

1 Introdução

A hidroxiapatita (HA) é um fosfato de cálcio constituído de três elementos químicos principais, que são cálcio, fósforo e oxigênio[1] Devido às suas propriedades de absorção e adsorção, é um composto de grande interesse em química, biologia, geologia e medicina. Em sua forma pura a fórmula química é $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Sua característica principal é aceitar substituições de cátions e ânions no lugar de Ca^{2+} , PO_4^{3-} e OH^- . Essas substituições têm sido amplamente estudadas devido às vantagens que trazem ao ser humano e ao meio ambiente,

Uma das principais motivações para o estudo de substituições na hidroxiapatita é determinar o sítio ou local onde esta ocorre, bem como prever modificações na estrutura eletrônica e cristalina do sistema. Um exemplo foi o trabalho realizado com substituição de CO_2^- [2]. Utilizando técnicas de ressonância magnética e cálculos DFT em aglomerados embebidos, verificou-se que o sítio substitucional do íon carbonato fica próximo de OH^- e no mesmo canal. Outro exemplo, é o estudo com íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} [3], em que são encontradas estruturas bem diferentes para ambos os casos, uma coordenação 6 para ambos os sítios de cálcio dopado com Fe^{2+} e uma coordenação 4 quando dopado com Fe^{3+} .

Estudos experimentais de substituição de Sr em hidroxiapatita utilizando técnicas de espectroscopia (FTIR) e raio-X (EXAFS) [4] mostraram que o sítio preferencial para substituição de Ca varia de acordo com a proporção de Sr adicionado na hidroxiapatita. Para uma concentração de apenas 1% de Sr em HA, nota-se uma tendência ao sítio preferencial 1. Conforme aumenta a concentração de Sr aumenta a tendência ao sítio preferencial 2, e, entre 1% e 5%, igualam-se as proporções de substituição nos sítios 2 e 1 à proporção estequiométrica desses sítios na HA pura, que é de 1,5, mostrando inteira equivalência energética entre eles. Para concentrações maiores o sítio 2 torna-se preferencial. Notou-se também que há uma maior probabilidade de deformação da estrutura quando a substituição ocorre no sítio 2 e que o Sr possui ionicidade maior do que Ca.

Em estudos de substituição de Cd com técnicas de difração de Raio X e espectroscopia (FTIR) [5] foi encontrada uma preferência pelo sítio 2 em concentrações de 13% e 25%. Valores encontrados para energia de formação (*excess energy*) obtidas através de cálculos de primeiros princípios na aproximação do funcional densidade (DFT), em soluções sólidas em baixas e altas concentrações (20%), modeladas por aglomerados ou sistema infinito (*periodic* DFT), mostraram clara preferência pela substituição de Cd no sítio 2 de Ca. Esse resultado foi interpretado como consequência do caráter covalente da interação Cd-O, o qual foi observado por FTIR na ligação Cd-OH.

A substituição de Zn em hidroxiapatita foi estudada do ponto de vista da relaxação da estrutura cristalina [6]. Foi feito também um estudo da estrutura eletrônica comparando-se a técnica DFT de aglomerado embebido com o método semi-empírico Hückel estendido (eHT) [7]. Obteve-se bom acordo entre os dois métodos nos resultados obtidos para distribuição de carga e ordens de ligação para Zn1 e Zn2 substitucionais na HA, tanto na forma cristalina quanto em superfícies hidratadas 001 de hidroxiapatita. Baseando-se nos valores comparativos de ordens de ligação Zn-O foi previsto o sítio 2 como preferencial para substituição, de acordo com resultados obtidos através de cálculos de energia de formação com a técnica DFT. Nesse trabalho foi sugerido que a preferência pelo sítio 2 está associada à maior flexibilidade desse sítio para relaxação da vizinhança, permitindo que esta se aproxime da vizinhança tetraédrica de Zn em óxido de Zn. Os resultados qualitativamente adequados dos cálculos eHT em Zn/HA estimularam estudos semelhantes em outros sistemas de HA substituída.

Neste trabalho utilizaremos o método Hückel estendido, para estudar a substituição de Ca por Cd e Sr. Utilizamos aglomerados extraídos de célula unitária relaxada e centrados em sítios onde ocorre a substituição, descrevendo-se de modo correto sua vizinhança.

No capítulo 2 faremos um breve estudo da hidroxiapatita, conhecendo sua estrutura e as aplicações desta cerâmica em áreas como medicina, odontologia e geologia. No capítulo 3 vamos apresentar o método de

cálculo utilizado neste trabalho e o programa de computador que o comporta. No capítulo 4 faremos um estudo dos óxidos, apresentando os parâmetros empíricos utilizados para realizar os cálculos neste trabalho. No capítulo 5 vamos apresentar o trabalho que foi desenvolvido com Cd/HA e Sr/HA com método eHT e comparar os dados encontrados com resultados de outros trabalhos realizados com métodos experimentais e DFT. Finalmente no capítulo 6 iremos apresentar as conclusões deste trabalho.