

Análise por difração de raio-x de uma hidroxiapatita carbonatada usando o método de Rietveld

MOREIRA, E.L.^I; ARAUJO, J.C.^{II}; MORAES, V.C.A.^I; MOREIRA, A.P.D.^{III}

^ICentro Brasileiro de Pesquisas Físicas, MCT. CEP: 22290-180 Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
e-mail: beth@cbpf.br; conde@cbpf.br

^{II}Universidade do Estado do Rio de Janeiro, FFP. CEP 24435-000 São Gonçalo, RJ, Brasil.
e-mail: jcaraujo@iprj.uerj.br

^{III}Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química. CEP: 24020-150 Centro, Niterói, RJ, Brasil.
e-mail: duarteap@hotmail.com

RESUMO

A estrutura cristalina da hidroxiapatita (HAP) é conhecida por permitir substituições aniônicas e catiônicas. Dentre essas substituições, a inserção do íon CO_3^{2-} se destaca por sua importância. Nesse trabalho uma amostra sintética de hidroxiapatita carbonatada nanoestruturada (CHA) foi submetida a um tratamento térmico a 500 °C por seis horas. Posteriormente, aspectos estruturais, microestruturais e tamanho de cristalitos da amostra foram analisados por difração de Raio-X, com o Método de Rietveld (programa FULLPROF). O refinamento dos parâmetros estruturais, em particular os fatores ocupacionais atômicos, indicou uma distribuição de íons CO_3^{2-} entre os sítios do PO_4^{3-} e da OH^- , ocorrendo uma maior inserção no sítio do fosfato. Os parâmetros da célula unitária quando comparados a uma HAP de referência padrão (ICSD 26 -204), mostraram uma contração nos eixos a e b e expansão no eixo c. Os tamanhos de cristalitos estimados nas direções dos eixos cristalográficos sugerem que a amostra tem morfologia equiaxial. O valor obtido para o teor em peso do íon carbonato na amostra pelo refinamento dos fatores ocupacionais foi de 10,7%, estando em boa concordância com o valor de 12,8% obtido pela técnica de dessorção termo programado (DTP).

Palavras chaves: Hidroxiapatita carbonatada, Refinamento de Rietveld, Difração de Raio-X , Análise da microestrutura e Tamanho de cristalito.

Analysis of a carbonated hydroxyapatite by X ray diffraction using the Rietveld method

ABSTRACT

The crystal structure of hydroxyapatite (HAP) is known to permit a great variety of substitutions anionic and cationic. Among these substitutions, the insertion of CO_3^{2-} group is emphasized for its importance in biomaterial applications. In this work, a synthetic sample of nanostructure carbonated hydroxyapatite (CHA) was submitted to thermal treatment at 500°C for 6 h. Later the structural, microstructural aspects and crystallite size were analyzed for X-Ray diffraction by the Rietveld method (program FULLPROF). The refinement of structural parameters, particularly the atomic occupancy factors, indicated a distribution CO_3^{2-} ions between PO_4^{3-} and OH^- sites, occurring a great insertion in the phosphate site. The unit cell parameters of CHA compared to HAP pattern (ICSD 26-204) showed a decrease in the a-b parameter and an increase in the c parameter. The Rietveld refinement method was used for to estimate quantitatively the inclusion of foreign ions in the HAP structure. The crystallite size in the crystallography axis directions suggests an equiaxial morphology. The content of the carbonate ion for the sample obtained by the refinement of the occupancy factors was 10,7% in good agreement with the 12,8% content by the Temperature Programmed Dessorption (TPD).

Key Words: Carbonated hydroxyapatite, Rietveld refinement, X-Ray diffraction, , Microstructural analysis and Crystallite size

1 INTRODUÇÃO

A estrutura da hidroxiapatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ por ser aberta e hospedeira permite a substituição de todos os seus íons, Ca^{2+} , PO_4^{3-} e OH^- , mantendo a eletroneutralidade. Segundo [7] (MIYAJI F. *et al.*) a substituição desses íons causa alterações notáveis em sua estrutura. A substituição dos íons PO_4^{3-} e OH^- pelo íon CO_3^{2-} provoca a contração do eixo *a* e *b* e expansão do eixo *c*; diminuição da cristalinidade; aumento da solubilidade; variação nas posições atômicas e mudança na morfologia dos cristalitos. Alguns estudos têm evidenciado que as condições de síntese influenciam o conteúdo de carbonato estrutural e a cristalinidade das CHA [1] (BAIG *et al.* 1999). FEATHERSTONE *et al.* [4] (1983) mostraram que as CHA precipitadas em baixa temperatura possuem elevados teores de carbonato e baixa cristalinidade. A difração de raios-X é uma técnica importante na caracterização de materiais cristalinos. O emprego do método de Rietveld [9], (RIETVELD, H.M, 1967) em conjunto com um modelo funcional apropriado para descrever os alargamentos das linhas de difração, permitem obter informações estruturais e microestruturais, como parâmetros de rede, coordenadas atômicas, densidade ocupacional, YOUNG, [13]. Este trabalho teve como objetivo estudar uma hidroxiapatita carbonatada nanoestruturada tratada termicamente; estimar a distribuição dos íons carbonatos inseridos na estrutura e modificações decorrentes dessa substituição através do refinamento de Rietveld pelo programa Fullprof [10] (RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. 1997).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparação da Hidroxiapatita Carbonatada Nanoestruturada

A hidroxiapatita carbonatada nanoestruturada foi sintetizada por precipitação utilizando soluções aquosas de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, 0,21 mol/L; $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 0,09 mol/L e $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 0,033 mol/L. À solução fosfato/carbonato foi adicionada sob fluxo de 4 mL/min a solução de cálcio. A temperatura e o pH foram rigorosamente controlados em 3 °C e 12, respectivamente. Depois da adição, a suspensão ficou em agitação por 2 horas. O precipitado foi lavado, filtrado a vácuo e liofilizado. A amostra obtida foi submetida a um tratamento térmico "in situ" com taxa de 10 °C.min⁻¹ a 500 °C durante 6 horas. A amostra foi denominada HC13C5006h.

Através da técnica de dessorção termo programada (DTP) foi determinado [8] (Moreira, 2006). em 12,8% em peso o teor de íons CO_3^{2-} na amostra.

2.2 Difração de raio-X

Os dados da difração de raios-X para a HC13C5006h foram obtidos no Instituto de Física da USP de São Carlos com o difratômetro de pó Rigaku Rotaflex usando radiação de $\text{CuK}\alpha$, com monocromador de grafite. A medida de 2θ foi de 10° a 100°, passo 0,02° com tempo de 5 s. O material padrão usado para modelar a resolução instrumental no refinamento da estrutura da amostra HC13C5006h foi o hexaborreto de lantânio (LaB6, $\rho < 10 \mu\text{m}$, e pureza 99%, AldrichTM). Os dados do padrão LaB6 foram obtidos no mesmo instrumento de difração, variando a medida de 25° a 120°, passo de 0,02° e com tempo de 5 s.

2.3 Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld

No refinamento estrutural da HC13C5006h foi excluída a região de 10° a 14°. No caso do material de referência foram excluídas visando obter parâmetros de melhor qualidade, as seguintes regiões para: 27,10° a 27,70°; 33,50° a 34,00° e 38,90° a 39,30°. A análise de Rietveld é realizada através do ajuste dos dados de difração por um modelo matemático fenomenológico (Equação 1), que utiliza o método dos mínimos quadrados visando a minimização do resíduo R_Y , dado por:

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

onde y_i e y_{ci} são respectivamente as intensidades observadas e calculadas no *i*-ésimo passo (na escala 2θ), w_i é um fator de peso da distribuição e x é o vetor *n* – dimensional cujas coordenadas são os parâmetros a serem refinados. O programa Fullprof [10] (RODRÍGUEZ-CARVAJAL 1997, versão 2005) utiliza o algoritmo de Gauss-Newton para a minimização do resíduo $R_Y(x)$. O modelo fenomenológico usado para descrever o perfil de uma amostra policristalina, corrigido o "background", é baseado na expressão:

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

S_k contém as informações estruturais e w_{ik} descreve o perfil da k -ésima reflexão que contribui para a intensidade no ponto i . O termo não estrutural da Equação (2) é dado pela expressão [12] (Thompson *et al*, 1987):

$$w_{ik} = t j_k L_k f_{ik} \Delta_{ik} 2\theta \quad (3)$$

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

A função *Pearson VII (P7)* foi utilizada para o ajuste das linhas de difrações da amostra HC13 C500 6h e é definida por:

$$\beta^{P7} = w 2^{2(1-m)} \Gamma(2m-1) / \left(2^{1(m-1)0,5} \Gamma(m)^2 \right) \quad (4)$$

onde w é a metade da largura a meia-altura da linha experimental de difração, Γ é a função gama e m é o parâmetro que regula o decaimento da forma do pico. Neste modelo, as larguras experimentais a meia-altura são dadas pela expressão:

$$\left(2w^{P7} \right)^2 = (U + D^2_{sT}) \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W + I_G / \cos(\theta)^2 \quad (5)$$

A função $D_{sT}(\alpha_D)$ tem diferentes expressões dependendo do modelo usado para acomodar as contribuições dos alargamentos decorrentes das deformações anisotrópicos do reticulado. Nesse estudo foi utilizado um modelo fenomenológico para ajustar as deformações de rede, baseado em uma forma quártica generalizada, em função dos índices de Miller (hkl), no espaço recíproco [11] (STEPHENS,1999). Os demais parâmetros da equação (5) têm o mesmo significado descrito anteriormente. O parâmetro mais usado para avaliar o ajuste entre y_i e y_{ci} em cada passo, é o índice numérico R_{WP} definido pela Equação 6:

$$R_{WP} = \left(\frac{\sum (w_i (y_i - y_{ci})^2)}{\sum (w_i y_i^2)} \right)^{0,5} \quad (6)$$

2.4 Correção dos Efeitos Instrumentais

Para o refinamento do perfil das linhas de reflexões do padrão LaB₆ foi utilizada a função pseudo-Voigt modificada por Thompson *et al* [12], também conhecida como TCHZ e definida por:

$$TCHZ(x) = nL(x) + (1-n)G(x) \quad 0 \leq n \leq 1 \quad (7)$$

Sendo que $L(x)$ e $G(x)$ são as funções Lorentziana e Gaussiana já normalizadas na unidade de área. O parâmetro de forma de perfil η é calculado pelo método [13] (YOUNG, 1993). A Tabela 1.2 indica a proporção das contribuições da Equações (8-9) para a largura a meia altura ($2w$). A largura $2w$ da linha experimental do perfil da difração é calculada por meio de um polinômio do quinto grau nas variáveis $2w_L$ e $2w_G$ onde os alargamentos Gaussianos e Lorentzianos são dados por:

$$2w_G^2 = U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W + I_G \left(\frac{1}{\cos^2(\theta)} \right) \quad (8)$$

$$2w_L = X \tan(\theta) + \frac{Y}{\cos(\theta)} \quad (9)$$

Os parâmetros U e X contribuem para a medida dos alargamentos isotrópicos das linhas de reflexão se devido aos efeitos das microdeformações. Analogamente os parâmetros I_G e Y dão a contribuição decorrentes do efeito dos tamanhos dos cristalitos. Os parâmetros V e W indicam as medidas das contribuições dos efeitos instrumentais. Todos esses parâmetros são refináveis. Uma vez obtida a largura $2w$ e o parâmetro η no arquivo de saída, as larguras integrais β são calculadas (em rad) pela expressão:

$$\beta^{TCHZ} = \frac{\pi w}{\left[(\eta + (1 - \eta)(\pi \ln 2)^{1/2} (\cos^{-1} \theta) \left(\frac{\pi}{180} \right) \right]} \quad (10)$$

2.5 Separação dos Parâmetros dos Alargamentos das Linhas (002) e (300)

O programa quando acionado o modelo $P7$ traz um arquivo de saída contendo as larguras $2w_h^{P7}$ e os parâmetros m das reflexões. Entretanto, não disponibiliza os alargamentos integrais β_h^{P7} .

Foram calculados os alargamentos das linhas ($00l$), ($h00$) pela Equação (4). Usando o parâmetro de Voigt $\Phi = w_h^{P7} / \beta_h^{P7}$ e fazendo uma interpolação de dados da Tabela 1 [6] (LANGFORD, *et al* 1988) foram calculadas as frações $\beta_{hL}^{P7} / \beta_h^{P7}$ e $\beta_{hG}^{P7} / \beta_h^{P7}$. Os alargamentos β_{gL}^{TCHZ} e β_{gG}^{TCHZ} do padrão nos mesmos ângulos das linhas múltiplas da HC13 C500 6h foram obtidos usando a mesma metodologia.

As equações para o cálculo dos alargamentos físicos β_{fL}^{P7} e β_{fG}^{P7} são dadas por:

$$\beta_{fL}^{P7} = \beta_{hL}^{P7} - \beta_{gL}^{TCHZ} \quad (11)$$

$$\beta_{fG}^{P7} = \{ [\beta_{hG}^{P7}]^2 - [\beta_{gG}^{TCHZ}]^2 \}^{0.5} \quad (12)$$

Com os pares (β_{fL}^{P7} , β_{fG}^{P7}), as larguras intrínsecas β_F^{P7} foram estimadas por meio da aproximação definida em [3] (DE KEIJSER *et al.*, 1982).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise Estrutural

A Figura 1 mostra o DRX da amostra HC13 em diferentes tempos de permanência à temperatura de 500 oC. Observa-se uma mudança notável no perfil de difração devido à crescente organização da rede cristalina com conseqüente diminuição da fase amorfa pelo tratamento térmico.

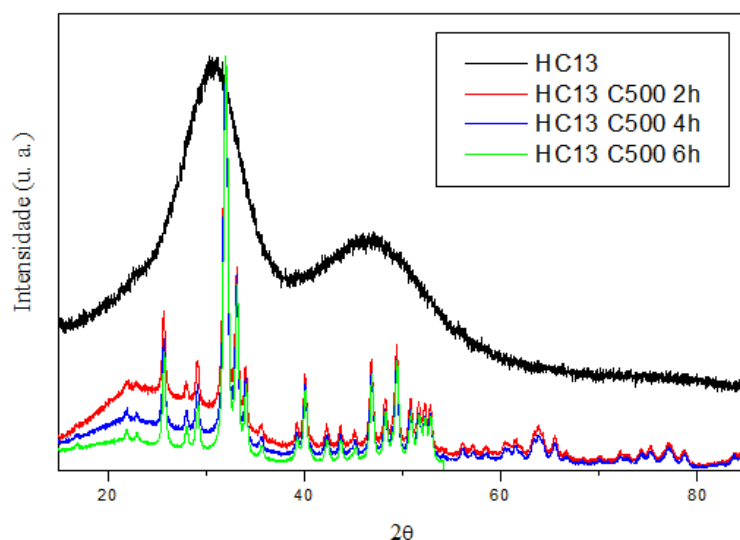


Figura 1: Difração raio-X da amostra HC13.

Na Tabela 1 são mostrados os valores dos parâmetros da função de resolução instrumental (TCHZ). Os números entre os parênteses indicam os desvios padrão estimados.

Tabela 1: Parâmetros da função de resolução instrumental do padrão LaB_6 .

$U \times 10^4$	$-V \times 10^4$	$W \times 10^4$	$X \times 10^4$	$Y \times 10^4$	Z	R_{wp} (%)
79,1(52)	157,4(93)	105,3(38)	315,7(48)	254,9(19)	0,0	16,6

A Figura 2 mostra os alargamentos a meia-altura e integrais das reflexões do LaB_6 que descreve os efeitos das aberrações da ótica de difração.

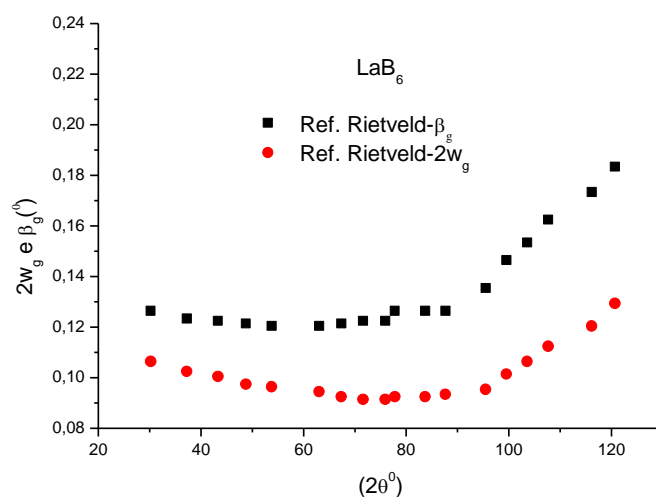


Figura 2: Alargamentos $2w_g$ e β_g em função de 2θ para o LaB_6 ajustados pela TCHZ

Os resultados do refinamento da amostra HC13C5006h indicaram contrações dos parâmetros a e b e expansão do parâmetro c , devido à presença dos íons CO_3^{2-} nos sítios do PO_4^{3-} (sítio B) e OH (sítio A)

estando em concordância com os obtidos segundo LeGeros [14] com conseqüente diminuição do volume da célula unitária, conforme consta na Tabela 2. Verificou-se que após o tratamento térmico, em torno de 24% das posições do P (sítio B) e 12% do O4 (sítio A) passaram a ser ocupadas pelo carbono pertencente ao íon CO₃²⁻. Os fatores ocupacionais (F.O.) (Tabela 2) apresentam razoável concordância com os da fase cristalina identificada como hidroxiapatita (ICSD 26-204) [15]. Os desvios posicionais mais acentuados ocorreram no sítio do P decorrentes da substituição pelo grupamento carbonato. De acordo com a Figura 1, observa-se no padrão de DRX que a região de 2θ entre 14° e 22° apresenta um alargamento típico de fase amorfa, indicativo da falta de periodicidade atômica a longo alcance. Para o ajuste da radiação de fundo adotou-se o modelo de interpolação linear a partir de 11 pontos fixados arbitrariamente com valores de espalhamento variável 2θ e a intensidade do "background" correspondente, seguido do refinamento individual destes pontos. Foram refinados todos os parâmetros atômicos exceto a coordenada z do Ca1, cuja variação produziu instabilidade no refinamento. Os fatores ocupacionais dos átomos nos sítios A e B foram refinados de forma complementar atendendo aos valores teóricos. O teor em peso de íons CO₃²⁻ estimado a partir do refinamento foi de 10,7 % , estando em concordância com o resultado de 12,8% obtido na DTP.

Os parâmetros de deslocamentos térmicos foram ajustados isotropicamente. Quatro parâmetros da função de perfil variaram durante o refinamento, U, W, S₀₀₂ e S₀₀₄.

Na Tabela 4 encontram-se os alargamentos (em graus) das linhas puras, β_F^{P7} da amostra e os alargamentos das componentes Lorentzianas e Gaussianas do perfil experimental e puro do padrão (LaB₆) e da HC13C5006h para as linhas múltiplas selecionadas.

Tabela 2: Parâmetros estruturais da HAP e HC13C5006h.

<i>HAP</i>				
	$a(\text{Å}) = 9,424(4)$	$c(\text{Å}) = 6,879(4)$	$V(\text{Å}^3) = 529,1$	
Átomo	x	y	z	F.O
O1	0,3284(2)	0,4848(2)	0,2500	0,5
O2	0,5873(2)	0,4651(2)	0,2500	0,5
O3	0,3437(2)	0,2579(1)	0,0702 (2)	1,0
P	0,3987(2)	0,3658(1)	0,2500	0,5
Ca1	0,3333	0,6666	0,0015(1)	0,3333
Ca2	0,2468(2)	0,9934(1)	0,2500	0,5
O4	0,0	0,0	0,1950(7)	0,1666
<i>HC13C5006h</i>				
	$a(\text{Å}) = 9,358(5)$	$c(\text{Å}) = 6,923(1)$	$V(\text{Å}^3) = 525,1$	$R_B = 3,9$ $R_{wp} = 9,40\%$
Átomo	x	y	z	F.O
O1	0.32387(54)	0.47330(65)	0.25000(0)	0.500(0)
O2	0.58324(68)	0.45589(67)	0.25000(0)	0.500(0)
O3	0.34496(47)	0.26192(48)	0.06390(45)	0.875(0)
P	0.40139(35)	0.37363(34)	0.25000(0)	0.402(1)
C(B)	0.39566(437)	0.53115(472)	0.25000(0)	0.125(1)
Ca1	0.33330(0)	0.66670(0)	0.00200(0)	0.333(0)
Ca2	0.24430(24)	0.98849(28)	0.25000(0)	0.500(0)
O4	0.00000(0)	0.00000(0)	0.16576(102)	0.157(8)
C(A)	0.00000(0)	0.00000(0)	0.16576(102)	0.020(8)

3.2 Separação dos Parâmetros da Estrutura Fina das Linhas (002) e (300)

A Tabela 3 mostra os alargamentos integrais calculados e o parâmetro de Voigt [6] (LANGFORD, *et al* 1988) próximo ao limite Lorentziano.

Tabela 3: Parâmetros calculados para as linhas múltiplas (*k00*) e (*00l*).

<i>hkl</i>	$2\theta^\circ$	$2W_L^{P7}(2\theta^\circ)$	<i>m</i>	$\beta_L^{P7}(2\theta^\circ)$	Φ
002	25.714	0.316	1.114	0.464	0.681
300	33.131	0.349	1.114	0.512	0.680
004	52.851	0.423	1.114	0.621	0.683
600	69.532	0.561	1.114	0.824	0.684

Tabela 4: Parâmetros dos alargamentos integrais das famílias (002) e (300) calculados com o modelo para o ajuste do perfil Pearson VII.

<i>hkl</i>	$2\theta^\circ$	$\beta_{hL}^{P7}(2\theta^\circ)$	$\beta_{hG}^{P7}(2\theta^\circ)$	$\beta_{gL}^{TCHZ}(2\theta^\circ)$	$\beta_{gG}^{TCHZ}(2\theta^\circ)$	$\beta_{fL}^{P7}(2\theta^\circ)$	$\beta_{fG}^{P7}(2\theta^\circ)$	$\beta_F^{P7}(2\theta^\circ)$
002	25.714	0.402	0.142	0.091	0.057	0.309	0.126	0.370
300	33.131	0.447	0.155	0.074	0.057	0.372	0.137	0.434
004	52.851	0.534	0.195	0.074	0.057	0.460	0.183	0.548
600	69.532	0.705	0.261	0.074	0.057	0.630	0.252	0.750

Os dados da microestrutura da *HC13C5006h* das reflexões (002) e (300) foram obtidos através da técnica de HALDER-WAGNER [5] (1966) para a análise de linhas múltiplas. Essa técnica consiste da linearização do gráfico dado pelos pares de pontos.

$$\beta_F^{P7}(2\theta) / (\tan(\theta)\text{sen}(\theta)) \text{ contra } \left(\beta_F^{P7}(2\theta) / \tan(\theta) \right)^2 \quad (13)$$

A interseção da reta de linearização com o eixo vertical é igualada ao produto $16e_{hkl}^2$ para dar uma estimativa do valor da microdeformação média aparente e_{hkl} . A inclinação da reta é igualada a fração $K = \lambda / L$, onde $K = 0.9$, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, para obter uma estimativa do tamanho médio aparente do cristalito *L*. Os valores para esses parâmetros da microestrutura encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5: Tamanho aparente dos cristalitos e microdeformações de rede.

$L_{002} = L_{004}$	$e_{002} = e_{004}$	$L_{300} = L_{600}$	$e_{300} = e_{600}$
195 Å	0.0028	200 Å	0.0030

Com os dados da Tabela 5 foi possível calcular o índice de anisotropia da *HC13C5006h*, $L_{002} / L_{300} \approx 0.97$, que é indicativo de morfologia equiaxial compatível com o tratamento térmico à que a amostra foi submetida. A Figura 3 mostra comparativamente o perfil de difração observado e calculado obtido pelo refinamento da amostra *HC13C5006h*.

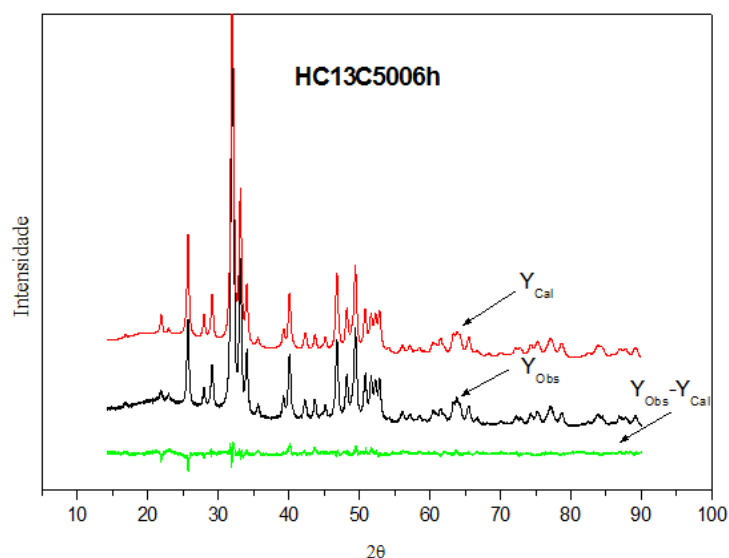


Figura 3: Intensidades observadas Y_{obs} , calculadas pelo modelo, Y_{calc} e a diferença do perfil, $Y_{obs} - Y_{calc}$.

4 CONCLUSÕES

As modificações nas condições de precipitação de nanocristais de hidroxiapatitas carbonatadas e o aumento expressivo de íons carbonato disponíveis à substituição estrutural resultaram na formação de um sólido aparentemente amorfo, que após o tratamento térmico, apresentou elevada cristalinidade verificada pela análise de DRX. A fase amorfa ainda presente foi ajustada satisfatoriamente com o uso da interpolação linear para o “background”. O refinamento dos parâmetros ocupacionais indicou a presença de carbonato nos sítios *A* e *B*, havendo maior incidência no sítio do fosfato. Portanto, o método de Rietveld pode ser usado para obter estimativas razoáveis na quantificação de substituintes na estrutura da HAP. Os parâmetros *a* e *c* obtidos para a célula unitária da amostra estudada concordam com os dados da literatura referente à hidroxiapatitas do tipo *A* e *B* com 12,8% do grupamento carbonato. O cálculo dos tamanhos médios dos cristalitos nas direções ortogonais aos planos (002) e (300) indicou morfologia equiaxial. Variações posicionais foram verificadas notadamente na coordenada *z* do *O4* e na coordenada *y* do *C* (Sítio *B*), o que pode ser atribuído às deformações na rede provocadas pela presença do íon carbonato nos sítios *A* e *B*.

5 BIBLIOGRAFIA

- [1] BAIG, A.A., FOX, J.L., YOUNG, R.A., WANG, Z., HSU, J., HIGUCHI, W.I., CHHETTRY, A., ZHUANG, H., OTSUKA, M., “Relationships among carbonated apatite solubility, crystallite size and microstrain parameters”, *Calcified Tissue International*, v. 64, pp. 437-449, 1999.
- [2] CAGLIOTI, G., PAOLETTI, A., RICCI, F.P., “Introduction to the Rietveld Method”, 1957, In: YOUNG, R.A., *The Rietveld Method*, Oxford University Press, pp. 8, 1993.
- [3] DE KEIJSER, Th.H., LANGFORD, J.I., MITTEMEIJER, E.J., VOGELS, A.B.P., “Use of the voigt function in a single-line method for the analysis of x-ray diffraction line broadening”, *Journal of Applied Crystallography*, v. 15, n. 3, pp. 308-314, 1982.
- [4] FEATHERSTONE, J.D.B., SHIELDS, C.P., KHADERAZAD, B., OLDERSHAW, M.D., “Acid reactivity of carbonated apatites with strontium and fluoride substitutions”, *Journal of Dental Research*, v. 62, pp.1049-063, 1983.
- [5] HALDER, N.C., WAGNER, N.J., “Separation of particle size and lattice strain in integral breadth measurements”, *Acta Crystallographica*, v. 20, pp. 312, 1966.

- [6] LANGFORD, J.I., DELHEZ, R., DE KEIJSER, Th.H., MITTEMEIJER, E.J., “The analysis for microcrystalline properties by the fourier and other methods”, *Australian Journal of Physics*, v. 41, pp. 173-187, 1988.
- [7] MIYAJI, F., KONO, Y., SUYAMA, Y., “Formation and Structure of Zinc-Substituted Calcium Hydroxyapatite”, *Materials Research Bulletin*, v. 40, pp. 209-220, 2005.
- [8] MOREIRA, A. P. D., *Síntese e caracterização de carbonato apatitas nanoestruturadas*, Tese de M.Sc, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2006.
- [9] RIETVELD, H.M., “A profile refinement method for nuclear and magnetic structures”, *Journal of Applied Crystallography*, 22, pp. 65-71, 1967.
- [10] RODRIGUEZ-CARVAJAL, J., “Short Reference Guide of the Program FULLPROF”, <http://www-llb.cea.fr/fullweb/powder.htm>
- [11] STEPHENS, P.W., “Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction”, *Journal of Applied Crystallography*, v.32, pp.281-289, 1999.
- [12] THOMPSON, P., COX, D.E., HASTING, J.M., “Rietveld refinement of debye-scherrer x-ray data from Al₂O₃”, *Journal of Applied Crystallography*, v.20, pp 79-83, 1987.
- [13] YOUNG, R.A., “Introduction to the Rietveld Method”, In: Young, R.A. (ed.), *The Rietveld Method*, Oxford, University Press, London, 1993.
- [14] SUDARSANAN, K., YOUNG, R.A., “Significant precision in crystal structural details: Holly springs hydroxiapatite”, *Acta Crystallographica B*, v. 25, pp. 1534, 1968.
- [15] LEGEROS, R.Z., *Monographs in oral science: Calcium phosphates in oral biological in medicine*, Karger, New York, N.Y., v. 15, pp. 89, 1991.