

5

Substituição catiônica em HA

Apresentaremos neste capítulo os resultados obtidos para as substituições de cádmio e estrôncio nos aglomerados de HA. Primeiramente foram feitos cálculos com a HA pura a fim de se fazer posteriores comparações. Para descrever a vizinhança dos sítios estudados, utilizamos aglomerados extraídos das estruturas cristalinas. Estes são centrados em Ca1, Cd1 e Sr1, contendo 93 átomos, ou centrados em Ca2, Cd2 e Sr2 com 107 átomos. Esses aglomerados foram obtidos através cálculo de relaxação, utilizando o programa VASP, de otimização de geometria pelo método DFT (PAW-GGA)[40]. Uma visualização dos aglomerados obtidos para Cd encontra-se nas **figuras 5.1 e 5.2**, respectivamente para os sítios 1 e 2.

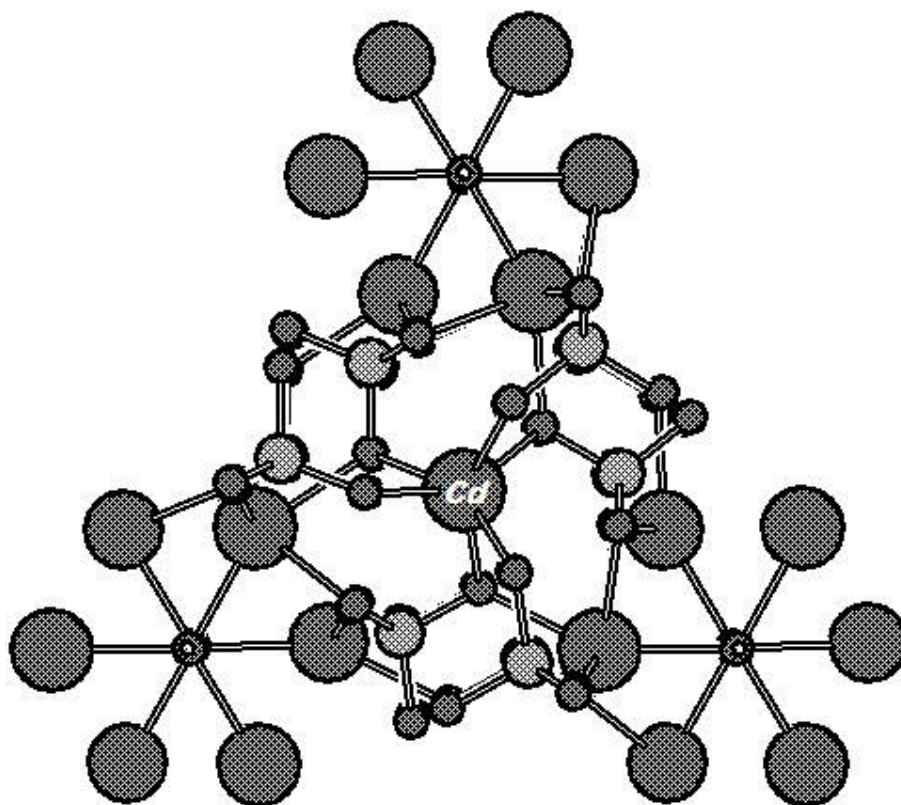


Fig 5.1 – Aglomerado de Cd93/HA visto ao longo do eixo Z. O aglomerado está centrado no átomo de cádmio marcado na figura, que corresponde ao sítio 1 do cálcio.

Como a aparência da estrutura é semelhante para todos os casos, basta apenas fazer a substituição de Cd por Sr ou Ca quando necessário uma visualização.

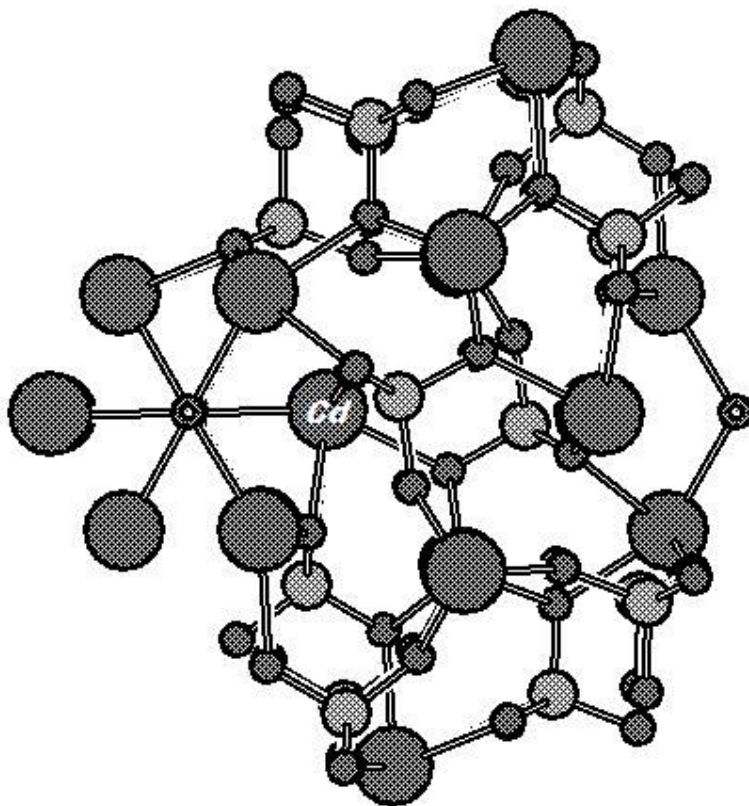


Fig 5.2 – Aglomerado de Cd107/HA visto pelo eixo Z. O aglomerado está centrado no átomo de cádmio marcado na figura, que corresponde ao sítio 2 de cálcio.

5.1. CA/HA

Iniciamos o estudo realizando cálculos de estrutura eletrônica para o aglomerado de 93 átomos centrado em Ca1. Os dados resultantes do cálculo com a HA pura serão importantes para comparações com as de Cd/HA de Sr/HA. Feito o cálculo, analisamos separadamente o cálcio central (Ca1(1)) e os átomos vizinhos mais próximos. Podemos visualizar alguns dos átomos analisados na **figura 5.3**.

A numeração de cada átomo nas figuras e tabelas deste capítulo (ex.: 34-36, 46-48), adicional à dos sítios cristalinos (O1, O2, O3 O4) é usada para comparação entre pares distintos.

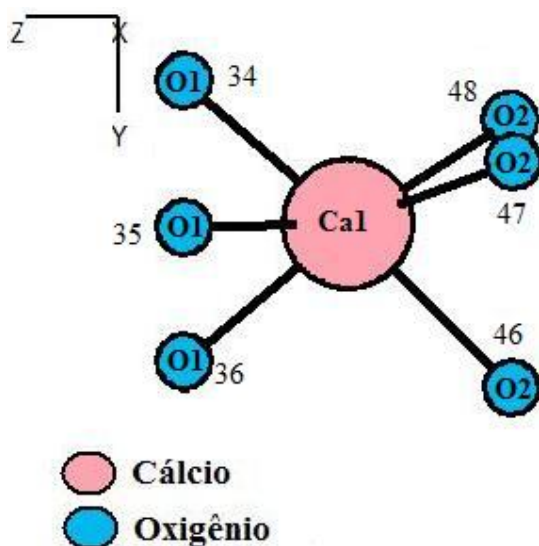


Figura 5.3 – Ca1(1) e seus oxigênios próximos

Como foi mencionado na seção 2.2, Ca1 está coordenado a ligado a nove átomos de oxigênio, sendo três pertencentes ao sítio 1 e três pertencentes ao sítio 2 e três pertencentes ao sítio 3. Foram calculadas as ordens de ligação entre o Ca1 e cada átomo de oxigênio ligado a ele. Também foram calculadas as cargas de cada átomo. Os dados estão descritos nas **Tabelas 5.1 e 5.2.**

É possível perceber que os valores para ordens de ligação Ca1-O1 e Ca1-O2 são semelhantes. Esses valores são cerca de duas vezes maior que os valores obtidos anteriormente pelo método Hückel estendido, de 0.08 e 0.030 para Ca1-O1 e Ca1-O2, respectivamente [22]. Isso se deve à

presença de orbitais 3d de Ca, considerados neste trabalho, tornando a ligação Ca-O mais covalente. Como veremos a seguir, o mesmo efeito ocorre para os demais pares Ca-O. Nota-se também boa correlação entre ordens de ligação e distâncias Ca-O, o que é esperado, com valores maiores (Ca1-O1, em torno de 0,14) correspondendo aos valores menores encontrados para distâncias interatômicas. Como se pode ver na **Tabela 5.1**, as ordens de ligação nos pares Ca1-O3 estão muito baixas, próximo de 0.02, o que confirma a coordenação 6 do sítio 1.

	Distâncias entre átomos	Ordem de ligação
Ca1(1) – O1(34)	2,3956	0,140027
Ca1(1) – O1(35)	2,3961	0,139880
Ca1(1) – O1(36)	2,3961	0,139939
Ca1(1) – O2(46)	2,4306	0,097835
Ca1(1) – O2(47)	2,4309	0,097824
Ca1(1) – O2(48)	2,4309	0,097888
Ca1(1) – O3(58)	2,8349	0.024485
Ca1(1) – O3(59)	2,8359	0.024396
Ca1(1) – O3(60)	2,8382	0.024175

Tabela 5.1 – Distância interatômica e ordens de ligação para o Ca1(1) e átomos de oxigênios mais próximos. Conferir demais tabelas

Na **tabela 5.2** temos o valor das cargas de cada átomo. Esses valores são menores do que aqueles obtidos sem o uso dos orbitais 3d, de 1,87 (Ca1) [22], consistentemente com o aumento do grau de covalência.

Resultados obtidos para ordens de ligação e carga atômica, através de cálculos DFT de aglomerados embebidos fornecem valores próximos de 1,8 e ordens de ligação em torno de - 0,1 [2]. Para cálculos realizados com método eHT temos ordem de ligação maiores.

	Carga
Ca1(1)	1.547213
O1(34)	-1,053533
O1(35)	-1,053515
O1(36)	-1,053571
O2(46)	-1,066641
O2(47)	-1,066665
O2(48)	-1,066563
O3(58)	-1.091290
O3(59)	-1.091197
O3(60)	-1.091264

Tabela 5.2 – Cargas atômicas do Ca1(1) e oxigênios vizinhos

Passamos a discutir os cálculos no cluster de Ca2 de 107 átomos. Primeiramente selecionamos o átomo de cálcio (Ca2(1)) mais ao centro e os oxigênios vizinhos a ele. Podemos visualizar a disposição desses átomos na **Figura 5.4**.

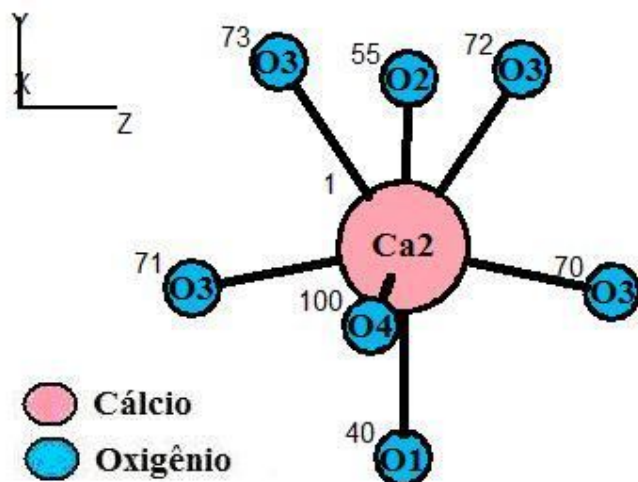


Figura 5.4 – Ca2(1) e seus oxigênios vizinhos

Como mencionado na seção 2.2, Ca2 está ligado a sete átomos de oxigênio, sendo um localizado no sítio1, um no sítio 2, quatro no sítio 3 e um no sítio 4, que é o sítio da hidroxila. Também realizamos os cálculos de ordem de ligação entre Ca2(1) e os oxigênios vizinhos e as cargas atômicas para os átomos de Ca e O. Os resultados estão descritos nas **tabelas 5.3 e 5.4** respectivamente.

	Distâncias entre átomos	Ordem de ligação
Ca2(1) – O1(40)	2,7233	0,055143
Ca2(1) – O2(55)	2,3438	0,150466
Ca2(1) – O3*(70)	2,3337	0,180231
Ca2(1) – O3*(71)	2,3396	0,178875
Ca2(1) – O3(72)	2,4713	0,088658
Ca2(1) – O3(73)	2,5049	0,078449
Ca2(1) – OH(100)	2,3756	0,160862

Tabela 5.3 – Distância interatômica e os respectivos valores para ordens de ligação para o Ca2(1)/HA e átomos de oxigênio mais próximos.

Notamos que a ordem de ligação entre Ca2(1) e O1(40) é muito menor em relação aos outros átomos de oxigênio, o que se deve à maior distância inter-atômica desse par. A ordem de ligação entre Ca2(1) e os átomos O2(55), O3*(70), O3*(71), O3(72), O3(73), OH(100) são semelhantes, o que sugere coordenação 6 para o sítio 2 de Ca. É respeitada a correlação entre distância interatômica e ordens de ligação, exceto ao fazermos a comparação da ligação Ca2-O2 com Ca2-OH, onde as ordens de ligação aumentam conforme aumentam as distâncias interatômicas.

Da mesma forma que para Ca1, no caso de Ca2 vê-se que a incorporação dos orbitais 3d no cálculo leva a um aumento das ordens de ligação, relativamente aos calculados anteriormente [22], de 0,074 para Ca2-O2, de 0,18 para Ca2-O3*e 0,109 para Ca2-O3. Notamos também uma redução da

carga atômica, conforme visto na **tabela 5.4**. Para Ca2, o valor encontrado sem o uso dos orbitais 3d é de 1,80.

	Carga
Ca2(1)	1,483532
O1(40)	-1,053534
O2(55)	-1,062367
O3(70)	-1,094392
O3(71)	-1,093608
O3(72)	-1,088527
O3(73)	-1,089089
O4(100)	-0.956633

Tabela 5.4 – Cargas atômicas de Ca2(1) e átomos de oxigênio vizinhos

5.2. Sr/HA

Apresentamos nesta seção os resultados encontrados para substituição de Sr em HA. Apresentaremos os valores de carga atômica e ordem de ligação encontrados para cálculo realizado com método eHT.

	Distâncias entre átomos	Ordem de ligação
Sr1(1) – O1(34)	2,4986	0,117010
Sr1(1) – O1(35)	2,5093	0,114533
Sr1(1) – O1(36)	2,5101	0,114130
Sr1(1) – O2(46)	2,5558	0,069297
Sr1(1) – O2(47)	2,5621	0,068158
Sr1(1) – O2(48)	2,5616	0,068177
Sr1(1) – O3(58)	2.7852	0.038050
Sr1(1) – O3(59)	2.7843	0.038314
Sr1(1) – O3(60)	2.7795	0.038307

Tabela – 5.5 Distância interatômica e ordens de ligação para o Sr1(1) e os átomos de oxigênios mais próximos a ele.

Na **tabela 5.5** Temos as distâncias inter-atômicas e as respectivas ordens de ligação para o átomo Sr1 e os átomos de oxigênio vizinhos a ele. A ordem de ligação se mantém em torno de 0,07, para Sr1-O2 e 0,12 para Sr1-O1. Como os valores encontrados para as ordens de ligação Sr1-O se comportam como Ca1-O, formando três grupos com valores distintos de ordem de ligação, podemos concluir que a substituição por estrôncio mantém a geometria local do sítio Ca1, confirmando a coordenação 6 para Sr1.

As distâncias inter-atômicas Sr-O são, entretanto maiores do que para Ca-O, estão entre 2.50Å e 2.55Å, aproximadamente (raio iônico do Sr maior do

que o raio iônico do Ca). Isso está relacionado à maior ionicidade observada para Sr resultado que se confirma na **tabela 5.6** onde temos os valores das cargas atômicas de Sr1(1) e os átomos vizinhos.

	Carga
Sr1(1)	1,595870
O1(34)	-1,052452
O1(35)	-1,052491
O1(36)	-1,052449
O2(46)	-1,064700
O2(47)	-1,064346
O2(48)	-1,064302
O3(58)	-1.093795
O3(59)	-1.093705
O3(60)	-1.093084

Tabela 5.6– Cargas do Sr1(1) e oxigênios vizinhos

É possível perceber também que o valor das cargas encontradas para os oxigênios são muito semelhantes aos encontrados para Ca1/HA, Com valor entre -1,05 e -1,06.

Nas **Tabelas 5.7** e **5.8** temos os dados de ordem de ligação e cargas atômicas encontrados em estudo feito com aglomerado Sr2/HA em método eHT.

	Distâncias entre átomos	Ordem de ligação
Sr2(1) – O1(40)	2,7937	0,036535
Sr2(1) – O2(55)	2,4921	0,119439
Sr2(1) – O3(70)	2,3940	0,170183
Sr2(1) – O3(71)	2,4033	0,171542
Sr2(1) – O3*(72)	2,5850	0,078563
Sr2(1) – O3*(73)	2,6250	0,068067
Sr2(1) – O4(100)	2,4758	0,142044

Tabela 5.7– Distância interatômica e ordens de ligação para o Sr2(1) e os átomos oxigênios vizinhos.

As ordens de ligação entre o Sr2 e os átomos de oxigênios próximos a ele estão entre 0,036 e 0,16. Notamos que as ordens de ligação Sr2-O1 estão mais baixas do que as ordens de ligação Sr2-O2/O3/O4. Isso sugere uma coordenação semelhante à de Ca2-O2/O3/O4. As distâncias inter-atômicas não são muito diferentes das encontradas para Ca2/HA.

As ordens de ligação obedecem à sequência Sr2-O1 < Sr2-O3* < Sr2-O2 < Sr2-O4 < Sr2-O3, semelhante aos resultados obtidos em [5], com cálculo DFT em aglomerado embebido e para Cd2/HA na **seção 5.1.2**, onde há mudanças somente na sequência dos últimos dois termos. Percebemos então que para este caso a correlação entre ordem de ligação e distância inter-atômica em Sr2 é verificada.

Na **Tabela 5.8** vemos os dados de carga atômica para cada um desses átomos.

	Carga
Sr2 (1)	1,510468
O1(40)	-1,060641
O2(55)	-1,068031
O3(70)	-1,088138
O3(71)	-1,089224
O3(72)	-1,087947
O3(73)	-1,088071
O4(100)	-0.952291

Tabela 5.8– Carga do átomo Sr2(1) e oxigênios vizinhos mais próximos

As cargas atômicas dos oxigênios não sofrem uma variação considerável, se mantendo em torno de -1,0. Já a carga do Sr2 é mais baixa do que a encontrada para Sr1 que está em torno de 1,59.

5.3. Cd/HA

A seguir analisamos os efeitos da substituição de Ca por Cd. Os cálculos eHT para ordens de ligação e carga atômica foram feitos com o aglomerado relaxado por VASP Cd1/HA, de 93 átomos. Os resultados são mostrados nas **tabelas 5.9 e 5.10**.

	Distâncias entre átomos	Ordem de ligação
Cd1(1) – O1(35)	2,3405	0,080044
Cd1(1) – O1(36)	2,3457	0,077850
Cd1(1) – O1(37)	2,3474	0,077614
Cd1(1) – O2(47)	2,3535	0,068539
Cd1(1) – O2(48)	2,3635	0,065922
Cd1(1) – O2(49)	2,3691	0,065693
Cd1(1) – O3(59)	3.0119	0.014012
Cd1(1) – O3(60)	3.0467	0.014163
Cd1(1) – O3(61)	3.0742	0.013259

Tabela 5.9– Distância interatômica e as respectivas ordens de ligação para o Cd1(1) com os átomos de oxigênios mais próximos.

	Carga
Cd1(1)	1,012845
O1(35)	-0,926823
O1(36)	-1,049038
O1(37)	-0,915161
O2(47)	-1,011640
O2(48)	-1,016542
O2(49)	-1,015440

Tabela 5.10 Cargas do Cd1(1) e átomos de oxigênio vizinhos

Para Cd1, obtém-se ordens de ligação variando entre 0,07 e 0,08 valores bastante próximos e que conferem com dados encontrados utilizando-se outros métodos [4]. As distâncias Cd1-O por outro lado são menores do que em Ca1/HA, com valor médio 2,3 Å comparado a 2,41 Å em Ca1/HA. As ligações Cd1-O3 possuem distâncias interatômicas muito grandes. Como consequência, as ordens de ligação são muito baixas, confirmando a coordenação estimada 6 do Cd1. A **figura 5.5** mostra a vizinhança de Cd1 extraída do aglomerado Cd1/HA. A substituição por Cd não altera significativamente a geometria local na coluna Ca1.

Concluimos, para os resultados encontrados nesta tabela, que as distâncias interatômicas tem boa relação com as ordens de ligação encontradas para cada par Cd-O.

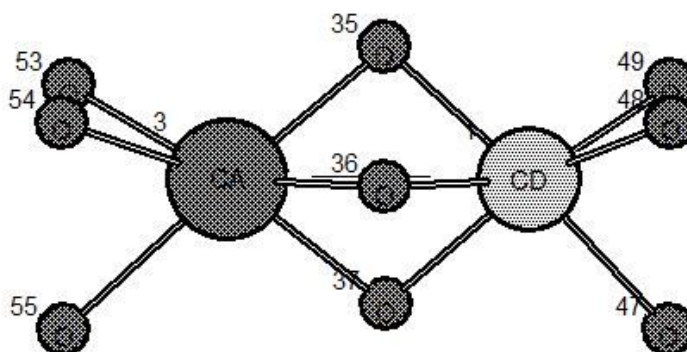
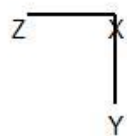


Figura 5.5 – Vista do Cd1 (1) e o átomo de cálcio vizinho mais próximo, o Ca1(3), com os átomos de oxigênio vizinhos a ele.

Na **tabela 5.10** temos os valores das cargas atômicas de Cd1(1) e seus vizinhos mais próximos. É possível perceber que há uma ligeira redução no valor absoluto das cargas atômicas dos oxigênios, relativamente aos valores encontrados para Ca1/HA, denotando diminuição na transferência de elétrons entre cátion e oxigênio no caso de Cd/HA. Ainda assim a carga dos átomos de oxigênio se mantêm torno de -1.0. Consistentemente, há uma redução da carga do átomo central Cd1(1), que é de 1.013. Esses resultados mostram menor ionicidade no sítio do Cd1, comparada com Ca1.

Foram em seguida realizados cálculos eHT para ordens de ligação e carga atômica, utilizando o aglomerado relaxado Ca2/HA de 107 átomos (ver figura 5.2). Os resultados estão descritos nas **tabelas 5.11 e 5.12** respectivamente.

	Distâncias entre átomos	Ordem de ligação
Cd2(1) – O1(41)	2,7401	0,056160
Cd2(1) – O2(56)	2,3014	0,165034
Cd2(1) – O3(71)	2,3169	0,186358
Cd2 (1) – O3(72)	2,3536	0,171067
Cd2 (1) – O3*(73)	2,4717	0,090745
Cd2 (1) – O3*(74)	2,5989	0,059768
Cd2 (1) – O4(101)	2,2888	0,196318

Tabela 5.11 Distância interatômica e as respectivas ordens de ligação para o Cd2(1)/HA e átomos de oxigênio mais próximos. Total: 0.925

Da **tabela 5.11** notam-se 5 pares Cd2-O com ordens de ligação entre 0,09 e 0,20 e dois pares com valores em torno de 0,06, um pouco abaixo dos anteriores, mostrando comportamento semelhante ao observado em Ca2 (**Tabela 5.3**) e bem distinto de Zn2/HA, que apresenta coordenação 4 [7]. Esses dados são consistentes com as estruturas cristalinas dos óxidos CdO e ZnO, que possuem simetria local octaédrica e tetraédrica, respectivamente. As ordens de ligação obedecem à sequência Cd2-O1 < Cd2-O3* < Cd2-O2 < Cd2-O3 ~ Cd2-O4, muito semelhante aos resultados obtidos em [4], com cálculo DFT em aglomerado embebido.

A correlação entre ordem de ligação e distância inter-atômica em Cd2 é verificada, exceto para Cd2-O2 e Cd2-O3_{curto} (71). Essa tendência das

interações inter-atômicas reproduz as tendências obtidas com cálculo DFT [4].

	Carga
Cd2 (1)	1,005442
O1(41)	-1,034511
O2(56)	-1,001350
O3(71)	-1,030532
O3(72)	-1,041378
O3(73)	-1,054289
O3(74)	-1,069263
OH(101)	-0,868345

Tabela 5.12 – Cargas do Cd2(1) e átomos de oxigênio vizinhos

A **tabela 5.8** mostra que a distribuição de carga em torno de Cd2 não é significativamente diferente daquela observada para o sítio Cd1, com valores 1,0 e -1,0 respectivamente para Cd2 e O.

Para comparação com cálculos DFT nesses sistemas [4], foram calculadas as ordens de ligação eHT da hidroxila (O4-H), em Ca1,2/HA, Cd1,2/HA e Sr1,2/HA, obtendo-se o valor 0,653 em todos os casos, o qual é cerca de 10 vezes aqueles calculados para Ca,Cd,Sr-O, em excelente acordo com resultados obtidos por pelo método de primeiros princípios. O radical OH pode ser visto como uma unidade compacta nesses sistemas.

5.4.

Ordens de ligação totais e sítios preferenciais de substituição

Na **tabela 5.13** é feita a comparação da ordem de ligação total cátion-oxigênio encontrados para cada sítio, carga atômica e distância média interatômica para os sistemas estudados. A ordem de ligação total é obtida através da soma dos vários termos encontrados nas tabelas fornecidas na seção 5.3. Diferentemente do caso de substituição por Zn, onde a coordenação do sítio 2 é 4, para os cátions considerados neste trabalho, não se nota uma evidência clara nesse sentido, segundo foi visto na seção 5.3. Essa comparação entre a substituição por Zn e a substituição por Cd e Sr é consistente com a coordenação observada nos óxidos ZnO (tetraédrico), por um lado, e CdO e SrO (octaédricos) por outro.

É comum que para um aumento das distâncias interatômicas Ca-O, Cd-O e Sr-O, haja uma redução nas ordens de ligação. Entretanto, se compararmos as distâncias cation-O no sítio 1 e no sítio 2 e as respectivas ordens de ligação em ambos os casos, notamos que há um aumento de ambas quando se encontram no sítio 2. Porém isso está ligado ao fato de que a $d_{\text{média}}$ foi calculada incluindo-se a distância entre o cátion e O1, o qual pode ser considerado como não coordenado.

	Ordem de ligação total	Carga	$d_{\text{média}}$
Ca1/HA	0,713	1,547	2,413
Ca2/HA	0,893	1,484	2,441
Sr1/HA	0,551	1,596	2,533
Sr2/HA	0,786	1,510	2,538
Cd1/HA	0,435	1,013	2,353
Cd2/HA	0,925	1,005	2,461
Ca/CaO	0,839	1,444	2,400
Cd/CdO	0,447	0,960	2,347
Sr/SrO	0,756	1,457	2,570

Tabela 5.13 – Comparação entre ordens de ligação totais, carga atômica e distância média do poliedro cation-O.

Ao comparar ordens de ligação totais, encontrados para sítios 1 e 2 em todos os casos, notamos que este último fornece valores maiores, denotando maior grau de covalência para o sítio 2. Isso sugere a preferência por esse sítio para o caso em que a interação cation-oxigênio mostra, em outros compostos, com os óxidos, caráter covalente. A preferência do Cd pelo sítio 2 confere com os resultados previamente encontrados em método DFT [5]. Como comparação podemos citar o resultado obtido para Zn/HA, onde cálculos eHT fornecem os valores 0,26 (sítio 1) e 0,35 (sítio 2). Nota-se também que a diferença de ordens de ligação totais de Cd1 (0,435) e Cd2 (0,925) é consideravelmente mais significativa do que a diferença observada para Ca e Sr. Estes dados estão de acordo com os resultados encontrados na Ref [5] segundo o qual, a preferência de Cd pelo sítio 2 é inquestionável.

Ao compararmos as ordens de ligação de SrO (0,756) com os valores encontrados em Sr1/HA (0,551) e Sr2/HA (0,786), vemos maior semelhança do óxido com o sítio Sr2, embora do ponto de vista da geometria local, o oposto seja verdadeiro. O sítio 1 de HA substituída, conforme mencionado acima, mantém a vizinhança bi-piramidal, semelhante à geometria octaédrica de SrO. Para substituição por Cd a comparação com o óxido CdO apresenta resultados contrários ao do Sr. A ordem de ligação em CdO (0,330) é pequena comparada a Cd2/HA (0,925), ficando mais próxima de Cd1/HA (0,435).

Analisando os valores encontrados para as cargas atômicas notamos que o átomo de estrôncio é o mais iônico entre eles, seguido pelo Ca e finalmente pelo Cd. Podemos dizer então que, em relação ao grau de ionicidade $Sr(1,55/1,50) > Ca(1,59/1,55) > Cd(1,0/1,0)$. Notamos ainda que a diferença entre o grau de ionicidade entre Sr e Ca é muito pequena. Isso nos leva a crer que o grau de ionicidade entre eles pode ser considerada semelhante.

Foi analisado o efeito dos orbitais d na base, através de cálculo eHT. Verificou-se que com a presença de orbitais d desocupados (Ca e Sr) aumentam as ordens de ligação (grau de covalência) ao contrário do que ocorre com Cd onde os orbitais 4d estão ocupados. No trabalho de substituição de Zn em hidroxiapatita também verificou-se uma maior covalência com a adição dos orbitais 3d no cálculo[7]. Esse comportamento se deve ao fato de que os níveis d totalmente ocupados

contribuem para o cálculo da ordem de ligação com termos positivos (interação ligante) e negativos (interação anti-ligante) levando a um cancelamento da contribuição d. Quando os níveis d estão desocupados (acima do HOMO) a interação com oxigênio leva a um aumento da parcela catiônica de caráter ligante na banda de valência, contribuindo para o aumento da ordem de ligação.