

# Estudo Espectroscópico de $\text{Fe}^{3+}$ em Hidroxiapatita para Aplicações como Filtros Solares

Tatiana Santos de Araujo, Thiago A. R. M. Lima, Mário E. G. Valerio

*Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, 49100-00, São Cristóvão-SE, Brasil*

*tatinharaujo@gmail.com*

*(Recebido em 01 de outubro de 2007; aceito em 20 de novembro de 2007)*

A hidroxiapatita tem sido amplamente investigada nos campos da medicina e odontologia. Por ser um material biocompatível, pode ser usado na formulação de filtros solares inorgânicos. O uso de filtros solares é extremamente necessário, pois a exposição ao sol por um longo período pode provocar câncer de pele e uma gama de outras doenças de pele. Neste trabalho sintetizamos  $\text{HAP}:\text{Fe}^{3+}$  por meio de uma reação de precipitação. O  $\text{Fe}^{3+}$  foi incorporado ao material para gerar absorção na região do ultravioleta. Os resultados de difração de raios-X mostram a obtenção da fase hidroxiapatita. A absorção óptica da  $\text{HAP}:\text{Fe}^{3+}$  foi avaliada e as análises provaram a incorporação desse íon na matriz do material. As transições do  $\text{Fe}^{3+}$  foram identificadas e discutidas. Os resultados apontam a um uso potencial da  $\text{HAP}:\text{Fe}^{3+}$  como ingrediente ativo para um filtro solar.

Palavras-chave: hidroxiapatita, filtro solar, absorção óptica.

Hydroxyapatite has been investigated widely in the field of the medicine and dentistry. For being a biocompatible material, it can be used in the formulation of inorganic sunscreens. The use of sunscreen is extremely necessary due to the exhibition in the sun long term can provoke skin cancer and other diseases skin. In that work through a reaction of precipitation  $\text{Fe}^{3+}$ -doped HAP was produced.  $\text{Fe}^{3+}$  was incorporated to the material to generate absorption in the area of the ultraviolet. The results of X-ray diffraction show the obtaining of the phase hydroxyapatite. Optical absorption of HAP with  $\text{Fe}^{3+}$  was evaluated and the analyses proved the incorporation of that ion in the head office of the material. Transitions of the  $\text{Fe}^{3+}$  were identified and discussed. The results point to a potential use of the  $\text{Fe}^{3+}$ -doped HAP as active ingredient of a sunscreen.

Keywords: hydroxyapatite, sunscreen, optical absorption.

## 1. INTRODUÇÃO

Os biomateriais e em especialmente as biocerâmicas de fosfato de cálcio (destaque para a hidroxiapatita) tem sido extremamente pesquisadas e cada vez mais utilizadas para remodelação e reconstrução de defeitos ósseos. A hidroxiapatita é aplicada na medicina e odontologia como um substituto ósseo e dentário em implantes<sup>[1, 2]</sup>. Não há relatos de estudos de hidroxiapatita como parte ativa na produção de protetores solares, mas sua biocompatibilidade (composição química similar a dos ossos e dentes) e ausência de toxicidade viabilizam esta nova aplicação.

A radiação ultravioleta é a radiação mais energética emitida pelo sol capaz de atingir a superfície terrestre. A radiação UV é dividida em UVA (320-400 nm); UVB (280-320 nm) e UVC (100-280 nm). A radiação UVC, a mais energética das três, é bloqueada eficientemente na estratosfera pela camada de ozônio. UVA e UVB são responsáveis por danos agudos como queimaduras e câncer de pele<sup>[3]</sup>.

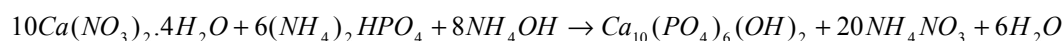
Os filtros solares têm a função de refletir os raios UVA e UVB formando uma barreira química e/ou física ao redor da pele. No mercado nacional e internacional de protetores solares existem duas classes de filtros solares: orgânicos e inorgânicos. O uso de um filtro solar orgânico pode representar um risco à saúde, pois há uma penetração substancial destes filtros para o interior do organismo, além de sugerirem toxicidade e reações alérgicas. Os filtros solares inorgânicos são representados por dois óxidos, ZnO e  $\text{TiO}_2$ , e o ponto negativo é que a utilização deste tipo de filtro solar deixa uma película branca sobre a pele, que pode ser esteticamente desagradável<sup>[4, 5]</sup>.

A necessidade do uso de filtros solares é uma realidade indiscutível, e por esta razão o mercado de protetores solares sugere um enorme potencial de crescimento para os próximos anos. Neste sentido, e com o objetivo de oferecer preparações com maior eficácia (produtos com maior eficiência de proteção, maior estabilidade química e mais acessíveis à população), o segmento tem exigido pesquisas e desenvolvimentos de novos filtros solares. Este trabalho enquadra-se num conjunto de ações preventivas relacionadas ao controle de câncer de pele no Brasil, visando à diminuição da incidência e mortalidade associadas a essa doença.

O objetivo deste trabalho é produzir e investigar as propriedades ópticas de hidroxiapatita contendo  $\text{Fe}^{3+}$  como impureza substitucional, capaz de absorver ou refletir a radiação ultravioleta visando à aplicação desse material como filtro solar.

### 2.1. Procedimento experimental

As amostras foram preparadas adicionando-se lentamente uma solução 0.167 M de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  com 0.01M de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  à uma solução 0.1M de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  numa taxa de 1.2 ml/min. A precipitação da HAP ocorre segundo descrito pela equação<sup>[6]</sup>:



A reação foi conduzida à temperatura ambiente sob agitação magnética constante, tendo mantido o pH em 10.4 com adição de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Terminada a reação, que durou cerca de 45 min, a suspensão foi mantida em repouso por um período de 50 horas, o qual corresponde ao tempo de maturação. Em seguida, o precipitado foi filtrado, lavado com água destilada e calcinado a 500 °C por 1 hora.

### 2.2. Caracterização

A primeira técnica de análise utilizada foi a difração de raios-X. O difratograma é um gráfico da intensidade da radiação espalhada em função do ângulo de espalhamento. Com os valores dos ângulos de cada um dos máximos de intensidade e utilizando um programa de cálculo simples e a lei de Bragg é determinada as correspondentes distâncias interplanares  $d$ , que identificam a estrutura cristalográfica. Com os valores calculados para as distâncias  $d$  e partindo de uma família de compostos que poderiam ser formados a partir de fosfatos, identificou-se com o auxílio do software JADE e o banco de dos PC-PDFWin as fases presentes no material.

Para as medidas utilizou-se um difratômetro de raios-X Rigaku modelo DMAX2000, com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), 40kV/40mA. Os difratogramas foram obtidos no modo de varredura contínua, no intervalo angular de 10 a 80° em  $2\theta$  e de passo 0,02°.

A interação entre o  $\text{Fe}^{3+}$  e a matriz da hidroxiapatita foi estudada através da técnica de absorção óptica. Em materiais não metálicos, defeitos e impurezas podem ser considerados como centros localizados de elétrons ou buracos, que podem ter níveis eletrônicos, vibracionais e rotacionais, situados dentro do *gap* de energia do material. A transição entre esses níveis é caracterizada por um ou mais picos de absorção na região do espectro cujo material seria transparente. Conseqüentemente, cada impureza ou centro de defeito pode ser caracterizado por seu espectro de absorção contendo uma ou mais bandas<sup>[7]</sup>.

As medidas de absorção óptica foram conduzidas à temperatura ambiente, no intervalo de 200-1000 nm utilizando um espectrofotômetro UV/VIS Perkin Elmer modelo Lambda 45.

## 2. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 3.1. Difração de raios-X

A amostra de HAP:Fe<sup>3+</sup> apresentou estrutura típica de hidroxiapatita pouco cristalina, como apresentado na figura 1. O difratograma de raios-X do material preparado foi indexado de acordo com a ficha número PDF#09-0432 do banco de dados JCPDS.

O Fe<sup>3+</sup> foi dissolvido com sucesso na matriz da HAP. Como a concentração utilizada é pequena (0,01 mol/L) não é possível identifica-lo pela difração de raios-X. Através da equação de Scherrer calculou-se o tamanho médio dos cristalitos. Os resultados mostram cristalitos de 23 ± 1 nm.

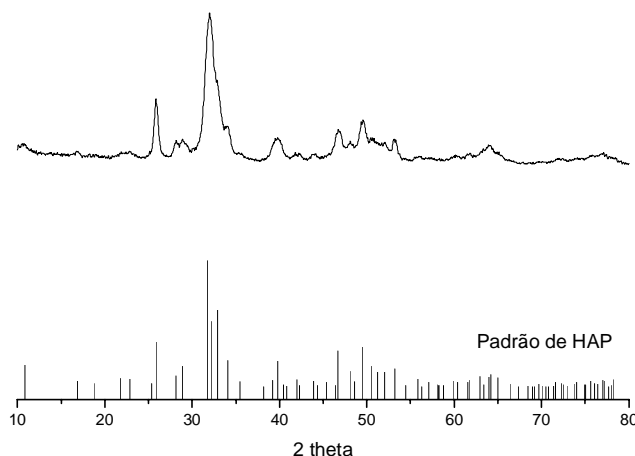


Figura 1 – XRD da HAP: Fe<sup>3+</sup> indexada de acordo com a ficha cristalográfica PDF #09-0432.

### 3.2. Absorção óptica da HAP: Fe<sup>3+</sup>

A figura 2 apresenta o espectro de absorção óptica da HAP: Fe<sup>3+</sup>. As medidas foram feitas com uma suspensão dos nanopós em água ultra-pura dentro de cubetas especiais de quartzo, para que fosse possível observar as transições na região do UV próximo. Acima de 230 nm o espectro apresenta bandas de absorção característicos do dopante. Isso pode ser assegurado se compararmos o espectro de absorção da HAP:Fe<sup>3+</sup> com a HAP pura.

As características principais do espectro de absorção óptica da amostra dopada somente são observadas com clareza quando realizado um ajuste gaussiano. Sem a realização de gaussiana a tentativa de estudar o espectro de AO da HAP: Fe<sup>3+</sup> seria infrutífera, visto que o espectro caracteriza-se por uma superposição de bandas, sem boa definição. Isto provavelmente se deve ao fato das bandas, neste caso, apresentarem energias muito próximas.

Observa-se na figura 3 que a curva experimental é composta por 5 bandas de absorção. Foram realizados vários ajustes com perfil gaussiano sendo este o melhor ajuste produzido. A qualidade do ajuste pode ser avaliada olhando o valor do  $\chi^2_{\text{red}}$  e o coeficiente de correlação cujos valores são  $1 \times 10^{-5}$  e 0.99923, respectivamente, indicando que o ajuste do modelo aos dados experimentais é bom. Da convolução obteve-se uma curva ajustada coincidente com os dados experimentais.

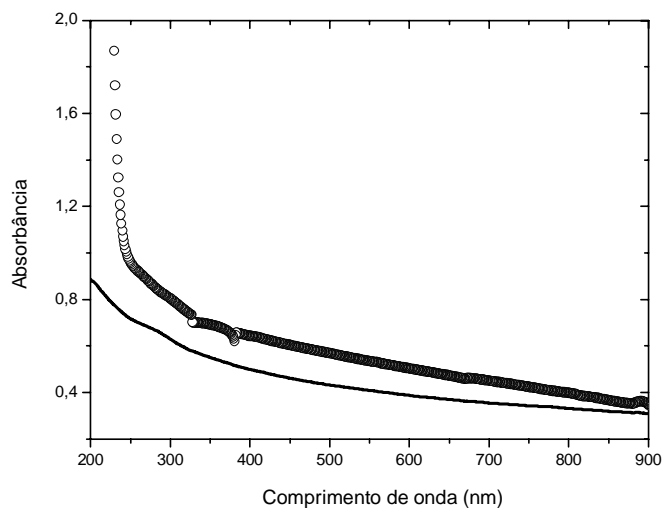


Figura 2 – Espectros de absorção óptica da HAP (círculos abertos) e HAP:  $Fe^{3+}$  (linha) feitas com uma suspensão dos nanopós em água ultra-pura.

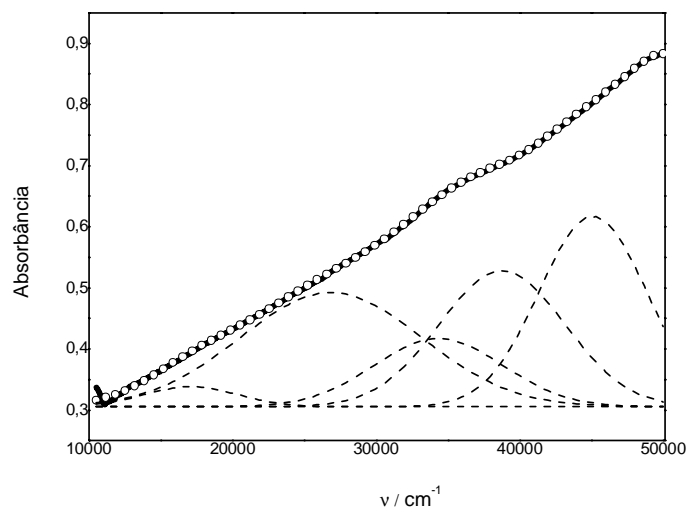


Figura 3 – Espectro de absorção óptica da HAP:  $Fe^{3+}$  em número de onda, onde as curvas são constituídas por dados experimentais (linha), convolução das gaussianas (círculos abertos) e gaussianas ajustadas (linhas pontilhadas).

Usando o diagrama de Tanabe-Sugano, onde a unidade de energia é o parâmetro de repulsão do íon, cujo valor varia para cada tipo de íon livre é possível identificar os níveis de energia correspondentes a cada uma das transições principais observadas no espectro de absorção óptica da HAP:  $Fe^{3+}$ . O  $Fe^{3+}$  possui configuração eletrônica  $d^5$  e possui, portanto 5 elétrons desemparelhados. Pelo diagrama de Tanabe-Sugano para íons  $d^5$  em coordenação octaédrica o

estado fundamental é o  ${}^2T_2$ . As transições permitidas são aquelas que ocorrem entre o estado fundamental e os estados excitados que apresentam a mesma multiplicidade de spin. Em princípio cinco transições são possíveis:  ${}^2A_1(I)$ ,  ${}^2E(I)$ ,  ${}^2T_2(F)$ ,  ${}^2T_2(I)$  e  ${}^2A_2(I)$ . A posição em número de onda da absorção de menor energia  $\nu_1$  define o parâmetro de campo cristalino  $\Delta$  ou  $10Dq$  e da combinação de  $\nu_1$  e  $\nu_2$  obtém-se o valor de  $B$  através da relação:

$$B = \frac{2\nu_1^2 + \nu_2^2 - 3\nu_1\nu_2}{(15\nu_2 - 27\nu_1)}$$

No caso da HAP:  $Fe^{3+}$  todas as transições permitidas são observadas no espectro de AO. Os valores de  $\Delta=10Dq$ ,  $B$  e de  $\nu_1$  e  $\nu_2$  estão na tabela 1.

Na tabela 2 apresentamos a associação das bandas com as transições permitidas pela regra do spin. Os valores calculados foram obtidos usando os resultados obtidos na tabela 1 e o diagrama de Tanabe-Sugano ilustrado na figura 4. A relação  $Dq/B = 3.4$  é utilizada para comparação das posições em energia das bandas de absorção observadas com a relação entre as energias dos níveis fornecidos pelo diagrama de Tanabe-Sugano para configuração  $d^5$ . Por este diagrama, quando localizamos o valor de  $\Delta/B = 33.56$  (linha cheia vertical na figura 4), a razão  ${}^2T_2(I)/{}^2A_2(I)$  é igual a 1.1.

Na figura 2 observa-se que a forte absorção acima de 230 nm está relacionada às nano partículas de HAP. Este valor equivale ao *gap* de energia de 5.1 eV<sup>[6]</sup>. Desta forma a transição  ${}^2T_2 \rightarrow {}^2A_1(I)$  está localizada na região de energia de *gap* do material.

As simulações indicam que as transições permitidas para os níveis  ${}^2T_2(I)$  e  ${}^2E(I)$  devem estar separadas por uma distância da ordem de 22 nm. Como visto no espectro de AO da amostra dopada existe uma banda larga localizada em aproximadamente 303 nm.

As transições proibidas do estado fundamental para os níveis  ${}^4T_1(E)$  e  ${}^4A_1(G)$  devem estar localizadas em 242 e 232 nm e por esta razão encontram-se superpostas às bandas principais que são muito mais intensas por se tratarem de transições permitidas.

De acordo com a simulação, a transição para o nível  ${}^4T_2(G)$  deveria estar localizada em 482 nm, entretanto, observamos experimentalmente uma banda centrada em aproximadamente 575 nm, a qual esta deslocada em cerca de 93 nm do valor experimental em relação ao que seria esperado pela posição da banda obtida pela simulação, portanto a determinação experimental desta banda é menos precisa.

A localização das bandas no espectro de AO referente às transições proibidas para os níveis  ${}^6A_1(S)$  e  ${}^4T_1(G)$  não foram colocadas na tabela, pois o equipamento, devido às limitações de natureza óptica, não pode detectar com precisão as absorções nessa região.

Tabela 1 - Valores dos parâmetros de campo cristalino da primeira e segunda transições permitidas por spin para o sítio de  $Fe^{3+}$  na HAP.

Parâmetros (cm <sup>-1</sup> )	Fe
$\nu_1$	34348
$\nu_2$	38767
Dq	3435
B	1023.5
Dq/B	3.4

Tabela 2 – Posição (nm) de onda das transições permitidas e proibidas por spin para o  $Fe^{3+}$  na HAP, comparadas com os valores obtidos dos espectros de AO da amostra dopada.

Transição	Fe	
	$\lambda_{Exp}$	$\lambda_{Calc}$
Transições permitidas por spin		
${}^2A_2(I)$	366	344
${}^2T_2(I)$	291	313
${}^2E(I)$		291
${}^2T_2(F)$	248	224
${}^2A_1(I)$	219	212
Transições proibidas por spin		
${}^6A_1(S)$	-	929
${}^4T_1(G)$	-	752
${}^4T_2(G)$	575	482
${}^4T_1(E)$	-	242
${}^4A_1(G)$	-	232

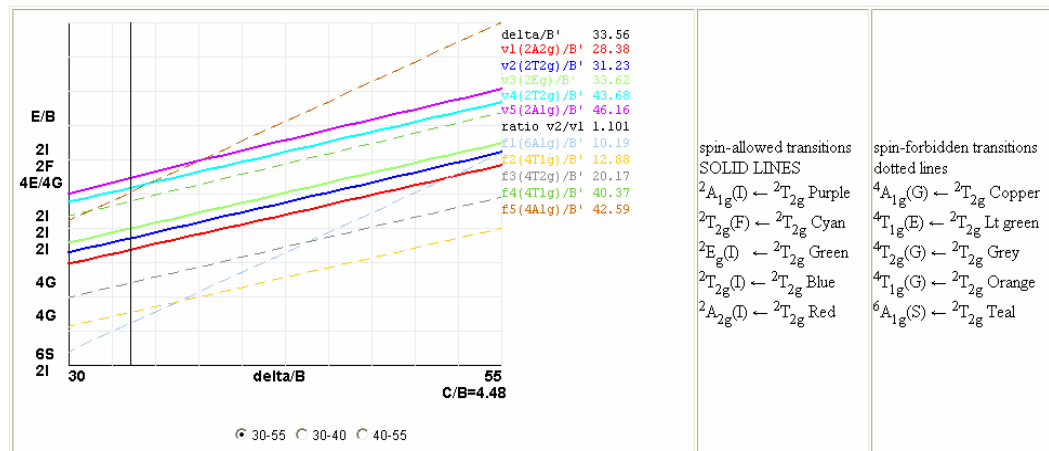


FIGURA 4 – Diagrama de Tanabe-Sugano para o  $Fe^{3+}$  obtido a partir dos dados da tabela 4.1. A linha vertical indica a posição do Fe de acordo com a razão  $\Delta/B$ .

### 3. CONCLUSÕES

Neste trabalho estudou-se as interações eletrônicas do sistema  $d^5$  e com o uso da técnica de absorção óptica identificou-se as transições eletrônicas do  $Fe^{3+}$  na HAP. Antes do estudo óptico do material a análise de XRD revelou a formação de HAP sem fase adicional.

O espectro de AO da HAP:  $Fe^{3+}$  é uma curva que atinge o máximo na região do ultravioleta. Observou-se que esta curva na verdade é composta por cinco bandas superpostas, apresentando todas as bandas referentes às transições permitidas pela regra do spin para os íons de  $Fe^{3+}$ , dadas por  ${}^2T_2 \rightarrow {}^2A_2(I)$ ,  ${}^2T_2 \rightarrow {}^2T_2(I)$ ,  ${}^2T_2 \rightarrow {}^2E(I)$ ,  ${}^2T_2 \rightarrow {}^2T_2(F)$ ,  ${}^2T_2 \rightarrow {}^2A_1(I)$  correspondendo às absorções centradas em 366, 291, 291, 248 e 219 nm, respectivamente. Atribuiu-se os mesmos comprimentos de onda para as transições do estado fundamental para os estados  ${}^2T_2(I)$  e  ${}^2E(I)$  por ter sido impossível separá-las experimentalmente.

As transições proibidas  ${}^2T_2 \rightarrow {}^4T_1(E)$  e  ${}^2T_2 \rightarrow {}^4A_1(G)$  não foram observadas no espectro, pois conforme previsto pela simulação, elas estão superpostas às transições permitidas. Quanto às

transições proibidas do estado fundamental para os estados  ${}^6A_1(S)$ ,  ${}^4T_1(G)$  não foram levadas em consideração, visto que o espectrofotômetro utilizado não apresenta precisão nessa região. Entretanto a simulação prevê suas absorções em 929 e 752 nm respectivamente. A transição  ${}^2T_2 \rightarrow {}^4T_2(G)$  está centrada em 575 nm.

Com os resultados obtidos concluímos que a metodologia utilizada é eficaz na obtenção de nano partículas de HAP dopada com  $Fe^{3+}$ . Além disso, com a interpretação dos espectros eletrônicos, foi possível identificar que as bandas de absorção do  $Fe^{3+}$  na matriz da HAP envolvem a região do ultravioleta, fazendo com que o material tenha potencial para aplicação como filtro solar.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Rede de Nanotecnologia Molecular e de Interfaces pelo parcial apoio financeiro.

- 
1. LE GEROS, R. Z. *Calcium phosphate in oral biology and medicine*. São Francisco: Meyers, 1991.
  2. ELLIOTT, J.C. *Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates*. The Netherlands, Elsevier Sci., 1994.
  3. NOHYNEK, G.J., SCHAEFER, H. *Regul. Toxicol. Pharm.*, v. 33, 285-299, 2001.
  4. FLOR, J. et al. Protetores solares. *Quim. Nova*, v. 30, nº 1, 153-158, 2007.
  5. SHAATH, M.A., PATHAK, M.A. *Sunscreens development, evaluation, and regulatory aspects*. New York : Marcel Dekker, 589-600, 1997.
  6. ARAUJO, T. S., MACEDO Z., OLIVEIRA P., VALERIO, M.E.G. *Journal of Materials Science*, v. 42, nº 7, 2236-2243, 2007.
  7. POWEL, R.C. *Physics of solid-state laser materials*, New York: Springer-Verlag, 1998.