

# CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ÓPTICA DE HIDROXIAPATITA DOPADA COM $Zn^{2+}$ PARA APLICAÇÃO EM FILTROS SOLARES

Tatiana Santos de ARAUJO (1); João Batista dos SANTOS-FILHO (2); Priscila de Souza ALVES (1)

(1) IFS, CCHS, Rodovia Lourival Batista, povoado Carro Quebrado, SN, Campus Lagarto - Lagarto – SE, tatiana.araujo@ifs.edu.br

(2) IFS, COIND, Rodovia Lourival Batista, povoado Carro Quebrado, SN, Campus Lagarto - Lagarto – SE, santosfilho@ufmg.br

## RESUMO

É conhecido que a radiação ultravioleta (UV) é muito prejudicial à pele humana. Por isso, visando a proteção solar muitos materiais são desenvolvidos utilizando materiais orgânicos e inorgânicos. No entanto, o filtro solar orgânico pode representar um problema de segurança quando eles são usados em concentrações elevadas, porque alguns dos absorvedores de UV orgânico causam irritação na pele de pessoas sensíveis e demonstram atividades reativa. Por outro lado, os filtros solares inorgânicos constituem uma maneira mais segura de proteger a pele dos efeitos nocivos do sol. A hidroxiapatita (HAP) tem excelentes propriedades para ser utilizada como ingrediente ativo para proteção solar: biocompatibilidade, não toxicidade e a absorção do UVB (290-320 nm) para a UVA (320-400 nm) pode ser obtida produzindo o material dopado. Neste trabalho, amostras de  $Zn^{2+}$  dopada com HAP foram produzidas por precipitação química de  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  com  $(NH_4)_2HPO_4$  calcinado a diferentes temperaturas. Foi utilizada a técnica de difração de raios-X, espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva e absorção óptica para estudar a composição e as propriedades ópticas dos pós obtidos. As características estruturais e ópticas de HAP são influenciadas pelo tratamento térmico, que dependem das condições de síntese empregadas.

**Palavras-chave:** hidroxiapatita, zinco, filtro solar

## 1 INTRODUÇÃO

A hidroxiapatita (HAP), cuja fórmula química é  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ , é o componente principal dos ossos e dentes, sendo assim utilizada como um material ortopédico e dental. Contudo, o potencial de aplicação tecnológica da HAP não se restringe à medicina. O material é proposto como absorvente de metais pesados em rejeitos industriais na área de controle ambiental, e como catalisador na decomposição de compostos organo-clorados poluentes, provenientes da indústria metalúrgica e da incineração de lixo industrial<sup>[1,2]</sup>. Na catálise industrial, a HAP cerâmica aparece como uma base sólida capaz de catalisar a decomposição de álcoois, assim como a oxidação do metano<sup>[3]</sup>. Recentemente tem sido estudada para aplicação em filtros solares<sup>[4]</sup>.

Devido as crescentes aplicações da HAP vem sendo desenvolvido um grande número de processos para produção deste material, tal como método sol-gel, reação de estado sólido, rota de precipitação, dentre outros<sup>[5,6]</sup>. Um dos métodos mais utilizados é a rota de precipitação, que envolve reações via úmida entre precursores de cálcio e fósforo com controle de temperatura e pH da solução. O pó precipitado é calcinado entre 400-600°C ou até mesmo a temperaturas mais elevadas, a fim de se obter uma estrutura de apatita estequiométrica. A precipitação rápida durante a adição da solução de fosfato em solução de cálcio pode levar a falta de homogeneidade química no produto final. A adição lenta e as soluções diluídas devem ser utilizadas para melhorar a homogeneidade química da HAP resultante<sup>[7]</sup>.

Os íons de  $Ca^{2+}$  da HAP podem ser substituídos por uma variedade de cátions metálicos, tais como  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$ , dentre outros, e as modificações provocadas por esta substituição dependerão do tipo de íon utilizado, provocando mudanças na sua estrutura<sup>[8-10]</sup>. Normalmente, íons com o raio iônico menor que o do  $Ca^{2+}$ , como  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ , são conhecidos por inibir a síntese de HAP e promover a formação de fosfato tricálcio (TCP)<sup>[10]</sup>.

Em particular, a hidroxiapatita dopada com zinco tem larga aplicação na substituição de ossos, pois o zinco é encontrado em todo o tecido humano, representando um papel importante em muitas funções biológicas, como nas atividades de enzimas e síntese de proteínas. O zinco é um metal não tóxico que gera absorção óptica quando incorpora em uma matriz cristalina. A biocompatibilidade da HAP somada a atividade óptica deste metal é interessante para aplicações no mercado de filtros solares, podendo ser usada como parte ativa na produção de filtros solares especiais de efeito físico, isto é, constituído de material inorgânico. Um filtro solar deve conter em sua formulação substâncias ou materiais com ampla capacidade de absorção da radiação UVB, responsável pela formação de eritemas e em longo prazo câncer de pele; e substâncias ou materiais com capacidade de absorção da radiação UVA, responsável pelo fotoenvelhecimento, formação de radicais livres e câncer de pele[11-13].

Filtros solares orgânicos são mais comuns e difundidos pelo mercado de filtros solares, mas podem penetrar na pele causando alergias, reações de toxicidade e irritações de pele[14]. Com isso, há uma necessidade urgente pelo desenvolvimento de sistemas de proteção solar mais seguros. Isto pode ser alcançado através de formulações com pouca penetração na pele e usando materiais biocompatíveis. Os filtros solares inorgânicos representam um dos melhores e mais efetivos métodos para proteger a pele, devido ao seu baixo nível de irritabilidade da pele, sendo recomendável para as crianças e pessoas com peles sensíveis[15].

As duas partículas mais usadas e aprovadas tanto nos Estados Unidos quanto no Japão e na Europa são o dióxido de titânio e o óxido de zinco. O problema destes filtros é seu inconveniente antiestético, pois como se depositam sobre a pele e refletem toda luz visível, o efeito final é um visual branco difícil de mascarar. E por esta razão não são bem aceitos pelos consumidores[16,17].

O objetivo deste trabalho foi produzir hidroxiapatita dopada com  $\text{Zn}^{2+}$  estudando as modificações estruturais e ópticas provocadas pela presença do  $\text{Zn}^{2+}$  na matriz do material e investigar o efeito da temperatura de calcinação sobre estes parâmetros para aplicação em filtros solares. Os filtros solares contendo HAP representariam uma forma mais segura e eficaz para proteger a pele pois, como já foi dito anteriormente, a HAP não apresenta toxicidade e é naturalmente biocompatível.

## **2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

A síntese da hidroxiapatita dopada com  $\text{Zn}^{2+}$  foi feita seguindo a rota de precipitação química[9]. Preparou-se uma solução de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  contendo 0,1 mol/L de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Solução I) e uma solução de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (Solução II). A solução de cálcio (Solução I) foi adicionada lentamente à solução de fosfato (Solução II) numa velocidade de aproximadamente 1,2 mL/min. A reação foi conduzida à temperatura ambiente com agitação vigorosa para homogeneizar, e mantendo o pH constante em 10,4 com a adição de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . O material foi mantido em repouso por 50 horas e após este tempo, a suspensão foi lavada com água destilada e filtrada. O material obtido foi separado em oito partes a fim de serem calcinadas em temperaturas diferentes. As amostras foram colocadas em fornos em temperaturas entre 100 °C e 800 °C durante um período de 1 hora. Os aglomerados resultantes do tratamento térmico ou calcinação foram triturados em almofariz de ágata e obteve-se um pó fino.

Os pós foram avaliados por difração de raios-X (XRD), espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDXRF) e espectroscopia de absorção óptica (AO) na forma de pó de diâmetro entre 75  $\mu\text{m}$  e 150  $\mu\text{m}$ . Para as medidas de DRX utilizou-se um difratômetro da Rigaku modelo DMAX2000, com radiação  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), 40 kV/40 mA, em modo de varredura contínua, no intervalo angular de 10 a 80° em  $2\theta$  e com passo 0,02°. Para as medidas de EDXRF utilizou-se um espectrômetro EDX-720 Shimadzu disponível no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CDTN/CNEN. As análises de AO foram feitas em espectrofotômetro UV/VIS modelo UV-2401 PC. Como o material na forma de pó é opaco, utilizou-se a técnica de refletância difusa para obter os espectros de absorção óptica. Os espectros foram registrados em modo absorbância, utilizando o acessório de esfera de integração, na faixa de 200-800 nm. Como referência (controle) foi utilizado  $\text{BaSO}_4$ .

## **3 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **3.1 Difração de raios X (XRD)**

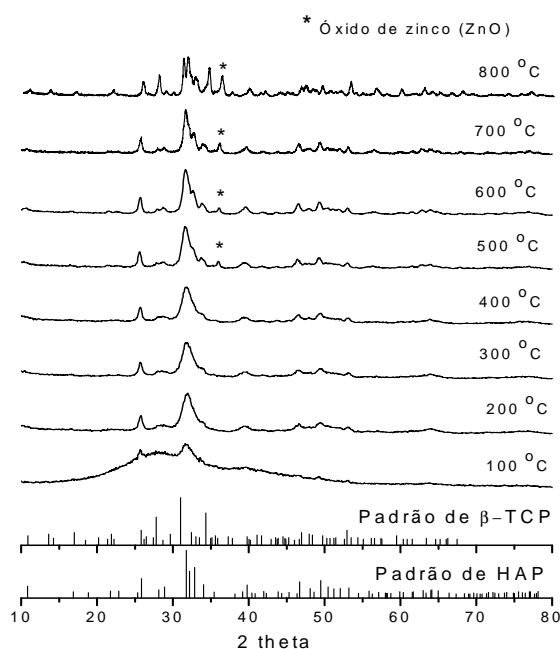
As análises de XRD visaram verificar se houve a formação de HAP nanométrica pela metodologia proposta neste trabalho.

As amostras de ZnHAP apresentaram estrutura de hidroxiapatita pouco cristalina, sendo a cristalinidade favorecida com o aumento da temperatura, como apresentado na figura 1. O precipitado que recebeu tratamento térmico a 100 °C apresentou uma estrutura amorfa com apenas dois picos cristalinos da HAP. Acima de 200 °C ocorreu a formação da HAP. As calcinações das amostras entre 200 °C e 400 °C produziram HAP ausente de fases adicionais segundo a XRD. Nas amostras calcinadas a partir de 500 °C até 800 °C observa-se um aumento na intensidade do pico situado em 35,80° (\*), que está relacionado com a presença de óxido de zinco, enquanto que no material calcinado até 400 °C a presença deste pico é inexistente ou bastante discreta.

Sogo et al.[18] não descartam a possibilidade de que ao dopar HAP com  $Zn^{2+}$  parte do zinco possa não ser incorporada a matriz do material e precipite na forma de óxido de zinco. Costa et al.[19] relataram que a HAP deficiente em cálcio contendo Zn decompõem-se em  $Ca_{19}Zn_2(PO_4)_{14}$ . A concentração de Zn e o método de produção aqui usados não favoreceram a formação desta fase.

O material calcinado a 800 °C apresentou três fases: HAP, ZnO e  $\beta$ -TCP (fosfato tricálcio). Os padrões de XRD dos materiais foram indexados de acordo com as fichas números PDF#09-0432, PDF#36-1451 e PDF#32-0176 para HAP, ZnO e  $\beta$ -TCP, respectivamente, do banco de dados JCPDS.

Pela figura 1 também é possível observar que com as calcinações entre 200 °C e 400 °C a cristalinidade do material é bastante semelhante, enquanto nas temperaturas superiores a calcinação provocou um aumento considerável na cristalinidade, o que pode ser verificado pela diminuição da largura e melhor definição dos picos no padrão de XRD.



**Figura 1 – Padrões de raios-X da HAP dopada com  $Zn^{2+}$  (0,1 mol/L) calcinada em diferentes temperaturas, presença do óxido de zinco (\*).**

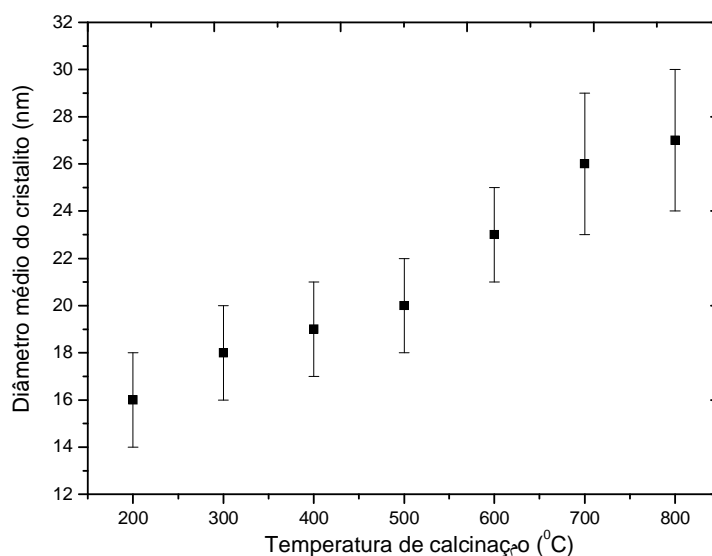
Fang et al.[20] ao produzirem HAP pura através da precipitação de  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  e de  $(NH_4)_2H_2PO_4$ , ambas com concentração de 0,5 mol/L, observaram que a HAP decompõe-se por desidratação formando a fase  $\beta$ -TCP em temperaturas acima de 900 °C. Contudo, neste trabalho verificou-se a formação do  $\beta$ -TCP já em 800 °C. Os resultados encontrados por Fang et al. para a HAP pura e os resultados vistos neste trabalho para a ZnHAP sugerem que a estrutura da HAP é sensível às condições de síntese.

O diâmetro (tamanho) médio dos cristalitos da HAP: $Zn^{2+}$  calcinada sob diferentes temperaturas foram calculados através da largura dos picos a meia altura (FWHM) no padrão de XRD em 25,65°, 32,19°, 39,45° e 53,15° com o uso da equação de Scherrer:

$$\tau = (k \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos \theta) \quad [Eq. 01]$$

onde:  $\tau$  é o tamanho do cristalito,  $\lambda$  o comprimento de onda dos raios-X,  $\beta$  a largura a meia altura (em rad),  $k$  a constante e  $\theta$  o ângulo de Bragg dos picos.

O valor de  $k$  foi considerado como sendo igual a 1, e por esta razão o erro no valor do tamanho é na ordem de 10%. Os resultados mostram cristalitos com diâmetros entre 16 e 27 nm ( $\pm 10\%$ ), conforme a figura 2. A calcinação das amostras até 400 °C não aumentaram significativamente o diâmetro dos cristalitos. Em temperaturas mais elevadas ocorreu um aumento considerável no diâmetro dos cristalitos.



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

Para Harry[21] o tamanho de partícula de um pó usado na formulação de um filtro solar deve obedecer, a princípio, o tamanho da passagem de uma peneira de 200 mesh. No presente trabalho, os baixos valores de tamanhos de cristalitos ( $< 30$  nm) indicam a formação de nanopartículas, que se adequariam perfeitamente ao uso em um filtro solar.

### 3.2 Espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDXRF)

A formação de fases minoritárias junto à ZnHAP que possam não ter sido identificadas pela XRD foi investigada por EDXRF. Este estudo é extremamente importante, visto que a formação de espécies reativas junto a ZnHAP comprometeria sua aplicação como filtro solar. Os resultados obtidos são mostrados na tabela 1.

A fase óxido de cálcio (CaO) mostrou-se presente em todas as amostras. Contudo, como o CaO é biocompatível,[22] sua presença não impossibilita a aplicação das amostras produzidas em filtros solares. Com estes resultados assume-se que uma quantidade extra de  $\text{Ca}^{2+}$  permaneceu na mistura e, em seguida, reagiu com o oxigênio ( $\text{O}_2$ ) do meio ambiente, devido à absorção de vapor de água do ar.

Além da fase CaO, houve a formação de óxido de zinco (ZnO) para as calcinações entre 500 °C e 800 °C conforme as análises de XRD. Os resultados mostram que o aumento da temperatura favorece a formação do ZnO, isto é, o acréscimo da temperatura acima de 500 °C faz com que menos  $\text{Zn}^{2+}$  seja incorporado a matriz da HAP e precipite na forma de ZnO. A presença do  $\beta$ -TCP a 800 °C também foi confirmada por EDXRF. Tanto o ZnO, que já é usado em formulação de filtros solares comerciais, quanto o  $\beta$ -TCP, que é biocompatível, não inviabilizariam o uso dessas amostras em filtros solares.

**Tabela 1 – Composição de fases para a HAP dopada com  $\text{Zn}^{2+}$  (0,1 mol/L) calcinada em diferentes temperaturas em termos de % massa.**

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

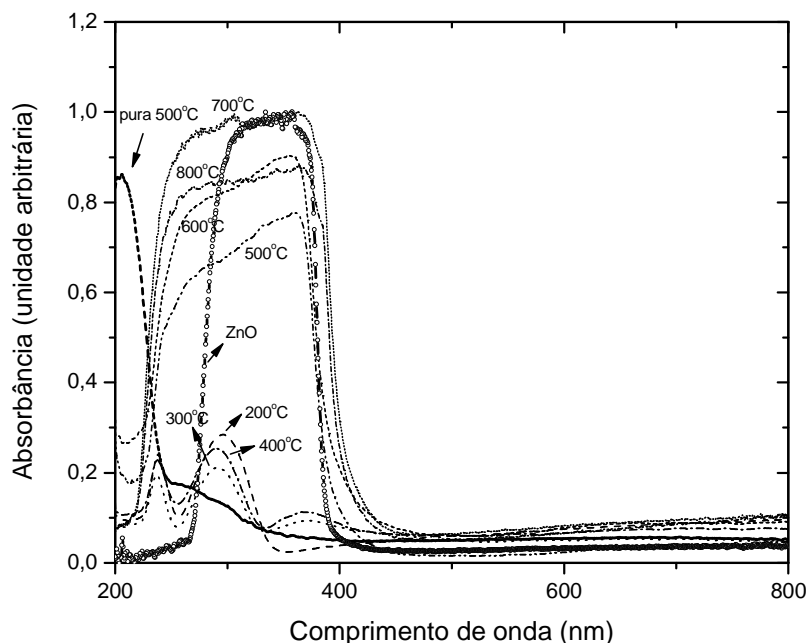
### 3.3 Absorção óptica

Para um composto ou material ser um filtro solar eficiente é necessário que este absorva na região de UV e que a energia absorvida seja dissipada com o mínimo impacto para pele, sem formar espécies reativas. A produção de ZnHAP em escala nanométrica foi desenvolvida objetivando principalmente explorar a sua capacidade de absorção e/ou reflexão da radiação solar na região do UV.

Para efeito de comparação foi realizada medida de refletância difusa de ZnO, que é comumente usado em formulações de filtros solares na indústria de cosméticos. Como pode ser visto na figura 3, o ZnO absorve na região entre UVB e UVA (264-403 nm), com máximo de absorção de 302-374 nm.

A figura 3 apresenta também o espectro de absorção óptica da HAP pura, calcinada a 500 °C por 1 hora. Nela se observa uma banda de absorção na região do ultravioleta de 200 a 340 nm. A mesma figura mostra os espectros de absorção óptica da ZnHAP com as diferentes temperaturas de calcinação. Comparando-se o espectro de absorção óptica da HAP pura com os espectros da ZnHAP tratada com 200 °C, 300 °C e 400 °C, é possível verificar que o dopante modifica a região de absorção da matriz, já que gerou outras bandas de absorção. A amostra calcinada em 200 °C apresentou duas bandas de absorção: em 220-253 nm e em 256-330 nm. Quando calcinada em 300 °C e 400 °C as amostras geraram estas duas bandas de absorção e mais

uma entre 335-440 nm pouco intensa. Esta terceira banda pode ser decorrente de um ligeiro aumento na cristalinidade da ZnHAP. De um modo geral, com as calcinações nas temperaturas entre 200 °C e 400 °C não existem diferenças significativas na intensidade das bandas de absorção das amostras. Isto pode ser explicado ao se considerar que o perfil dos difratogramas de raios-X das amostras calcinadas com estas temperaturas é bastante semelhante. Assim, as amostras com cristalinidades similares têm o mesmo comportamento óptico.



**Figura 3 – Espectro de absorção óptica (UV-visível) do ZnO, HAP pura calcinada a 500°C por 1 hora e dopada com  $\text{Zn}^{2+}$  com diferentes temperaturas de calcinação**

Já a calcinação em temperaturas superiores a 500 °C modificou o perfil da absorção das amostras, gerando uma única banda larga em aproximadamente 222-431 nm. Esta modificação na largura da banda e no aumento na intensidade de absorção é decorrente do surgimento do ZnO, que foi identificado na XRD e no EDXRF, e cuja absorção ocorre dentro dessa região. É possível observar um aumento na intensidade da absorção dessa banda, com a elevação da temperatura de calcinação desde 500 °C até 700 °C, porém mantendo a região da absorção praticamente idêntica, considerando-se a faixa de comprimentos de onda. Neste caso, a explicação deve-se ao aumento da temperatura, que favorece a cristalinidade da ZnHAP e do ZnO e ao aumento na quantidade de ZnO, e que por consequência produz uma banda de absorção mais intensa. Entretanto, com a calcinação em 800 °C ocorre uma diminuição na intensidade da absorção em relação a calcinação em 700 °C. Como foi observado com a XRD, nessa temperatura de calcinação surge mais uma fase: o  $\beta$ -TCP. Portanto isso sugere que a degradação da HAP em  $\beta$ -TCP diminui a intensidade de absorção óptica do material. Dentre as fases de fosfato de cálcio, hidroxiapatita e fosfato tricálcico dopadas com zinco, a fase  $\beta$ -ZnTCP é a principal fase carreadora de zinco. Assim, com a formação do  $\beta$ -TCP na temperatura de 800 °C, a maior parte do  $\text{Zn}^{2+}$  tende a substituir os íons de  $\text{Ca}^{2+}$  na matriz do  $\beta$ -TCP, diminuindo a formação de HAP, e consequentemente afetando a intensidade de absorção que é favorecida pela HAP.

#### 4 CONCLUSÕES

Neste trabalho estudou-se o efeito da temperatura de calcinação sobre a produção de HAP dopada com  $\text{Zn}^{2+}$ . Considera-se que houve dopagem dos materiais, visto que a introdução do  $\text{Zn}^{2+}$  faz surgir novas bandas de absorção óptica na região do UV em relação à amostra pura calcinada em 500 °C. As amostras calcinadas entre 200 °C e 800 °C produziram algumas modificações estruturais nos materiais, sendo que em temperaturas superiores a 500 °C até 700 °C houve a formação da ZnHAP e fase adicional identificada como ZnO. Esta nova fase provou alterações nas bandas de absorção do material, afetando significativamente a largura e intensidade da absorção. Nos casos em que o aumento da temperatura favorece a cristalinidade dos materiais ocorre um aumento na intensidade da absorção. Porém, com a calcinação em 800 °C ocorreu uma

diminuição na intensidade da absorção, o que sugere que o  $\beta$ -TCP inibe a absorção de luz pelo material na região do UV.

A metodologia utilizada é eficaz na produção de partículas de ZnHAP, sendo este material sensível as condições de síntese. Alterações na temperatura de calcinação das amostras produzem diferenças estruturais e ópticas na ZnHAP, decorrentes principalmente da formação do ZnO e de modificações na concentração de ZnHAP. A obtenção de ZnHAP/ZnO entre 500 °C e 700 °C e ZnHAP /ZnO/  $\beta$ -TCP a 800 °C apresentaram os melhores resultados quanto a absorção óptica. A aplicação de ZnO em escala micrométrica é bastante utilizada no mercado de filtros solares, contudo a produção de partículas nanométricas de ZnHAP/ZnO constitui um trabalho inédito, visando sua utilização como parte ativa nos filtros solares que irão minimizar os efeitos nocivos do sol.

## REFERÊNCIAS

1. Nishikawa, H; Shingen Kankyo Taisaku. 1992, 28, 50, 431-436.
2. Parris, G. E.; Armor, J. N.; Appl. Catal. 1991, 78, 45-64.
3. Faria, R. M. B.; Cesar, D. V.; Salim, V. M. M.; Catalysis Today. 2008.
4. Araujo, T. S.; Lima, T. A. R. M.; Valerio, M. E. G.; Scientia Plena. 2007, 3, 7, 285-291.
5. Kuriakose, T. A; Kalkura, S. N.; Palanichamy, M.; Arivuoli, D.; Dierks, K.; Bocelli, G.; Betzel, C.; J.Crystal Growth. 2004, 263, 517, 1-4.
6. Araújo, J. C.; Sena L.; Bastos, I. N.; Soares, G. D. A.; Quím. Nova. 2007, 30, 8.
7. Liu, D. M.; Troczynski, T.; Tseng, W.; Biomaterials. 2001, 22, 13, 1721-1725.
8. Kalita, S. J.; Bhatt, H. A.; Materials Science and Engineering C. 2007, 27, 837-848.
9. Araujo, T. S.; Macedo Z.; Oliveira P.; Valerio, M. E. G.; Journal of Materials Science. 2007, 42, 7, 2236-2243.
10. Foresti, A.B.E. M.; Gazzano, G.M.; Roveri, N.; Journal of Inorganic Biochemistry. 1995, 58, 49-58.
11. De Paola, M.V.R.V.; Cosmetics and toiletries, ed. Port. 2001, 13, 74.
12. Epstein, J. H. Biological Effects of Sunscreens. In: Lowe, N. J.; Shaath, M. A.; Pathak, M. A.; Sunscreens development, evaluation, and regulatory aspects. New York: Marcel Dekker, 1997, 589-600.
13. Roy, C. R.; Gies, H. P.; Lugg, D J. et al.; Mutation Res. 1998, 422, 7-14.
14. Schulz, J. et al.; Advanced Drug Delivery Reviews. 2002, 54, 157-163.
15. Serpone, N.; Dondi, D.; Albini, A.; Inorganica Chimica Acta. 2007, 360, 794-802.
16. Lili, W.; Youshi, W.; Yuanchang, S.; Huiying, W.; Rare Metals. 2006, 25, 68.
17. Pinnell, S. R.; Fairhurst, M. D. D.; Gillie R.; Mitchnick, M. A.; Kollias, N.; Dermatol Surg. 2000, 26, 4.
18. Sogo, Y.; Ito, A.; Fukasawa, K.; Sakurai, T.; Ichinose, N.; Legeros, R. Z.; Key.; Engineering Materials. 2005, 284, 3134.
19. Costa, E.; Novaki, L.; Tsai, H.; Pereira, L. T. P.; Andrade, A. V. C.; Santos, C. O. P.; Borges, C. P. F.; Marques, M. B.; Cruz, A. C. C.; Santos, F. A.; Silva, J. C. Z.; Revista Biotecnologia ciência e Desenvolvimento. 2003, 30, 51-54.
20. Brown, P.W.; Constantz, B.; Hydroxyapatite and related materials. CRC Press, 1993, 269-282.
21. Harry, R. G.; Harry's cosmeticology. London: Leonard Hill Books, 1973.
22. Monna, H.; Goto, M.; Kajima, H.; Hashimoto, H.; Gypsum and Lime. 1986, 202.