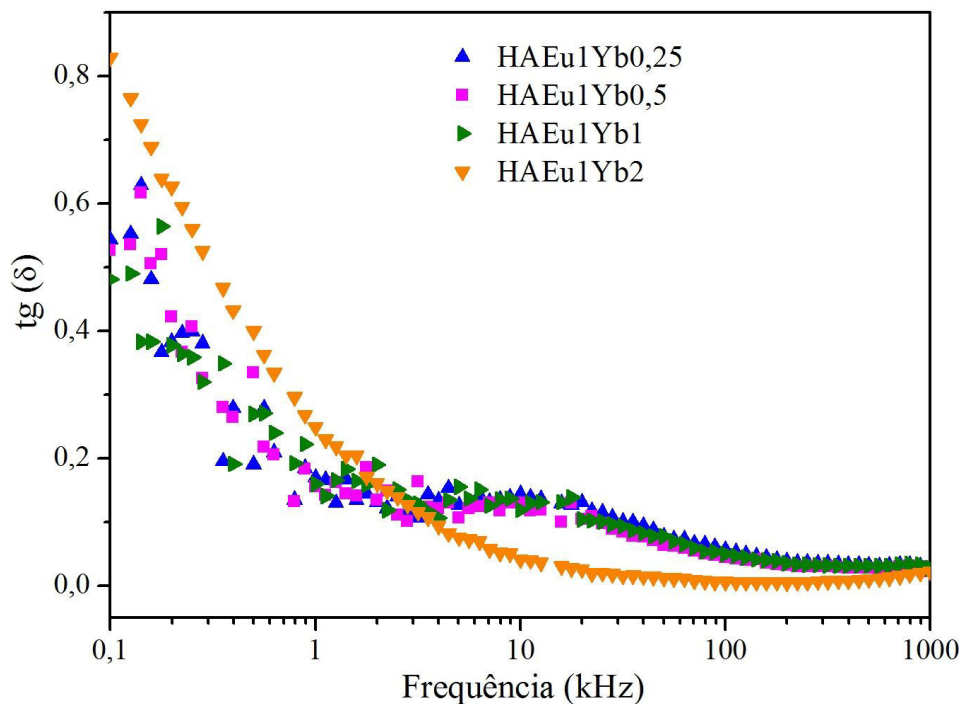
Para as amostras com dupla dopagem, ocorreu o surgimento de ruídos durante as medidas, na faixa de frequência entre 100 Hz a 2 KHz, com exceção a amostra HAEuYb2. Isso pode ter ocorrido devido a trepidações ou variações de corrente durante as medidas dielétricas.

Nota-se que na região próximos a 3 até 100 kHz há a ocorrência de relaxação dielétrica nas amostras em que as concentrações de Yb^{3+} variou em 0,25; 0,5 e 1 % em mol. Já a amostra HAEu1Yb2 não apresentou de relaxação dielétrica, obtendo um comportamento da permissividade, tanto a parte real como a parte imaginária, semelhante aos apresentados pelas amostras HAP e HAEu1.

As medidas de tangente de perda dielétrica ($\text{tg } \delta$) foram realizadas nas amostras dopadas com íons Eu^{3+} e Yb^{3+} e apresentadas na Figura 41. Da mesma forma, observa-se ruídos nas medidas, entre a faixa de frequência de 100 Hz a 2 kHz, menos para a amostra HAEu1Yb2.

Também é possível observar, com mais clareza, a relaxação dielétrica nas amostras HAEu1Yb0,25; HAEu1Yb0,5 e HAEu1Yb1, verificando-se que essa relaxação ocorre na mesma faixa de frequência, entre 3 a 100 kHz, a partir do momento que foi inserido o segundo TR^{3+} . Somente a amostra HAEu1Yb2 não apresentou relaxação dielétrica. O comportamento da tangente de perda dielétrica diminui no decorrer do aumento da frequência.

Figura 41 – Tangente da perda dielétrica das amostras de hidroxiapatita dopadas com európio e itérbio (HAEu1Yb)



Fonte: Elaboração própria.

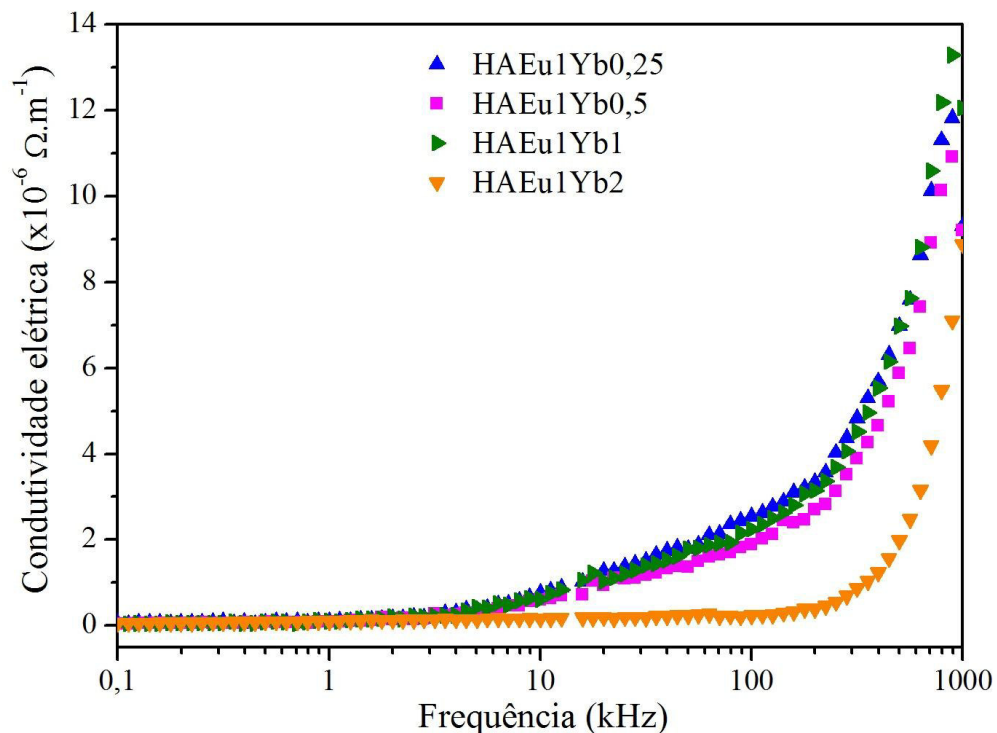
A condutividade dielétrica das amostras de hidroxiapatita dopadas com Eu^{3+} e Yb^{3+} estão apresentadas na Figura 42. Observa-se que a condutividade dielétrica aumenta com a frequência, sendo perceptível em 10 kHz seu maior valor de condutividade próximo a 1 MHz.

A amostra HAEu1Yb2 tem comportamento diferente das demais amostras com inserção de íons Yb^{3+} , apresentando comportamento semelhante a HAP e a HAEu1 para a condutividade e as outras demais propriedades dielétricas analisadas neste trabalho.

Para uma análise mais detalhada, foram comparados os valores das propriedades dielétricas de todas as amostras produzidas neste trabalho, observando os efeitos que os íons TR^{3+} ocasionaram na matriz da HAP.

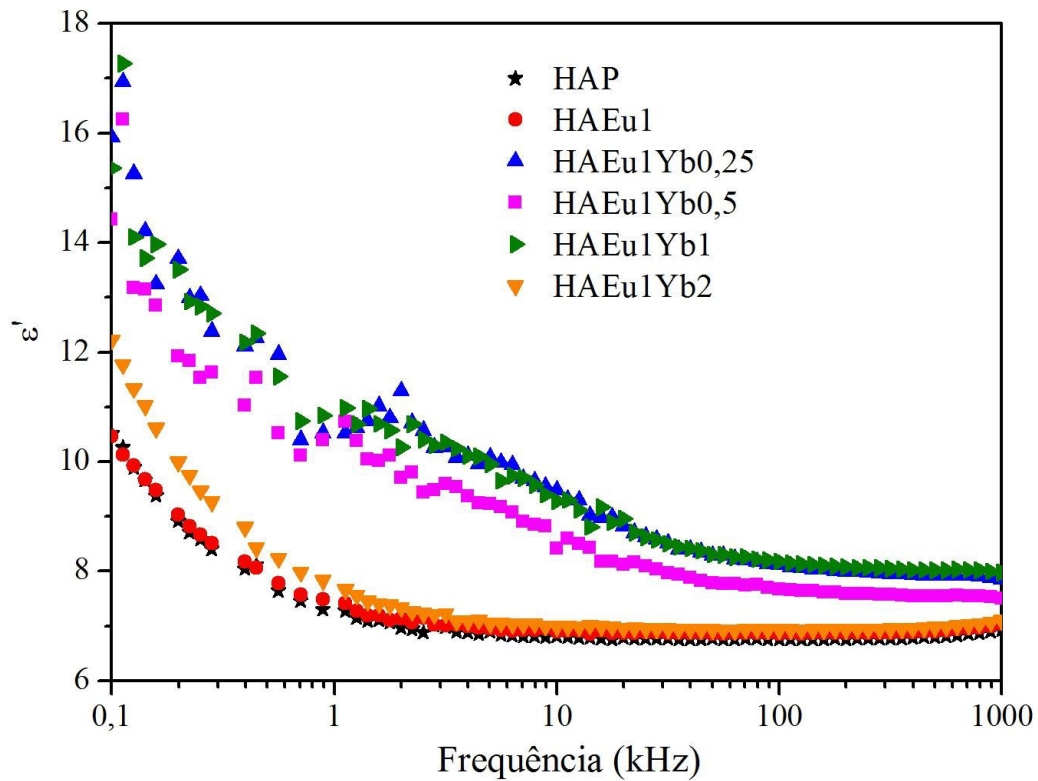
A Figura 43 apresenta a permissividade da parte real de todas as amostras sintetizadas e nela dar para compararmos o comportamento da permissividade mediante a variação da frequência e da concentração de íons de TR^{3+} na matriz da HAP. Nota-se que a inserção dos elementos TR^{3+} na matriz da HAP apresentam semelhança em seu comportamento enquanto a relação de diminuição de permissividade dielétrica quando aumenta a frequência.

Figura 42 – Condutividade elétrica das amostras de hidroxiapatita dopadas com íons de Eu^{3+} e Yb^{3+}



Fonte: Elaboração própria.

Figura 43 – Permissividade das amostras hidroxiapatita (HAP), hidroxiapatita dopadas com íons TR^{3+}



Fonte: Elaboração própria.

Há amostras que ocorreram surgimento de picos de relaxação ocasionado pela inserção do segundo dopante (Yb^{3+}). Os valores da permissividade aumentam quando há inserção dos íons TR^{3+} , podendo ser visualizado na tabela 20.

Tabela 20 – Comparativo de permissividade dielétrica da parte real das amostras de hidroxiapatita (HAP) e hidroxiapatita dopadas com európio (HAEu1) e itérbio (HAEu1Yb)

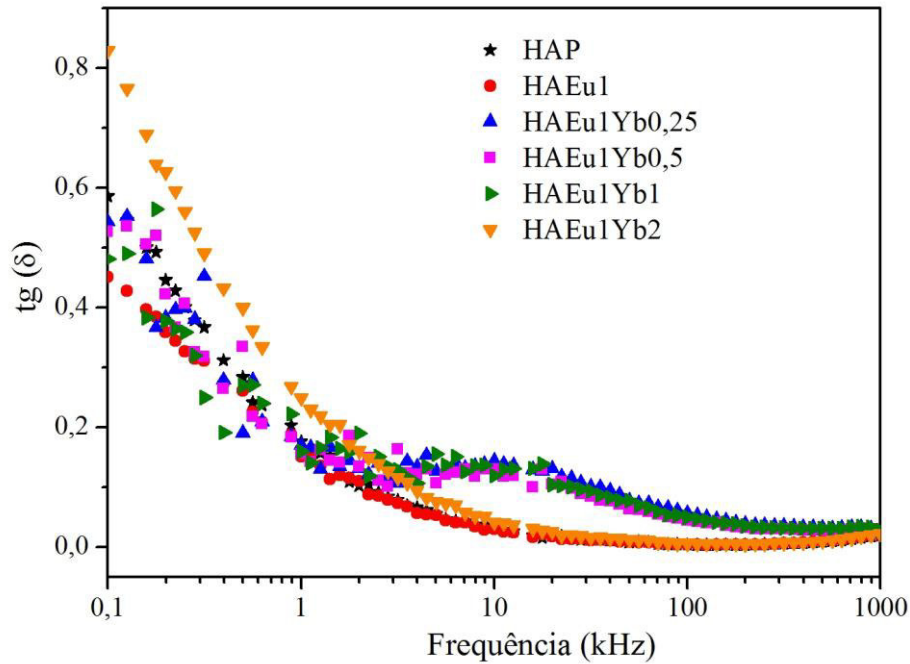
Amostra	Frequência				
	100 Hz	1 kHz	10 kHz	100 kHz	1 MHz
HAP	10,50	7,22	6,81	6,75	6,92
HAEu1	10,46	7,44	6,89	6,85	7,02
HAEu1Yb0,25	15,92	11,26	9,47	8,11	7,84
HAEu1Yb0,5	14,42	9,64	8,41	7,67	7,50
HAEu1Yb1	15,36	11,09	9,27	8,17	7,97
HAEu1Yb2	12,22	7,68	6,99	6,93	7,10

Fonte: Elaboração própria.

A tangente de perda dielétrica nas amostras de hidroxiapatita e hidroxiapatita dopadas com Eu^{3+} e Yb^{3+} são mostrados na Figura 44. Observa-se a diminuição da perda em todas as

amostras o que confirma o comportamento da relaxação dielétrica das amostras que tiveram a inserção do Yb^{3+} .

Figura 44 – Tangente de perda dielétrica das amostras da hidroxiapatita (HAP) e hidroxiapatita dopada com európio e itérbio (HAEu1Yb)



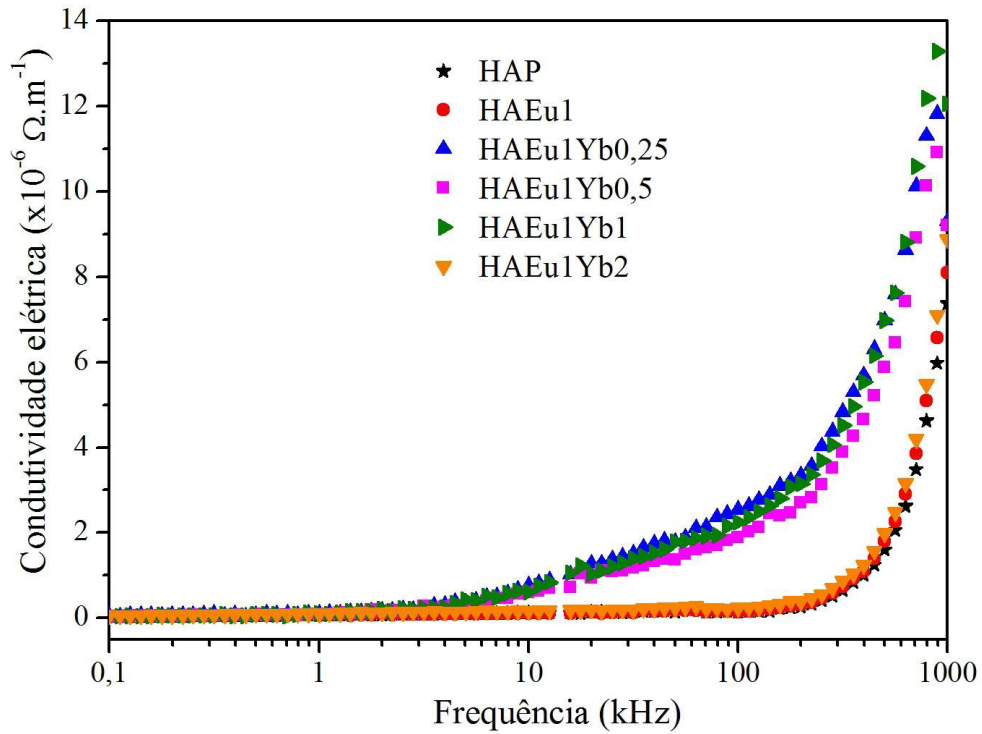
Fonte: Elaboração própria.

Um comparativo da condutividade elétrica das amostras da hidroxiapatita e hidroxiapatita dopadas com Eu^{3+} e Yb^{3+} estão apresentadas na Figura 45 que mostra o aumento com a adição dos íons TR^{3+} e aumento da frequência. A inserção do segundo íon (Yb^{3+}) apresenta a mudando de condutividade em frequência próximos a 10 kHz, onde há o aumento significativo quando comparado com a HAP.

A condutividade aumenta devido à substituição dos íons TR^{3+} pelos de Ca^{2+} , em que proporcionou o aumento do valor da permissividade e da perda dielétrica. Possibilitando o armazenamento de cargas elétricas e a possível transferência de um condutor a outro.

Permissividade, tangente de perda e condutividade dielétrica sofrem variações de valores quando ocorrem a dopagem de uma matriz cerâmica. Esse fenômeno foi observado por Kaygili *et al.*, (2014)^[90] ao dopar a hidroxiapatita com diferentes concentrações de íons Fe^{3+} .

Figura 45 – Condutividade elétrica das amostras hidroxiapatita (HAP) e hidroxiapatita dopadas com íons TR^{3+}



Fonte: Elaboração própria.

Kaygili e colaboradores observa o aumento nos valores de ϵ' , $\text{tg}(\delta)$ e σ a medida que aumentava a concentração de dopante na matriz da HAP. Algo semelhante também foi visto por Thanigai *et al.*, (2015) ao substituir íons de Ca^{2+} da matriz da Hidroxiapatita por íons de Mg^{2+} .

A amostra HAEu1Yb2 que apresentou resultados diferente em relação as demais amostras dopadas com Yb^{3+} . Para esta amostra pode está havendo a saturação do elemento TR^{3+} na matriz da HAP, ocasionando perda ou absorção de energias. Isso é observado nas análises de espectroscopia de fluorescência, onde a amostra HAEu1Yb2 apresenta menor sinal de emissão.

4 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos na realização nesta pesquisa foram satisfatórios quando comparados com os encontrados na literatura.

As análises realizadas pela difração de raios – X mostraram que ocorreu a formação da hidroxiapatita e a dissolução dos íons terras raras na matriz, comprovadas pelo refinamento do método Rietveld.

A inserção dos íons de terras raras na matriz da hidroxiapatita alterou o tamanho médio do cristalito, à medida que aumentava a concentração dos terras raras, diminuía o tamanho do cristalito.

As análises comparativas dos espectros Raman das amostras dopadas reforçaram a ideia da dissolução dos íons na matriz da hidroxiapatita comprovada pelo espectro de emissão de fluorescência, pois emitiram sinais de luminescência com transições eletrônicas no espectro visível.

Os valores apresentados na densidade foram satisfatórios, pois estão próximos aos valores teóricos. O aumento na densidade das amostras dopadas com íons terras raras também foram aceitáveis, uma vez que os íons TR^{3+} possuem densidade maior que íons de Ca^{2+} .

Os valores encontrados da porosidade são satisfatórios em relações percentuais, pois os poros são características intrínsecas de materiais biocerâmicos e viabiliza propriedade de adesão do material ao tecido imunológico.

A espectroscopia de fluorescência apresentou sinais de emissão, identificando as transições que ocorreram no processo de luminescência relacionadas à emissão do visível ao infravermelho próximo, quando advém de excitação na região do UV.

A inserção dos íons Yb^{3+} como íon sensibilizador apresentou resultados satisfatórios no que diz respeito à capacidade de emissão, quando trabalhado a baixas concentrações. Isso foi observado nas amostras HAEu1Yb0,25 e HAEu1Yb0,5 que apresentaram sinal de fluorescência em intensidade maior quando comparado com a outras amostras.

A maior intensidade de sinal de fluorescência ocorreu na amostra HAEu1Yb0,5, possibilitando sua utilização como sonda ou marcador fluorescente.

As medidas dielétricas mostraram valores condizentes aos encontrados na literatura, assim como as perdas dielétricas. Os valores de condutividade apresentados são muito baixo, possibilitando as amostras de HAP e HAP dopadas com íons TR^{3+} serem utilizados como dielétricos.

5 PERSPECTIVAS FUTURAS

O estudo aqui proposto evidenciou os efeitos de luminescência na HAP dopada com íons terras raras. Nesse sentido, pesquisas relacionadas à produção de biomateriais podem ser realizadas com o intuito de intensificar suas possíveis aplicabilidades, pois a hidroxiapatita apresenta propriedades de biocompatibilidade e biofuncionalidade que contribuem para os estudos na área médica.

Dentre os possíveis estudos vale ressaltar as seguintes propostas para trabalhos futuros:

- Realizar medidas de RMN para verificar se as biocerâmicas possuem propriedades para atuar como agentes de contrastes em diagnósticos não invasivos de patologias em tecido;
- Produzir sondas luminescentes para sistemas biológicos através das amostras produzidas;
- Testar hidroxiapatita com outros íons terras raras na busca de resultados com maior emissão de luminescência;
- Sintetizar um material bioluminescente com terras raras, mas com uma matriz diferente da hidroxiapatita, todavia com biocompatibilidade e bioinerticidade frente ao sistema imunológico.

REFERÊNCIAS

- [1] SANTOS, L. A. dos. **Cimento de fosfato de cálcio reforçado por fibras**. São Paulo: Blucher Acadêmico, 2008.
- [2] ORÉFICE, B.L; PEREIRA, M. M.; MANSUR, H.S. **Biomateriais: Fundamentos & Aplicações**. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2006.
- [3] HENCH, L. L.; WILSON, J. **Introdution to Bioceraramics**. Singapore: Word Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 1993.
- [4] ARAUJO, T. S. **Produção de Hidroxiapatita pura e dopada para aplicação em biosensores**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Sergipe, 2006.
- [5] COSTA, A. C. F. M.; LIMA, M. G.; CORDEIRO, V. V.; VIANA, K. M. S; SOUZA, C. V.; LIRA, H. L. Hidroxiapatita: Obtenção, caracterização e aplicações. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, vol. 4, n.3, p. 29-38, 2009.
- [6] RHEE, S. H. Synthesis of hydroxyapatite via mechanochemical tretment. **Biomateriails**, v. 23, p. 1147-1152, 2002.
- [7] GREENWOOD, N. M.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the Elements**. Pergamon Press: Great Britain, 1984.
- [8] MOELLER, T. **The Chemistry of the Lanthanides**. Pergamon Texts in Comprehensive Inorganic Chemistry; Pergamon Press: New York, vol. 26, 1975.
- [9] MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. CELSO. Terras Raras: Aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, vol. 28, n. 1, 111-117, 2005.
- [10] KAI, J. **Desenvolvimento de sistemas luminescentes à base de polímeros PHB e PMMA dopados com complexos terras raras**. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- [11] BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent Materials**. Springer-Verlag:Berlin Heidelberg, 1994.
- [12] YANG, C.; PIAOPING, Y. P.; WANG, W.; et al. Solvothermal synthesis and characterization of Ln (Eu³⁺, Tb³⁺) doped Hydroxyapatite. **Journal of Colloid and Interface Science**. n. 328, p. 203–210, 2008.
- [13] MIRTCHI, A.; LEMAITRE, J.; TERAQ, N. Calcium phosphate cements: study of the – TCP – MCPM system. **Biomaterials**, v. 10, 475-480, 1989.
- [14] WILLIAMS, D. F. Definitions in biomaterials. **Progress in Biomedical Engineering**. v. 4, 1987.
- [15] PARK, J. **Biomaterials Science and Engineering**. New York: Plenum Press, 1984.

- [16] RATNER, B. D.; HOFFMAN, A. S.; SCHOEN, F. J.; LEMONS, J. E. **Biomaterials science: an interdisciplinary endeavor. In: Biomaterials science: an introduction to materials in medicine.** San Diego: Academic Press, 1996. p.1-8.
- [17] MAVROPOULOS, E. **A hidroxiapatita como absorvedor de metais.** Dissertação de Mestrado. Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública; 1999.
- [18] GUASTALDI, A. C.; APARECIDA, A. H. Fosfatos de cálcio de interesse biológico: importância como biomateriais, propriedade e métodos de obtenção de recobrimentos. **Química Nova**. v. 33, n. 6, p. 1352-1358, 2010.
- [19] PEIXOTO, J. A. **Desenvolvimento de biomateriais micro e nano estruturados baseados em compostos da família dos fosfatos de cálcio para aplicação em regeneração óssea e reconstituição dentária.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Sergipe, 2011.
- [20] AZEVEDO, V. V.; CHAVES, S. A.; BEZERRA, D. C.; COSTA, A. C. F. M. Materiais cerâmicos utilizados para implantes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, n. 1, p. 31-39, 2008.
- [21] ALBBE, F. H. Studies in bone growth priple calcium phosphate as stimulus to osteogenesis. **Annals of Surgery**. v. 71, p. 32-36, 1920.
- [22] HENCH, L. L. Biomaterials:a forecast for the future. **Biomaterials** v. 19 p. 1419-1423 1998.
- [23] HENCH, L. L.; ETHRIDGE, E. C.; **In Biomaterials: an interfacial approach;** Noordergraaf, A., Ed.; Academic Press; New York, 1982; p 3.
- [24] KAWACHI, E. Y.; BERTRAN, A. CELSO; REIS, R. R.; ALVES, O. L. Biocerâmicas: tendências e perspectivas de uma área interdisciplinar. **Química Nova**, v. 23, n. 4, 2000.
- [25] ANDRADE, A. L.; DOMINGUES, R. Z. Cerâmicas Bioativas: estado da arte. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 100-104, 2006.
- [26] CAO, W.; HENCH, L. L. Bioactive materials. **Ceramics International**. v. 22, p. 493-507, 1996.
- [27] LEMAITRE, J.; MIRTCHI, A.; MORTIER, A. Calcium phosphate cement for medical use: state of the art and perspectives of development. **Ceramics Science and Tchnological.**, v. 52, p. 141-146, 1987.
- [28] DOROZHUKIN, S. V. Nanosized and nanocrystalline calcium orthophosphates. **Acta Biomaterials**, v. 6, issue 3, p. 715-734, 2010.

- [29] CAPENEMA, N. S. V. **Síntese e caracterização de biocerâmica à base de fosfato de cálcio modificada com nióbio**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais, 2014.
- [30] SANTOS, L. A. **Desenvolvimento de cimento de fosfato de cálcio reforçado por fibras para uso na área médico-odontológica**. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2002.
- [31] DE GROOT, K. Bioceramics consisting of calcium phosphate salts. **Biomaterials**. v. 1, p. 47-50, 1980.
- [32] SILVA, C.C., PINHEIRO, A.G., MIRANDA, M.A.R., GOES, J.C., SOMBRA, A.S.B. Structural properties of hydroxyapatite obtained by mechanosynthesis. **Solid State Sciences**, v. 5, p. 553–558, 2003..
- [33] CAO, W.; HENCH, L. L. Bioactive materials. **Ceramics International**, v.22, p.493, 1996.
- [34] LAVERNIA, C.; SHOENUNG, J. M. Calcium-phosphate ceramic as bone substitutes. **Ceramic Bull.** V. 70 n. 1, p. 95-100, 1991.
- [35] AOKI, H.; **Science and medical applications of hydroxyapatite**. JAAS: Tokio, 1991.
- [36] RIGO, E.C.S., OLIVEIRA, L.C. SANTOS, L.A., BOSCH, A.O., CARRODEGUAS, R.G. Implantes metálicos recobertos com hidroxiapatita. **Revista Brasileira de Engenharia Biomédica**, v. 15, n. 1-2, p. 21-29, 1999.
- [37] REYES-GASGA, J.; MARTÍNEZ-PIÑEIRO, L.; et al. XRD and FTIR crystallinity indices in sound human tooth enamel and synthetic hydroxyapatite. **Materials Science and Engineering C**. v. 33, p. 4568–4574, 2013.
- [38] PREVEY, P. S. X-ray Diffraction Residual Stress Techniques. In: **Metals Handbook. American Society for Metals**, v. 10, pp. 380-392, 1986.
- [39] ELLIOT, J.C. **Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates**. The Netherlands, Elsevier Sci., 1994.
- [40] ROSSI, A. M.; TERRA, J.; MAVROPOULOS, E.; MOREIRE, E. L. A ciência e tecnologia das biocerâmicas. **Revista da CBPF**. Disponível em: <http://www.cbpf.br/RevistaCBPF/pdf/BioMat.pdf>. Acesso em: Janeiro de 2015.
- [41] DRIESSENS, F. C. M.; VERBEECK, R. M. H. **Biominerals**. Boca Raton, An Arbor, Boston: CRC PRESS, 1990. v.1, p.61-73.
- [42] LAURENCIN, D. ALMORA-BARRIOS, N.; LEEUW, N. H.; GERVAIS, C.; BONHOMME, C.; MAURI, F.; CHRZANOWSKI, W.; KNOWLES, J. C.; NEWPORT, R.;

- WONG, A.; GAN, Z.; SMITH, M. E. Magnesium incorporation into hydroxyapatite. **Biomaterials**, v.32, p.1826-1837, 2011.
- [43] FILHO, F.P.; NOGUEIRA, R.E.F.Q.; GRAÇA, M.P.F.; et al. Structural and mechanical study of the sintering effect in hydroxyapatite doped with iron oxide. **Physica B**, n. 403, p. 3826–3829, 2008.
- [45] REY, C.; COMBES, C; DROUET, C.; SFIHI, H.; BARROUG, A. Physico-chemical properties of nanocrystalline apatites: Implications for biominerals and biomaterials. **Materials Science and Engineering C**, v. 27 p. 198, 2007.
- [46] RIGO, E. C. da S.; GEHRKE, S. A.; CARBONARI, M. Síntese e caracterização de hidroxiapatita obtida pelo método de precipitação. **Revista Dental Press de Periodontia Implantol**, Maringá, vol. 1, n. 3, p. 39-50, jul/ago/set. 2007.
- [47] LERNER, E; AZOURY, R. et al. Rapid precipitation of apatite from ethanolwater solution. **Journal of Crystal Growth**, v. 97, p. 725-730, 1989.
- [48] LIU, H. S.; CHIN, T. S.; LAI, L. S.; CHIU, S. Y., CHUNG, K. H.; CHANG, C. S.; LUI, M. T. Hydroxyapatite synthesized by a simplified hydrothermal method. **Ceramics International**. v. 37, p. 364-369, 2007.
- [49] SALEH, J.; WILLKE, L. W.; BASSANI, I. A.; KRAETHER, L.; MOLZ, R. F.; SANTOS, L. A. Obtenção e avaliação de hidroxiapatita *in vivo*. **XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 2004.
- [50] SYGNATOWICZ, M.; KEYSHAR, K.; TIWARI, A. Antimicrobial Properties of Silver-doped Hydroxyapatite nano-powders and Thin Films. **Biological Biomedical Materials**, v.62, p.65-70, 2010.
- [51] PARRIS, G. E.; ARMOR, J. N. Catalytic Cracking of organic amides. I Production of N-vinylformamide. **Applied Catalysis**, v. 78, n. 1, p. 45-64, 1991.
- [52] ELBANOWSKI, M.; MAKOWSKA, B. The lanthanides as luminescent probes in investigations of biochemical systems. **Journal of Photochemistry and Photobiology A-chemistry**, v. 99, n. 2-3, p. 85-92, 1996.
- [53] LEIGH, G. J. **IUPAC Nomenclature of Inorganic Chemistry, Recommendations**. ed.1 Blackwell Scientific: Oxford, 1990.
- [54] PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases HSAB. I fundamental principles. **Journal of Chemical Education**, v. 45, n.9, p.581, 1968.
- [55] LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão Concisa**. Tradução: Toma, H. E.; Rocha, R. C.; Edgard Blücher Ltda. 5ª Ed.: São Paulo, 2011.

- [56] WEISSMAN, S. I. Intramolecular Energy Transfer. **The Fluorescence of Complexes of Europium. Journal of Chemical Physics**, v. 10, p. 214-217, 19942.
- [57] DE LUCA, J. A. An Introduction to luminescence in inorganic solids. **Journal of Chemical Education**, v. 57, n. 8, p. 541-545, 1980.
- [58] VOGEL, A. I. **Análise Química Quantitativa**. 5ª Ed. Rio de Janeiro: LTC, 1992.
- [59] LUCENA, P. R., PONTES, F. M., PINHEIRO, C. D., LONGO, E., PIZANI, P. S., et al. Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural. **Cerâmica**. v. 50, p. 138-144, 2004.
- [60] FALEIROS, M. M. **Fotoluminescência excitada no ultravioleta em polímero conjugados**. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, 2007.
- [61] LATVA, M.; TAKALO, H.; MUKKALA, V. M.; et al. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide (III) luminescence quantum yield. **Journal of luminescence**, v. 75, p. 149 – 179, 1997.
- [62] MIELENZ, K. D. **Measurement of photoluminescence**. New York: Academics Press, 1982.
- [63] HOLLER, F. J., SKOOG, D. A., CROUCH, S.R. **Princípio de análise instrumental**. 6ª Ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.
- [64] ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios - X. **Cerâmica**, v. 48, 2002.
- [65] SASAKI, J. M.; BLEICHER, L. **Notas de aula do curso “Introdução a Difração de raios - X em Cristais”**. Universidade Federal do Ceará, 2000.
- [66] ASHCROFT, N. W., MERMIN, N. D. **Solid State Physics. Philadelphia**. Brooks Cole, 1976.
- [67] RODRIGUES, A. G.; GALZERANI, J. C. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. **Revista Brasileira de Ensino de Física**. v. 34, n. 4, 2012
- [68] TOBIAS, R. S. Raman spectra in inorganic chemistry. **Journal of Chemical Education**, v. 44, p. 2–8, 1967.
- [69] GUARNIERI, A. A. **Utilização do Método de Rietveld no Estudo Estrutural dos Compostos $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$** Tese de Doutorado, Universidade Federal De Minas Gerais, 2005.
- [70] LEITE, W. C. **Qualidade do Refinamento do método de Rietveld em Amostras de Solo**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2012.

- [71] PASCOAL, C.; MACHADO, R.; PANDOLFELLI, V. C. Determinação de fase vítrea em bauxitas refratárias. **Cerâmica**, v. 48, n. 306, p. 61-69, 2002.
- [72] SCHULLER, D.; BIANCHI, E. C. ; AGUIAR, P. R. Influência de defeitos e diferentes processos de fabricação nas propriedades mecânicas finais de cerâmicas. **Cerâmica**, v. 54, p. 435-442, 2008.
- [73] SILVA, A. G. P. **Estrutura e propriedades de materiais cerâmicos**. Notas de aula, Universidade Federal Norte Fluminense, 2008.
- [74] OLIVEIRA, B. M.; FILHO, J. M. M.; AFONSO, J. C. A densidade e a evolução do densímetro. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 35, n. 1, p. 1601, 2013.
- [75] ROSA, A. L.; SHAREEF, M. Y.; NOORT, R. V. Efeitos das condições de preparação e sinterização sobre porosidade da hidroxiapatita. **Pesquisa Odontol Bras**, v. 14, n. 3, p. 273-277, 2000.
- [76] KOWALSKI, E. L. **Estudo da borracha natural por meio de técnicas de caracterização de dielétricos**. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos materiais, Universidade Federal do Paraná, 2006.
- [77] Robert, R.; KOWALSKI, E. L.; GOMES, D. M. Corrente de absorção e reabsorção em dielétricos. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 30, n. 3, p. 3307, 2008.
- [78] MACÊDO, A.A.M. **Estudo de Biopolímeros para Modificação da Porosidade durante à Sinterização da Hidroxiapatita**. Tese de Doutorado, Programa de pós-graduação em biotecnologia (RENORBIO). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.
- [79] ARUL, K. T.; KOLANTHAI, E.; MANIKANDAN, E.; BHALERAU, G. M.; CHANDRA, V. S.; RAMYA, J. R.; MUDALI, U. K.; NAIR, K. G. M.; KALKURA, S. N. Green synthesis of magnesium ion incorporated nanocrystalline hydroxyapatite and their mechanical, dielectric and photoluminescence properties. **Materials Research Bulletin**, v. 67 p. 55-62, 2015.
- [80] SILVA, C.C.; VALENTE, M.A.; GRAÇA, M.P.F.; SOMBRA, A.S.B. The modulus formalism used in the dielectric analysis of hydroxyapatite and calcium phosphate with titanium formed by dry ball milling. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, p. 2945-2950, 2005.
- [81] GRAEVE, O. A.; KANAKALA, R.; MADADI, A.; WILLIMS, B. C.; GLASS, K. C. Luminescence variations in hydroxyapatites doped with Eu^{2+} and Eu^{3+} ions. **Biomaterials**, v. 31, p. 4259-4267, 2010.

- [82] RAYNAUD, S.; CHAMPION, E; BERNACHE-ASSOLLAT, D. Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio II. Calcination and sintering. **Biomaterials**, v. 23, p. 1073-1080, 2002.
- [83] HUI, P.; MEENA S. L.; AGARAWAL, R. D.; AGARAWAL, R. D.; PRAKASH, S. Synthesis of hydroxyapatite Bio-ceramic Powder by Hydrothermal Method. **Journal of Minerals Characterization & Engineering**, v. 9, n. 8, p. 683-692, 2010.
- [84] AZEVEDO, A. G. S.; STRECKER, K.; ARAÚJO-JUNIOR, A. G. A. Avaliação da influência da razão Ca/P nos valores de cristalinidade e crescimento de cristais durante a sinterização de pós de hidroxiapatita. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 3, p. 125-129, 2014.
- [85] GOBBO, L. A. **Aplicação da difração de raios – X e método de Rietveld no estudo de cimento Portland**. Tese de Doutorado. Instituto de Geociência, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- [86] FANCIO, E. **Aplicação do método de rietveld para análise quantitativa de fases dos polimorfos da zircônia por difração de raios – X**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, 1999.
- [87] YANG, C.; WANG, W.; GAI, S.; GAI, S.; WANG, J.; ZHANG, M.; LIN, J. Synthesis and characterization of Eu-doped hydroxyapatite through a microwave assisted microemulsion process. **Solid State Sciences**, v. 11, p. 1923-1928, 2009.
- [88] SARKAR, A.; KANNAN, S. In situ synthesis, fabrication and Rietveld refinement of the hydroxyapatite/titania composite coatings on 316 L SS. **Ceramics International**, v. 40, p. 6453-6463, 2014.
- [89] KAYGILI, O.; DOROZHKIN, S. V.; ATES, T.; GURSOY, N. C.; KESER, S. YAKUPHANOGLU, F. ; SELÇUK, A. B. Structural and dielectric properties of yttrium-substituted hydroxyapatites. **Materials Science and Engineering C**, v. 47, p. 333-338, 2015.
- [90] KAYGILI, O.; DOROZHKIN, S. V.; ATES, T.; AL-GHAMDI, A. A.; YAKUPHANOGLU, F. Dielectric properties of Fe doped hydroxyapatite prepared by sol–gel method. **Ceramics International**, v. 40, p. 9395-9402, 2014.
- [91] SINGH, B.; DUBEY, A. K.; KUMAR, S.; KUMAR, S.; SAHA, N.; BASU, B.; GUPTA, R. In vitro biocompatibility and antimicrobial activity of wet chemically prepared $\text{Ca}_{10-x}\text{Ag}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ($0,0 \leq x \leq 0,5$) hydroxyapatites. **Materials Science and Engineering C**, v. 31, p. 1320-1329, 2011.
- [92] ANDRÉ, R. S.; PARIS, E. C.; GURGEL, M. F. C; ROSA, I. L. V.; PAIVA-SANTOS, C. O.; LI, M. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Structural evolution of Eu-doped hydroxyapatite

nanorods monitored by photoluminescence emission. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 531, p. 50-54, 2012.

[93] BERTOLUZZA, A.; BOTTURA, G.; TADDEI, P.; TINTI, A. Vibrational Spectra of Controlled-S structure Hydroxyapatite Coatings Obtained by the Polymeric Route. **Journal of Raman Spectroscopy**, vol. 21, p. 759-764, 1996.

[94] SILVA, C.C.; GÓES, J.C., SOMBRA, A.S.B. **Nanocrystalline hydroxyapatite Obtained by dry mechanical alloying**. Lambert Academic Publishing, Germany, 2010.

[95] POURDANESH, F.; JEBALI, A.; HEKMATIMOGHADDAM, S.; ALLAVEISIE, A. In vitro and in vivo evaluation of a new nanocomposite, containing high density polyethylene, tricalcium phosphate, hydroxyapatite, and magnesium oxide nanoparticles. **Materials Science and Engineering C**, v. 40, p. 382-388, 2014.

[96] FREIRE, F. N. A. **Síntese e estudo das propriedades estruturais e dielétricas de cerâmicas compósitas (CMC) baseadas em: $(\text{Fe}_{1/4}\text{Cu}_{1/8}\text{Ti}_{3/8})_2\text{O}_3/(\text{Fe}_{5/8}\text{Cr}_{3/8})_2\text{O}_3/\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3/\text{CaTiO}_3$ para uso em dispositivos eletrônicos**. Tese de Doutorado. Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, 2008.

[97] SILVA, C. C.; GRAÇA, M. P. F.; SOMBRA, A.S.B.; VALENTE, M.A. Structural and electrical study of calcium phosphate obtained by a microwave radiation assisted procedure. **Physica B**, v. 404, p. 1503-1508, 2009.

[98] HAN, Y.; WANG, X.; DAI, H.; LI, S. Synthesis and luminescence of Eu^{3+} doped hydroxyapatite nanocrystallines: Effects of calcinations and Eu^{3+} content. **Journal of Luminescence**, v. 135, p. 281-287, 2013.

[99] GUERRA-LÓPEZ, J. R.; ECHEVERRÍA, G. A.; GÜIDA, J. A.; VIÑA, R.; PUNTE, G. Synthetic hydroxyapatites doped with (Zn II) studied by X-ray diffraction, infrared, Raman and thermal analysis. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 81, p. 57-65, 2015.

[100] WAGNER, D. E.; EISENMANN, K. M. NESTOR-KALINOSKI, A. L., BHADURI, S. B. A microwave-assisted solution combustion synthesis to produce europium-doped phosphate nanowhiskers for bioimaging applications. **Acta Biomaterialia**, v. 9, p. 8422-8432, 2013.

[101] LIU, Z.; WANG, Q.; YAO, S.; YANG, L.; YU, S.; FENG, X.; LI, F. Synthesis and characterization of $\text{Tb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ dual-doped multifunctional hydroxyapatite nanoparticles. **Ceramics International**. v. 40, p. 2613-2617, 2014.

- [102] SILVA, C. C.; FILHO, F. P.; SOMBRA, A. S.B.; ROSA, I. L. V.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Study of Strutural and Photoluminescent Properties of $\text{Ca}_8\text{Eu}_2(\text{PO})_4\text{O}_2$. **Journal Fluoresce**, v. 18, p. 253-259, 2008.
- [103] MARTIN, P.; CARLOT, G.; CHEVARIER, A. DEN-AUWER, C.; PANCZER, G.. Mechanisms involved in thermal diffusion of rare earth elements in apatite. **Journal of Nuclear Materials**, n. 275, p. 268-276, 1999.
- [104] PHAM, V. H.; TRUNG, N. N. Luminescence of europium doped silicon-substituted hydroxyapatite nanobiophosphor via a coprecipitation method. **Materials Letters**, v. 136, p. 359-361, 2014.
- [105] TERNANE, R.; AYEDI-TRABELSI, M.; KBIR-ARIGUIB, K.; PIRIOU, B. Luminescent properties of Eu^{3+} in calcium hydroxyapatite. *Journal of Luminescence*, v. 81, p. 165-170, 1999.
- [106] FENG, Z.; LI, Y; HUANG, Y.; SEO, J. H. Luminescence properties of Eu^{2+} and Eu^{+3} doped calcium-deficient hydroxyapatite prepared in air. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 7087-7092, 2011.
- [107] CHEN, F.; HUANG, P.; ZHU, Y.J.; WU, J. ZHANG, C.L.; CUI, D.X. The photoluminescence, drug delivery and imaging properties of multifunctional $\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ dual-doped hydroxyapatite nanorods. **Biomaterials**, v. 32, p. 9031-9039, 2011.
- [108] SUN, Y.; YANG, H.; TAO, D. Microemulsion process synthesis of lanthanide-doped hydroxyapatite nanoparticles under hydrothermal treatment. **Ceramics International**, v. 37, p. 2917-2920, 2011.
- [109] ARAÚJO, J. C.; SENA, L.; BASTOS, I. N.; SOARES, G. D. A. Síntese da Hidroxiapatita e refinamento estrutural por difração de raios – X. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 1853-1859, 2007.
- [110] GAMAL, G. A.; AL-MUFADI, F. A.; SAID, A. H. Effect of Iron Additives on the Microstructure of Hydroxyapatite. **Engineering, Technology & Applied Science Research**, v. 3, n. 6, p 532-539, 2013.
- [111] GAFT, M.; REISFELD, G.; PANCZER, S.; SHOVAL, S; CHAMPAGNOM, B.; BOULON, G. Eu^{3+} luminescence in high-symmetry sites of natural apatite. **Journal of Luminescence**, v. 72-74, p. 572-574, 1997.
- [112] SILVA, C. C.; SOMBRA, A. S. B. Raman spectroscopy measurements of hydroxyapatite obtained by mechanical alloying. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 65, p. 1031-1033, 2004.

- [113] ISHIKAWA, K.; DUCHEYNE, P. RADINS. Determination of the Ca/P ratio in calcium-deficient hydroxyapatite using X-ray diffraction analysis. **Journal Materials Science-materials in medicine**, v. 4, p. 165-168, 1993.
- [114] SILVA, C. C.; GRAÇA, M. P. F.; VALENTE, M. A.; SOMBRA, A. S. B. Crystallite size study of nanocrystalline hydroxyapatite and ceramic system with titanium oxide obtained by dry Ball milling. **Journal. Materils Sci.**, v. 42, p. 3851-3855, 2007.
- [115] SILVA, C.C.; SOMBRA, A.S.B. Raman spectroscopy measurements of hydroxyapatite obtained by mechanical alloying. **Journal of Physics and Chemistry of Solids** 65 (2004) 1031–1033.

APÊNDICE

➤ Conferência Internacional

Título: Characterization of Hydroxyapatite Doped with Rare Earth for X-ray diffraction and density.

Autores: VIANA, J. R.; MACÊDO, A. A. M.; SILVA, C.C.

Congresso: XIII Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais – SBPMat.

Cidade: João Pessoa – PB, Brazil.

Período: 28 de setembro a 02 de outubro de 2014.

➤ Conferência Nacional

Título: Caracterização da Hidroxiapatita Dopada com Terras Raras (Er_2O_3 e Yb_2O_3) para utilização como Biossensor

Autores: VIANA, J. R.; MACÊDO, A. A. M.; SILVA, C.C.

Congresso: 21º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat

Cidade: Cuiabá – MT, Brasil.

Período: 09 a 13 de novembro de 2014.

Título: Estudo das características de fluorescência da hidroxiapatita dopada com Eu^{3+} e co-dopada com Yb^{3+}

Autores: VIANA, J.R.; MACÊDO, A. A. M.; SILVA, C.C.

Congresso: I Encontro de Pós-Graduação.

Cidade: São Luís – MA, Brasil.

Período: 18 a 21 de novembro de 2014.

Premiação: melhor Apresentação da Área de Ciências Exatas

➤ Submissão de Artigo

Cerâmica - ISSN-0366-6913

órgão oficial da Associação Brasileira de Cerâmica

Recebimento de artigo para publicação na revista Cerâmica.

Número de referência: 1950

Título: Estudo Comparativo da Hidroxiapatita Produzida por Moagem Mecânica e Calcinação

Autores: J. R. Viana, A. A. M. Macêdo, A. O. dos Santos, P. F. Façanha-Filho, M. P. F. Graça, M. A. Valente, C. C. Silva