

Estudo teórico da caulinita.

Elton A. S. de Castro (PQ)¹, João B. L. Martins (PQ)². eltoncastro@hotmail.com.

1) Universidade Estadual de Goiás, Av. Universitária, Setor Universitário, 73800-000 - Formosa, GO, Brasil,; 2) UnB, Instituto de Química, CP 4478, Brasília, DF, 70904970, Brasil.

Palavras Chave: RHF, caulinita, modelagem.

Introdução

As argilas e as zeólitas são aluminossilicatos muito versáteis e suas aplicações as mais variadas. Isto faz com que estes materiais tenham um elevado interesse experimental e tecnológico. O caulim, que faz parte da classe das argilas, é um mineral-minério bastante utilizado na cobertura de papel, materiais cerâmicos, refratários e como fonte de silício e alumínio para síntese de novos materiais. Ao grupo do caulim pertencem os argilominerais caulinita, halloysita, dickita e nacrita. A caulinita e dickita diferem apenas na disposição de suas camadas. Os argilominerais do grupo do caulim e seus derivados, obtidos através de intercalação de várias espécies, têm sido alvo de intensa pesquisa teórica e experimental.

Desta forma, este projeto tem por objetivo estudar teoricamente a caulinita através de diversas metodologias teóricas. Foi utilizado o método RHF, o híbrido de funcional de densidade, B3LYP, métodos semi-empíricos, bem como o método de híbrido de Morokuma, ONIOM¹. Foram estudados: as energias dos orbitais de fronteira, os parâmetros geométricos, bem como as frequências vibracionais.

Resultados e Discussão

Para a otimização das geometrias e cálculo das energias dos complexos foi usado, primeiramente, o método semi-empírico AM1 no programa MOPAC². Para os cálculos *ab initio* foi utilizado o programa Gaussian03³. Os modelos utilizados foram: K2 (Al₄Si₄O₁₈H₈), K3 (Al₆Si₆O₂₇H₁₂). Para o híbrido ONIOM foram usadas duas camadas, uma *ab initio* e outra com o campo de força Dreiding.

Os cálculos realizados para a determinação das frequências de estiramentos das hidroxilas utilizando K2 e K3 com o método *ab initio* 3-21G* e os semi-empíricos AM1 e PM3 mostraram a mesma tendência (Tabela 1): a hidroxila interna (OHin) possui menor frequência de estiramento do que as hidroxilas externas (OHout), Figura 1. Os cálculos *ab initio*, para os estiramentos, se aproximaram mais dos resultados experimentais do que os semi-empíricos.

Os métodos B3LYP e RHF com o modelo K3 apresentaram melhor resultado, comparado com o valor experimental da distancia O-H1 de 0,975Å⁴.

A diferença HOMO-LUMO mostra uma diminuição no seu valor, conforme se aumenta o número de unidades de fórmula mínima da caulinita.

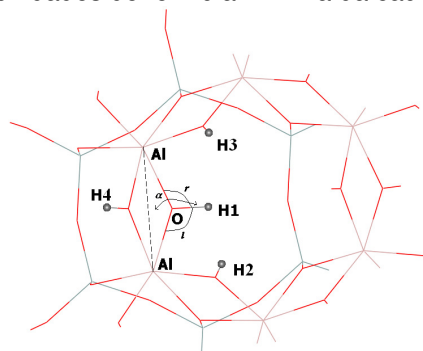


Figura 1 – Estrutura da Caulinita mostrando as ligações OH.

Tabela 1 – Frequências (cm⁻¹) de estiramento internas e externas calculadas para a caulinita.

	OHin1	OHout2	OHout3	OHout4
RHF/ 3-21G*(K2)	3504	3645	3626	3566
RHF/3-21G*(K3)	3538	3651	3622	3575
AM1(K2)	3419	3505	3499	3508
AM1(K3)	3417	3512	3509	3512
PM3(K2)	3817	3965	3957	3956
PM3(K3)	3814	3964	3955	3957
Experimental	3620	3693	3667	3651

Conclusões

Métodos *ab initio* híbrido possuem uma boa relação entre qualidade e capacidade computacional. Os resultados de geometria, frequências vibracionais, e orbitais de fronteira mostram que modelos de aglomerados podem ser utilizados para obter propriedades de sistemas de aluminossilicatos.

Agradecimentos

CNPq, Finatec, CAPES, FUNPE/UnB.

¹ F. Maseras and K. Morokuma, J. Comp. Chem. 16, 1170 (1995).

² J. J. P. Stewart, QCPE Bull. 3 (1983).

³ M. J. Frisch et al, Gaussian 03, Revision D1, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

⁴ D. L. Bish, Clays Clay Miner. 41, 738 (1993).