



**Universidade de
Aveiro
2015**

Departamento de Física

**Telmo Filipe
Monteiro**

**Caracterização de biocerâmicos à base de
hidroxiapatite**



**Telmo Filipe
Monteiro**

**Caracterização de biocerâmicos à base de
hidroxiapatite**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizado sob orientação científica do Prof. Dr. Manuel Pedro Fernandes Graça, Investigador Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e do Prof. Dr. Manuel Almeida Valente, Professor Associado do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

O júri

Presidente

Prof.^a Dr.^a Teresa Maria Fernandes Rodrigues Cabral Monteiro

Professora Associada com Agregação da Universidade de Aveiro

Orientador

Prof. Dr. Manuel Pedro Graça

Investigador Auxiliar, Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Arguente

Prof.^a Dr.^a Maria do Carmo Henriques Lança

Professora Auxiliar do Departamento de Ciência dos Materiais da Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa

Agradecimentos

Quero expressar gratidão aos meus orientadores Prof. Dr. Manuel Pedro Graça e Prof. Dr. Manuel Almeida Valente pelo tempo e paciência dedicados e por todo o conhecimento que me transmitiram.

À empresa Altakitin, S.A., por ter disponibilizado os seus materiais.

Aos elementos do LNC, em especial ao Pedro Prezas por toda a disponibilidade demonstrada e conhecimentos transmitidos.

Ao Dr. Suresh Kumar Jakka pela ajuda na realização da técnica de espectroscopia de Raman.

À doutora Rosário pela realização, muitas vezes com carácter de urgência, na DRX.

A todos os meus colegas que contribuíram para este momento.

Aos meus pais por todo o apoio, e sem eles não teria sido possível chegar aqui.

Ao grande amigo António Graça, que sempre foi para mim um exemplo e fonte de inspiração.

E por último um agradecimento especial à Júlia Almeida por todo o apoio, paciência e ajuda.

Palavras-chave

Hidroxiapatite, DRX, Raman, MEV, medidas elétricas, medidas dielétricas, TSDC

Resumo

Esta dissertação tem por objetivo estudar e caracterizar materiais biocerâmicos à base de fosfato de cálcio. O material estudado foi a hidroxiapatite sintetizada pelo método de precipitação aquosa em meio aquoso, assim como os pós bifásicos. Foram utilizados 3 tipos de pós, hidroxiapatite com um grau de pureza elevado ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) (HAP), pó bifásico (com as fases $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ e β -TCP) (HTCP) e pó bifásico com magnésio ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ + β -TCP + Mg) (HTCP-Mg). Posteriormente esses pós foram dopados com ferro (II) e ferro (III). Todas as amostras foram caracterizadas sob a forma de pastilhas com 13 mm de diâmetro e 2 mm de espessura.

Estrutural e morfologicamente as amostras foram estudadas usando as técnicas de difração de Raios-X (DRX), medição de densidade e porosidade, espectroscopia de Raman e microscopia eletrônica de varrimento (MEV). Eletricamente, este material foi caracterizado pelas medidas de condutividade dc em função da temperatura, entre 100 K e 400 K com uma tensão fixa de 100 V e pela condutividade ac, também entre 100 K e 400 K na gama de frequências entre os 100 Hz e 100 MHz. Eletricamente também foi medida a corrente de despolarização termicamente estimulada (TSDC) das amostras base.

Em dc as amostras HAP, HTCP e HTCP-Mg apresentam condutividades de valor: $2,50 \times 10^{-12}$, $0,69 \times 10^{-12}$ e $10,77 \times 10^{-12}$ S/m respectivamente e em ac de: $1,44 \times 10^{-09}$, $3,51 \times 10^{-09}$ e $2,55 \times 10^{-09}$ S/m, aos 300 K, respectivamente.

Na TSDC com polarização aos 500 °C, a carga armazenada é de $5,0 \times 10^{-5}$ para a HAP, $4,4 \times 10^{-3}$ para a HTCP e $2,2 \times 10^{-3}$ C/cm² para HTCP-Mg.

Keywords

Hydroxyapatite, XRD, Raman, SEM, electric analysis, dielectric analysis, TSDC

Abstract

This document aims to study and characterize calcium phosphate-based bioceramics. Hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ – HAP) and biphasic ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + \beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (β -TCP)) high purity powders were prepared by the co-precipitation method. An additional magnesium (Mg) doped sample was prepared by the same preparation method. The base samples were labelled as HAP, HTCP and HTCP-Mg, respectively. Furthermore, additional samples doped with iron (II) and iron (III) were prepared. All samples were characterized in the form of pellets with 13 mm diameter.

Structural and morphologic characterization was performed using the following techniques: X-ray diffraction (XRD), density and porosity measurements, Raman spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM). The electrical and dielectric characterization was conducted by measuring the dc conductivity (σ_{dc}) for temperatures between 100 and 400 K with an applied voltage of 100 V and the ac conductivity (σ_{ac}), in the same temperature range, in the frequency range between 100 Hz and 100 MHz Thermally stimulated depolarization current (TSDC) measurements were carried out on the base samples in order to study the polarization/depolarization mechanisms.

At room temperature, the HAP, HTCP and HTCP-Mg samples have σ_{dc} values of $2,50 \times 10^{-12}$, $0,69 \times 10^{-12}$ and $10,77 \times 10^{-12}$ S/m, respectively, and σ_{ac} values of $1,44 \times 10^{-09}$, $3,51 \times 10^{-09}$ and $2,55 \times 10^{-09}$ S/m. The same samples electrically polarized at 500 ° C revealed stored charge values of $5,0 \times 10^{-5}$, $4,4 \times 10^{-3}$ and $2,2 \times 10^{-3}$ C/cm², respectively.

Índice

| | |
|--|-----|
| Índice de Figuras..... | I |
| Índice de Tabelas..... | III |
| Lista de Símbolos..... | IV |
| | |
| Capítulo 1 – Introdução teórica | 1 |
| 1.1. Motivação e objetivos..... | 1 |
| 1.2. Estado da arte | 1 |
| Capítulo 2 – Técnicas de caracterização experimental..... | 9 |
| 2.1. Métodos de caracterização estrutural e morfológica | 9 |
| 2.1.1. Análise térmica diferencial (ATD)..... | 9 |
| 2.1.2. Medição da densidade e porosidade..... | 10 |
| 2.1.3. Difração de raios-X (DRX)..... | 11 |
| 2.1.4. Espectroscopia de Raman..... | 12 |
| 2.1.5. Microscopia eletrônica de varrimento (MEV)..... | 13 |
| 2.2. Técnicas de caracterização elétrica e dielétrica..... | 15 |
| 2.2.1. Medição da condutividade dc | 15 |
| 2.2.2. Medição da condutividade ac e permitividade dielétrica | 17 |
| 2.2.3. Corrente de despolarização termicamente estimulada (TSDC) | 18 |
| Capítulo 3 – Resultados e discussão | 21 |
| 3.1. Preparação das amostras..... | 21 |
| 3.1.1. Preparação da Hidroxiapatite..... | 21 |
| 3.1.2. Análise Térmica Diferencial (ATD) | 23 |
| 3.1.3. Tratamentos térmicos | 24 |
| 3.2. Caracterização estrutural e morfológica..... | 24 |
| 3.2.1. Densidade e porosidade | 24 |
| 3.2.2. Difração de raios-X (DRX)..... | 25 |
| 3.2.3. Microscopia eletrônica de varrimento (MEV)..... | 27 |
| 3.2.4. Espectroscopia de Raman..... | 31 |
| 3.3. Caracterização elétrica | 33 |
| 3.3.1. Técnicas de caracterização elétrica e dielétrica..... | 33 |
| 3.3.2. Corrente de despolarização termicamente estimulada (TSDC) | 44 |
| Capítulo 4 – Conclusões..... | 47 |
| Referências | 48 |

Índice de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1: Estrutura da hidroxiapatite: a) célula unitária; b) ao longo do eixo c [20, 21] | 5 |
| Figura 2: Fórmula química da hidroxiapatite estequiométrica e possíveis substituições iónicas dos grupos hidroxilo (OH ⁻), fosfato (PO ₄ ³⁻) e cálcio (Ca ²⁺) [23]..... | 6 |
| Figura 3: Polarização da hidroxiapatite pela aplicação de um campo elétrico externo [38]..... | 8 |
| Figura 4: Diagrama esquemático do compartimento da amostra na ATD [45]..... | 9 |
| Figura 5: Curva típica de uma ATD. a) Variação da capacidade calorífica b) Reação exotérmica c) Reação endotérmica. [45]..... | 9 |
| Figura 6: Esquema da difração de raios-X (imagem adaptada [49])..... | 12 |
| Figura 7: a) Exemplo de um espectro de Raman com a representação da dispersão de <i>Rayleigh</i> e desvios de <i>Stokes</i> e <i>Anti-Stokes</i> (adaptado de [52]); b) Desvios de Stokes e Anti-Stokes (adaptado de [53])..... | 13 |
| Figura 8: Fenómenos resultantes da interação de elétrons muito energéticos com a matéria (imagem adaptada de [49])..... | 14 |
| Figura 9: Condutividade elétrica para diferentes classes de materiais [54]..... | 15 |
| Figura 10: Configuração R//C..... | 17 |
| Figura 11: Esquema de todo o processo de TSDC (adaptado de [58])..... | 19 |
| Figura 12: Diagrama esquemático do processo de fabrico da hidroxiapatite..... | 21 |
| Figura 13: ATD dos pós das amostras base..... | 23 |
| Figura 14: Diagrama de tratamento térmico aplicado a todas as amostras..... | 24 |
| Figura 15: Densidade e porosidade das amostras base | 25 |
| Figura 16: DRX das amostras base tratadas termicamente; #- Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ ; o- Ca ₃ (PO ₄) ₂ | 26 |
| Figura 17: DRX das amostras bases dopadas com as várias concentrações de dopante após tratamento térmico; #- Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ ; o- Ca ₃ (PO ₄) ₂ ; *- Fe ₂ O ₃ ; +- Ca ₂ Fe ₂ O ₅ | 27 |
| Figura 18: Micrografias da superfície livre das pastilhas de: a) HAP; b) HTCP; c) HTCP-Mg..... | 28 |
| Figura 19: Micrografias da superfície livre das pastilhas da amostra HAP dopadas com FeCl ₂ e FeCl ₃ | 29 |
| Figura 20: Micrografias da superfície livre das amostras bifásicas dopadas com FeCl ₂ | 30 |
| Figura 21: Espectro de Raman das amostras base tratadas termicamente..... | 31 |
| Figura 22: Espectros de Raman das amostras base dopadas com as várias concentrações de dopante..... | 33 |
| Figura 23: Ln da condutividade dc (σ_{dc}) em função do inverso da temperatura para as amostras base, com uma tensão fixa de 100 V..... | 34 |
| Figura 24: Ln da condutividade ac (σ_{ac}) em função do inverso da temperatura para as amostra base, com uma frequência fixa de 10 kHz..... | 35 |

| | |
|---|----|
| Figura 25: Espectro da parte real da permitividade eléctrica (ϵ') em função da temperatura para as amostra base, com uma frequência fixa de 10 kHz..... | 35 |
| Figura 26: Espectro da perda dielétrica ($\text{tg}(\delta)$) em função da temperatura para as amostras base, com uma frequência fixa de 10 kHz..... | 36 |
| Figura 27: Ln da condutividade dc (σ_{dc}) em função do inverso da temperatura para as amostra base dopadas ferro (II) e ferro (III), a) 0,1 %; b) 1 %; c) 2 %; d) 10 %... | 38 |
| Figura 28: Ln(σ_{ac}) vs. inverso da temperatura, a 10 kHz, para as amostras dopadas ferro (II) e ferro (III), a) 0,1 %; b) 1 %; c) 2 %; d) 10 %..... | 39 |
| Figura 29: Espectros da parte real da permitividade eléctrica (ϵ') em função da temperatura, a 10 kHz, para as amostras base dopadas ferro (II) e ferro (III), a) 0,1 %; b) 1 %; c) 2 %; d) 10 % | 39 |
| Figura 30: Espectros da perda dielétrica ($\text{tg}(\delta)$) em função da temperatura, a 10 kHz, para as amostras base dopadas ferro (II) e ferro (III), a) 0,1 %; b) 1 %; c) 2 %; d) 10 %..... | 40 |
| Figura 31: Espectro de TSDC a baixa temperatura das amostras base, com uma temperatura de polarização de 107 °C e aplicando um campo elétrico de 5 kV/cm | 45 |
| Figura 32: Espectro de TSDC a alta temperatura das amostras base, com uma temperatura de polarização de 500 °C e aplicando um campo elétrico de 5 kV/cm | 45 |

Índice de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1: Amostras fornecidas pela empresa Altakitín,SA..... | 22 |
| Tabela 2: Amostras preparadas com a respetiva dopagem | 23 |
| Tabela 3: Bandas de Raman das amostras base tratadas termicamente e respetivas identificações..... | 32 |
| Tabela 4: Características elétricas e dielétricas das amostras base | 37 |
| Tabela 5: Características elétricas e dielétricas das amostras de HAP dopadas com ferro (II) | 41 |
| Tabela 6: Características elétricas e dielétricas das amostras de HAP dopadas com ferro (III) | 42 |
| Tabela 7: Características elétricas e dielétricas das amostras de HTCP dopadas com ferro (II) | 42 |
| Tabela 8: Características elétricas e dielétricas das amostras de HTCP dopadas com ferro (III) | 43 |
| Tabela 9: Características elétricas e dielétricas das amostras de HTCP-Mg dopadas com ferro (II) | 43 |
| Tabela 10: Características elétricas e dielétricas das amostras de HTCP-Mg dopadas com ferro (III) | 44 |
| Tabela 11: Dados de TSDC com polarização aos 107 °C | 46 |
| Tabela 12: Dados de TSDC com polarização aos 500 °C | 46 |

Índice de Símbolos, Siglas e Acrónimos

| | |
|--------------------------|--|
| \vec{E} | Campo elétrico |
| \vec{J} | Densidade de corrente |
| A | Área |
| ac | Corrente alternada |
| ADT | Análise térmica diferencial |
| c | Velocidade da luz (3×10^8 m / s) |
| C | Capacidade |
| d | Espessura |
| dc | Corrente direta |
| d_{hkl} | Distância interplanar |
| DRX | Difração de Raios-X |
| E | Energia |
| E_{ac} | Energia de ativação ac |
| E_{dc} | Energia de ativação dc |
| f | Frequência linear |
| f_0 | Frequência de radiação |
| f_m | Frequência de vibração das moléculas |
| G | Condutância elétrica |
| h | Constante de Planck ($6,62606957 \times 10^{-34}$ m ² .kg / s) |
| HA | Hidroxiapatite |
| HAP | $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ |
| HAP_Fe ²⁺ | HAP dopado com FeCl ₂ |
| HAP_Fe ³⁺ | HAP dopado com FeCl ₃ |
| HTCP | $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + \beta-Ca_3(PO_4)_2$ (β -TCP) |
| HTCP_Fe ²⁺ | HTCP dopado com FeCl ₂ |
| HTCP_Fe ³⁺ | HTCP dopado com FeCl ₃ |
| HTCP-Mg | $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + \beta-Ca_3(PO_4)_2 + Mg$ |
| HTCP-Mg_Fe ²⁺ | HTCP-Mg dopado com FeCl ₂ |
| HTCP-Mg_Fe ³⁺ | HTCP-Mg dopado com FeCl ₃ |
| I | Intensidade de corrente elétrica |
| i | Corrente elétrica de despolarização |
| I_0 | Intensidade de radiação eletromagnética |
| I_T | Intensidade de radiação eletromagnética transmitida |
| K_B | Constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K) |
| m | Massa |
| MEV | Microscopia eletrônica de varrimento |
| n | Número inteiro |

| | |
|---------------------|--|
| PA | Porosidade aberta |
| PF | Porosidade fechada |
| Q | Carga total |
| R | Resistência elétrica |
| T | Temperatura |
| TCP | Fosfato de tricálcio |
| $\text{tg}(\delta)$ | Fator de perdas dielétricas |
| TSDC | Corrente de despolarização termicamente estimulada |
| v | Volume |
| V | Tensão elétrica |
| α | Coefficiente de absorção |
| β | Taxa de aquecimento |
| ΔT | Diferença de temperatura |
| ΔV | Diferença de potencial |
| Δx | Diferença de comprimento |
| ϵ | Permitividade absoluta ou constante dielétrica |
| ϵ' | Parte real da permitividade |
| ϵ'' | Parte imaginária da permitividade |
| ϵ_0 | Permitividade do vácuo ($8,85 \times 10^{-12}$ F/m) |
| ϵ_r | Permitividade relativa |
| θ | Ângulo |
| λ | Comprimento de onda |
| ρ_{dc} | Resistividade elétrica em dc |
| ρ_{dc} | Resistividade elétrica em dc |
| σ | Condutividade elétrica |
| σ_0 | Fator pré-exponencial |
| σ_{ac} | Condutividade em ac |
| σ_{dc} | Condutividade em dc |
| χ_e | Suscetibilidade elétrica |
| χ_e | Suscetibilidade elétrica |
| ω | Frequência angular |
| ρ | Densidade |
| ρ_E | Resistividade elétrica |
| τ | Tempo de relaxação |

Capítulo 1 – Introdução teórica

1.1. Motivação e objetivos

A presente dissertação tem como objetivo o estudo da preparação de pastilhas e sua posterior caracterização, estrutural, morfológica e elétrica de pós de fosfatos de cálcio.

Este tipo de compostos têm vindo a ser muito estudados devido à sua utilização como biomaterial no corpo humano. Entre esses encontra-se a hidroxiapatite, que é o foco deste trabalho.

Foram estudadas três composições de hidroxiapatite diferentes: hidroxiapatite com um grau de pureza de 100% ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), pó bifásico ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + \beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) e pó bifásico com magnésio ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + \beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Mg}$). Posteriormente as três composições foram dopadas com óxidos de ferro (II) e ferro (III) com diferentes percentagens mássicas, com o intuito de caracterizar eletricamente estas amostras

A estrutura desta dissertação encontra-se organizada em quatro capítulos. No primeiro capítulo será apresentado o estado da arte, bem como as aplicações e estrutura dos pós de hidroxiapatite. O segundo capítulo diz respeito à descrição das técnicas experimentais utilizadas. A apresentação e discussão dos resultados experimentais serão feitas no terceiro capítulo. Por fim, no quarto capítulo apresenta-se as conclusões do trabalho realizado, e algumas sugestões para trabalho futuro.

1.2. Estado da arte

A utilização de determinados materiais enquanto constituintes de implantes cirúrgicos não é recente. *Ravaglioli et al.* mencionaram que a substituição de partes de tecido ósseo, com a intenção de reparar áreas expostas a lesões extensas (por exemplo, esmagamento de ossos por acidentes), foi referida desde a era pré-cristã. Os materiais usados na altura eram o bronze e o cobre, provavelmente em circunstâncias em que era necessário realizar a união de ossos fraturados. Nestes casos, as hipóteses de obter resultados positivos seriam boas, sempre que os efeitos tóxicos dos iões de Cu^{2+} em circulação na corrente sanguínea fossem superados, tendo em conta que a peça de cobre implantada vai sendo dissolvida ao longo do tempo [1].

Estas conquistas positivas, apesar de pouco numerosas, persuadiram positivamente os "profissionais de saúde da época" a prosseguirem a pesquisa de novos materiais para estas aplicações.

Já no império Inca eram realizadas operações, algumas de natureza delicada, em que fragmentos de ossos eram removidos durante as mesmas e, posteriormente eram colocados na sua posição original [1].

Contudo, uma ciência na qual outros materiais além do Cobre e Bronze, fossem considerados como materiais apropriados para implantes não foi desenvolvida até meados

do Século XIX. As próteses utilizadas nesta altura eram, regra geral, apenas externas. Pela mesma altura, a ciência médica já tinha alcançado um progresso suficiente para antecipar sérias tentativas de reparar partes do corpo por meio de materiais estranhos ao organismo. Os cirurgiões ortopédicos foram estimulados a investigar implantes para desempenhar uma função de substituição, como alternativa válida aos materiais até então considerados.

Seguindo uma linha puramente lógica, em termos de compatibilidade, baseada na analogia entre a composição do marfim e do osso, em 1880, *Gluck et al.* aplicaram uma prótese de marfim, utilizando um cimento de ancoragem á base de terebintina (*colophony-based cement*) [2].

Quatro anos mais tarde, *Pean et al.* tentaram pela primeira vez, uma artroplastia com interposição de metal. Desde então, as experiências e tentativas multiplicaram-se à mesma razão dos estudos sobre a tolerância dos tecidos à inclusão de corpos estranhos [2, 3].

Em 1902, *Jones et al.* interpuseram uma cápsula de ouro entre as cabeças da articulação do joelho, um feito notável, que se traduziu por um sucesso a longo prazo. Desta forma surgiu o conceito "*da necessidade da procura de materiais quimicamente mais inertes*" e, conseqüentemente, mais estáveis [1, 2].

Em 1915, e contrariamente ao que muito frequentemente se acreditava, já era possível conduzir estudos de substratos depositados por *spray* (*flame-sprayed vitrous melts*). Esta pista foi subseqüentemente abandonada, tendo as dificuldades de encontrar dispositivos capazes de efetuar o *spray* de vidros fundidos sido a principal causa deste abandono.

Em 1923, *Smith-Peterson et al.* desenvolveram um estudo com o objetivo de conseguir uma artroplastia estável e prática. Inicialmente empregaram cápsulas de vidro que vieram a revelar-se demasiado frágeis. Depois voltaram-se para um tipo de celuloide (*celluloid*), que já não existe no mercado hoje em dia que, por seu lado, produzia uma reação excessiva por parte dos tecidos. Por fim, estes investigadores descobriram a liga *Vitallium* (*Vitallium alloy*), liga de cobalto-crómio, que quando comparada com todos os materiais empregues até então, mostrou possuir vantagens em algumas propriedades, tais como resistência mecânica e inércia química, revelando-se como material de eleição [1, 2].

A primeira prótese de anca feita da liga *Vitallium* foi produzida por *Bires e Wills*, em 1938 e por *Bursh*, em 1939, o qual utilizou polimetilmetacrilato (PMMA) auto-polimerizante para a sua fixação. Até 1960 a situação permaneceu inalterável, embora se tenham apercebido de que o contacto metal-metal era prejudicial, devido à corrosão [1].

Contemporaneamente à união metal-metal entre a cabeça e o acetábulo, em 1948, foi introduzida por *Merle D'Aubigné* a artroplastia com cabeça acrílica. Com este tipo de prótese tornou-se evidente que a utilização deste tipo de substância para a cabeça do acetábulo tinha os seus inconvenientes e tinha de ser mudada. Em 1961, *Müller* desenvolveu um sistema em que a cabeça do fémur encaixava num acetábulo de Teflon, que contudo não era tolerado pelo organismo [1].

Durante a década seguinte, as soluções apresentadas para o acetábulo (em termos de geometria, ancoragem e pesquisa de materiais) foram melhoradas de forma considerável. Por volta dos finais da década de 60, o uso de polietileno (que já tinha sido introduzido e já era utilizado desde o início da década de 50), sofreu uma grande disseminação [1].

Infelizmente, estudos realizados em cobaias de laboratório, revelaram que muitos plásticos (incluindo o polietileno de elevada densidade) tinham potencial carcinogénico, o que lançou dúvidas quanto à utilização destes materiais em aplicações ortopédicas a longo prazo. Todos estes acontecimentos vieram, de certa forma, condicionar a escolha do tipo de materiais em aplicações biomédicas. Assim, na década de 70, *Boutin et al.* decidiram voltar as suas atenções para materiais que não apresentassem nenhum inconveniente do ponto de vista biológico. A sua atenção centrou-se em substâncias como a alumina (Al_2O_3), a zircónia (ZrO_2) e o aluminato de cálcio. A partir de alumina densa sintetizada foram produzidas próteses que conduziram a resultados favoráveis em muitas aplicações, foram consideradas como praticamente intermináveis. Por volta de 1973, *Nicolini* iniciou experiências promissoras com vidros cerâmicos, cujas características mostraram ser mais favoráveis que muitos materiais até então utilizados [1].

As reações adversas ocorridas na zona de ligação da prótese ao osso ficam a dever-se principalmente ao calor libertado durante a polimerização do PMMA (cimento utilizado para fixação de próteses) que, segundo *Charnley et al.*, na década de 70, podem atingir temperaturas da ordem dos 80-90 °C. Esta situação constitui um problema visto que temperaturas acima dos 56 °C conduzem à desnaturação das proteínas. Outro inconveniente é a citotoxicidade do monómero presente na mistura que, de acordo com *Huffmann et al.* e *Hullinger et al.* apresenta interações farmacotóxicas com o ciclo de coagulação das gorduras. A passagem destes monómeros e de amins terciárias, presentes na mistura como catalisadores, para a corrente sanguínea é prejudicial já que estes compostos podem interferir no equilíbrio da emulsão de gorduras no plasma sanguíneo. Contudo, as aplicações sem cimento são pouco utilizadas pelos cirurgiões ortopédicos. Este é, no entanto, um caminho a seguir para se atingir uma melhoria qualitativa das operações protéticas [1].

As perspetivas, no que diz respeito às aplicações de próteses e sua ancoragem sem recorrer à utilização de cimentos, ou com uma ancoragem cujo único objetivo é a ligação imediata, apontam para a necessidade de se utilizar um material que não seja inerte, mas sim, biologicamente ativo e que estimule uma ancoragem natural. Esta necessidade de utilização de materiais bioativos parece ser assegurada pela utilização de substâncias como a hidroxiapatite e alguns tipos de vidros bioativos [1].

A produção de vidros bioativos teve início em 1971, por *Hench et al.* e *Brömer et al.* [4, 5]. A composição deste tipo de materiais tem vindo a ser desenvolvida e é atualmente utilizada para efetuar revestimentos de próteses metálicas, com o objetivo de conseguir

uma ancoragem natural destas próteses, sem que com isso se renuncie às propriedades mecânicas das próteses metálicas. A solução para as próteses de anca consiste, de momento, em fabricar acetábulos e cabeças em alumina com revestimento das partes metálicas que se destinam à ancoragem com vidros bioativos [1].

Em consequência da sua semelhança cristalográfica com o tecido ósseo calcificado, a hidroxiapatite (HA), fórmula química $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, tem atraído a atenção enquanto material de substituição para ossos ou dentes danificados, interesse que tem aumentado nas últimas décadas. Devido a essa semelhança, a HA, mostrou ser superior a qualquer outro material no que respeita à substituição óssea. A utilização de HA como biomaterial, bem como as suas propriedades físicas e químicas ligadas aos fenómenos *in vitro*, foram demonstradas experimentalmente com sucesso [6]. Estudos representativos sobre a dissolução e o crescimento de HA, revelaram-se particularmente importantes na elucidação dos mecanismos das cáries dentárias e dos mecanismos de degradação óssea [6].

Existem diversos tipos de implantes feitos de HA para aplicações ósseas, tendo os destinados à reparação de membros e do queixo sido alvo de um maior interesse e desenvolvimento. A HA encontra ainda aplicações no desenvolvimento de pastas para reparação de dentes [7]. As cáries dentárias são um problema de saúde que pode conduzir a uma rápida deterioração do dente atingido bem como dos dentes adjacentes. Além da patologia apresentada vários autores reportaram, complicações durante gravidez [8], complicações cardíacas [9], arteriosclerose [10], diabetes [11, 12], que podem estar relacionadas com a bactéria responsável pelas cáries dentárias, a qual se dissemina pelo organismo através da corrente sanguínea. A estratégia para prevenir o desenvolvimento das cáries passa por um tratamento efetivo das primeiras lesões [13], no qual o esmalte superficial é removido. No tratamento médico convencional de cáries, a parte do dente afetada pela cárie é retirada por um processo mecânico sendo este espaço seguidamente preenchido por materiais estranhos ao corpo, como por exemplo, resinas ou metais com cimentos de base inorgânica que funcionam como colas [14, 15]. Um dos problemas envolvidos nesta reparação é o frequente surgimento de cáries secundárias na interface entre o dente original e os materiais, ficando esta reincidência a dever-se ao enfraquecimento da adesão com o tempo. As diferenças de expansão térmica e contração do esmalte do dente, e dos materiais de reparação (diferença esta causada pela diferente composição química e diferente estrutura cristalina), impossibilitam uma adesão perfeita, limitando gravemente a qualidade da reparação do dente afetado. A chave para contornar estas questões, passa pela reconstrução da zona afetada com HA, componente inorgânico presente na dentina e no esmalte, sem recorrer a brocagem. Existe hoje em dia, a possibilidade de recorrer a uma pasta com composição específica (à base de HA), que permite de uma forma rápida (uma questão de minutos) formar uma camada com algumas dezenas de micrómetros, no local afetado, camada esta muito semelhante à camada de esmalte de HA [16].

Nas últimas décadas o estudo da HA tem vindo a ser desenvolvido para outras áreas diferentes das dentárias. A hidroxiapatite (HA) sintética, é um biomaterial cerâmico e bioativo, do grupo dos fosfato de cálcio (CaP), pertencente à família das apatites ($A_{10}(BO_4)_6X_2$, com $A=Ca$, $B=P$ e $X=OH$). Apresenta uma razão estequiométrica Ca/P de 1,67 e semelhanças com a componente mineral dos ossos e dentes naturais, tendo a capacidade de interagir quimicamente com o osso, tanto *in vivo* como *in vitro* [17, 18].

A célula unitária deste biocerâmico, representada na Figura 1, pertence ao sistema hexagonal e apresenta como parâmetros de rede $a=b=9,432 \text{ \AA}$ e $c=6,881 \text{ \AA}$. A estrutura cristalina da HA consiste numa rede de dimensões nanométricas de iões hidroxilo (OH^-) localizados no centro de triângulos de Ca^{2+} junto ao eixo c da célula unitária hexagonal, encontrando-se os iões OH^- alinhados em colunas paralelas ao eixo c, juntamente com os iões Ca^{2+} e PO_4^{3-} [18, 19].

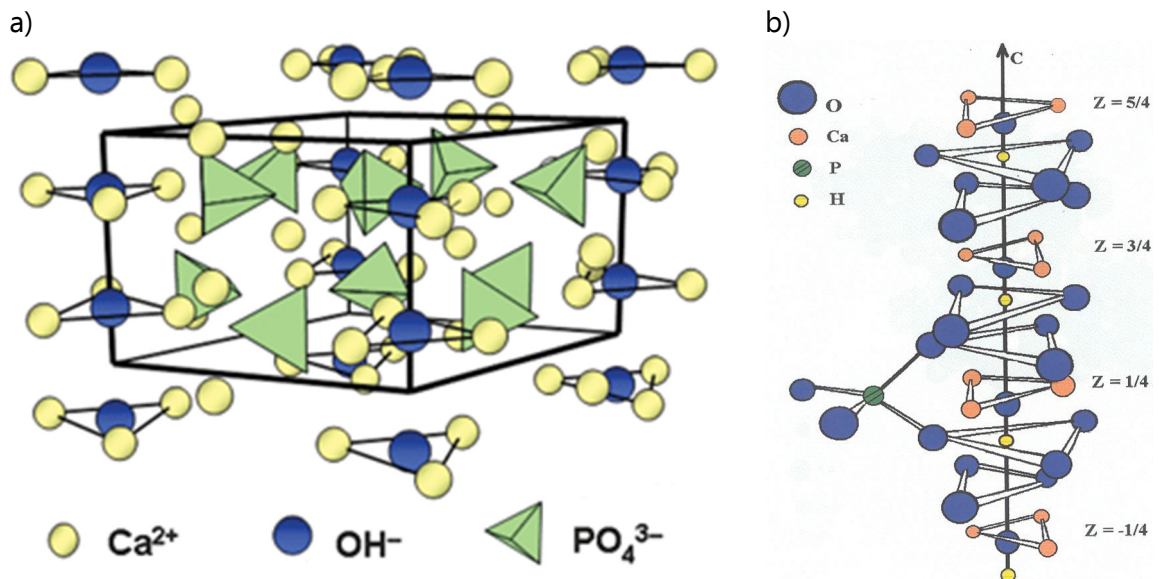


Figura 1: Estrutura da hidroxiapatite: a) célula unitária; b) ao longo do eixo c [20, 21]

Sabe-se que, na realidade, a composição química da hidroxiapatite biológica, embora seja variável ao longo da vida, não possui a fórmula estequiométrica descrita anteriormente ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$), sendo uma apatite deficiente em cálcio, habitualmente enriquecida com outros iões devido à sua facilidade em acomodar uma ampla variedade de substituições [17, 18]. Tais substituições afetam propriedades como a bioatividade, biocompatibilidade, solubilidade e velocidade de degradação da HA [22]. Substituições iónicas recorrentes na HA biológica envolvem a incorporação de iões como o carbonato (CO_3^{2-}), podendo também existir a incorporação de silício (Si), magnésio (Mg), flúor (F), cloro (Cl) e outros elementos. Na Figura 2 encontra-se representada a fórmula química da hidroxiapatite estequiométrica bem como as substituições passíveis de ocorrer nos grupos hidroxilo (OH^-), fosfato (PO_4^{3-}) e cálcio (Ca^{2+}) [23].

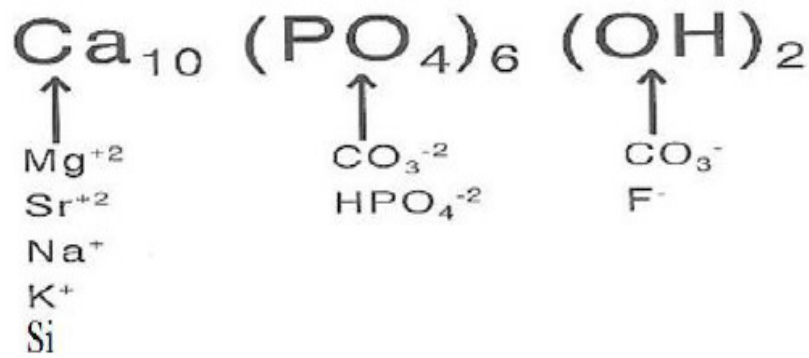


Figura 2: Fórmula química da hidroxiapatite estequiométrica e possíveis substituições iónicas dos grupos hidroxilo (OH⁻), fosfato (PO₄³⁻) e cálcio (Ca²⁺) [23]

A ocorrência de substituições iónicas na hidroxiapatite estequiométrica leva a alterações na sua rede, influenciando a simetria apresentada pelos cristais. Existem duas fases distintas dos cristais de HA: a simetria hexagonal típica da hidroxiapatite sintética e da fluoroapatite Ca₁₀(PO₄)₆F₂, e a simetria monoclinica com grupo espacial, típica da cloroapatite, Ca₁₀(PO₄)₆Cl₂. Apesar da transição de fase da estrutura monoclinica para a hexagonal ocorrer por volta dos 480 K [18, 24], a simetria hexagonal é estável mesmo à temperatura ambiente, uma vez que a simetria monoclinica exige uma exata composição estequiométrica, encontrando-se esta diferença entre as fases, hexagonal e monoclinica, relacionada com a ordem/desordem dos protões em torno dos iões OH⁻ [25]. As substituições iónicas na hidroxiapatite natural vão diminuindo ao longo da vida e a sua estrutura vai-se aproximando da forma estequiométrica, apresentando-se cada vez mais cristalina. Este aumento da cristalinidade da HA com o decorrer dos anos leva a diferenças na velocidade de remodelação do tecido ósseo que se resumem, de um modo geral, a uma diminuição da velocidade de degradação que resulta numa menor atividade de remodelação óssea [26, 27].

A constante procura de materiais com uma velocidade de degradação adequada justifica a tentativa de utilização de fosfatos de cálcio com diferentes relações cálcio/fósforo (Ca/P). De facto, diferentes estudos demonstraram que a taxa de degradação dos fosfatos de cálcio diminui com o aumento da relação Ca/P. No que respeita à velocidade de degradação de alguns fosfatos de cálcio verifica-se a seguinte relação: HA amorfa > α-TCP (fosfato de tricálcio com estrutura monoclinica) > β-TCP (fosfato de tricálcio com estrutura romboédrica) > HA cristalina (estrutura hexagonal) [28].

Características como a sua bioatividade, biocompatibilidade e osteocondução fazem com que a HA seja considerada um material de eleição no campo da substituição/reparação óssea [18, 22]. Entende-se por biocompatibilidade a ausência de reações adversas por parte do hospedeiro à HA, o que resulta numa resposta adequada que, efetivamente, melhora a força de ligação entre este biomaterial e o tecido ósseo e/ou dentina. Por sua vez, bioatividade, de acordo com a definição de Kokubo e Takadama [29], é a capacidade que

um material tem de formar, seletivamente, hidroxiapatite semelhante à existente no osso após imersão do mesmo numa solução simuladora de fluido corporal [30]. Finalmente, osteocondução é a capacidade da HA para adsorver fatores de crescimento osteogénico e criar condições adequadas ao local, permitindo a fixação e proliferação de vários tipos de células, bem como a formação de novo osso à sua superfície, promovendo a adesão da matriz [31]. Para além das propriedades acima descritas, a HA é, ainda, não tóxica e não imunogénica [30], apresentando características de biodegradabilidade/ reabsorbilidade, uma vez que se degrada aquando da sua implantação no hospedeiro, sendo substituída por tecido endogénico [32, 33].

Contudo existem propriedades a ter em consideração aquando da utilização de HA no organismo. A porosidade afeta as propriedades físicas dos biocerâmicos de hidroxiapatite, entre as quais o módulo elástico [34]. No entanto, apesar das desvantagens associadas, para aplicações biomédicas de substituição óssea e matrizes para engenharia dos tecidos, são favorecidos os materiais porosos, com poros de tamanho adequado e interconexões suficientes para que material biológico como células, vasos sanguíneos e matrizes extracelulares possam penetrar na cerâmica, permitindo que novos tecidos se possam regenerar não apenas à volta da superfície mas também no seu interior [35, 36].

É sabido que a HA sintética possui uma fraca capacidade osteogénica (capacidade de adesão) quando comparada com a apresentada pelo tecido ósseo. Após a sua implantação, a HA sintética pode levar dias, ou até mesmo semanas, para começar o processo de mineralização do tecido ósseo, conduzindo conseqüentemente a grandes defeitos/lesões [36]. Como tal, tem-se assistido a um crescente interesse no desenvolvimento de novos materiais cerâmicos de HA que estimulem o crescimento do novo osso a uma taxa mais acelerada, conduzindo a uma recuperação mais rápida do paciente. Muito esforço tem sido dedicado ao desenvolvimento de biomateriais à base de hidroxiapatite, com adesão e adsorção adaptadas, através da modificação da superfície da HA [37]. De entre as possíveis modificações, a polarização da superfície da HA é a que apresenta respostas mais marcantes a nível biológico. A polarização de HA sinterizada induz momentos dipolares no biocerâmico, formando cargas estáveis na sua superfície com pequenas alterações na estrutura do cristal [29]. Esta polarização é conseguida através da aplicação de tensão em superfícies opostas da amostra, criando-se grandes superfícies de cargas elétricas residuais permanentes de $10^{-8} - 10^{-3} \text{ C/cm}^2$, em lados opostos do material, tal como se demonstra na Figura 3 [38].

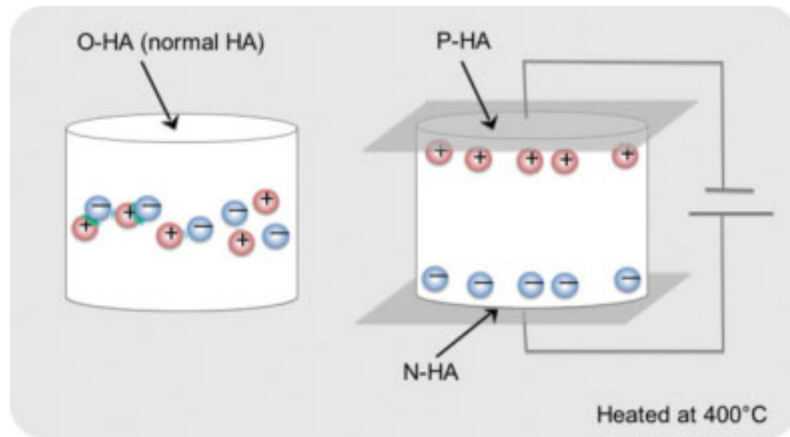


Figura 3: Polarização da hidroxiapatite pela aplicação de um campo elétrico externo [38]

Estudos realizados por *Nakamura et. al* [39] demonstraram que, uma vez polarizada, a HA mantém a densidade de corrente praticamente inalterada durante um longo período de tempo, dado o lento processo de relaxação deste biocerâmico à temperatura biológica.

Contudo, a resposta da HA à aplicação de um campo elétrico é extremamente complexa e não pode ser avaliada de modo independente, pois existem evidências científicas da sua relação com a porosidade e humidade [40], temperatura [41], entre outros fatores. *Yamashita et. al* [42] demonstraram que as condições de polarização elétrica permitem acelerar ou desacelerar o crescimento de cristais apatíticos em cerâmicos de HA polarizados. Estes mesmos investigadores verificaram que as superfícies de HA carregadas, positiva e negativamente, exibem diferentes níveis de atividade das células de reabsorção (osteoclastos) e formação (osteoblastos) óssea [42]. No que se refere aos níveis de atividade dos osteoclastos, numerosos estudos têm investigado o efeito de cargas elétricas e tensões na resposta biológica à HA polarizada não existindo, no entanto, consenso na literatura quanto a qual das cargas superficiais, positiva ou negativa, é mais benéfica para tal resposta. Alguns autores relatam que o crescimento ósseo é acelerado nas superfícies carregadas negativamente e desacelerado nas superfícies carregadas positivamente [18].

Contudo, outros autores afirmam que o crescimento ósseo aumenta nas superfícies de HA carregadas, independentemente da polaridade da carga [43].

Recentemente alguns autores têm vindo a dopar a hidroxiapatite com ferro, com o intuito de uma polarização diferente da elétrica, ou seja, tentar uma polarização magnética nestes compostos [44].

Capítulo 2 – Técnicas de caracterização experimental

Neste capítulo serão descritas as técnicas de caracterização que irão ser utilizadas ao longo desta dissertação. Técnicas de caracterização estrutural, morfológica, elétrica e dielétrica e medições de correntes de despolarização termicamente estimuladas (TSDC).

2.1. Métodos de caracterização estrutural e morfológica

Neste ponto são apresentadas as técnicas de caracterização estrutural e morfológica: análise térmica diferencial, medição da densidade e porosidade, difração de raios-x, espectroscopia de Raman e microscopia eletrônica de varrimento.

2.1.1. Análise térmica diferencial (ATD)

A ATD é uma técnica de medição que tem por objetivo correlacionar a resposta térmica das amostras com as suas transformações estruturais, por comparação com uma amostra de referência. O princípio da ATD baseia-se em medir a temperatura crescente de uma amostra, tendo por comparação um material inerte (geralmente óxido de alumínio - Al_2O_3), sendo possível identificar fenômenos endo ou exotérmicos.

Nesta técnica é medida a diferença de temperatura (ΔT) entre a amostra e o material de referência em função da temperatura, enquanto estas são submetidas a uma programação controlada da temperatura. A Figura 4 mostra o diagrama do compartimento da ATD no qual são colocados dois cadinhos, o da amostra a ser analisada (A) e o do material referência (R), e dois sensores de temperatura (um sensor em cada cadinho), num sistema aquecido por uma fonte de calor cujo valor de temperatura também é lido e registado.

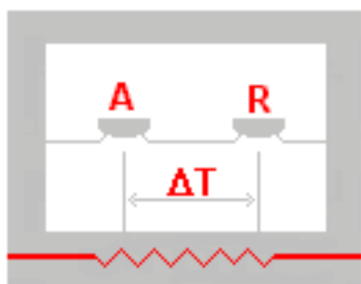


Figura 4: Diagrama esquemático do compartimento da amostra na ATD [45]

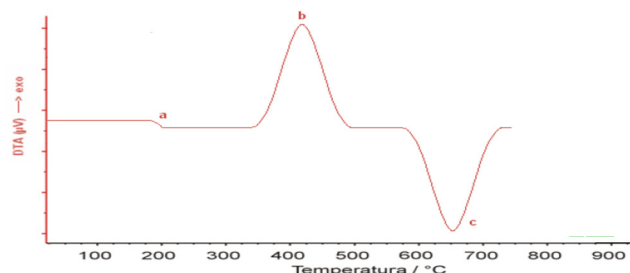


Figura 5: Curva típica de uma ATD. a) Variação da capacidade calorífica b) Reação exotérmica c) Reação endotérmica. [45]

A amostra e o material de referência são submetidos ao mesmo aquecimento monitorizado pelos sensores de temperatura. A referência normalmente usada é o Al_2O_3 , mas também pode ser simplesmente a cápsula vazia (ar). Ao longo do aquecimento a temperatura da amostra e da referência mantém-se igual até que ocorra alguma alteração física ou química na amostra. Se a reação for exotérmica, a amostra irá liberar calor, ficando por um determinado período de tempo, com uma temperatura maior que a da referência.

Do mesmo modo, se a reação for endotérmica a temperatura da amostra será temporariamente menor que a da referência [46].

Alterações de estado da amostra como a fusão, solidificação ou alterações como a cristalização são registadas sob a forma de bandas (Figura 5), sendo a variação da capacidade calorífica da amostra registada como um deslocamento da linha base [47]. Assim, o principal objetivo da utilização da ATD é detetar a temperatura inicial dos processos térmicos e caracterizá-los qualitativamente como, endotérmico e exotérmico, reversível ou irreversível, transição de primeira ou de segunda ordem, etc. Este tipo de informação, bem como a sua dependência em relação a uma atmosfera específica, fazem este método ser particularmente valioso na determinação de diagramas de fase.

As medidas de ATD realizadas na presente dissertação, foram obtidas num equipamento da *Linseis Aparatus* modelo *L62/095*, usando cadinhos de alumina com 40 mg das amostras base em pó, e igual massa de alumina (Al_2O_3) noutra cadinho para usar como referência. A análise térmica foi realizada usando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

2.1.2. Medição da densidade e porosidade

O método de Arquimedes permite determinar a densidade de sólidos de uma forma simples e rápida. O princípio físico associado a este método reside na força de impulsão que um determinado corpo sofre quando é submerso num líquido. Sabendo que a intensidade da força de impulsão é igual ao peso do líquido deslocado, determina-se a densidade da amostra ($\rho_{amostra}$) através da sua pesagem ao ar e quando imersa no líquido, equação (1):

$$\rho_{amostra} = \rho_{líquido} \left(\frac{m_{seca}}{m_{húmida} - m_{imersa}} \right) \quad (1)$$

onde $\rho_{líquido}$ é a densidade do líquido, m_{seca} a massa da amostra seca, $m_{húmida}$ a massa das amostras impregnadas com o líquido e m_{imersa} a massa das amostras submersas no líquido.

Sabendo que o volume total (V_T) de uma amostra porosa é a soma do volume do sólido contendo poros (V_S) com o volume dos respetivos poros abertos (V_{PA}) e fechados (V_{PF}), sendo os poros abertos os que se encontram na superfície da amostra em contacto com o exterior e os poros fechados, os que se encontram no interior dos grão sem contacto algum com o exterior, é dado pela equação (2),

$$V_T = V_S + V_{PA} + V_{PF} \quad (2)$$

onde o volume dos poros abertos e o volume dos poros fechados é dado pelas equações (3) e (4) respetivamente [48],

$$V_{PA} = \left(\frac{m_{húmida} - m_{seca}}{\rho_{líquido}} \right) \quad (3)$$

$$V_{PF} = \left(\frac{m_{imerso}}{\rho_{líquido}} - \frac{m_{seca}}{\rho_{corpo}} \right) \quad (4)$$

Pode-se calcular a percentagem de poros abertos (*PA*) e a percentagem de poros fechados (*PF*) existentes nas amostras pelas equações (5) e (6):

$$PA = \left(\frac{V_{PA}}{V_T} \right) \times 100 = \frac{m_{húmida} - m_{seca}}{m_{húmida} - m_{imersa}} \times 100 \quad (5)$$

$$PF = \left(\frac{V_{PF}}{V_T} \right) \times 100 = \frac{V_T - V_S - V_{PA}}{V_T} \times 100 \quad (6)$$

A determinação das densidades e das massas das pastilhas de hidroxiapatite, foi efetuada usando como líquido de referência água destilada, numa balança *Adam Equipment ADP 110* com o kit de densidades acoplado.

2.1.3. Difração de raios-X (DRX)

A caracterização estrutural de uma amostra é fundamental para a interpretação e compreensão das suas propriedades. A técnica usada para o efeito é a análise de difração de raios-X. Esta técnica permite identificar as diferentes fases cristalinas de uma amostra, produzindo resultados num intervalo de tempo relativamente curto e com elevada precisão. Por ser uma técnica tipicamente não-destrutiva, e relativamente barata, é bastante utilizada.

Nesta técnica os raios-X ao atingirem um material podem ser espalhados elasticamente, sem perderem a energia para os eletrões de um átomo. O fóton de raios-X após a colisão com o eletrão muda a sua trajetória, mantendo porém a mesma fase e energia do fóton incidente.

Se os átomos que geram este espalhamento estiverem agrupados de maneira sistemática, como numa estrutura cristalina, apresentando entre eles distâncias próximas à do comprimento de onda da radiação incidente, pode verificar-se que as relações de fase entre os espalhamentos se tornam periódicas e efeitos de difração podem ser observados em ângulos específicos.

Considerando dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a DRX vão depender da diferença do caminho percorrido pelos raios-X e do comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição é expressa pela lei de Bragg [49], $n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$, representada esquematicamente na Figura 6, onde λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, n à ordem de difração (número inteiro >0),

d_{hkl} à distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índices de Miller) da estrutura cristalina e θ ao ângulo de incidência dos raios-X.

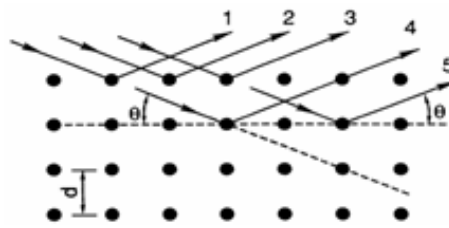


Figura 6: Esquema da difração de raios-X (imagem adaptada [49])

Os difratogramas apresentados na realização experimental desta dissertação, foram adquiridos num difractor *Philips MPD X'Pert* à temperatura ambiente. O registo dos espectros de raios-X foi realizado através de um varrimento contínuo de 2θ entre $20,0^\circ$ e $60,0^\circ$ com um passo de $0,026^\circ$. A montagem experimental deste equipamento utiliza um ânodo de cobre (Cu) que opera a uma corrente de 45 mA e uma tensão de 40 kV, de forma a incidir uma radiação monocromática da linha $K\alpha$ ($\lambda_{K\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$). A identificação das fases cristalinas foi realizada usando a base de dados da *Joint Committee for Powder Diffraction Standards – International Center for Diffraction Data*.

2.1.4. Espectroscopia de Raman

Quando um sólido é iluminado com radiação eletromagnética de intensidade I_0 , a intensidade do feixe é atenuada após o mesmo ter atravessado a amostra, isto é, a intensidade I_T correspondente à intensidade do feixe transmitido é inferior à intensidade I_0 (I_T é frequentemente expressa pela lei de *Beer-Lambert*, $I_T = I_0 \exp(-\alpha \cdot d)$, onde α é o coeficiente de absorção e d a espessura da amostra) [50]. Existem três processos que contribuem para a atenuação do feixe: absorção, reflexão e dispersão. Neste último processo a luz pode ser dispersa em várias direções através de processos elásticos (à mesma frequência que a radiação do feixe incidente) ou inelásticos (frequências diferentes da radiação do feixe incidente). Ao processo de dispersão inelástica de fótons por excitação do material designa-se por dispersão de Raman.

A espectroscopia de Raman trata-se de uma técnica que usa uma fonte monocromática de luz, que ao atingir um objeto é espalhada, gerando luz da mesma energia ou de energia diferente da incidente. No primeiro caso, o espalhamento é chamado de elástico (dispersão de *Rayleigh*) e não é de interesse, mas com o segundo, espalhamento inelástico (dispersão de Raman), é possível obter muitas informações importantes sobre a composição química do objeto a partir dessa diferença de energia. Como se trata de uma fonte monocromática, a mesma vai ter uma frequência de radiação f_0 . Essa radiação vai fazer vibrar as ligações moleculares da amostra com frequência f_m , quando as moléculas

oscilantes radiam luz à frequência da radiação incidente, ocorre a dispersão de *Rayleigh*, a diferença e a soma de frequências, $f_0 - f_m$ e $f_0 + f_m$, respectivamente, corresponde à dispersão de Raman. Assim, $f_0 - f_m$ e $f_0 + f_m$ designam-se por desvio de *Stokes* e desvio *Anti-Stokes*, respectivamente [50, 51], como ilustrado a Figura 7.

Na prática, um feixe de radiação monocromática de baixa potência é usado para iluminar pequenas áreas da amostra e ao incidir sobre essa área, é espalhado em todas as direções, sendo que uma pequena parte dessa radiação é espalhada inelasticamente, isto é, com frequência (ou comprimento de onda) diferente da incidente ($E = hf$ ou $E = hc/\lambda$), obtendo-se a frequência de vibração das ligações moleculares.

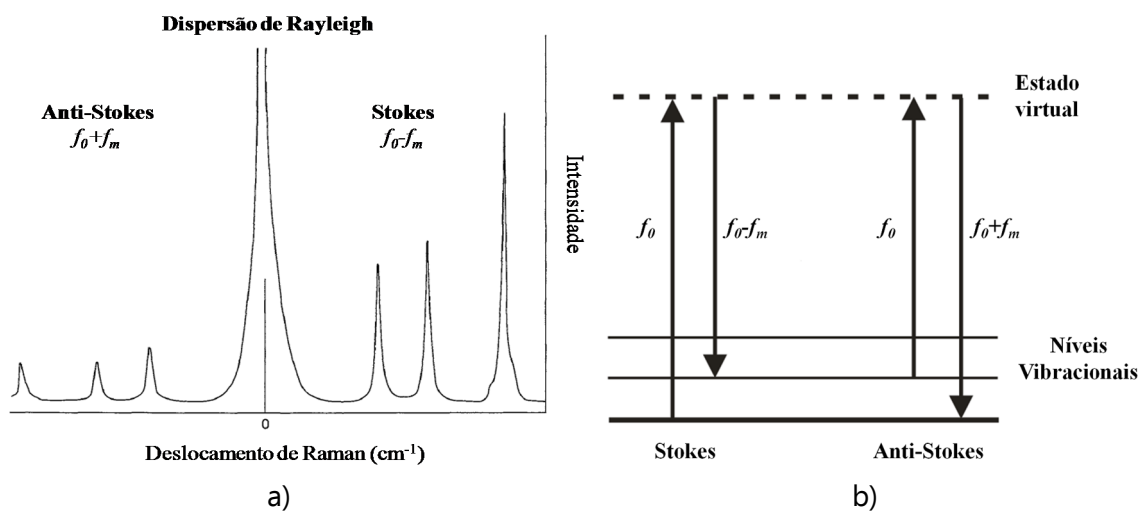


Figura 7: a) Exemplo de um espectro de Raman com a representação da dispersão de *Rayleigh* e desvios de *Stokes* e *Anti-Stokes* (adaptado de [52]); b) Desvios de Stokes e Anti-Stokes (adaptado de [53])

Os espectros de Raman deste trabalho foram realizados no espectrómetro *Jobin Yvon – Horiba HR 8000 UV* do Departamento de Física da Universidade de Aveiro, à temperatura ambiente, utilizando um laser de 441,6 nm, uma objetiva de 50x e fendas de 300 μm, definindo o tempo de integração para 10 segundos, e o espectro final resultante da média de 2 espectros realizados.

2.1.5. Microscopia eletrônica de varrimento (MEV)

A análise do aspeto morfológico de uma amostra é particularmente importante quando se pretende efetuar uma correlação entre as propriedades de um material com as técnicas/parâmetros e condições de crescimento. Neste sentido, recorre-se, para análises da topologia e da morfologia das amostras a técnicas de microscopia. A microscopia ótica é consideravelmente insuficiente, limitada por princípios físicos e tecnológicos, para observar ao pormenor tais características. As principais desvantagens desta técnica residem

no facto de possuir uma profundidade de campo muito baixa para escalas muito pequenas, e por ainda não ser possível obter uma resolução tipicamente inferior a $0.2 \mu\text{m}$ devido a fenómenos óticos como a difração da radiação.

A microscopia eletrónica, como o nome indica, utiliza eletrões para formar uma imagem da superfície da amostra. O facto de se utilizar eletrões, traz diversas vantagens, pois sendo partículas carregadas negativamente é possível controlar a sua energia acelerando-as através de um potencial elétrico regulável, assim como utilizar "lentes" magnéticas que não possuem tantas limitações como as óticas, permitindo então obter resoluções e profundidade de campo muito superiores. Além disso, é uma técnica que para além de uma caracterização morfológica permite, qualitativamente, efetuar análise química às superfícies (livre e de fratura). O princípio desta técnica consiste basicamente em fazer incidir um feixe de eletrões, acelerados a partir de um potencial elétrico muito elevado (tipicamente entre 40 kV e 1 MV), na superfície da amostra, na qual deve ser depositada uma camada de carbono que atua como condutor. A interação dos eletrões altamente energéticos com a amostra pode dar origem a diferentes efeitos, como ilustra a Figura 8.

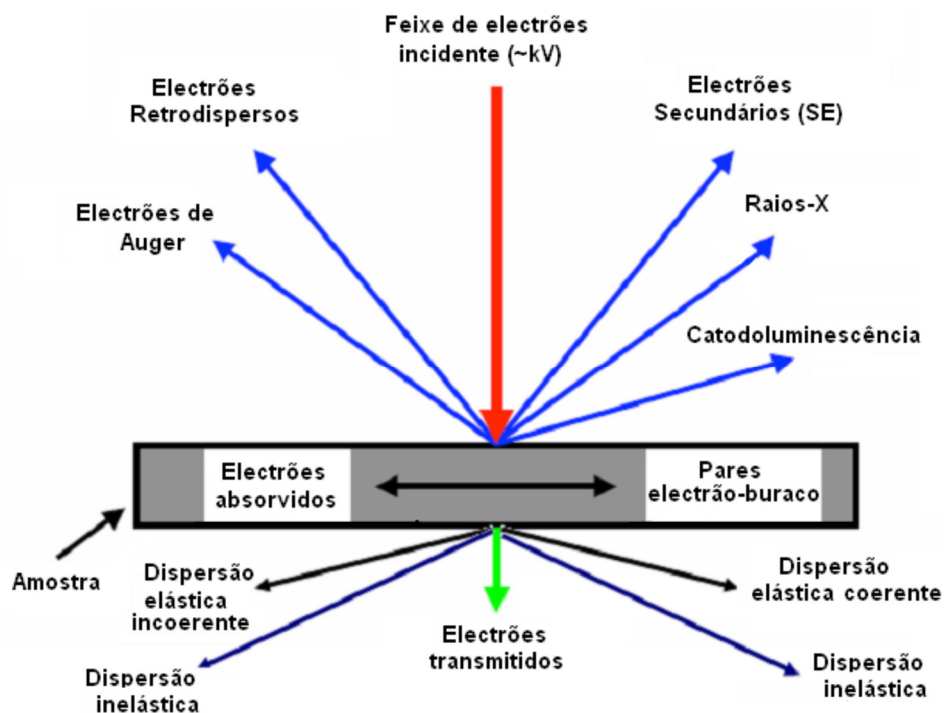


Figura 8: Fenómenos resultantes da interação de eletrões muito energéticos com a matéria (imagem adaptada de [49])

As imagens de MEV apresentadas nesta dissertação foram obtidas no microscópio *VEGA TESCAN*. Foi realizada uma deposição de uma camada de carbono para todas as amostras analisadas, por forma a tornar a sua superfície condutora.

2.2. Técnicas de caracterização elétrica e dielétrica

2.2.1. Medição da condutividade dc

A condutividade elétrica (σ) é usada para caracterizar um material sobre a sua capacidade de condução elétrica. A condutividade, definida como o inverso da resistividade de um material está ligada a parâmetros como a quantidade de portadores de carga existentes numa amostra, ou com a facilidade ou dificuldade com que esses mesmos portadores se movimentam [54].

A Figura 9 mostra a diferença entre os valores de condutividade, à temperatura ambiente, para os materiais metálicos, semicondutores e isolantes (dielétricos). Salienta-se a diferença de cerca de 20 ordens de grandeza entre os metais e os isolantes. Os materiais condutores atingem valores de condutividade $\sigma > 10^6$ S/m, os semicondutores $10^4 < \sigma < 10^{-4}$ S/m, enquanto que os materiais considerados isolantes elétricos adquirem valores de condutividade inferiores a 10^{-6} S/m.

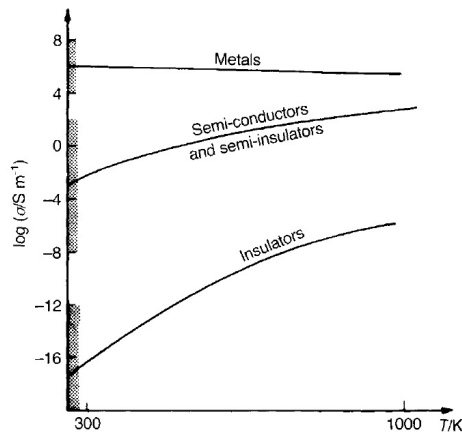


Figura 9: Condutividade elétrica para diferentes classes de materiais [54]

A corrente elétrica flui através de um sólido condutor quando existe uma diferença de potencial. A densidade de corrente \vec{J} , equação (7), é proporcional ao campo elétrico.

$$\vec{J} = \frac{\vec{E}}{\rho_E} = \sigma \vec{E} \quad (7)$$

\vec{E} representa o campo elétrico, ρ_E a resistividade elétrica e σ a condutividade elétrica. Por definição a densidade de corrente, \vec{J} , é a quantidade de carga que passa por unidade de área e de tempo. Para uma corrente I que passa através de um dado material sólido, com uma secção transversal correspondente a uma área A , e submetido a uma diferença de potencial ΔV , a densidade de corrente no corpo sólido será I/A . Assim, o campo elétrico será $\Delta V/\Delta x$ e a densidade de corrente poderá ser definida de acordo com a equação (8).

$$J = \frac{I}{A} = \sigma \frac{\Delta V}{\Delta x} \quad (8)$$

onde Δx representa a espessura do corpo. Partindo da Lei de Ohm, equação (9), é possível deduzir uma expressão para a condutividade de materiais ôhmicos, equação (10).

$$V = RI \Rightarrow I = \frac{V}{R} = GV \quad (9)$$

Assim, considerando um condutor de espessura d e área de secção A , a resistência será dada por:

$$R = \rho_{dc} \frac{d}{A} = \frac{1}{\sigma} \frac{d}{A} \Leftrightarrow \sigma_{dc} = \frac{1}{R} \frac{d}{A} \quad (10)$$

onde R é a resistência elétrica do condutor (Ω); ρ_{dc} é a resistividade elétrica do material ($\Omega.m$); σ é a condutividade elétrica do material (S/m); $G=1/R$, corresponde à condutância elétrica do material (S); I é a intensidade de corrente (A) e V a tensão aplicada (V); A a área dos elétrodos (m^2), d a espessura da amostra (m).

Em alguns materiais a variação da condutividade com a temperatura tem um comportamento típico da equação de Arrhenius, equação (11) [54, 55]:

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 e^{\left(-\frac{E_{adc}}{K_B T}\right)} \quad (11)$$

em que T representa a temperatura (K ou °C), E_{adc} representa a energia de ativação (kJ/mol), σ_0 um fator pré-exponencial e K_B a constante de Boltzmann (J/K). Esta expressão, quando aplicável, permite estimar a energia de ativação do processo de condução. Por definição a energia de ativação é a menor energia necessária para que os elétrons, ou outros transportadores de carga, de um dado material, passem para um estado de condução. Para o cálculo da energia de ativação é necessário linearizar a equação aplicando logaritmos à equação (11), fazer o gráfico do $\ln \sigma$ em função do inverso da temperatura e posteriormente efetuar uma regressão linear, equação (12) [54, 55].

$$\ln \sigma = -\frac{E_{adc}}{K_B} \frac{1}{T} + \ln \sigma_0 \quad (12)$$

Para uma reta do tipo $y = mx + b$ a regressão linear fica com os seguintes parâmetros: $\ln(\sigma)=y$; $-\frac{E_{adc}}{K_B} = m$; $1/T=x$; $\ln(\sigma_0)=b$, em que a energia de ativação é calculada através da

seguinte expressão: $E_{Adc} = -mK_B$, sendo m o declive da reta e K_B a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K).

2.2.2. Medição da condutividade ac e permitividade dielétrica

Um condensador é um sistema constituído por dois condutores separados por um material isolante e polarizável designado dielétrico, tendo a capacidade de armazenar energia num campo elétrico. Existem diferentes geometrias de condensadores, por exemplo esférico, de placas paralelas ou cilíndrico. Em relação ao condensador de placas paralelas (C_0), as referidas placas estão separadas por uma distância d , a qual deve ser sempre menor que qualquer das dimensões lineares das placas, para originar uma distribuição de linhas de campo elétrico uniforme. A capacidade de um condensador, C , aumenta ($C > C_0$) quando lhe é introduzido um material dielétrico ($\epsilon_r > 1$). O conceito dielétrico é atribuído a qualquer substância com baixa condutividade e que, simultaneamente, possa ser polarizada.

Caracteriza-se um material dielétrico do ponto de vista da sua interação com um campo elétrico, através de duas propriedades fundamentais que são: a permitividade absoluta ou constante dielétrica do meio (ϵ) e a suscetibilidade elétrica (χ_e). Define-se ainda a grandeza permitividade relativa, equação (13), ou constante dielétrica do material (ϵ_r) como a razão entre ϵ e ϵ_0 , onde ϵ_0 é permitividade do vazio.

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = 1 + \chi_e \quad (13)$$

O aumento da capacidade de um condensador, quando um dielétrico é colocado entre as suas placas, pode ser medido através da constante ϵ , mantendo a razão constante entre a espessura e a área. A permitividade complexa é dada pela equação (14) [54], e para este caso pode considerar-se que as amostras comportam-se como um condensador de placas paralelas, pois a área (A) é duas ordens de grandeza superior à espessura (d). Como na realidade não existem condensadores ideais, a permitividade complexa é devida à descarga do condensador, visto que um condensador real é um circuito R//C (Figura 10), em que a resistência (R) é o que influencia a descarga.

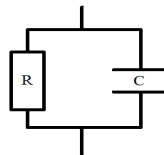


Figura 10: Configuração R//C

$$\epsilon = \epsilon' + i\epsilon'' \Leftrightarrow \epsilon = \left(C \frac{d}{A\epsilon_0} \right) + i \left(\frac{dG}{\omega A\epsilon_0} \right) \quad (14)$$

as componentes ϵ' e ϵ'' representam a parte real e imaginária, respetivamente, da permitividade complexa; C é a capacidade (F); d a espessura da amostra (m); A a área de eletrodo (m^2); ϵ_0 é a permitividade do vazio ($8,85 \times 10^{-12}$ F/m); G é a condutância e ω é a frequência angular definida como $\omega = 2\pi f$ (rad/s) [55].

A condutividade ac (σ_{ac}), para uma determinada temperatura e frequência, pode ser determinada pela equação (15) [54, 55]:

$$\sigma_{ac} = \omega \epsilon_0 \epsilon'' \quad (15)$$

O parâmetro $\text{tg}(\delta)$, designado por fator de perdas do dielétrico, pode ser calculado usando a equação (16):

$$\text{tg}(\delta) = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (16)$$

2.2.3. Corrente de despolarização termicamente estimulada (TSDC)

A técnica TSDC (*Thermally Stimulated Discharge Current*) tem sido utilizada como uma poderosa ferramenta em numerosas investigações de carga espacial, observada pelo aquecimento dos mais variados materiais (em diferentes meios) sob um amplo intervalo de temperaturas (usualmente 15-600 K), após a polarização por um campo eléctrico ($E_p \approx 10^1 - 10^4$ kV/m), numa temperatura de polarização definida (T_p) [56, 57]. Os fenómenos observados ocorrem devido à sensibilidade da orientação molecular, fragmentos ou dipolos ligados, e cargas livres (protões, iões e eletrões) ao campo eletromagnético ou eléctrico externo. Isto é, a orientação de um sistema de dipolos e distribuição de cargas é caracterizada por determinadas "memórias" estruturais e espaciais específicas para o material estudado. Características dessa memória estão relacionadas com a dependência do tempo/temperatura de relaxação dos dipolos (cargas ligadas que causam relaxação dipolar), carga espacial e cargas livres (iões, protões e eletrões que fornecem relaxações de corrente direta (dc) assim como relaxação da carga relacionada com o mecanismo de Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) associado à polarização na interface) [58].

Na base da utilização desta técnica assenta o facto de todos os materiais serem suscetíveis a polarização, uma vez que a nuvem eletrónica dos átomos e moléculas sente a aplicação de campos eletromagnéticos ou eléctricos externos, bem como campos produzidos por átomos ou moléculas vizinhas. Se um campo é forte o suficiente e é aplicado por um período de tempo suficientemente grande, a estrutura da rede de moléculas pode diferir significativamente da estrutura observada sem a ação do campo. Se o sistema é congelado com o campo a baixa temperatura (por exemplo inferior a 100 K), então a rede de dipolos pode diferir da mesma observada para a amostra sem a aplicação do campo. Por

outras palavras, a polarização é imobilizada pelo arrefecimento da amostra até uma temperatura T_0 suficientemente baixa, prevenindo a despolarização do sistema por energia térmica. Este processo é válido para sistemas com energia de ativação, como orientações de dipolos e cargas espaciais. Se, posteriormente, o sistema é aquecido a uma determinada taxa (β), então os dipolos individuais, aglomerados dos mesmos e estruturas contínuas desmobilizam-se, despolarizando a uma temperatura característica. Mudanças na mobilidade das diferentes espécies do sistema podem ser registadas pela corrente de descarga, causada principalmente pela rotação dipolar de relaxamento, até ao surgimento da relaxação DC causada pelos iões e eletrões móveis e pela libertação de cargas presas em armadilhas (resultante da aplicação do campo elétrico) [59]. Uma vez que os processos de relaxação são sensíveis a características químicas e estruturais, para cada mecanismo de polarização, pode ser medido um pico inerente de corrente. A partir da posição do pico na escala da temperatura, bem como do seu tamanho e forma, esta técnica permite aceder a parâmetros dinâmicos e termodinâmicos (entre os quais energia de ativação da relaxação, E_a , carga total e tempo de relaxação, τ) [19].

Esta técnica, apresentada na Figura 11, consiste na polarização uniforme da amostra pela aplicação de um campo elétrico, E_p , a uma temperatura constante, T_p , durante um período de tempo, t_p (no presente trabalho $t_p=30$ min), suficientemente grande para permitir que as diferentes unidades móveis do material se orientem sob a ação do campo elétrico dc.

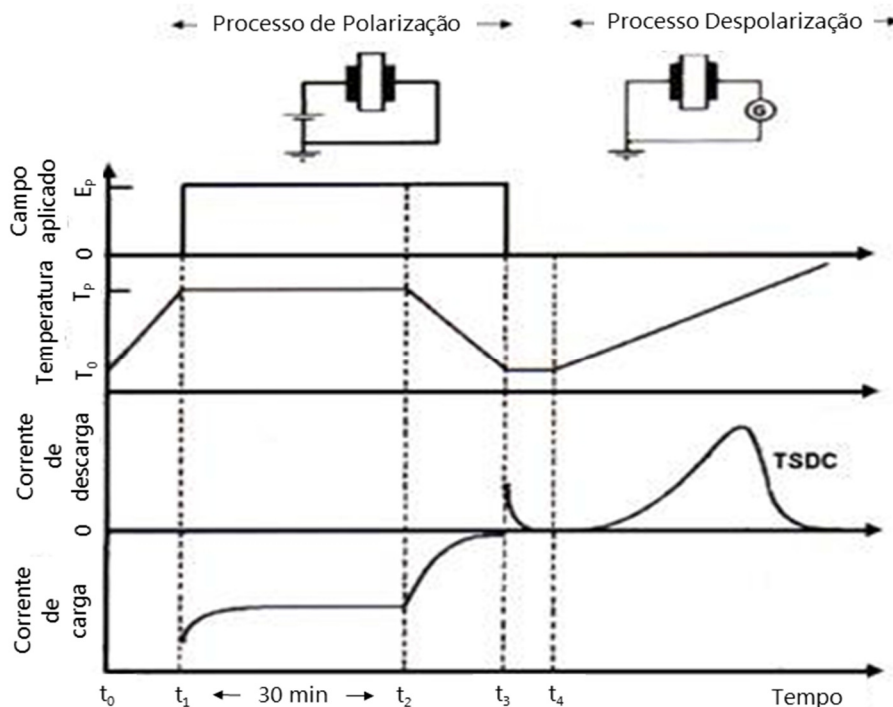


Figura 11: Esquema de todo o processo de TSDC (adaptado de [58])

A configuração de polarização é então congelada devido a uma queda rápida na temperatura, para uma temperatura T_0 baixa o suficiente, de modo a que a mobilidade molecular possa ser considerada nula. À temperatura T_0 o campo é desligado e a amostra é curto-circuitada durante um período de tempo, para que se possa eliminar a carga espacial de rápida relaxação e estabilizar a amostra a esta temperatura. Por último, durante um aumento linear da temperatura, o retorno ao equilíbrio das entidades previamente orientadas gera uma corrente de despolarização, I_d , que é registada, em função da temperatura, com um electrómetro de elevada sensibilidade [60].

Desta a partir dos dados obtidos podemos calcular a carga armazenada utilizando a equação (17) [25, 39],

$$Q(T) = \frac{1}{\beta} \int_T^{\infty} J(T) dT \quad (17)$$

onde, $Q(T)$ é a carga total (C), β é a taxa de aquecimento ($^{\circ}\text{C/s}$), T a temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e $J(T)$ é a densidade de carga (A/cm^2).

O tempo de relaxação (τ) a uma determinada temperatura (T) é dado pela equação (18) [25, 39]:

$$\tau(T) = \frac{1}{\beta J(T)} \int_T^{\infty} J(T) dT \quad (18)$$

A energia de ativação do processo de despolarização no caso da hidroxiapatite pode ser calculada utilizando a dependência de Arrhenius, equação (19) [25, 39],

$$i(T) = i_0 e^{\left(-\frac{E_a}{K_B T}\right)} \quad (19)$$

em que, $i(T)$ é a corrente eléctrica de despolarização (A) em função da temperatura, i_0 é um fator pré-exponencial (A), E_a é a energia de ativação (kJ.mol^{-1} / eV) e K_B é a constante de Boltzmann.

Para se poder obter a energia de ativação do processo de despolarização é necessário linearizar a equação 19 aplicando logaritmos, como está representado na equação (20).

$$\ln(i(T)) = \ln(i_0) - \frac{E_a}{K_B T} \quad (20)$$

Capítulo 3 – Resultados e discussão

Neste capítulo será apresentado a preparação dos pós de hidroxiapatite e também serão apresentados os resultados das técnicas aplicadas e respectiva discussão.

3.1. Preparação das amostras

Nesta secção será apresentada a forma como as amostras foram obtidas e preparadas.

3.1.1. Preparação da Hidroxiapatite

A hidroxiapatite (HA) utilizada nesta dissertação foi fornecida pela empresa *Altakitin, SA* sob a forma de pó com um grau de pureza superior a 99 %.

A HA foi obtida através do método de precipitação química em meio aquoso [61, 62], em que uma quantidade adequada de nitrato de cálcio tetra-hidratado ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$) é dissolvido em água desionizada, enquanto isso, pequenas quantidades de fosfato de amónio ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) são adicionadas lentamente à solução, para que a razão estequiométrica de Ca/P seja obtida. O pH da solução é controlado através da adição de hidróxido de amónio (NH_4OH). A solução é agitada durante 24 h, até que toda a reação esteja completa. Após essas 24 h, a solução é centrifugada e lavada com água desionizada várias vezes para retirar algum excesso de reagentes. Posteriormente o precipitado é retirado através de filtração por vácuo e seco. De seguida é moído e por fim é submetido a uma peneiração. Na Figura 12 está representado esquematicamente todo o processo de fabrico dos pós de hidroxiapatite.

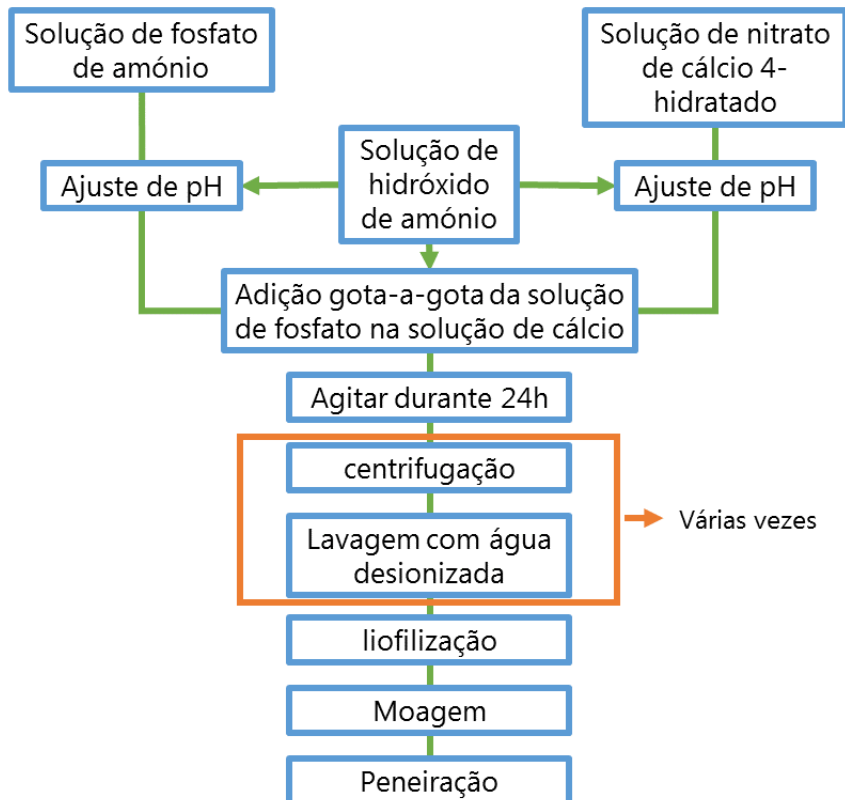


Figura 12: Diagrama esquemático do processo de fabrico da hidroxiapatite

A empresa disponibilizou três tipos diferentes de pós de HA, hidroxiapatite com um grau de pureza de 100 % ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), pó bifásico (fases $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ e β -TCP (fosfato de tricálcio)) e pó bifásico com magnésio como está representado na Tabela 1.

O método para a obtenção do pó bifásico é o mesmo utilizado para a obtenção da Hidroxiapatite. A única diferença é a concentração das soluções de partida. Para obtenção da hidroxiapatite as soluções de partida têm uma concentração de forma a que a razão estequiométrica de Ca/P seja 1,67. Nos pós bifásicos essas concentrações das soluções de partida terão que ter uma razão Ca/P entre 1,5 e 1,67 (dependendo da composição bifásica final que se queira obter) [63].

Para a inclusão do Mg, a mesma é feita aquando da dissolução do precursor de cálcio. Ou seja, pesa-se o nitrato de cálcio adiciona-se o nitrato de Mg e depois a água para dissolver os dois ao mesmo tempo. Quando se faz a reação (adicionando a solução de fósforo) o Mg já está em solução e fica incorporado na estrutura cristalina do pó final [64, 65].

No caso das amostras bifásicas a percentagem mássica de β -TCP não poderá exceder os 25% e a percentagem máxima de Mg os 0,49%.

As três amostras presentes na Tabela 1 são daqui em diante designadas por amostras base, pois são as amostras de referência para o estudo efetuado ao longo desta dissertação.

Tabela 1: Amostras fornecidas pela empresa Altakitin,SA

| Nome | Composição |
|-------------|---|
| HAP | $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ |
| HTCP | $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + \beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (β -TCP) |
| HTCP-Mg | $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + \beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Mg}$ |

Para se poder realizar as técnicas de caracterização referidas no capítulo 2, as amostras até então em pó foram transformadas em pastilhas, usando para o efeito uma prensa *Specac* e um molde de 13 mm de diâmetro. Foram utilizadas 550 mg de cada amostra base, aplicando uma pressão máxima 3 toneladas durante 1 minuto, obtendo-se pastilhas de 2 mm de espessura.

Posteriormente, os pós das amostras base foram dopados com ferro (II), usando FeCl_2 e com ferro (III) (FeCl_3), dando origem a duas séries de amostras. Em cada série a percentagem de ferro adicionada foi de 0,1 %, 1 %, 2 % e 10 % em massa. Estas percentagens de dopante foram adicionadas às amostras base, através da mistura dos pós base com os pós de $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ num almofariz de ágata, até os pós ficarem o mais homogêneos possível. Seguidamente, também estas amostras foram transformadas em pastilhas, utilizando os mesmos parâmetros acima referidos, 550 mg dos pós base e

adicionando as respectivas percentagens mássicas de dopante. Foram preparadas as amostras que constam na Tabela 2.

Tabela 2: Amostras preparadas com a respetiva dopagem

| Nome | Dopante | % Dopante (massa) |
|--------------------------|-------------------|-------------------|
| HAP_Fe ²⁺ | FeCl ₂ | 0,1 ; 1 ; 2 ; 10 |
| HAP_Fe ³⁺ | FeCl ₃ | 0,1 ; 1 ; 2 ; 10 |
| HTCP_Fe ²⁺ | FeCl ₂ | 0,1 ; 1 ; 2 ; 10 |
| HTCP_Fe ³⁺ | FeCl ₃ | 0,1 ; 1 ; 2 ; 10 |
| HTCP-Mg_Fe ²⁺ | FeCl ₂ | 0,1 ; 1 ; 2 ; 10 |
| HTCP-Mg_Fe ³⁺ | FeCl ₃ | 0,1 ; 1 ; 2 ; 10 |

3.1.2. Análise Térmica Diferencial (ATD)

Para saber se existem e de que tipo são os fenómenos térmicos que podem ocorrer durante o aquecimento dos materiais preparados, efetuou-se a análise térmica diferencial ao pó das três amostras base. Esta técnica não foi efetuada aos pós das amostras base dopadas com ferro (II) e com ferro (III). A ATD foi efetuada desde a temperatura ambiente até aos 1200 °C. O resultado obtido está representado no espectro da Figura 13.

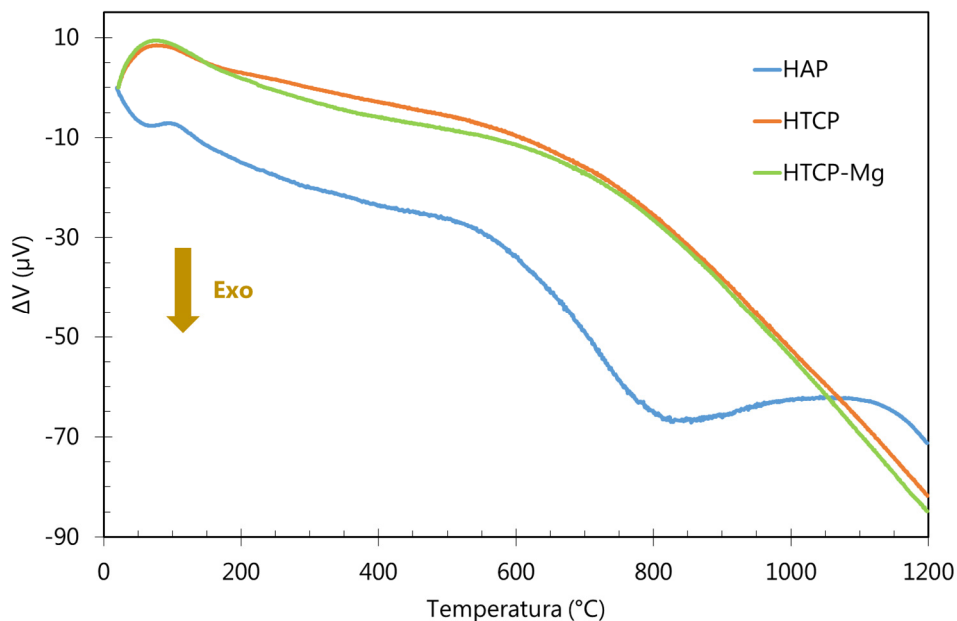


Figura 13: ATD dos pós das amostras base

Da análise da Figura 13, retém-se que o processo endotérmico situado aos 80 °C nas amostras de HTCP e HTCP-Mg é devido à evaporação de água presente na superfície das amostras, processo esse que ocorre na amostra de HAP aos 100 °C. Na HAP a banda situada entre os 500 °C e os 800 °C deve-se à combustão de resíduos associados à presença de amónio. Este último fenómeno não se verifica nas amostras bifásicas (HTCP e HTCP-Mg). Os resultados obtidos por ATD encontram-se de acordo com o reportado na literatura [66].

3.1.3. Tratamentos térmicos

A Figura 14 mostra o diagrama usado para tratar termicamente as pastilhas dos pós base e as dopadas com ferro. Este tratamento teve como objetivo principal promover uma agregação dos grãos (sinterização), aumentando dessa forma a densidade através da diminuição da porosidade. Esta sinterização irá promover uma maior estabilidade mecânica à pastilha.

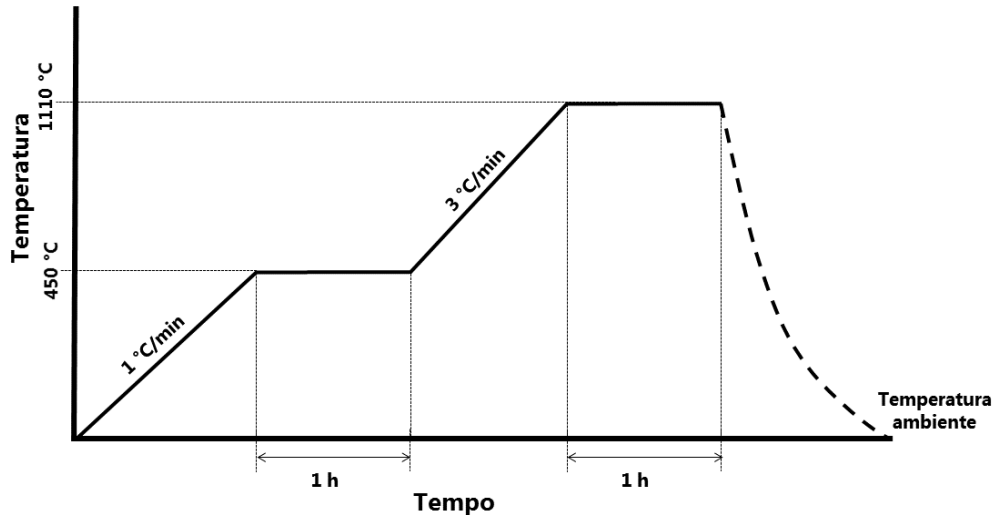


Figura 14: Diagrama de tratamento térmico aplicado a todas as amostras

O perfil usado tem como justificação o seguinte: aumento inicial da temperatura a uma taxa de 1 °C/min com o objetivo de eliminar os resíduos presentes nas amostras base, mantendo-se a 450 °C durante 1 h para garantir a total volatilização dessas espécies não desejáveis. Posteriormente, aumentou-se a temperatura de tratamento para os 1110 °C, a uma taxa de 3 °C/min, que de acordo com os dados obtidos pela *Altakitin*, esta é a menor temperatura possível que permite promover a sinterização das pastilhas sem alteração de fases (o que está de acordo com o ATD efetuado). Estudos revelam que esta temperatura poderá ser elevada até aos 1400 °C [67], no entanto temperaturas acima dos 1200 °C provocam uma mudança nas fases de β -TCP para α -TCP [68], o que neste caso não é desejável.

3.2. Caracterização estrutural e morfológica

Nesta secção está descrita a caracterização estrutural e morfológica das amostras.

3.2.1. Densidade e porosidade

A densidade e a conseqüente porosidade das amostras são muito importantes em processos de condutividade elétrica e de armazenamento de cargas, desta forma para tentar perceber mais tarde estes processos, foi necessário realizar medidas de densidade e de porosidade das amostras.

Foram utilizadas três pastilhas de cada pó base. Estas pastilhas possuem massas iguais e dimensões idênticas de forma a facilitar a medida e cálculo da densidade e porosidade. O resultado final resultou da média aritmética das medidas efetuadas nas três pastilhas para cada caso.

A medida e cálculo destas grandezas não se efetuou para as amostras dopadas com ferro, pois as mesmas não o permitiram devido ao seu comportamento mecânico instável quando mergulhadas no líquido.

Na Figura 15 estão representados os valores de densidade e de porosidade das amostras base. Da análise retira-se que a amostra HAP possui menor densidade e consequentemente, maior porosidade total. As amostras HTCP e HTCP-Mg possuem uma densidade muito semelhante, contudo a porosidade total da HTCP (23,46 %) é a mais baixa de todas estando a porosidade total da HTCP-Mg (29,59 %) próxima da HAP (31,40 %). Do cálculo efetuado (seção 2.1.2) verifica-se que a grande contribuição para o valor de porosidade total de todas as amostras (>31 %) é a componente associada aos poros abertos. As incertezas presentes nestas medidas são pequenas, e devido a isso as barras de erro não são visíveis em alguns pontos.

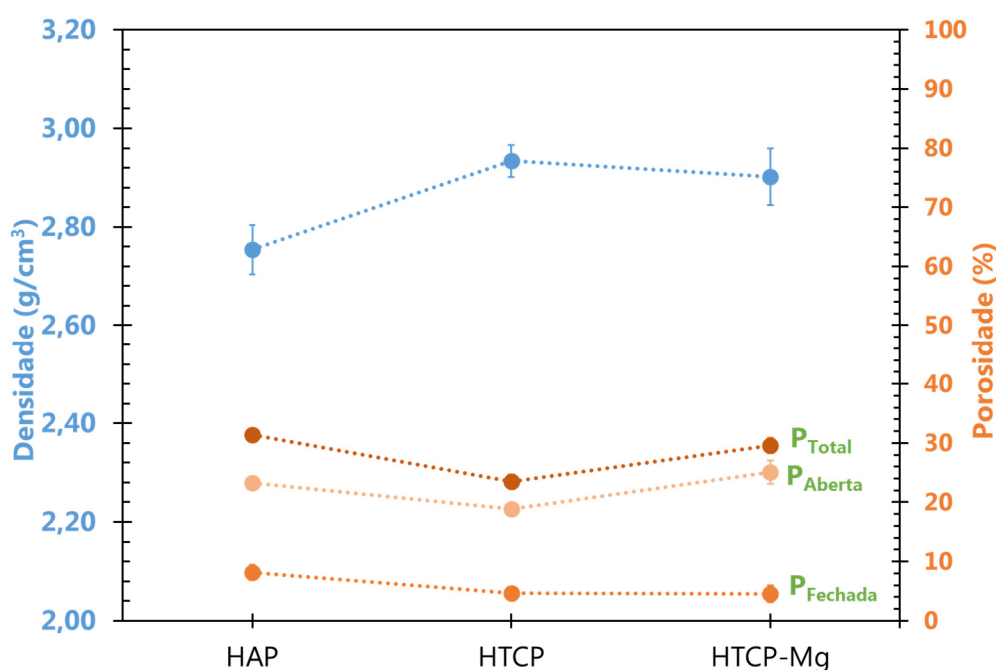


Figura 15: Densidade e porosidade das amostras base

3.2.2. Difração de raios-X (DRX)

A Figura 16 apresenta o espectro de DRX das amostras base. Denota-se através desse espectro que a amostra de HAP apresenta apenas uma única fase ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). Desta forma pode afirmar-se que este pó pode ser classificado de hidroxiapatite com um muito elevado grau de pureza (100 %). Nas amostras bifásicas (HTCP e HTCP-Mg), o difratograma

de DRX apresenta em ambas a fase cristalina $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (β -TCP), o que vem de acordo com o objetivo inicial.

Refira-se que em qualquer uma das amostras base não foi detetado qualquer máximo de difração associado a fases secundárias.

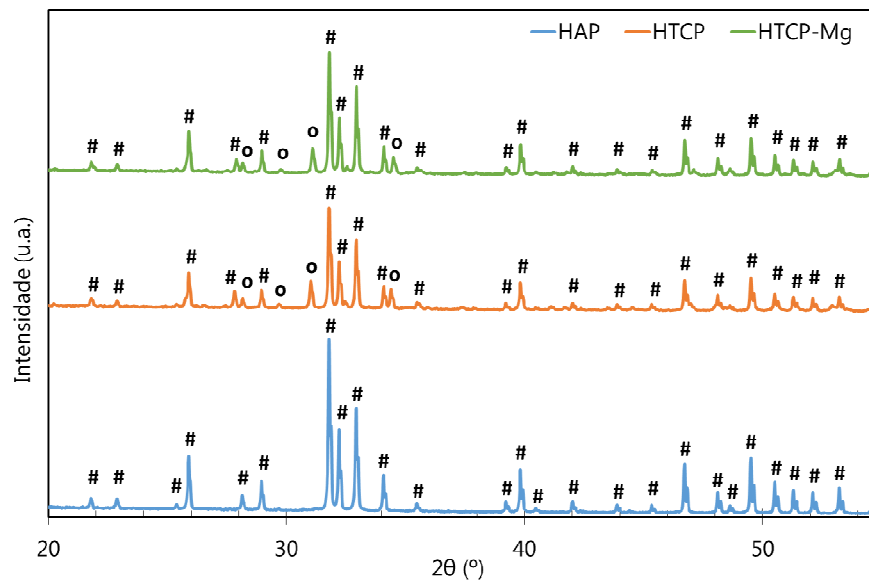


Figura 16: DRX das amostras base tratadas termicamente; #- $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; o- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

Os difratogramas de raios-X das amostras dopadas com ferro (II) e com ferro (III) estão presentes na Figura 17.

No espectro da amostra de hidroxiapatite pura, isto é com 100 % da fase cristalina de $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$ (HAP), dopada com ferro(II), verifica-se que apenas na dopagem com 10 % de FeCl_2 existe a presença de uma fase de Fe_2O_3 , proveniente da oxidação do íon ferro durante o processo de tratamento térmico que foi realizado ao ar, ou seja, a uma atmosfera rica em O_2 . Nas dopagens com 0,1 %, 1 % e 2 % não se verifica qualquer formação de fases secundárias, apenas a fase de hidroxiapatite, tal como acontece no caso da dopagem com FeCl_3 . No entanto na dopagem com 10 % de ferro (III), além da presença de Fe_2O_3 , também se detetou a fase cristalina de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

No caso da hidroxiapatite bifásica com e sem magnésio, quando dopadas com ferro (III), não existe qualquer formação de outras fases em nenhuma das percentagens de dopante. Apenas as fases de hidroxiapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) e β -TCP ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), existentes na amostra base estão presentes. Não se detetou em qualquer uma destas amostras diferenças significativas dos máximos de difração.

As pastilhas de hidroxiapatite bifásica com e sem magnésio, HTCP-Mg e HTCP respetivamente, quando dopadas com ferro (II), apresentam diferenças em relação à dopagem com FeCl_2 . Esta diferença reflete-se pela presença da fase de hematite (Fe_2O_3) nas amostras dopadas com 2 % e 10 % de FeCl_2 . Novamente, em qualquer uma destas amostras

não foi visível qualquer alteração às intensidades dos máximos de difração com a concentração de íons Fe^{2+} ou Fe^{3+} inseridos nestas matrizes. Também se salienta que o tratamento térmico efetuado a todas as amostras, não promoveu, além da formação da fase de hematite nas amostras acima referidas, a formação de outras fases secundárias.

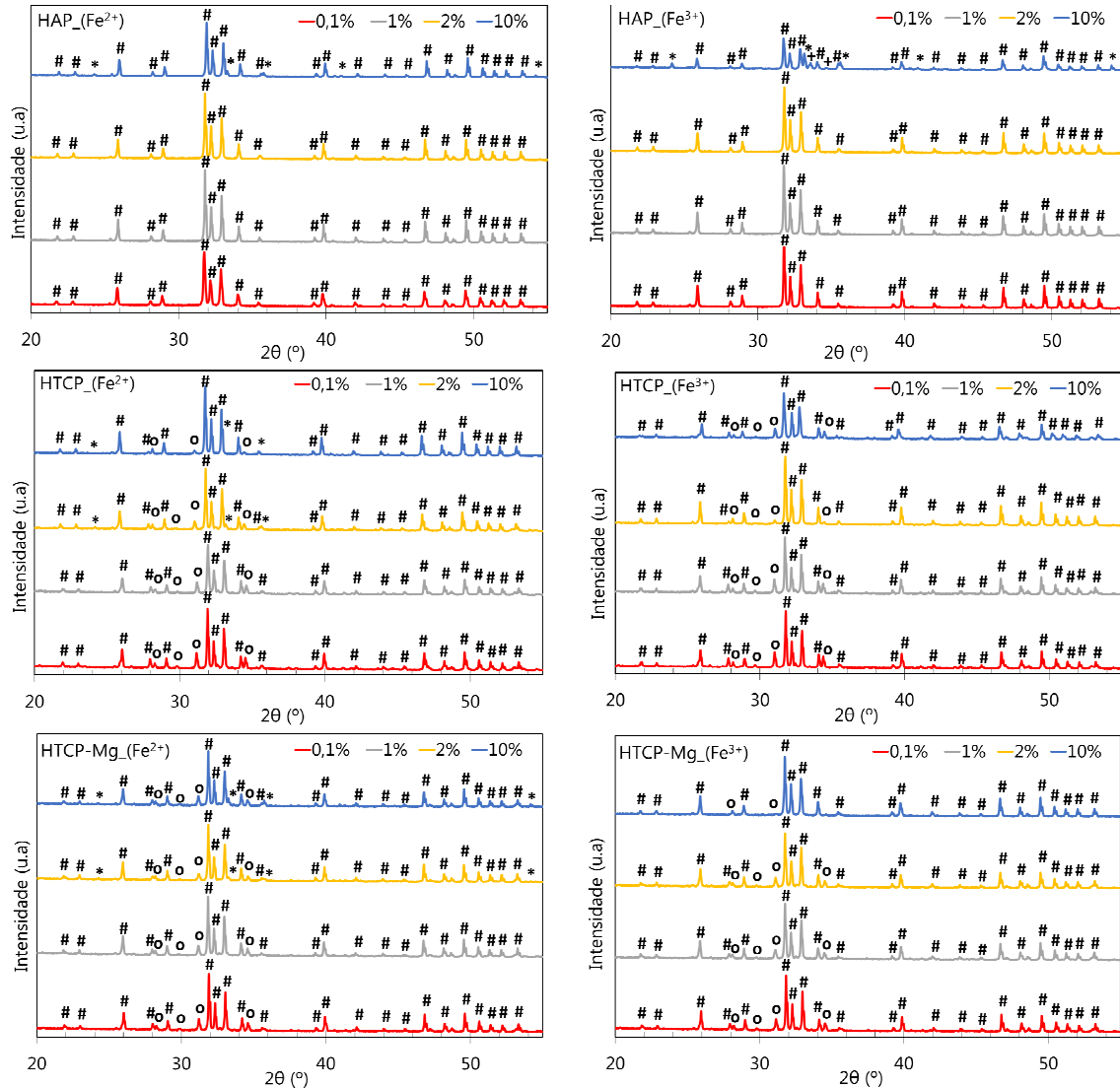


Figura 17: DRX das amostras bases dopadas com as várias concentrações de dopante após tratamento térmico; #- $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; o- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; *- Fe_2O_3 ; +- $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$

3.2.3. Microscopia eletrónica de varrimento (MEV)

Com a finalidade de estudar a morfologia das amostras, procedeu-se a realização de microscopia eletrónica de varrimento. O procedimento experimental encontra-se descrito na seção 2.1.5. As micrografias das amostras base estão apresentadas na Figura 18, com uma ampliação de 10.000 vezes. A cor das micrografias foi propositadamente colocada com os objetivos de promover uma melhor visualização. As cores de cada composição são as mesmas usadas nos gráficos existentes em toda esta dissertação.

Tal como foi descrito na análise da porosidade (seção 3.2.1), podemos observar nestas micrografias que a amostra mais porosa é a de HAP seguida da HTCP-Mg. A menos porosa é a HTCP. Salienta-se que estas imagens dão ideia do estado global da superfície das amostras. A morfologia da amostra de HTCP é a que contém maior grau de agregação dos grãos o que sugere uma menor porosidade e conseqüentemente uma maior densidade o que está de acordo com o resultado colocado na Figura 15. Nestas três amostras base estão presentes alguns aglomerados, contudo o tamanho médio de grão varia circunstancialmente. Na amostra HAP esse tamanho é cerca de 1,5 μm , enquanto que na amostra HTCP é de 1 μm e na amostra de HTCP-Mg existe uns grão com 1 μm de tamanho e outros com 1,5 μm . De referir que esta estimativa foi realizada por análise das imagens da Figura 18.

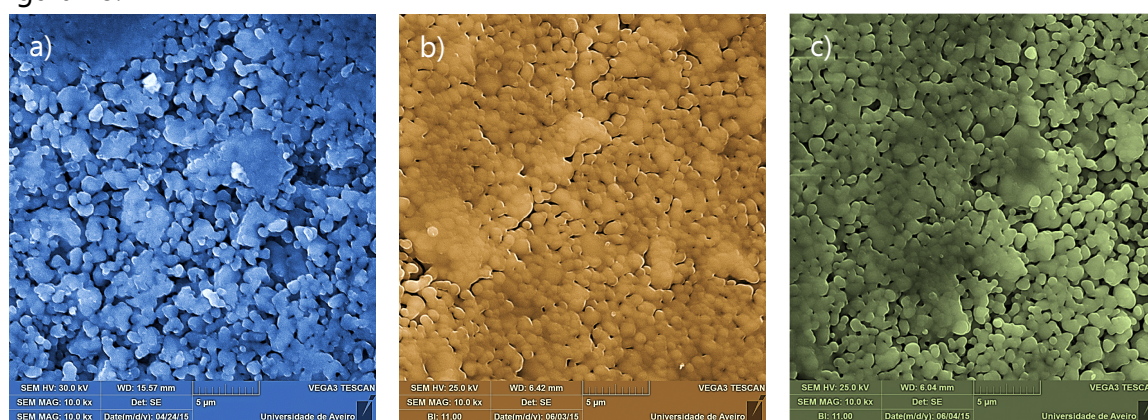


Figura 18: Micrografias da superfície livre das pastilhas de: a) HAP; b) HTCP; c) HTCP-Mg

A microscopia eletrónica de varrimento também foi efetuada às amostras dopadas com ferro, com o intuito de analisar se existem diferenças significativas na morfologia das amostras quando comparadas com as amostras base. Nomeadamente, alterações ao nível do tamanho de grão, sua distribuição e grau de agregação e compactação. Essas micrografias estão representadas na Figura 19.

Nas amostras de HAP dopadas com ferro (II), em todas as concentrações de dopante existem aglomerados de tamanho considerável ($> 2,5 \mu\text{m}$). Contudo, verifica-se que esses aglomerados diminuem de tamanho com o aumento da percentagem de dopante.

Na dopagem com 0,1 %, a amostra de HAP apresenta um baixo nível de agregação dos grãos e aglomerados. Essa agregação vai ficando maior com o aumento da percentagem de dopante até à quantidade de 2 %. Na amostra dopada com 10 % observa-se uma distribuição das agregações de grãos de forma não homogénea. Nestas amostras verifica-se que o tamanho médio de grão vai aumentando com o aumento de dopante, variando entre 1 μm na amostra dopada com 0,1 % e de 2 μm na dopagem com 10 %.

Na amostra de HAP dopada com ferro (III), as micrografias sugerem que com o aumento da concentração de dopante a densificação da amostra diminui. Nestas amostras o tamanho médio de grão mantém-se idêntico, variando entre 1 μm e 1,5 μm .

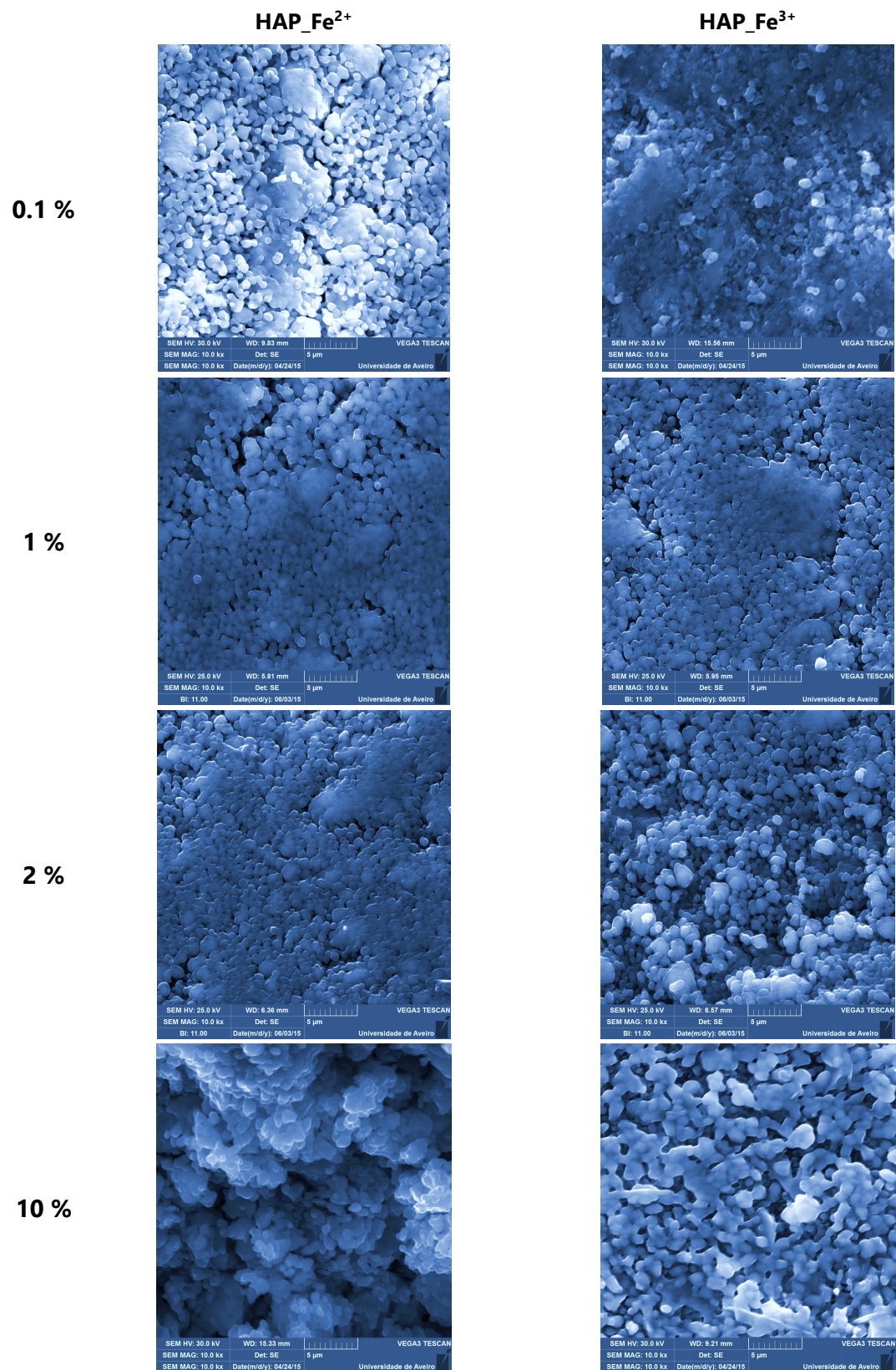


Figura 19: Micrografias da superfície livre das pastilhas da amostra HAP dopadas com FeCl₂ e FeCl₃

A Figura 20 apresenta as micrografias das amostras de hidroxiapatite bifásica (HTCP e HTCP-Mg) dopadas com FeCl_2 e FeCl_3 e posteriormente tratadas termicamente ao ar à temperatura de 1110 °C. Verifica-se que o aspeto morfológico é idêntico tanto nas dopagens com ferro (II) como nas dopagens com ferro (III) e por esse motivo apenas se apresentam as associadas com a dopagem com FeCl_2 . Também não se apresenta resultados da dopagem com 2 % por serem muito semelhantes aos obtidos nas de 1 %.

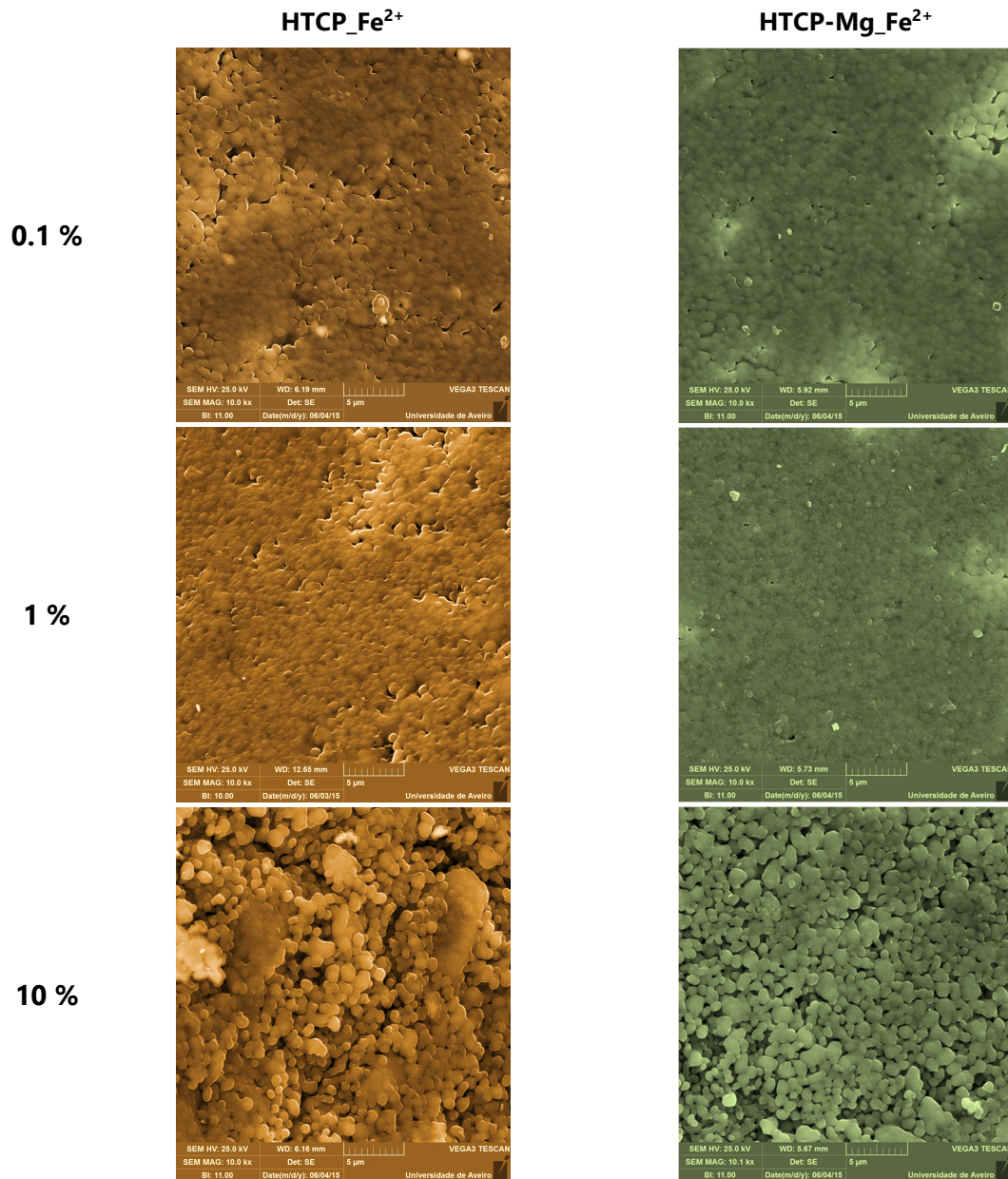


Figura 20: Micrografias da superfície livre das amostras bifásicas dopadas com FeCl_2

As micrografias mostram que a densificação destas amostras diminui com o aumento da concentração de dopante, sendo que a compactação dos grãos nas amostras HTCP-Mg dopadas com ferro (II) menor do que nas amostras HTCP dopadas com ferro (II).

Estas últimas amostras, quando dopadas com 10 %, apresentam uma agregação entre grãos muito reduzida quando comparada com as dopagens de valor inferior, sugerindo que este facto pode estar associado à formação da fase cristalina de Fe_2O_3 (Figura 17). O tamanho de grão permanece inalterado em todas as amostras bibásicas.

3.2.4. Espetroscopia de Raman

A espectroscopia de Raman foi realizada entre os 70 cm^{-1} e os 4000 cm^{-1} . No entanto, na Figura 21 apenas está representado os espectros de Raman dos 200 cm^{-1} aos 1200 cm^{-1} e posteriormente dos 3400 cm^{-1} aos 3700 cm^{-1} , visto ser essa a gama de números de onda em que existe bandas de vibração correspondentes aos grupos funcionais presentes nas amostras. Todos os espectros de Raman apresentados encontram-se normalizados à intensidade máxima.

Todas as bandas apresentadas e identificadas na Figura 21 com o respetivo número de onda, são exatamente as esperadas e reportadas na literatura. Na Tabela 3 apresenta-se a identificação das bandas de Raman presentes nas amostras base. As bandas apresentadas são as mais visíveis e as mais significativas para a identificação dos grupos funcionais que compõem estas amostras.

A banda principal da hidroxiapatite, situada aos 964 cm^{-1} , está bem visível nas três amostras base, bem como a banda situada aos 3572 cm^{-1} , referente a um alongamento do grupo OH^- também associado à fase cristalina da HAP. As bandas situadas aos 410 cm^{-1} e 551 cm^{-1} apenas estão presentes nas amostras HTCP e HTCP-Mg, não estando presente na HAP, pois essas bandas são características do β -TCP.

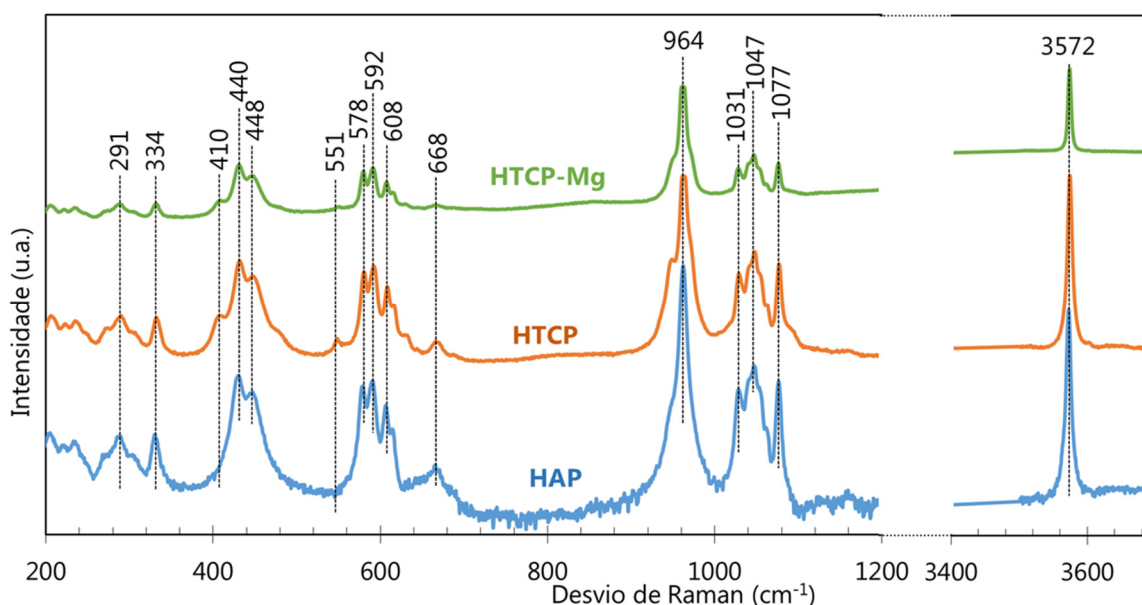


Figura 21: Espectro de Raman das amostras base tratadas termicamente

Tabela 3: Bandas de Raman das amostras base tratadas termicamente e respectivas identificações

| Bandas Raman (cm⁻¹) | Designação | Referências |
|---------------------------------------|---|--------------------|
| 291 | Flexão simétrica da ligação Ca-PO ₄ | [69] |
| 334 | Alongamento assimétrico da ligação Ca-OH | [69] |
| 410*; 551* | Flexão simétrica da ligação O-P-O do grupo HPO ₄ ²⁻ | [70] |
| 440; 448 | Flexão simétrica da ligação O-P-O do grupo PO ₄ ³⁻ | [70, 71] |
| 578; 592; 608 | Flexão assimétrica da ligação O-P-O do grupo PO ₄ ³⁻ | [70, 71] |
| 668 | Não foi possível identificar, recorrendo à literatura | |
| 964 | Alongamento simétrico da ligação P-O do grupo PO ₄ ³⁻ | [66, 70, 71] |
| 1031; 1047; 1077 | Alongamento assimétrico da ligação P-O do grupo PO ₄ ³⁻ | [66, 70, 71] |
| 3572 | Alongamento simétrico do OH ⁻ | [66] |

* Referente ao β-TCP

Com o intuito de perceber se a adição de ferro (II) e ferro (III) provocariam alguma alteração dos grupos funcionais presentes nas amostras dopadas ou se surgiriam novas bandas de vibração, fez-se espectroscopia de Raman a todas as amostras dopadas com ferro (II) e com ferro (III) (Figura 22). Pois o surgimento de novas bandas de Raman ou a alteração das bandas existentes nas amostras base, poderá causar alterações a nível estrutural e consecutivamente promover alteração nas propriedades elétricas das amostras

Da análise da Figura 22, é importante reter que apenas nas amostras de HAP dopada com 10 % de ferro (III) e HTCP-Mg dopada com ferro (III) existe alterações. Alterações essas que se revelam no surgimento de novas bandas de Raman, correspondendo números de onda de 220 cm⁻¹ e 290 cm⁻¹, essas vibrações são devidas ao óxido de ferro (Fe₂O₃). Nas restantes amostras dopadas tanto com ferro (II) como com ferro (III) não existe aparecimento de novas bandas, apenas existe algumas diferenças mínimas em algumas intensidades, quando comparadas com as amostras base. Essas diferenças são explicadas experimentalmente.

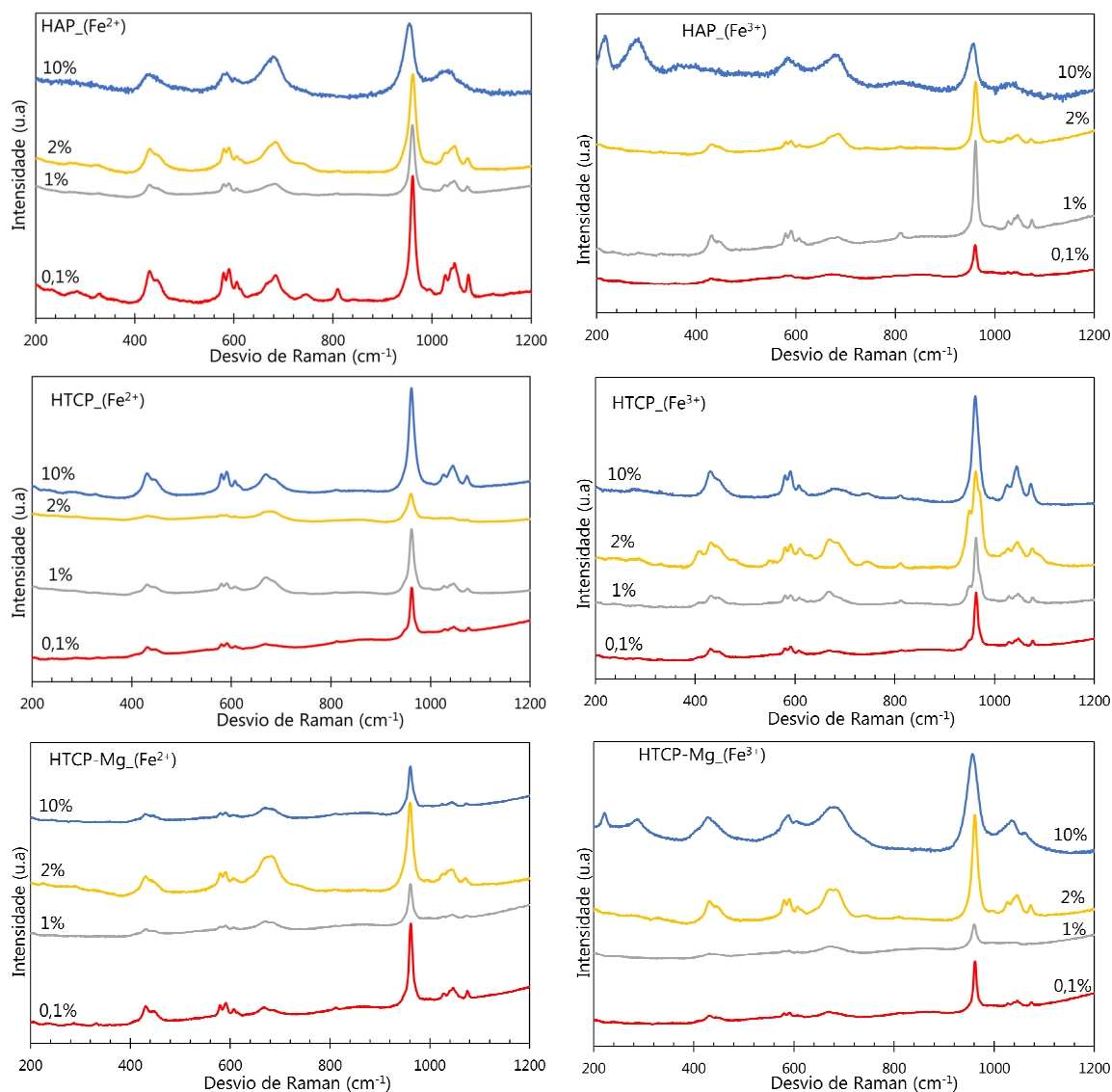


Figura 22: Espectros de Raman das amostras base dopadas com as várias concentrações de dopante

3.3. Caracterização elétrica

Nesta secção serão apresentados os resultados e a respetiva discussão da caracterização elétricas das amostras.

3.3.1. Técnicas de caracterização elétrica e dielétrica

A Figura 23 apresenta a variação do logaritmo da condutividade dc em função do inverso da temperatura para as amostras base. Nesta figura, e para cada resultado de amostra base está representada a reta de ajuste, baseada na equação de *Arrhenius* a partir da qual se calculou a energia de ativação deste mecanismo. Os dados da Figura 23 foram obtidos aplicando uma tensão fixa de 100 V ($E_p=0,5$ kV/cm), entre os 100 K e os 400 K. Contudo, apenas se apresenta os resultados acima dos 200 K, pois abaixo desta temperatura a corrente medida é menor que o mínimo que pode ser medido pelo eletrómetro.

Existem três mecanismos possíveis de condução iônica na hidroxiapatite, que ocorrem ao longo do eixo c da estrutura da mesma. Esses mecanismos são saltos dos íons de OH^- , condução através de O^{2-} e condução por H^+ , sendo as energias de ativação desses processos aproximadamente de 2 eV para os saltos de OH^- , 1,5 eV para a condução através de O^{2-} e de 0,5 eV para a condução por H^+ [72]. As energias de ativação das amostras base (Tabela 4) são inferiores a 1 eV, o que sugere que o processo de condução nas amostras se deve maioritariamente aos H^+ .

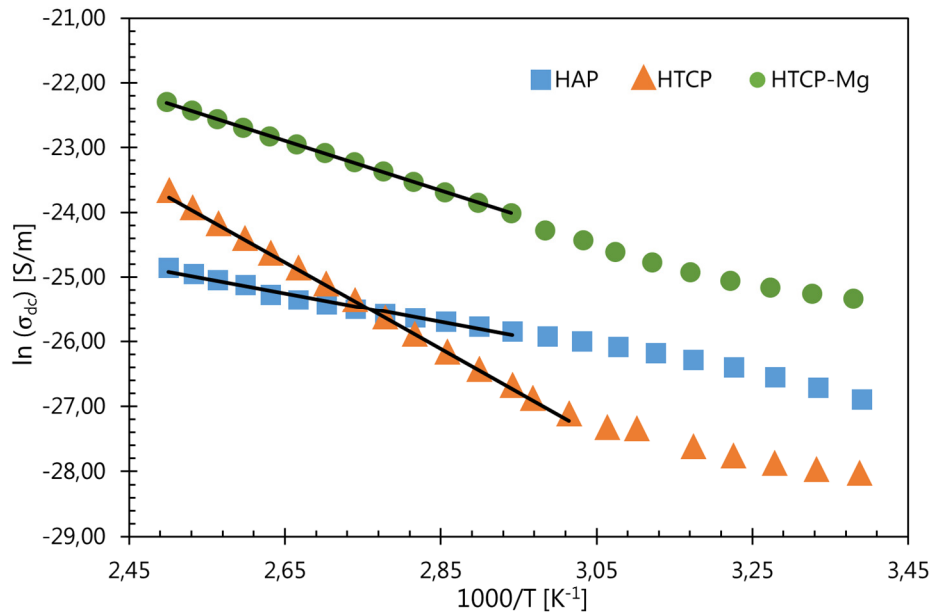


Figura 23: Ln da condutividade dc (σ_{dc}) em função do inverso da temperatura para as amostras base, com uma tensão fixa de 100 V

A Figura 23 dá uma ideia do comportamento da condutividade de cada amostra às temperaturas mais elevadas, contudo o valor da energia de ativação correspondente a cada reta de linearização e os valores da condutividade a 300 K, estão presentes na Tabela 4.

Na amostra HAP o processo de condução é devido ao deslocamento de H^+ ao longo do eixo c da estrutura (hexagonal) da hidroxiapatite. Como a estrutura do β -TCP é romboédrica, na amostra de HTCP, essa fase provoca uma fronteira de grão que dificulta a mobilidade dos íons de H^+ , podendo assim diminuir a condutividade da amostra.

Os íons de magnésio vão substituir alguns íons de cálcio na estrutura das amostras bifásicas, e visto que o raio iônico destes é mais pequeno que o de cálcio, vão criar uma deformação na respetiva estrutura, facilitando deste modo a mobilidade dos portadores. Por este motivo, a adição de magnésio nas amostras bifásicas (HTCP-Mg) vai originar um aumento da condutividade elétrica da amostra.

A Figura 24 apresenta o logaritmo da condutividade ac em função do inverso da temperatura, somente na gama de interesse para o cálculo da energia de ativação ac (E_{ac}). Para a obtenção destes espetros, a frequência foi fixa aos 10 kHz e a temperatura variou entre os 100 K e os 400 K.

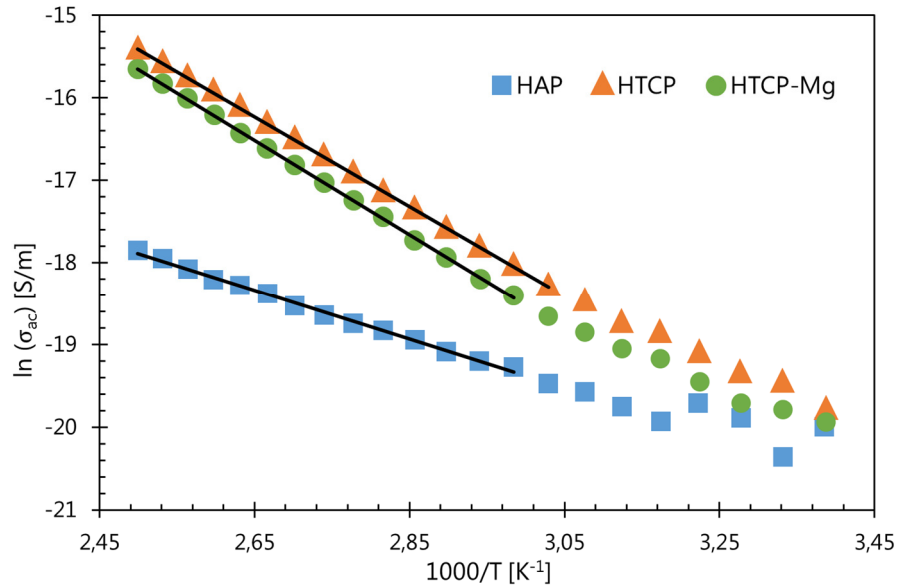


Figura 24: Ln da condutividade ac (σ_{ac}) em função do inverso da temperatura para as amostra base, com uma frequência fixa de 10 kHz

Analogamente ao que acontece na condutividade dc, também a condutividade ac nas amostras base é crescente com o aumento da temperatura. Similarmente, também só é possível calcular a $E_{a_{ac}}$ para as temperaturas mais elevadas, a partir de 330 K, o que indica a existência de mais do que um mecanismo de condução. Sugere-se que para baixas temperaturas a condução é maioritariamente do tipo eletrónica.

O espetro da Figura 25 diz respeito à constante dielétrica (ϵ') das amostras base, em toda a gama de temperaturas a que se efetuou as medições.

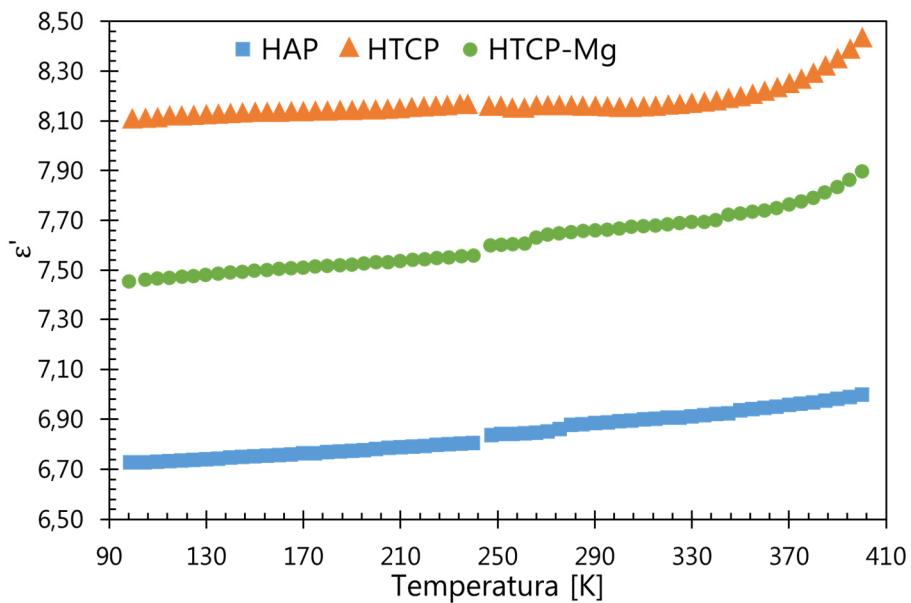


Figura 25: Espetro da parte real da permissividade eléctrica (ϵ') em função da temperatura para as amostra base, com uma frequência fixa de 10 kHz

A literatura reporta valores de ϵ' , à temperatura ambiente, para HAP, HTCP e HTCP-Mg de 7, 10,6 e 13,6 respetivamente [73]. A amostra HAP encontra-se dentro do esperado tendo uma constante dielétrica à temperatura ambiente de 6,89 (Tabela 4). As amostras bifásicas quando comparadas com a HAP, a sua constante dielétrica é superior, ou seja, a fase de β -TCP promove o aumento de ϵ' , o que se encontra dentro dos valores reportados pela literatura. O valor de ϵ' de HTCP e HTCP-Mg (8,15 e 7,67 respetivamente) à temperatura ambiente é baixo quando comparado com a literatura. HTCP tem um ϵ' maior que a HTCP-Mg, desta forma a adição de magnésio na hidroxiapatite bifásica provoca um decréscimo na constante dielétrica, recorrendo novamente à literatura o decréscimo não deveria acontecer [73].

O aumento de ϵ' nas amostras base está relacionado com o respetivo aumento de densidade, pois a amostra HTCP é a mais densa, seguindo-se a HTCP-Mg e por fim a HAP.

HAP, HTCP e HTCP-Mg, têm um comportamento muito idêntico de ϵ' com o aumento da temperatura, mantendo-se quase constante com o aumento da mesma.

No que diz respeito a perdas dielétricas das amostras base, estas encontram-se na Figura 26.

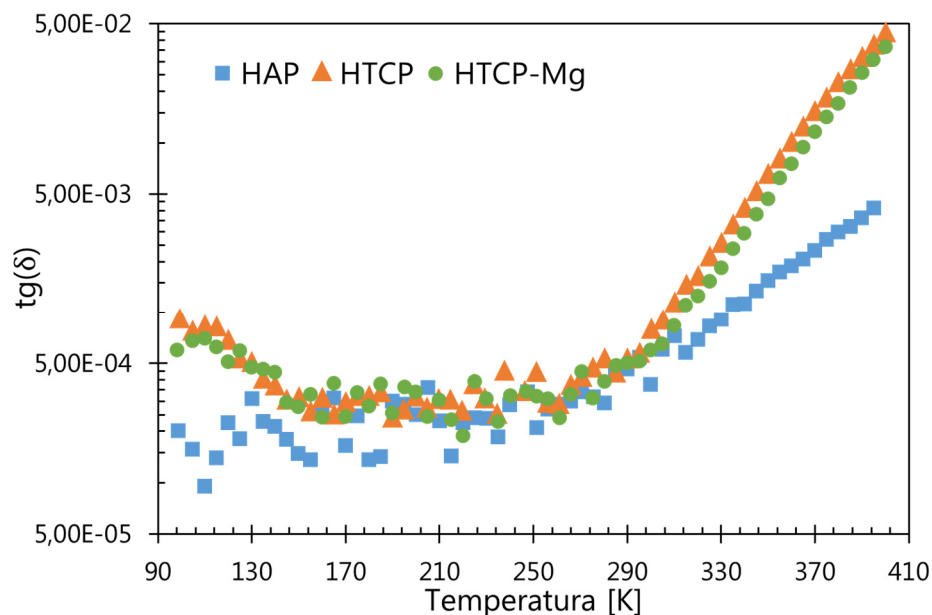


Figura 26: Espectro da perda dielétrica ($tg(\delta)$) em função da temperatura para as amostras base, com uma frequência fixa de 10 kHz

As perdas dielétricas das amostras base em toda a gama de frequências, apresentam valores na ordem de 5×10^{-4} (à temperatura ambiente), que vão de encontro com a literatura [74].

Para temperaturas abaixo dos 290 K, as perdas dielétricas tem um comportamento diferente, devendo-se esse facto à componente ϵ'' , que está relacionada com a capacidade de condução das amostras. Acima dos 290 K as perdas dielétricas das amostras base têm

uma tendência crescente com o aumento da temperatura, devido ao aumento do ϵ'' nessa região, o que sugere que as amostras têm uma condutividade termicamente estimulada.

Todas as características elétricas e dielétricas das amostras base, encontram-se em síntese na Tabela 4. Os valores para as condutividades dc e ac, ϵ' e $\text{tg}(\delta)$ foram medidos aos 300 K (~temperatura ambiente). Todos os valores correspondentes às medidas dc foram obtidos com uma tensão fixa de 100 V. Os valores correspondentes às medidas ac foram obtidos a uma frequência fixa de 10 kHz.

Tabela 4: Características elétricas e dielétricas das amostras base

| Amostra/ Características | | HAP | HTCP | HTCP-Mg |
|-----------------------------|--|-----------------|-----------------|------------------|
| dc | σ_{dc} ($\times 10^{-12}$) [S/m] (@ 300 K) | 2,50 \pm 0,06 | 0,69 \pm 0,02 | 10,77 \pm 0,26 |
| | E_{dc} [eV] | 0,19 \pm 0,01 | 0,58 \pm 0,01 | 0,33 \pm 0,01 |
| ac [10 kHz] | σ_{ac} ($\times 10^{-09}$) [S/m] (@ 300 K) | 1,44 \pm 0,01 | 3,51 \pm 0,03 | 2,55 \pm 0,02 |
| | E_{ac} [eV] | 0,26 \pm 0,01 | 0,47 \pm 0,01 | 0,49 \pm 0,01 |
| | ϵ' (@ 300 K) | 6,89 \pm 0,41 | 8,15 \pm 0,47 | 7,67 \pm 0,43 |
| | $\text{tg}(\delta)$ ($\times 10^{-04}$) (@ 300 K) | 3,75 \pm 0,24 | 7,75 \pm 0,45 | 5,98 \pm 0,34 |

Na Figura 27, está representado o logaritmo da condutividade dc (σ_{dc}) em função do inverso da temperatura para as amostras base dopadas de ferro (II) e ferro (III), em que apenas estão presentes os pontos em que se efetuou a linearização. Os respetivos valores de energia de ativação (E_{dc}) e da condutividade dc (σ_{dc}) a 300 K estão presentes nas Tabelas 5 a 10.

Relativamente à amostra HAP que tem uma condutividade dc a 300 K de $2,5 \times 10^{-12}$ S/m, quando dopada com ferro (II) os valores de condutividade para as dopagens de 0,1 % e 2 % aumentam (Tabela 5), ou seja, apesar de nas técnicas de DRX e de espectroscopia de Raman não se detetar a presença de ferro, a dopagem mesmo com 0,1 % de ferro (II) fez com que a condutividade aumentasse. Por outro lado com as dopagens de 1 % e 10 % a condutividade diminuiu, para o caso da dopagem com 10 %, esse facto pode ser devido à presença da fase de hematite, que contém baixa condutividade dc [75], presente nessa amostra como comprova a DRX da mesma. Para o caso das restantes dopagens as alterações sofridas na condutividade poderão estar relacionadas com diferentes tipos de processos de condução que existem nessas amostras. Visto que o estado de oxidação do ferro pode ser tanto de ferro (II) como de ferro (III) devido ao processo de tratamento térmico ter sido dado ao ar, fazendo com que exista $\text{Fe}^{2+} - \text{O} - \text{Fe}^{3+}$.

Da mesma forma pode analisar-se a condutividade dc das amostras de HTCP e HTCP-Mg (Tabelas 7 e 9) dopadas com ferro (II), em que as alterações das respectivas condutividades se devem ao facto de existirem diferentes processos de condução (H^+ , O^{2-} , OH^- ou lacunas de oxigénio). Para o caso em que as dopagens são de 2 % e 10 %, a diminuição das correspondentes condutividades, mais uma vez deve-se ao facto de existir a fase cristalina de hematite.

Para o caso das amostras base dopadas com ferro (III) (Tabelas 6, 8 e 10), o facto de existirem dois estados de oxidação do ferro, já não se coloca, dado que só é possível existir o estado de oxidação 3+. Deste modo todas as alterações detetadas na variação da condutividade dc de cada amostra dopada, com as diferentes percentagens, deve-se ao facto dos diferentes tipos de portadores de carga existentes, em que para cada caso podem variar com as alterações provocadas pela adição do ferro (III). Apenas de salientar que na amostra de HTCP-Mg dopada com 10 % de ferro (III), esse valor se destaca de todos os outros, podendo esse facto dever-se à porosidade da amostra, visível nas micrografias de MEV.

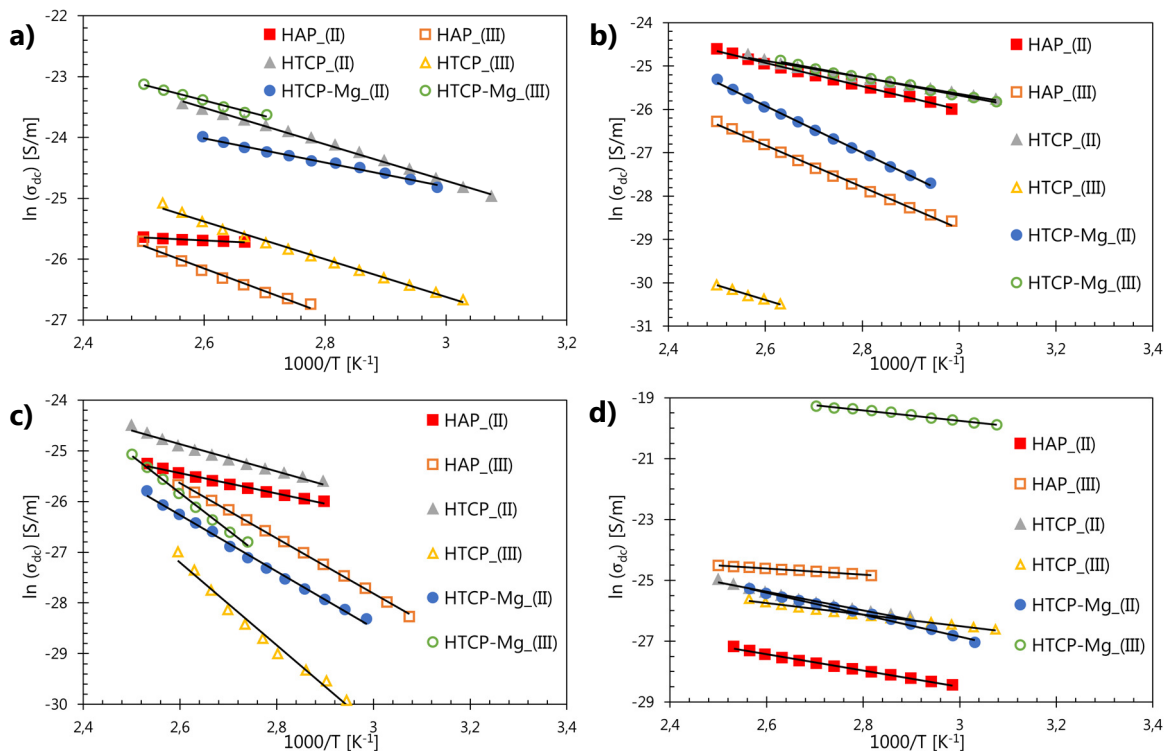


Figura 27: Ln da condutividade dc (σ_{dc}) em função do inverso da temperatura para as amostra base dopadas ferro (II) e ferro (III), a) 0,1 %; b) 1 %; c) 2 %; d) 10 %

Na Figura 28 apresenta-se o logaritmo da condutividade ac (σ_{ac}) em função do inverso da temperatura para as amostras base dopadas na gama de temperaturas em que se efetuou a linearização para o cálculo da energia de ativação. Enquanto na Figura 29 está representada a parte real da permissividade elétrica (ϵ') em função da temperatura, também para as amostras base dopadas.

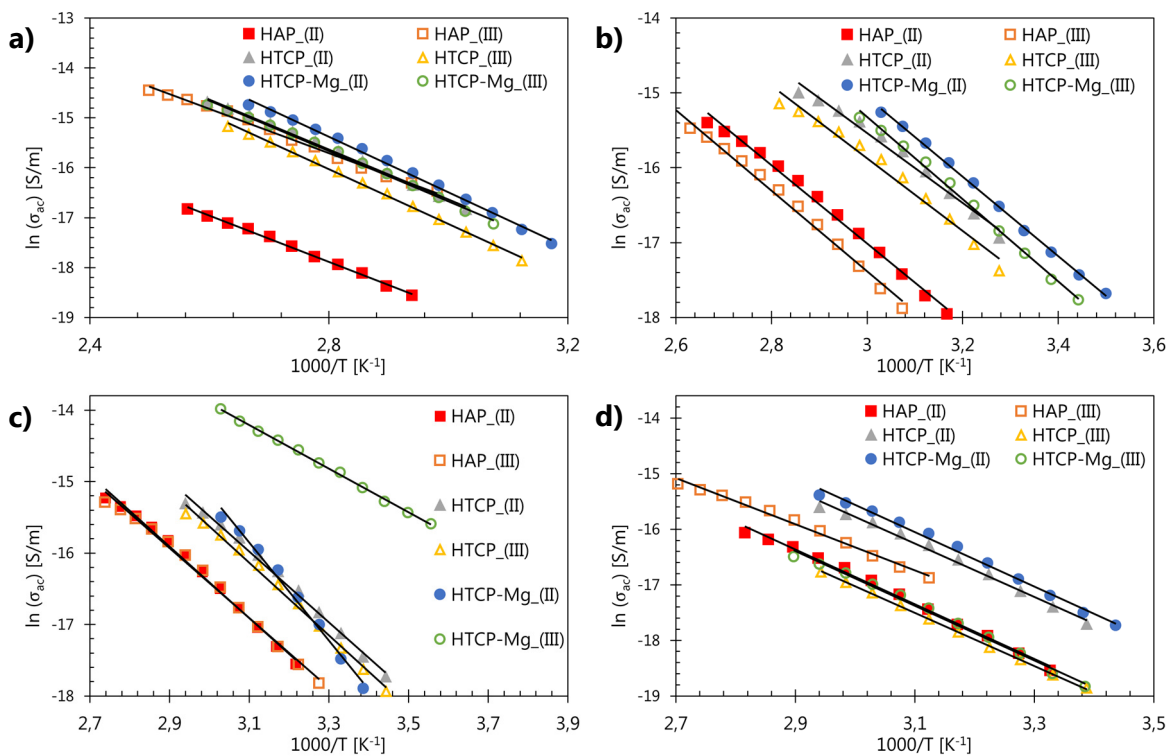


Figura 28: $\ln(\sigma_{ac})$ vs. inverso da temperatura, a 10 kHz, para as amostras dopadas ferro (II) e ferro (III), a) 0,1 %; b) 1 %; c) 2 %; d) 10 %

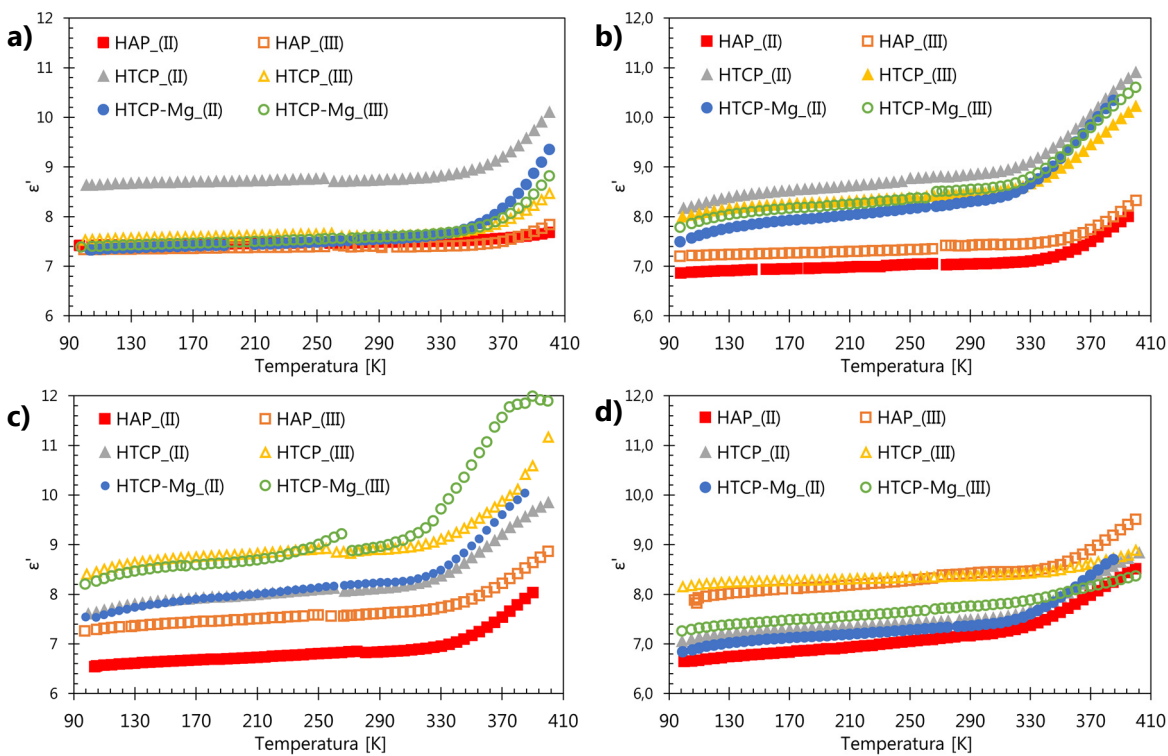


Figura 29: Espectros da parte real da permitividade elétrica (ϵ') em função da temperatura, a 10 kHz, para as amostras base dopadas ferro (II) e ferro (III), a) 0,1 %; b) 1 %; c) 2 %; d) 10 %

A Figura 30 é relativa às perdas dielétricas das amostras base dopadas com ferro (II) e ferro (III), com as respetivas concentrações.

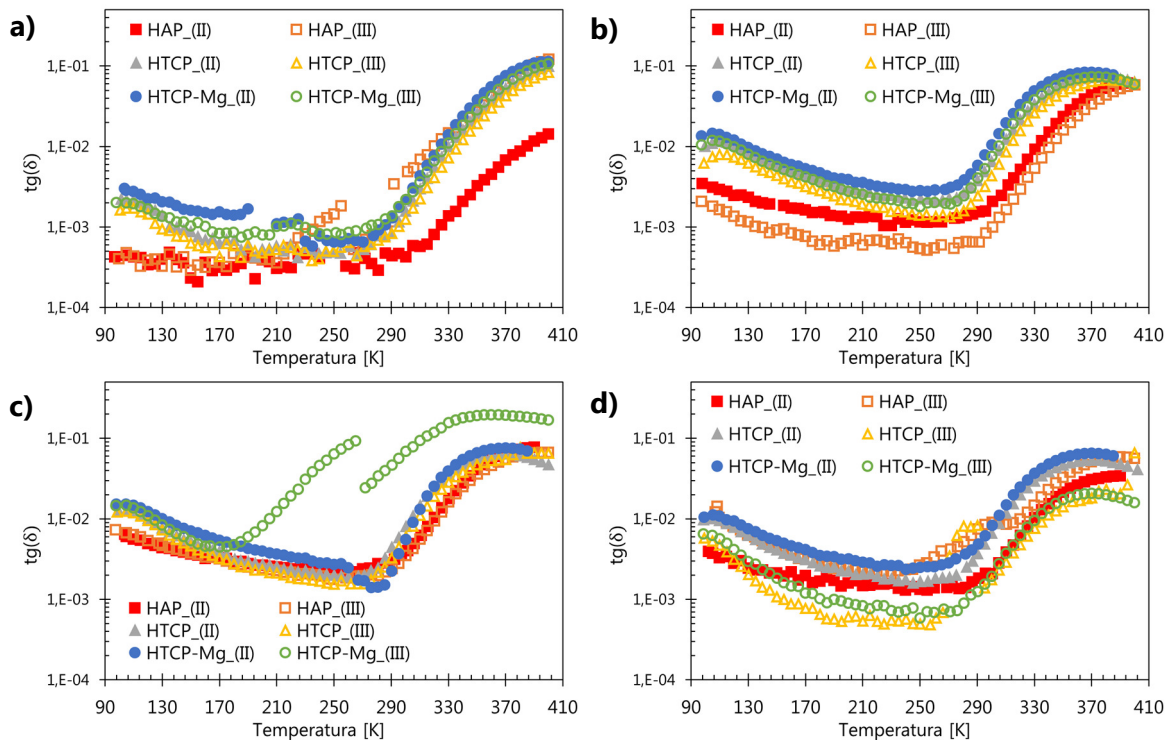


Figura 30: Espectros da perda dielétrica ($tg(\delta)$) em função da temperatura, a 10 kHz, para as amostras base dopadas ferro (II) e ferro (III), a) 0,1 %; b) 1 %; c) 2 %; d) 10 %

A síntese de todas as propriedades apresentadas nas Figuras 28, 29 e 30 está presente nas Tabelas 5 a 10.

As amostras base quando dopadas com ferro (II), (Tabelas 5, 7 e 9), em todas elas a condutividade ac é superior à amostra base sem dopante, desta forma a adição de ferro nas amostras promoveu a condutividade ac, o que poderá estar relacionado com o facto de estarem presentes dois estados de oxidação do ião ferro. No entanto não existe uma linearidade crescente da condutividade com o aumento da dopagem, o que poderá ser devido aos vários tipos de condutores disponíveis para o processo.

No caso das amostras base dopadas com ferro (III), as amostras HTCP e HTCP-Mg (Tabelas 8 e 10) tendem a seguir um aumento de condutividade com o aumento de dopante nas dopagens de 0,1 %, 1 % e 2 %, mas na dopagem de 10 % existe um decréscimo dessa condutividade. Assim existe um ponto máximo em que a adição de ferro faz aumentar a condutividade, a partir desse ponto, não adianta adicionar mais ferro (III), pois não irá fazer aumentar a condutividade mas pelo contrário, fará diminui-la.

Na amostra base HAP dopada com ferro (III) (Tabela 6), não existe a linearidade acima descrita. Na dopagem com 1 % e 2 % existe um decréscimo da condutividade quando

comparada com o valor da condutividade da dopagem de 0,1 %, essa ocorrência poderá estar mais uma vez envolta no tipo de condução.

A nível de energias de ativação, a adição de dopante, em nenhuma das amostras base se revelou significativa, pois em nenhuma amostra houve uma diminuição relevante dessa energia quando comparada com as energias de ativação das amostras base sem dopante.

Com o ϵ' e a $\text{tg}(\delta)$, também não houve melhorias significativas, pois quando o ϵ' aumentava (o que se pretendia), para assim se aumentar a capacidade de armazenamento de cargas da amostra, o fator de perdas dielétricas ($\text{tg}(\delta)$) também aumentava, o que não é desejável.

Desta forma, pode concluir-se que as amostras dopadas com ferro (II) e ferro (III) não são as mais promissoras para se fazer TSDC às mesmas, devido ao fator de perdas ser elevado.

A Tabela 5 sumariza as características elétricas e dielétricas da amostra HAP dopada com ferro (II).

Tabela 5: Características elétricas e dielétricas das amostras de HAP dopadas com ferro (II)

| Amostra/ Características | | HAP_(Fe ²⁺) | | | |
|-----------------------------|--|-------------------------|-----------|------------|-----------|
| | | 0,1 % | 1 % | 2 % | 10 % |
| dc | σ_{dc} ($\times 10^{-12}$) [S/m] (@ 300 K) | 4,12±0,09 | 0,92±0,02 | 3,32±0,08 | 0,47±0,01 |
| | Ea_{dc} [eV] | 0,04±0,001 | 0,23±0,01 | 0,17±0,01 | 0,23±0,01 |
| ac [10 kHz] | σ_{ac} ($\times 10^{-09}$) [S/m] (@ 300 K) | 1,77±0,01 | 8,11±0,06 | 15,40±0,12 | 8,86±0,15 |
| | Ea_{ac} [eV] | 0,40±0,01 | 0,45±0,01 | 0,43±0,01 | 0,42±0,01 |
| | ϵ' (@ 300 K) | 7,49±0,41 | 7,05±0,39 | 6,86±0,39 | 7,70±0,57 |
| | $\text{tg}(\delta)$ ($\times 10^{-03}$) (@ 300 K) | 0,43±0,02 | 2,07±0,11 | 4,03±0,24 | 2,07±0,19 |

Por sua vez a Tabela 6 sumariza as características elétricas e dielétricas da amostra base HAP dopada com ferro (III).

Tabela 6: Características elétricas e dielétricas das amostras de HAP dopadas com ferro (III)

| | Amostra/ Características | HAP_(Fe ³⁺) | | | |
|----------------|--|-------------------------|-----------|------------|------------|
| | | 0,1 % | 1 % | 2 % | 10 % |
| dc | σ_{dc} ($\times 10^{-12}$) [S/m] (@ 300 K) | 0,81±0,02 | 0,30±0,01 | 0,10±0,01 | 0,60±0,02 |
| | E_{dc} [eV] | 0,32±0,01 | 0,42±0,01 | 0,47±0,01 | 0,09±0,002 |
| ac [10 kHz] | σ_{ac} ($\times 10^{-09}$) [S/m] (@ 300 K) | 19,90±0,15 | 4,14±0,03 | 14,80±0,11 | 42,52±0,32 |
| | E_{ac} [eV] | 0,38±0,01 | 0,46±0,01 | 0,42±0,01 | 0,46±0,01 |
| | ϵ' (@ 300 K) | 7,39±0,42 | 7,43±0,42 | 7,63±0,43 | 8,44±0,46 |
| | $tg(\delta)$ ($\times 10^{-03}$) (@ 300 K) | 4,85±0,28 | 1,00±0,06 | 3,48±0,20 | 9,05±0,49 |

A Tabela 7 apresenta as características elétricas e dielétricas da amostra base HTCP dopada com ferro (II)

Tabela 7: Características elétricas e dielétricas das amostras de HTCP dopadas com ferro (II)

| | Amostra/ Características | HTCP_(Fe ²⁺) | | | |
|----------------|--|--------------------------|------------|------------|------------|
| | | 0,1 % | 1 % | 2 % | 10 % |
| dc | σ_{dc} ($\times 10^{-12}$) [S/m] (@ 300 K) | 7,56±0,18 | 4,41±0,10 | 1,22±0,03 | 1,59±0,04 |
| | E_{dc} [eV] | 0,26±0,01 | 0,16±0,01 | 0,23±0,01 | 0,26±0,01 |
| ac [10 kHz] | σ_{ac} ($\times 10^{-09}$) [S/m] (@ 300 K) | 7,65±0,06 | 31,86±0,24 | 36,40±0,28 | 27,84±0,21 |
| | E_{ac} [eV] | 0,43±0,01 | 0,40±0,01 | 0,43±0,01 | 0,41±0,01 |
| | ϵ' (@ 300 K) | 8,75±0,47 | 8,87±0,48 | 8,15±0,46 | 7,51±0,40 |
| | $tg(\delta)$ ($\times 10^{-03}$) (@ 300 K) | 1,57±0,09 | 6,46±0,35 | 8,04±0,45 | 6,66±0,36 |

Na Tabela 8 estão as características elétricas e dielétricas da amostra base HTCP dopada com ferro (III).

Tabela 8: Características elétricas e dielétricas das amostras de HTCP dopadas com ferro (III)

| | Amostra/ Características | HTCP_(Fe ³⁺) | | | |
|----------------|--|--------------------------|------------------|------------------|-----------------|
| | | 0,1 % | 1 % | 2 % | 10 % |
| dc | σ_{dc} ($\times 10^{-12}$) [S/m] (@ 300 K) | 1,70 \pm 0,04 | 0,25 \pm 0,01 | 0,03 \pm 0,01 | 1,65 \pm 0,04 |
| | E_{dc} [eV] | 0,27 \pm 0,01 | 0,29 \pm 0,01 | 0,70 \pm 0,02 | 0,16 \pm 0,01 |
| ac [10 kHz] | σ_{ac} ($\times 10^{-09}$) [S/m] (@ 300 K) | 5,26 \pm 0,04 | 20,52 \pm 0,16 | 29,84 \pm 0,23 | 8,15 \pm 0,06 |
| | E_{ac} [eV] | 0,47 \pm 0,01 | 0,42 \pm 0,01 | 0,44 \pm 0,01 | 0,41 \pm 0,01 |
| | ϵ' (@ 300 K) | 7,62 \pm 0,45 | 8,47 \pm 0,49 | 8,92 \pm 0,51 | 8,38 \pm 0,48 |
| | $tg(\delta)$ ($\times 10^{-03}$) (@ 300 K) | 1,24 \pm 0,07 | 4,34 \pm 0,25 | 6,00 \pm 0,34 | 1,75 \pm 0,10 |

Por sua vez a Tabela 9 contém as características elétricas e dielétricas da amostra base HTCP-Mg dopada com ferro (II).

Tabela 9: Características elétricas e dielétricas das amostras de HTCP-Mg dopadas com ferro (II)

| | Amostra/ Características | HTCP-Mg_(Fe ²⁺) | | | |
|----------------|--|-----------------------------|------------------|------------------|------------------|
| | | 0,1 % | 1 % | 2 % | 10 % |
| dc | σ_{dc} ($\times 10^{-12}$) [S/m] (@ 300 K) | 5,42 \pm 0,13 | 0,35 \pm 0,01 | 0,39 \pm 0,01 | 0,54 \pm 0,01 |
| | E_{dc} [eV] | 0,17 \pm 0,01 | 0,46 \pm 0,01 | 0,48 \pm 0,01 | 0,31 \pm 0,01 |
| ac [10 kHz] | σ_{ac} ($\times 10^{-09}$) [S/m] (@ 300 K) | 9,19 \pm 0,07 | 48,60 \pm 0,37 | 25,53 \pm 0,19 | 34,21 \pm 0,26 |
| | E_{ac} [eV] | 0,48 \pm 0,01 | 0,46 \pm 0,01 | 0,59 \pm 0,01 | 0,42 \pm 0,01 |
| | ϵ' (@ 300 K) | 7,56 \pm 0,43 | 8,33 \pm 0,46 | 8,25 \pm 0,45 | 7,39 \pm 0,39 |
| | $tg(\delta)$ ($\times 10^{-03}$) (@ 300 K) | 2,19 \pm 0,13 | 10,52 \pm 0,59 | 5,56 \pm 0,31 | 8,32 \pm 0,45 |

A Tabela 10 revela as características elétricas e dielétricas da amostra base HTCP-Mg dopada com ferro (III).

Tabela 10: Características elétricas e dielétricas das amostras de HTCP-Mg dopadas com ferro (III)

| Amostra/ Características | | HTCP-Mg_(Fe ³⁺) | | | |
|-----------------------------|--|-----------------------------|------------------|-------------------|---------------------|
| | | 0,1 % | 1 % | 2 % | 10 % |
| dc | σ_{dc} ($\times 10^{-12}$) [S/m] (@ 300 K) | 41,68 \pm 0,99 | 3,52 \pm 0,08 | 0,27 \pm 0,01 | 1584,84 \pm 37,54 |
| | E_{dc} [eV] | 0,22 \pm 0,01 | 0,18 \pm 0,01 | 0,64 \pm 0,02 | 0,15 \pm 0,01 |
| ac [10 kHz] | σ_{ac} ($\times 10^{-09}$) [S/m] (@ 300 K) | 9,30 \pm 0,07 | 35,83 \pm 0,27 | 347,42 \pm 2,64 | 8,37 \pm 0,06 |
| | E_{ac} [eV] | 0,43 \pm 0,01 | 0,47 \pm 0,01 | 0,26 \pm 0,01 | 0,42 \pm 0,01 |
| | ϵ' (@ 300 K) | 7,60 \pm 0,44 | 8,57 \pm 0,47 | 9,05 \pm 0,48 | 7,78 \pm 0,43 |
| | $tg(\delta)$ ($\times 10^{-03}$) (@ 300 K) | 2,20 \pm 0,13 | 7,50 \pm 0,42 | 69,00 \pm 4,75 | 1,93 \pm 0,11 |

3.3.2. Corrente de despolarização termicamente estimulada (TSDC)

Com a intenção de estudar a resposta do material em função da temperatura, realizaram-se medidas de TSDC às amostras base com um campo elétrico dc aplicado de 5 kV/cm. Este campo é aplicado à temperatura a que se pretende fazer a polarização e é mantido durante a descida da temperatura. Estas medidas foram realizadas em dois regimes diferentes de temperaturas, a baixas temperaturas (-100 °C a 130 °C) e a altas temperaturas (temperatura ambiente até 900 °C), sendo o campo elétrico aplicado no primeiro caso aos 107 °C e no segundo caso aos 500 °C.

As medidas de TSDC não foram realizadas para as amostras dopadas com ferro (II) e ferro (III), pois como foi descrito anteriormente, na secção 3.3.1, estas amostras não se revelam com interesse nesta técnica, dado o facto de possuírem perdas dielétricas elevadas, vão ter um tempo de relaxação pequeno quando comparadas com as amostras base. Desta forma não são amostras de interesse na polarização elétrica.

Na Figura 31 está representado o espetro das medidas de TSDC feitas a baixa temperatura para as amostras base. O campo elétrico foi aplicado durante 30 min e manteve-se aplicado durante a descida da temperatura. O pico existente aos 25 °C é devido à água adsorvida, existente nas amostras, este pico é mais evidenciado nas amostras de HTCP e HTCP-Mg. Em torno dos 100 °C existe outro processo de despolarização que está relacionado com a evaporação de água, em que existe uma maior mobilidade iónica, promovendo a despolarização das amostras, também neste processo a carga armazenada nas amostras bifásicas (HTCP e HTCP-Mg) é superior à carga da amostra HAP.

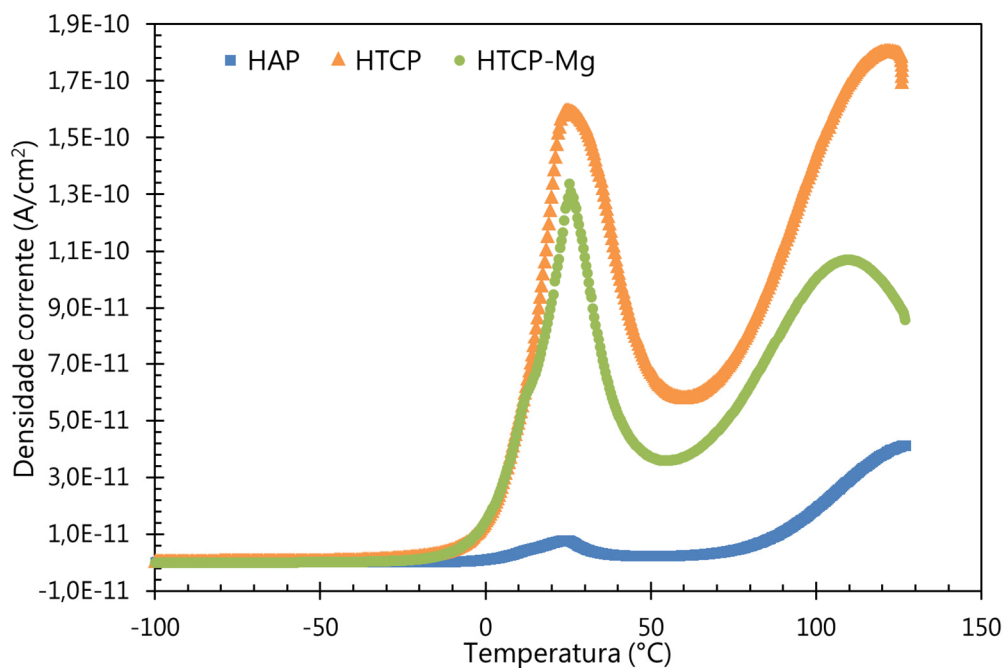


Figura 31: Espectro de TSDC a baixa temperatura das amostras base, com uma temperatura de polarização de 107 °C e aplicando um campo elétrico de 5 kV/cm

Na Figura 32 está presente o espectro de TSDC das amostras base a alta temperatura, onde o campo elétrico aplicado aos 500 °C também foi aplicado durante 30 min e manteve-se aplicado durante a descida da temperatura.

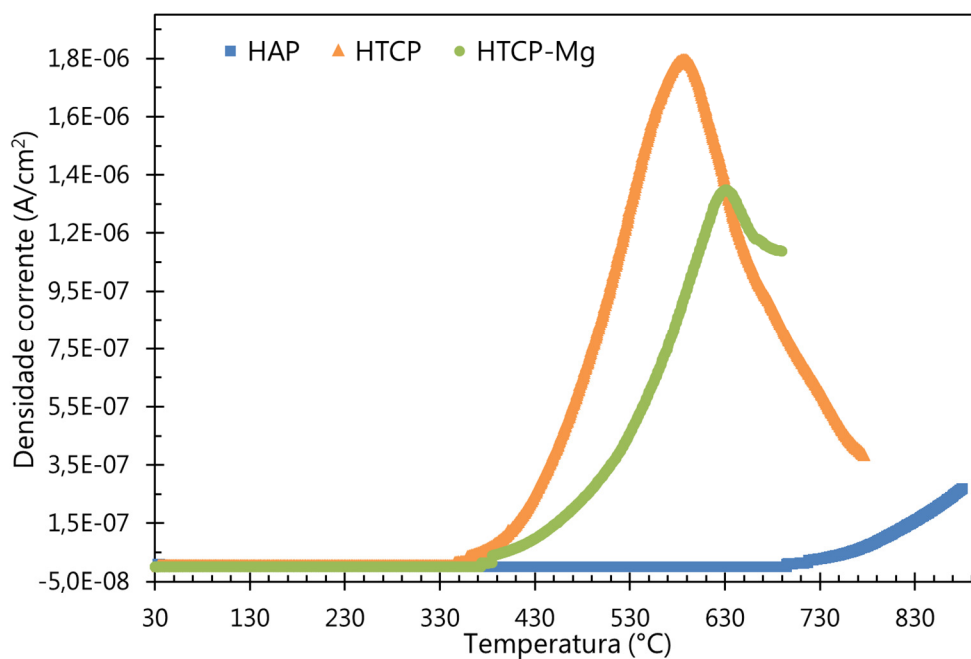


Figura 32: Espectro de TSDC a alta temperatura das amostras base, com uma temperatura de polarização de 500 °C e aplicando um campo elétrico de 5 kV/cm

A alta temperatura as amostras bifásicas (HTCP e HTCP-Mg) apresentam o início do processo de despolarização por volta da temperatura de polarização, o que era esperado, visto que é a essa temperatura que as espécies polarizadas voltam ao seu estado normal. Esse processo para a amostra HAP acontece a mais alta temperatura, o que segundo a literatura deveria acontecer também por volta da temperatura de polarização.

Os valores da carga total armazenada, energia de ativação associada ao processo de despolarização e tempo de relaxação das amostras base, a baixa temperatura, estão presentes na Tabela 11. Os valores da carga total armazenada em cada amostra, foram obtidos através da área integrada do primeiro processo de despolarização das amostras base. A energia de ativação é calculada recorrendo à expressão presente na secção 2.2.3, assim como o tempo de relaxação. Este último foi calculado para a temperatura de 37 °C, pois essa é a temperatura fisiológica.

Tabela 11: Dados de TSDC com polarização aos 107 °C

| Amostra | Carga total (Q_p) [C.cm ⁻²] | Energia ativação (E_a) [kJ.mol ⁻¹ / eV] | Tempo relaxação (τ) @ 37 °C [min] |
|---------|--|---|---|
| HAP | $1,7 \times 10^{-8}$ | 86 / 0,89 | 97 |
| HTCP | $1,6 \times 10^{-7}$ | 79 / 0,82 | 22 |
| HTCP-Mg | $1,1 \times 10^{-7}$ | 76 / 0,78 | 29 |

A polarização a baixa temperatura, não se mostra muito interessante devido aos valores obtidos (Tabela 11), em que os tempos de relaxação das amostras são muito baixos em relação ao necessário para implementação destes materiais no organismo.

Na Tabela 12 estão presentes os valores relativos à polarização a altas temperaturas, o cálculo desses valores, foi análogo ao referido anteriormente para as baixas temperaturas.

Tabela 12: Dados de TSDC com polarização aos 500 °C

| Amostra | Carga total (Q_p) [C.cm ⁻²] | Energia ativação (E_a) [kJ.mol ⁻¹ / eV] | Tempo relaxação (τ) @ 37 °C [dias] |
|---------|--|---|--|
| HAP | $5,0 \times 10^{-5}$ | ----- | 4 |
| HTCP | $4,4 \times 10^{-3}$ | 64 / 0,66 | 221 |
| HTCP-Mg | $2,2 \times 10^{-3}$ | 70 / 0,72 | 90 |

A altas temperaturas os resultados obtidos são promissores, visto que os valores obtidos para as amostras bifásicas são mais elevados que o esperado, quando comparados com amostras equivalentes, presentes na literatura. O tempo de relaxação para estas amostras, 90 dias e 221 dias respetivamente, são relativamente bons para as aplicações pretendidas.

Capítulo 4 – Conclusões

No presente trabalho foram estudadas e caracterizadas três composições diferentes de hidroxiapatite, sob a forma de pós. Esses pós foram fornecidos pela empresa *Altakitin, S.A.* As três composições estudadas foram: hidroxiapatite com um grau de pureza de 100 % ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), hidroxiapatite bifásica ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + \beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) e hidroxiapatite bifásica com magnésio ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + \beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Mg}$), (designadas por amostras base: HAP, HTCP e HTCP-Mg respetivamente). Estas composições foram dopadas com 0,1 %, 1 %, 2 % e 10 % de ferro (II) e ferro (III). Todas sofreram tratamento térmico (1110 °C).

A densidade da HAP apresenta valor de 2,75 g/cm³, seguido pela amostra HTCP-Mg (2,90 g/cm³) e pela HTCP (2,93 g/cm³), sendo que a amostra mais porosa é a menos densa, ou seja a HAP com porosidade de 31,40 %. Verificou-se que os poros que mais contribuem para a porosidade total, são os poros abertos.

Na DRX as amostras base quando dopadas com ferro (II) mostram a presença de fases cristalinas de Fe_2O_3 nas dopagens com 2 % e 10 % para a amostras bifásicas, enquanto na amostra HAP essa fase apenas aparece na dopagem com 10 %. No caso das amostras base dopadas com ferro (III) a fase cristalina de óxido de ferro apenas aparece na amostra HAP com a dopagem de 10 %, surgindo também uma fase secundária de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ na mesma amostra.

Em MEV consegue-se visualizar que a amostra base com menos agregação entre os grãos é a HAP, estando de acordo com o cálculo da porosidade. A porosidade das amostras varia consideravelmente com o aumento da percentagem de dopante, contudo o tamanho médio de grão permanece constante (1 µm a 1,5 µm).

Poucas diferenças são detetadas por espectroscopia de Raman; consegue-se detetar a presença de hematite nas amostras HAP e HTCP-Mg dopadas com 10 % de ferro (III).

A nível elétrico, a condução em dc das amostras base dá-se maioritariamente por saltos H^+ . As amostras base tem condutividade dc de valor: HAP ($2,50 \times 10^{-12}$ S/m), HTCP ($0,69 \times 10^{-12}$ S/m) e HTCP-Mg ($10,77 \times 10^{-12}$ S/m), por sua vez a condutividade ac das amostras base corresponde a: HAP ($1,4 \times 10^{-09}$ S/m), HTCP ($3,51 \times 10^{-09}$ S/m) e HTCP-Mg ($2,55 \times 10^{-09}$ S/m), com um respetivo ϵ' a 300 K de: HAP (6,89), HTCP (8,15) e HTCP-Mg (7,67). As entidades envolvidas nos mecanismos de condução em ac são diferentes dos dc.

As amostras dopadas com ferro têm valores de ϵ' semelhantes às amostras base, contudo apresentam perdas dielétricas mais elevadas, tornando-se assim indesejáveis para uma polarização elétrica.

O TSDC realizado a baixas temperaturas às amostras HAP, HTCP e HTCP-Mg, revelaram baixos valores de carga armazenada e tempo de relaxação, não sendo de todo favorável, para as aplicações pretendidas, a polarização a baixas temperaturas. Por sua vez a polarização realizada a 500 °C, revela bons resultados para as amostras bifásicas, tendo estas uma carga total de: HTCP ($4,4 \times 10^{-3}$ C.cm⁻²) e HTCP-Mg ($2,2 \times 10^{-3}$ C.cm⁻²); e tempo de relaxação de: HTCP (221 dias) e HTCP-Mg (90 dias).

Trabalho futuro:

Como trabalho futuro poderão ser feitas medidas magnéticas às amostras dopadas com ferro.

Fazer espectroscopia de Raman em várias zonas das amostras dopadas com ferro.

Repetir a técnica de TSDC às amostras bifásicas.

Fazer EDS às amostras dopadas com ferro.

Referências

- [1] A. Ravaglioli and A. Krajewski, *Bioceramics: Materials · Properties · Applications*. Springer Netherlands, 2012.
- [2] P. Wiles, "The Classic: The Surgery of the Osteo-Arthritic Hip," *Clinical Orthopaedics and Related Research*, vol. 417, pp. 3-16, 2003.
- [3] Roy A and G. MD, "Reginal Anesthesia for Ambulatory Surgery," vol. 18, 2000.
- [4] L. L. Hench, "Bioceramics: From Concept to Clinic," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 74, pp. 1487-1510, 1991.
- [5] T. Yamamuro, L. L. Hench, and J. Wilson-Hench, *CRC Handbook of Bioactive Ceramics*. Taylor & Francis, 1990.
- [6] T. Kanazawa, *Inorganic phosphate materials*. Kodansha, 1989.
- [7] K. Onuma, K. Yamagishi, and A. Oyane, "Nucleation and growth of hydroxyapatite nanocrystals for nondestructive repair of early caries lesions," *Journal of Crystal Growth*, vol. 282, pp. 199-207, 2005.
- [8] S. Offenbacher, H. L. Jared, P. G. O'Reilly, S. R. Wells, G. E. Salvi, H. P. Lawrence, S. S. Socransky, and J. D. Beck, "Potential pathogenic mechanisms of periodontitis associated pregnancy complications," *Annals of periodontology / the American Academy of Periodontology*, vol. 3, pp. 233-50, 1998.
- [9] James D. Beck, Steven Offenbacher, Ray Williams, Paul Gibbs, and R. Gacia, "Periodontitis: A Risk Factor for Coronary Heart Disease?," *Annals of Periodontology*, vol. 3, 1998.
- [10] R. A. Seymour, P. P. M, J. M. Thomason, J. M. Ellis, and J. G. Steele, "Cardiovascular diseases and periodontology," *Journal of Clinical Periodontology*, vol. 30, pp. 279-292, 2003.
- [11] Grossi, Sara G., Genco, and R. J., "Periodontal Disease and Diabetes Mellitus: A Two-Way Relationship," *Annals of Periodontology*, vol. 3, pp. 51-61, 1998.
- [12] C. Müller-Mai, C. Voigt, W. Knarse, J. Sela, and U. M. Gross, "The early host and material response of bone-bonding and non-bonding glass-ceramic implants as revealed by scanning electron microscopy and histochemistry," *Biomaterials*, vol. 12, pp. 865-871, 1991.
- [13] E. A. M. Kidd, S. Joystonbechal, and D. Beighton, "Marginal Ditching and Staining as a Predictor of Secondary Caries Around Amalgam Restorations - A Clinical and Microbiological Study," *Journal of Dental Research*, vol. 74, pp. 1206-1211, 1995.
- [14] A. Raskin, B. Michotte-Theall, J. Vreven, and N. H. F. Wilson, "Clinical evaluation of a posterior composite 10-year report," *Journal of Dentistry*, vol. 27, pp. 13-19, 1999.
- [15] N. H. F. Wilson and I. A. Mjör, "The teaching of Class I and Class II direct composite restorations in European dental schools," *Journal of Dentistry*, vol. 28, pp. 15-21, 2000.
- [16] K. Yamagishi, K. Onuma, T. Suzuki, F. Okada, J. Tagami, M. Otsuki, and P. Senawangse, "A synthetic enamel for rapid tooth repair," *Nature*, vol. 433, pp. 819-819, Feb 24 2005.
- [17] D. Bayraktar and A. C. Tas, "Chemical preparation of carbonated calcium hydroxyapatite powders at 37°C in urea-containing synthetic body fluids," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 19, pp. 2573-2579, 1999.
- [18] J. P. Gittings, C. R. Bowen, A. C. E. Dent, I. G. Turner, F. R. Baxter, and J. B. Chaudhuri, "Electrical characterization of hydroxyapatite-based bioceramics," *Acta Biomaterialia*, vol. 5, pp. 743-754, 2009.
- [19] H. El Feki, A. Ben Salah, A. Daoud, A. Lamure, and C. Lacabanne, "Studies by thermally stimulated current (TSC) of hydroxy- and fluoro-carbonated apatites containing sodium ions," *Journal of Physics-Condensed Matter*, vol. 12, pp. 8331-8343, 2000.
- [20] M. Vallet-Regi and D. Arcos, "Silicon substituted hydroxyapatites. A method to upgrade calcium phosphate based implants," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 15, pp. 1509-1516, 2005.

- [21] J. C. Elliott, *Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates*. Elsevier Science, 2013.
- [22] M. Kheradmandfard and M. H. Fathi, "Preparation and characterization of Mg-doped fluorapatite nanopowders by sol-gel method," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 504, pp. 141-145, 2010.
- [23] T. Matsumoto, M. Okazaki, A. Nakahira, J. Sasaki, H. Egusa, and T. Sohmura, "Modification of apatite materials for bone tissue engineering and drug delivery carriers," *Current Medicinal Chemistry*, vol. 14, pp. 2726-2733, 2007.
- [24] S. A. M. Tofail, D. Haverty, K. T. Stanton, and J. B. McMonagle, "Structural Order and Dielectric Behaviour of Hydroxyapatite," *Ferroelectrics*, vol. 319, pp. 117-123, 2005.
- [25] Y. Tanaka, T. Iwasaki, M. Nakamura, A. Nagai, K. Katayama, and K. Yamashita, "Polarization and microstructural effects of ceramic hydroxyapatite electrets," *Journal of Applied Physics*, vol. 107, 2010.
- [26] J.-Y. Rho, L. Kuhn-Spearing, and P. Zioupos, "Mechanical properties and the hierarchical structure of bone," *Medical Engineering & Physics*, vol. 20, pp. 92-102, 1998.
- [27] E. S. Kovaleva, M. P. Shabanov, V. I. Putlayev, Y. Y. Filippov, Y. D. Tretyakov, and V. K. Ivanov, "Carbonated hydroxyapatite nanopowders for preparation of bioresorbable materials," *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, vol. 39, pp. 822-829, 2008.
- [28] P. Ducheyne, S. Radin, and L. King, "The Effect of Calcium-Phosphate Ceramic composition and Structure on Invitro Behavior.1. Dissolution," *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 27, pp. 25-34, 1993.
- [29] T. Kokubo and H. Takadama, "How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?," *Biomaterials*, vol. 27, pp. 2907-2915, 2006.
- [30] M. Böhner and J. Lemaître, "Can bioactivity be tested in vitro with SBF solution?," *Biomaterials*, vol. 30, pp. 2175-2179, 2009.
- [31] H. Zhang, M. Zhang, Y. Shen, H. Pan, K. Zhang, and W. W. Lu, "Biocompatibility and Bioactivity of Hydroxyapatite Whiskers Reinforced bis-GMA based Composites," *3rd International Conference on Biomedical Engineering and Informatics (Bmei 2010), Vols 1-7*, pp. 1640-1644, 2010.
- [32] L. Li and G. Yang, "In situ synthesis of bone-like hydroxyapatite/polyamide 6 nanocomposites," *Polymer International*, vol. 57, pp. 1226-1234, 2008.
- [33] J. B. Park and J. D. Bronzino, *Biomaterials: Principles and Applications*. CRC Press, 2002.
- [34] C. Galassi, "Processing of porous ceramics: Piezoelectric materials," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 26, pp. 2951-2958, 2006.
- [35] T. Iwasaki, Y. Tanaka, M. Nakamura, A. Nagai, K. Hashimoto, Y. Toda, K. Katayama, and K. Yamashita, "Rate of Bonelike Apatite Formation Accelerated on Polarized Porous Hydroxyapatite," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 91, pp. 3943-3949, 2008.
- [36] W. Wang, S. Itoh, Y. Tanaka, A. Nagai, and K. Yamashita, "Comparison of enhancement of bone ingrowth into hydroxyapatite ceramics with highly and poorly interconnected pores by electrical polarization," *Acta Biomaterialia*, vol. 5, pp. 3132-3140, 2009.
- [37] S. Bodhak, S. Bose, and A. Bandyopadhyay, "Role of surface charge and wettability on early stage mineralization and bone cell-materials interactions of polarized hydroxyapatite," *Acta Biomaterialia*, vol. 5, pp. 2178-2188, 2009.
- [38] M. Nakamura, A. Nagai, Y. Tanaka, Y. Sekijima, and K. Yamashita, "Polarized hydroxyapatite promotes spread and motility of osteoblastic cells," *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, vol. 92A, pp. 783-790, 2010.
- [39] S. Nakamura, H. Takeda, and K. Yamashita, "Proton transport polarization and depolarization of hydroxyapatite ceramics," *Journal of Applied Physics*, vol. 89, pp. 5386-5392, 2001.

- [40] T. P. Hoepfner and E. D. Case, "The porosity dependence of the dielectric constant for sintered hydroxyapatite," *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 60, pp. 643-650, 2002.
- [41] N. A. Zakharov and V. P. Orlovskii, "Dielectric characteristics of biocompatible Ca-10(PO₄)₆(OH)₂ ceramics," *Technical Physics Letters*, vol. 27, pp. 629-631, 2001.
- [42] K. Yamashita, N. Oikawa, and T. Umegaki, "Acceleration and deceleration of bone-like crystal growth on ceramic hydroxyapatite by electric poling," *Chemistry of Materials*, vol. 8, pp. 2697-8, 1996.
- [43] D. Kumar, J. P. Gittings, I. G. Turner, C. R. Bowen, A. Bastida-Hidalgo, and S. H. Cartmell, "Polarization of hydroxyapatite: Influence on osteoblast cell proliferation," *Acta Biomaterialia*, vol. 6, pp. 1549-1554, 2010.
- [44] O. Kaygili, S. V. Dorozhkin, T. Ates, A. A. Al-Ghamdi, and F. Yakuphanoglu, "Dielectric properties of Fe doped hydroxyapatite prepared by sol-gel method," *Ceramics International*, vol. 40, pp. 9395-9402, Aug 2014.
- [45] G. V. Rodrigues and O. Marchetto, "Análises Térmicas," *Universidade Federal de Santa Catarina*.
- [46] H. E. Kissinger, "Variation of Peak Temperature With Heating Rate in Differential Thermal Analysis," *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, vol. 57, No. 4, October 1956.
- [47] S. Gordon, "Differential Thermal Analysis," *Department of Chemistry, Fairleigh Dickinson University*, 1963.
- [48] A. Kumar, "Ceramics: Sintering and Microstructure."
- [49] T. Monteiro, "Acetatos da disciplina de Nanociências e nanotecnologias," *Departamento de Física da Universidade de Aveiro*, 2013.
- [50] J. M. Hollas, *Modern Spectroscopy*. Wiley, 2004.
- [51] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, 8th ed.: Wiley, 2005.
- [52] J. R. Ferraro, K. Nakamoto, and C. W. Brown, *Introductory Raman spectroscopy [electronic resource]*. Academic Press, 2003.
- [53] D. A. Long, *The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*. Wiley, 2002.
- [54] A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*. Wiley, 2003.
- [55] M. P. F. Graça, "Preparação e Caracterização Física de Vidros com LiNbO₃ e NaNbO₃," *Universidade de Aveiro*, 2006.
- [56] C. Bucci and R. Fieschi, "Ionic Thermoconductivity. Method for the Investigation of Polarization in Insulators," *Physical Review Letters*, vol. 12, pp. 16-19, 1964.
- [57] N. Hitmi, C. LaCabanne, and R. A. Young, "Oh⁻ reorientability in hydroxyapatites: Effect of F⁻ and Cl⁻," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 49, pp. 541-550, 1988.
- [58] P. Bräunlich, *Thermally stimulated relaxation in solids*. Springer, 1979.
- [59] V. M. Gun'ko, V. I. Zarko, E. V. Goncharuk, L. S. Andriyko, V. V. Turov, Y. M. Nychiporuk, R. Leboda, J. Skubiszewska-Zięba, A. L. Gabchak, V. D. Osovskii, Y. G. Ptushinskii, G. R. Yurchenko, O. A. Mishchuk, P. P. Gorbik, P. Pissis, and J. P. Blitz, "TSDC spectroscopy of relaxational and interfacial phenomena," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 131, pp. 1-89, 2007.
- [60] I. M. Kalogeras, A. Vassilikou-Dova, and A. Katerinopoulou, "Axially dependent dielectric relaxation response of natural hydroxyapatite single crystals," *Journal of Applied Physics*, vol. 92, pp. 406-414, 2002.
- [61] T.-W. Kim, Y. M. Park, D.-H. Kim, H.-H. Jin, K.-K. Shin, J. S. Jung, H.-C. Park, and S.-Y. Yoon, "In situ formation of biphasic calcium phosphates and their biological performance in vivo," *Ceramics International*, vol. 38, pp. 1965-1974, 2012.

- [62] H. Eslami, M. Solati-Hashjin, M. Tahriri, and F. Bakhshi, "Synthesis and characterization of nanocrystalline hydroxyapatite obtained by the wet chemical technique," *Materials Science-Poland*, vol. 28, pp. 5-13, 2010.
- [63] S. Kannan, J. H. G. Rocha, J. M. G. Ventura, A. F. Lemos, and J. M. F. Ferreira, "Effect of Ca/P ratio of precursors on the formation of different calcium apatitic ceramics—An X-ray diffraction study," *Scripta Materialia*, vol. 53, pp. 1259-1262, 2005.
- [64] S. Kannan, I. A. F. Lemos, J. H. G. Rocha, and J. M. F. Ferreira, "Synthesis and characterization of magnesium substituted biphasic mixtures of controlled hydroxyapatite/ β -tricalcium phosphate ratios," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 178, pp. 3190-3196, 2005.
- [65] S. Kannan, J. M. Ventura, and J. M. F. Ferreira, "Aqueous precipitation method for the formation of Mg-stabilized β -tricalcium phosphate: An X-ray diffraction study," *Ceramics International*, vol. 33, pp. 637-641, 2007.
- [66] V. K. Mishra, S. B. Rai, B. P. Asthana, O. Parkash, and D. Kumar, "Effect of annealing on nanoparticles of hydroxyapatite synthesized via microwave irradiation: Structural and spectroscopic studies," *Ceramics International*, vol. 40, pp. 11319-11328, 2014.
- [67] V. S. Gshalaev and A. C. Demirchan, *Hydroxyapatite: Synthesis, Properties, and Applications*. Nova Science Publishers, 2012.
- [68] F. H. Perera, F. J. Martinez-Vazquez, P. Miranda, A. L. Ortiz, and A. Pajares, "Clarifying the effect of sintering conditions on the microstructure and mechanical properties of beta-tricalcium phosphate," *Ceramics International*, vol. 36, pp. 1929-1935, 2010.
- [69] B. Yilmaz and Z. Evis, "Raman Spectroscopy Investigation of Nano Hydroxyapatite Doped with Yttrium and Fluoride Ions," *Spectroscopy Letters*, vol. 47, pp. 24-29, 2014.
- [70] S. Koutsopoulos, "Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: A review study on the analytical methods," *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 62, pp. 600-612, 2002.
- [71] J. R. Guerra-Lopez, G. A. Echeverria, J. A. Gueida, R. Vina, and G. Punte, "Synthetic hydroxyapatites doped with Zn(II) studied by X-ray diffraction, infrared, Raman and thermal analysis," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 81, pp. 57-65, 2015.
- [72] B. Singh, S. Kumar, B. Basu, and R. Gupta, "Conductivity Studies of Silver-, Potassium-, and Magnesium-Doped Hydroxyapatite," *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 12, pp. 319-328, 2015.
- [73] M. A. Fanovich, M. S. Castro, and J. M. P. Lopez, "Analysis of the microstructural evolution in hydroxyapatite ceramics by electrical characterisation," *Ceramics International*, vol. 25, pp. 517-522, 1999.
- [74] C. R. Bowen, J. Gittings, I. G. Turner, F. Baxter, and J. B. Chaudhuri, "Dielectric and piezoelectric properties of hydroxyapatite-BaTiO₃ composites," *Applied Physics Letters*, vol. 89, 2006.
- [75] S. Shinde, R. Bansode, C. Bhosale, and K. Rajpure, "Physical properties of hematite α -Fe₂O₃ thin films: application to photoelectrochemical solar cells," *Journal of Semiconductors*, vol. 32, 2011.