



Universidade de Brasília
Programa de Pós-Graduação em Química
Laboratório de Química Computacional
Instituto de Química



ESTUDO TEÓRICO DA ADSORÇÃO EM ALUMINOSSILICATOS

Elton Anderson Santos de Castro

Brasília
2007



Universidade de Brasília
Programa de Pós-Graduação em Química
Laboratório de Química Computacional
Instituto de Química



ESTUDO TEÓRICO DA ADSORÇÃO EM ALUMINOSSILICATOS

Elton Anderson Santos de Castro

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade de Brasília, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Química, área de concentração Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. João B. L. Martins

Brasília
2007



Universidade de Brasília – Instituto de Química

COMUNICADO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Tese de Doutorado do aluno Elton Anderson Santos de Castro, intitulada "**ESTUDO TEÓRICO DA ADSORÇÃO EM ALUMINOSSILICATOS**", apresentada no Instituto de Química da Universidade de Brasília em 14 de setembro de 2007.

Prof. Dr. João Batista Lopes Martins
Presidente (IQ – UnB)

Prof. Dr. Elson Longo
Membro Titular (Unesp)

Prof. Dr. Ricardo Gargano
Membro Titular (IF – UnB)

Prof. Dr. José Roberto dos Santos Politi
Membro Titular (IQ – UnB)

Prof.ª Dr.ª Sílvia Cláudia Loureiro Dias
Membro Titular (IQ – UnB)

Brasília, 14 de setembro de 2007.

À minha família e minha esposa.

“Se eu fui capaz de ver um pouco mais adiante do que outros homens, é porque eu montei nos ombros de gigantes”.

Sir Isaac Newton

Agradecimentos

Ao Bom Deus, por sempre estar em minha vida, por me amparar nos momentos difíceis e por não me deixar cair;

Aos meus pais Edmilson e Fátima Castro, exemplos de amor e fé por compartilhar das minhas alegrias e tristezas;

À minha esposa Shirley pelo grande apoio nos momentos críticos;

Aos meus irmãos Érika, Alan e Leonam pela companhia e afeto;

Ao meu orientador em especial, Prof. Dr. João Batista, pela paciência, ensinamentos, confiança e amizade;

Aos amigos Glauciete, Cida, Politi, Paulo, Jussara, Maria José, Claudinei, Larissa, Érica e Leonardo pelos auxílios e momentos de descontração;

Aos funcionários da secretária do Instituto de Química, especialmente Vênis, Júnior e Inocência, pelos esclarecimentos prestados;

Ao CNPq pelo apoio financeiro;

A todos que direta e indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo

Foram realizados cálculos de mecânica molecular, semi-empíricos e *ab initio* para o estudo de sistemas baseados em caulinita. As posições e frequências dos hidrogênios foram estudadas na estrutura da caulinita. As posições dos hidrogênios são polêmicas, principalmente os hidrogênios entre as folhas octaédrica e tetraédrica. Também estudou-se a interação deste argilomineral com os hidrocarbonetos monoaromáticos benzeno, tolueno, etilbenzeno, *o*-xileno e *p*-xileno, bem como com os metais pesados Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} e Ni^{2+} . A caulinita é conhecida pela sua capacidade adsorvente para moléculas orgânicas e metais pesados, sendo importante em técnicas de remediação ambiental. Modelos de aglomerados com 1, 2 e 3 unidades ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9\text{H}_4$) foram usados para estudar o desempenho dos conjuntos de base. A geometria da caulinita foi parcialmente otimizada. Para a otimização da posição do hidrogênio interno empregou-se os métodos RHF/3-21G* e B3LYP/3-21G* com 2 e 3 unidades ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9\text{H}_4$) da caulinita. O método híbrido ONIOM também foi usado com 3 unidades ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9\text{H}_4$) e RHF/3-21G* (ou B3LYP/3-21G*) na camada alta e 12 unidades ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9\text{H}_4$) e o campo de força Dreiding na camada baixa de teoria. Quando comparados com os valores experimentais, os resultados dos cálculos indicam que o ONIOM2(B3LYP/3-21G*:Dreiding) dá os melhores valores para a distância O-H e ângulos τ e λ , 0,993Å, 114,8° e 107,6°, respectivamente. Os cálculos de frequência para os hidrogênios externos e internos com o modelo de 3 unidades ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9\text{H}_4$) mostram que o método RHF/3-21G* se aproxima mais dos resultados experimentais do que os semi-empíricos AM1 e PM3. Estes três métodos apontam para um estiramento da hidroxila interna num número de onda menor do que os das hidroxilas externas. Os espectros teóricos produzidos com o AM1 mostram que há uma redução nas intensidades das bandas de estiramento das hidroxilas externas quando estas interagem com as moléculas BTEX. Também foi encontrado um deslocamento nas bandas de estiramento C-H destas moléculas. As energias de interação, obtidas com os métodos AM1, RHF e B3LYP para os complexos BTEX-Caulinita, sugerem que a adsorção acontece preferencialmente pela superfície hidroxilada da caulinita, ao invés da superfície dos oxigênios. Os métodos de Mülliken e ChelpG indicam que ocorre uma redistribuição nas cargas dos átomos mais próximos das superfícies da caulinita, ficando os hidrogênios mais eletronegativos e os carbonos, mais eletropositivos. Os mapas de potencial eletrostático para os complexos BTEX-Caulinita mostram também uma redistribuição de densidade quando as moléculas interagem com a superfície do argilomineral, corroborando com os resultados de Mülliken e ChelpG. Os orbitais moleculares do benzeno, tolueno e *o*-xileno adsorvidos pela caulinita sugerem que esta interação acontece através da nuvem π dos compostos aromáticos com as hidroxilas externas da caulinita. Para o estudo dos complexos de metais pesados-caulinita foi usado o ONIOM2(HF/3-21G*:UFF) e ONIOM2(B3LYP/3-21G*:UFF). Para estes modelos da caulinita de 2 camadas, o nível alto de teoria contém um anel da folha octaédrica e um anel da folha tetraédrica mais o cátion. O nível baixo contém 24 unidades ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9\text{H}_4$). A ordem de afinidade encontrada para o resultado B3LYP foi $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Hg}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$, concordando com os resultados experimentais para Cu^{2+} e Ni^{2+} . O mapa de superfície traçado para a superfície hidroxilada da caulinita sugere que há uma repulsão significativa do metal por esta superfície.

Abstract

Molecular Mechanics, semi-empirical and *ab initio* calculations were performed in order to study kaolinite based systems. The hydrogen positions and frequencies were studied in the kaolinite structure. Hydrogen positions have been controversial, mainly the hydrogen species between octahedral and tetrahedral sheets. It has also studied the interaction of this clay mineral with the monoaromatic hydrocarbons benzene, toluene, ethylbenzene, *o*-xylene and *p*-xylene, as well as the interaction with heavy metals Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} and Ni^{2+} . The adsorbent capacity of kaolinite for organic molecules and heavy metals are of main interest on environmental remediation techniques. Cluster models with 1, 2 and 3 units ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9\text{H}_4$) were used to study the basis set performance. The kaolinite geometry was partially optimized. RHF/3-21G* and B3LYP/3-21G* methods with 2 and 3 units ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9\text{H}_4$) of kaolinite were used for optimization of internal hydrogen positions. The hybrid method ONIOM was also used with 3 units ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9\text{H}_4$) and RHF/3-21G* (or B3LYP/3-21G*) on the high layer and with 12 units ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9\text{H}_4$), and Dreiding force field for the low layer theory. Hybrid method results indicate that ONIOM2(B3LYP/3-21G*:Dreiding) gives the best values for O-H distance and r and l angles, 0,993Å, 114,8° and 107,6°, respectively, when compared to the experimental values. Frequency calculations, for the external and internal hydrogens with 3 units ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9\text{H}_4$) model, show that RHF/3-21G* approach results are closer to the experimental than AM1 and PM3 semi-empirical methods. These three methods have a internal hydroxyl stretching frequency at wave number smaller than the one of the external hydroxyls. Theoretical spectra produced with AM1 show a reduction in intensities of external hydroxyl stretching bands of kaolinite, when these interact with BTEX molecules. It was also found a displacement on C-H stretching bands of these molecules. Interaction energies obtained with AM1, RHF and B3LYP methods, for BTEX-Kaolinite complexes, suggest that the adsorption occurs preferentially by kaolinite hydroxyl surfaces, instead of kaolinite oxygen surfaces. Mülliken and ChelpG methods indicate that there is charge redistribution on BTEX atoms that are near kaolinite surfaces. These hydrogens become more eletronegatives and the carbons more eletropositives. Eletrostatic potential map for complexes BTEX-Kaolinite show that there is charge redistribution when the molecules interact with clay mineral surfaces, in agreement to the Mülliken and ChelpG results. Benzene, toluene and *o*-xylene molecular orbitals, when adsorbed on kaolinite, suggest that this interaction is through the π clouds of aromatic compounds with kaolinite external hydroxyls. Complexes heavy metals-kaolinite study was achieved using ONIOM2(HF/3-21G*:UFF) and ONIOM2(B3LYP/3-21G*:UFF) for the kaolinite 2 layers model. The high level of theory has one ring of octaedrical sheet and one ring of tetraedrical sheet plus cation. The low level they contain 24 units ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9\text{H}_4$). The affinity order found for B3LYP result was $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Hg}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$, which is in agreement to the experimental data for Cu^{2+} and Ni^{2+} . The surface map plotted for kaolinite hydroxyl surface suggests a significant metal repulsion from this surface.

Índice

Dedicatória	iii
Citação	iv
Agradecimentos	v
Resumo	vi
Abstract	vii
Lista de Abreviaturas e Acrônimos	ix
Lista de Tabelas	xii
Lista de Figuras	xiii
1 – Introdução	1
2 – Mecânica Molecular	6
3 – Estrutura Eletrônica	8
3.1 – A Aproximação Hartree-Fock	8
3.2 – Métodos Semi-empíricos	14
3.3 – Teoria do Funcional de Densidade	17
4 – O Método Integrado de N-Camadas	21
5 – O Argilomineral Caulinita	24
6 – Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, <i>o</i>-Xileno e <i>p</i>-Xileno	27
7 – Metais Pesados	30
8 – Modelos e Métodos	32
8.1 – Estudos Preliminares e Espectros Vibracionais	32
8.2 – Interações BTEX-Caulinita	34
8.3 – Interações Metais Pesados-Caulinita	36
9 – Resultados e Discussão	37
9.1 – Estudos Preliminares	37
9.2 – Frequências e Posições dos Hidrogênios na Caulinita	39
9.3 – Interações BTEX-Caulinita	44
9.4 – Interações Metais Pesados-Caulinita	72
10 – Conclusões	77
11 – Perspectivas	79
12 – Referências	80
Anexo I	84
Anexo II	95

Lista de Abreviaturas e Acrônimos

SCF	Campo Auto-Consistente (<i>Self Consistent Field</i>)
HF	Hartree-Fock
DRX	Difração de Raios-X
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
ONIOM	Nosso Próprio n-Camadas Integrado Orbital Molecular e Mecânica Molecular (<i>Our Own n-layered Integrated Molecular Orbital and Molecular Mechanics</i>)
MQ/MM	Mecânica Quântica/Mecânica Molecular
ZDO	Sobreposição Diferencial Nula (<i>Zero Differential Overlap</i>)
CNDO	Desprezo Completo da Sobreposição Diferencial (<i>Complete Neglect of Differential Overlap</i>)
INDO	Desprezo Intermediário da Sobreposição Diferencial (<i>Intermediate Neglect of Differential Overlap</i>)
NDDO	Desprezo da Sobreposição Diatômica Diferencial (<i>Neglect of Diatomic Differential Overlap</i>)
MINDO	INDO Modificado (Modified INDO)
MNDO	Método Modificado do Desprezo das Sobreposições Diatômicas (<i>Modified Neglect of Diatomic Overlap</i>)
AM1	Modelo Austin 1 (<i>Austin Model 1</i>)
PM3	Método de Parametrização 3 (<i>Parametric Method 3</i>)
MOPAC	Pacote de Orbital Molecular (<i>Molecular Orbital Package</i>)
DFT	Teoria do Funcional de Densidade (<i>Density Functional Theory</i>)
BLYP	Becke, Lee, Yang e Parr
B3LYP	Becke 3, Lee, Yang e Parr
OM	Orbital Molecular
MM	Mecânica Molecular
SModel	Modelo Pequeno (<i>Small Model</i>)

IModel	Modelo Intermediário (<i>Intermediate Model</i>)
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, <i>orto</i> -Xileno e <i>para</i> -Xileno
DZP	Duplo Zeta de Valência (<i>Double Zeta Valence</i>)
TZV	Triplo Zeta de Valência (<i>Triple Zeta Valence</i>)
ECP	Potencial de Carço Efetivo (<i>Effective Core Potential</i>)
CEP-31G	<i>ECP split valance</i>
LANL2DZ	Laboratório Nacional de Los Alamos 2 Duplo Zeta (<i>Los Alamos National Laboratory 2 Double Zeta</i>)
D95	Dunning/Huzinaga duplo zeta completo (full double zeta)
SHC	Dunning/Huzinaga duplo-zeta de valência no primeiro período, ECP de Goddard/Smedley no segundo período
HOMO	Mais Alto Orbital Molecular Ocupado (<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
LUMO	Mais Baixo Orbital Molecular Desocupado (<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
RHF	Hartree-Fock Restrito (Restrict Hartree-Fock)
GAMESS	Sistema Geral de Estrutura Eletrônica Atômica e Molecular (<i>General Atomic and Molecular Electronic Structure System</i>)
MOLDEN	Densidade Molecular (<i>Molecular Density</i>)
BSSE	Erro de Superposição de Base (<i>Basis Set Superposition Error</i>)
UFF	Campo de Força Universal (<i>Universal Force Field</i>)
BL	Benzeno Livre
BO	Benzeno na Camada Octaédrica
BT	Benzeno na Camada Tetraédrica
TL	Tolueno Livre
TO	Tolueno na Camada Octaédrica

TT	Tolueno na Camada Tetraédrica
EL	Etilbenzeno Livre
EO	Etilbenzeno na Camada Octaédrica
ET	Etilbenzeno na Camada Tetraédrica
OL	<i>o</i> -Xileno Livre
OO	<i>o</i> -Xileno na Camada Octaédrica
OT	<i>o</i> -Xileno na Camada Tetraédrica
PL	<i>p</i> -Xileno Livre
PO	<i>p</i> -Xileno na Camada Octaédrica
PT	<i>p</i> -Xileno na Camada Tetraédrica
CL	Caulinita Livre
CO	Caulinita Camada Octaédrica
CT	Caulinita Camada Tetraédrica
CM	Carga de Mülliken
CC	Carga ChelpG

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Frequências de Estiramentos e Deformações para as hidroxilas interna e externas da caulinita.	39
Tabela 2 – Energia de ligação RHF (kJ/mol) calculada para os modelos K2SH e K3SH.	43
Tabela 3 – Energias de interação obtidas com o método AM1, RHF/3-21G* e B3LYP/3-21G* para o complexo BTEX-Caulinita.	45
Tabela 4 – Cargas de Mülliken (CM) e ChelpG (CC) para o BTEX livre (L), adsorvido na folha octaédrica (O) e na folha tetraédrica (T) da Caulinita.	62
Tabela 5 - Energias de interação para os complexos Cádmio-Caulinita pela face octaédrica (Cd-CO) e pela face tetraédrica (Cd-CT), usando o método ONIOM2(RHF/3-21G*:UFF).	73
Tabela 6 - Energias de interação para os complexos metal-caulinita usando como modelo duas camadas da caulinita nos métodos ONIOM2(RHF/3-21G*:UFF) e ONIOM2(RHF/3-21G*:UFF)	74
Tabela 7 - Cargas de Mülliken para a caulinita, com e sem adsorção do cádmio na face hidroxilada.	75
Tabela 8 - Cargas de Mülliken para a caulinita, com e sem adsorção pela face dos oxigênios.	76
Tabela 9 – Cargas de Mülliken (CM) e ChelpG (CC) para o benzeno livre (BL), adsorvido na folha octaédrica (BO) e adsorvido na folha tetraédrica (BT) da caulinita; Cargas CM e CC para a caulinita livre (CL), com o benzeno adsorvido na folha octaédrica (CO) e adsorvido na folha tetraédrica (CT).	85
Tabela 10 – Cargas de Mülliken (CM) e ChelpG (CC) para o etilbenzeno livre (EL), adsorvido na folha octaédrica (EO) e adsorvido na folha tetraédrica (ET) da caulinita; Cargas CM e CC para a caulinita livre (CL), com o etilbenzeno adsorvido na folha octaédrica (CO) e adsorvido na folha tetraédrica (CT).	87
Tabela 11 – Cargas de Mülliken (CM) e ChelpG (CC) para o tolueno livre (TL), adsorvido na folha octaédrica (TO) e adsorvido na folha tetraédrica (TT) da caulinita; Cargas CM e CC para a caulinita livre (CL), com o tolueno adsorvido na folha octaédrica (CO) e adsorvido na folha tetraédrica (CT).	89
Tabela 12 – Cargas de Mülliken (CM) e ChelpG (CC) para o <i>orto</i> -xileno livre (OL), adsorvido na folha octaédrica (OO) e adsorvido na folha tetraédrica (OT) da caulinita; Cargas CM e CC para a caulinita livre (CL), com o <i>orto</i> -xileno adsorvido na folha octaédrica (CO) e adsorvido na folha tetraédrica (CT).	91
Tabela 13 – Cargas de Mülliken (CM) e ChelpG (CC) para o <i>para</i> -xileno livre (PL), adsorvido na folha octaédrica (PO) e adsorvido na folha tetraédrica (PT) da caulinita; Cargas CM e CC para a caulinita livre (CL), com o <i>para</i> -xileno adsorvido na folha octaédrica (CO) e adsorvido na folha tetraédrica (CT).	93

Lista de Figuras

Figura 1. Modelo de aglomerado utilizado para representar a superfície do argilomineral caulinita nos cálculos ONIOM.	4
Figura 2. Ilustração das moléculas de benzeno, tolueno, etilbenzeno, <i>orto</i> -xileno e <i>para</i> -xileno interagindo com a caulinita.	5
Figura 3. Modelo usado para o cálculo da energia de interação metal/caulinita com o método ONIOM.	5
Figura 4. Definição dos sistemas modelo e real e conjuntos de átomos presentes no método ONIOM, ilustrado para uma reação S_N2 do Cl^- + cloreto de alquila no sistema real, como cloreto de metila no sistema modelo.	21
Figura 5. Esquema ilustrando o método de multicamadas ONIOM.	23
Figura 6. Estrutura do argilomineral caulinita.	25
Figura 7. Ilustração para a molécula de Azul de Metileno adsorvida na superfície do argilomineral caulinita.	26
Figura 8. Modelo usado em cálculos com o método ONIOM2. No nível mais alto de teoria foram usados os métodos HF e B3LYP (esferas) e no nível mais baixo de teoria usou-se os campos de força Dreiding e UFF (tubos).	33
Figura 9. Vista lateral e superior dos modelos usados nos cálculos de estrutura eletrônica com uma, duas e três unidades de fórmula $Al_2Si_2O_9H_4$.	33
Figura 10. Modelo empregado nos cálculos ONIOM da energia de interação Metais/Caulinita. No nível mais alto de teoria foram usados os métodos HF/3-21G* e B3LYP/3-21G*. No nível mais baixo de teoria foi usado o campo de força UFF.	36
Figura 11. Gráfico do número de iterações por minuto para os conjuntos de base 3-21G*, 6-31G*, D95 e TZV. A linha de interpolação foi utilizada apenas para melhorar a visualização.	37
Figura 12. Gráfico do número de iterações por minuto para os conjuntos de base CEP-31G, LANL2DZ e SHC. A linha de interpolação foi utilizada apenas para melhora a visuzalização.	38
Figura 13. Estrutura da caulinita mostrando a ligação OHin (O-H1) e os ângulos α [H1-O-(0,0,1)], l (H1-O-Al) e r (H1-O-Al).	41
Figura 14. O gráfico mostra os valores da distância de ligação O-H interna para os métodos estudados.	41
Figura 15. O gráfico mostra os valores dos ângulos α , l e r para os modelos utilizados.	42
Figura 16. Gráfico da diferença HOMO-LUMO. De uma forma geral, os valores são próximos, para um mesmo modelo, para os vários conjuntos de base usados.	42
Figura 17. Modelos do complexo BTEX-Caulinita usados para os cálculos de energia de interação: a) pela superfície hidroxilada (folha octaédrica) e b) pela superfície dos oxigênios (folha tetraédrica).	44
Figura 18. Cargas de Mülliken (CM) para (a) o benzeno livre (BL), (b) o benzeno adsorvido na folha octaédrica (BO) da caulinita e (c) na folha tetraédrica (BT) da	47

caulinita.

- Figura 19.** Cargas ChelpG (CC) para (a) o benzeno livre (BL), (b) o benzeno adsorvido na folha octaédrica (BO) da caulinita e (c) na folha tetraédrica (BT) da caulinita. 48
- Figura 20.** Distribuição das cargas de Mülliken (CM) e ChelpG (CC) para o benzeno livre (BL), o benzeno adsorvido na folha octaédrica (BO) da caulinita e na folha tetraédrica (BT) da caulinita. 49
- Figura 21.** Distribuição das cargas de Mülliken (CM) e ChelpG (CC) para a caulinita livre (CL), caulinita com o benzeno adsorvido na folha octaédrica (CO) e caulinita com o benzeno adsorvido na folha tetraédrica (CT). 49
- Figura 22.** Cargas de Mülliken para (a) o etilbenzeno livre, (b) o etilbenzeno adsorvido na folha octaédrica da caulinita e (c) na folha tetraédrica da caulinita. 50
- Figura 23.** Cargas ChelpG para (a) o etilbenzeno livre, (b) o etilbenzeno adsorvido na folha octaédrica da caulinita e (c) na folha tetraédrica da caulinita. 51
- Figura 24.** Distribuição das cargas de Mülliken (CM) e ChelpG (CC) para o etilbenzeno livre (EL), o etilbenzeno adsorvido na folha octaédrica (EO) da caulinita e na folha tetraédrica (ET) da caulinita. 52
- Figura 25.** Distribuição das cargas de Mülliken (CM) e ChelpG (CC) para a caulinita livre (CL), caulinita com o etilbenzeno adsorvido na folha octaédrica (CO) e caulinita com o etilbenzeno adsorvido na folha tetraédrica (CT). 52
- Figura 26.** Cargas de Mülliken (CM) para (a) o tolueno livre (TL), (b) o tolueno adsorvido na folha octaédrica (TO) da caulinita e (c) na folha tetraédrica (TT) da caulinita. 53
- Figura 27.** Cargas ChelpG (CC) para (a) o tolueno livre (TL), (b) o tolueno adsorvido na folha octaédrica (TO) da caulinita e (c) na folha tetraédrica (TT) da caulinita. 54
- Figura 28.** Distribuição das cargas de Mülliken (CM) e ChelpG (CC) para o tolueno livre (TL), o tolueno adsorvido na folha octaédrica (TO) da caulinita e na folha tetraédrica (TT) da caulinita. 55
- Figura 29.** Distribuição das cargas de Mülliken (CM) e ChelpG (CC) para a caulinita livre (CL), caulinita com o tolueno adsorvido na folha octaédrica (CO) e caulinita com o tolueno adsorvido na folha tetraédrica (CT). 55
- Figura 30.** Cargas de Mülliken (CM) para (a) o *o*-xileno livre (OL), (b) o *o*-xileno adsorvido na folha octaédrica (OO) da caulinita e (c) na folha tetraédrica (OT) da caulinita. 56
- Figura 31.** Cargas ChelpG (CC) para (a) o *o*-xileno livre (OL), (b) o *o*-xileno adsorvido na folha octaédrica (OO) da caulinita e (c) na folha tetraédrica (OT) da caulinita. 57
- Figura 32.** Distribuição das cargas de Mülliken (CM) e ChelpG (CC) para o tolueno livre (TL), o *o*-xileno adsorvido na folha octaédrica (TO) da caulinita e na folha tetraédrica (TT) da caulinita. 58
- Figura 33.** Distribuição das cargas de Mülliken (CM) e ChelpG (CC) para a caulinita livre (CL), caulinita com o *o*-xileno adsorvido na folha octaédrica (CO) e caulinita com o tolueno adsorvido na folha tetraédrica (CT). 58
- Figura 34.** Cargas de Mülliken (CM) para (a) o *p*-xileno livre (TL), (b) o *p*-xileno

adsorvido na folha octaédrica (TO) da caulinita e (c) na folha tetraédrica (TT) da caulinita.	59
Figura 35. Cargas ChelpG (CC) para (a) o <i>p</i> -xileno livre (OL), (b) o <i>p</i> -xileno adsorvido na folha octaédrica (OO) da caulinita e (c) na folha tetraédrica (OT) da caulinita.	60
Figura 36. Distribuição das cargas de Mülliken (CM) e ChelpG (CC) para o tolueno livre (TL), o <i>p</i> -xileno adsorvido na folha octaédrica (TO) da caulinita e na folha tetraédrica (TT) da caulinita.	61
Figura 37. Distribuição das cargas de Mülliken (CM) e ChelpG (CC) para a caulinita livre (CL), caulinita com o <i>p</i> -xileno adsorvido na folha octaédrica (CO) e caulinita com o tolueno adsorvido na folha tetraédrica (CT).	61
Figura 38. Cargas de Mülliken (CM) e ChelpG (CC) para o BTEX livre (BTEX-L), BTEX adsorvido na folha octaédrica (BTEX-O) e na folha tetraédrica (BTEX-T).	62
Figura 39. Espectro de infravermelho teórico para o argilomineral caulinita.	63
Figura 40. Espectro de infravermelho teórico para o complexo benzeno-caulinita. Os valores na tabela são para os sistemas isolados e os valores destacados no espectro são para o complexo.	64
Figura 41. Espectro de infravermelho teórico para o complexo tolueno-caulinita. Os valores na tabela são para os sistemas isolados e os valores destacados no espectro são para o complexo.	64
Figura 42. Espectro de infravermelho teórico para o complexo etilbenzeno-caulinita. Os valores na tabela são para os sistemas isolados e os valores destacados no espectro são para o complexo.	65
Figura 43. Espectro de infravermelho teórico para o complexo <i>o</i> -xileno-caulinita. Os valores na tabela são para os sistemas isolados e os valores destacados no espectro são para o complexo.	65
Figura 44. Espectro de infravermelho teórico para o complexo <i>p</i> -xileno-caulinita. Os valores na tabela são para os sistemas isolados e os valores destacados no espectro são para o complexo.	66
Figura 45. Mapa de potencial eletrostático para o benzeno, a caulinita e o complexo benzeno-caulinita.	67
Figura 46. Mapa de potencial eletrostático para o tolueno, a caulinita e o complexo tolueno-caulinita.	68
Figura 47. Mapa de potencial eletrostático para o etilbenzeno, a caulinita e o complexo etilbenzeno-caulinita.	68
Figura 48. Mapa de potencial eletrostático para o <i>orto</i> -xileno, a caulinita e o complexo <i>o</i> -xileno-caulinita.	69
Figura 49. Mapa de potencial eletrostático para o <i>para</i> -xileno, a caulinita e o complexo <i>p</i> -xileno-caulinita.	69
Figura 50. Orbital molecular do complexo benzeno-caulinita, corresponde ao HOMO-4 do benzeno livre. $E = -15,35\text{eV}$.	70
Figura 51. Orbital molecular do complexo etilbenzeno-caulinita, corresponde ao	

HOMO-2 do etilbenzeno livre. $E=-19,37\text{eV}$.	70
Figura 52. Orbitais moleculares dos complexos <i>o</i> -xileno/caulinita ($E=-15,12\text{eV}$) e tolueno/caulinita ($E=-15,49\text{eV}$), correspondendo ao HOMO-4 das moléculas de <i>o</i> -xileno e tolueno livres.	71
Figura 53. Modelos do complexo Cd^{2+} -Caulinita usados nos cálculos das energias de interação com o método ONIOM2(RHF/3-21G*:UFF). a) Interação pela superfície hidroxilada da caulinita; b) Interação pela superfície dos oxigênios da caulinita.	72
Figura 54. Modelo usado nos cálculos das energias de interação dos complexos Metais Pesados-Caulinita com os métodos ONIOM2(RHF/LANL2DZ:UFF) e ONIOM2(B3LYP/LANL2DZ:UFF).	73
Figura 55 - Mapa de superfície para a face hidroxilada do complexo Cádmio/Caulinita.	76

1 – Introdução

A química teórica tornou-se, nos últimos anos, um complemento para estudos experimentais. O desenvolvimento de métodos cada vez mais sofisticados, com algoritmos melhor desenvolvidos, compiladores mais agressivos e específicos e computadores cada dia mais potentes têm possibilitado a compreensão e previsão de vários fenômenos físicos e químicos.¹⁻³ Estes processos muitas vezes são interpretados globalmente, contando apenas com as técnicas experimentais disponíveis. Uma das aplicações dessa ferramenta seria no esclarecimento de processos de quimissorção e fisissorção, como por exemplo, na pré-avaliação de materiais, como as argilas, para remoção de contaminantes em solos, águas subterrâneas e águas superficiais. A obtenção de informações em processos de catálise heterogênea, como por exemplo utilizando zeólitas, seria outro emprego dos recursos da química computacional.

A resolução da equação de Schrödinger eletrônica para sistemas polieletrônicos através de aproximações pertinentes é um ponto-chave em química teórica. A abordagem mais conhecida é a do campo auto-consistente (SCF – *Self Consistent Field*), usada na solução da “Teoria do Orbital Molecular” desenvolvida por Hartree e complementada por Fock (HF), Roothaan-Hall. Nesta teoria, cada elétron do sistema está associado a um spin-orbital e resolve-se a equação de Schrödinger eletrônica para este elétron num campo de potencial médio de todos os outros elétrons do sistema, isto é, um problema de muitos elétrons é transformado em um problema monoelétrônico. Na teoria SCF-HF o termo energia cinética dos núcleos não é computado e o termo referente à repulsão entre os núcleos é considerado constante.

Vários estudos foram realizados sob a ótica da química teórica, nos quais buscou-se uma melhor compreensão das propriedades estruturais e das interações adsorvente-adsorvato. Assim, métodos convencionais, tais como, Dinâmica Molecular e Monte Carlo, baseados em funções de potencial empírico, foram usados no estudo de interação de moléculas de água com argilominerais.⁴

¹¹ No entanto, para determinadas aplicações, cálculos *ab initio* (ou dos primeiros

princípios) são mais confiáveis e não sofrem com problemas de ajuste de parâmetros, apesar da dependência de grande capacidade computacional.

Os minerais constituídos de alumínio e silício, como os argilominerais, são os compostos mais abundantes na face da Terra.¹ Eles formam uma grande variedade de minerais que possuem uma estrutura química bem definida. Dentre eles, os mais importantes são as argilas e as zeólitas. As argilas são produtos de intemperismo e desempenham um importante papel na definição das propriedades físicas e químicas de sistemas sedimentares. O entendimento da natureza fundamental destes materiais nos conduz ao desenvolvimento de uma descrição mais acurada a respeito dos processos de transporte nos diversos horizontes, de espécies naturais e contaminantes.

As argilas e as zeólitas são aluminossilicatos muito versáteis e suas aplicações as mais variadas; isto faz com que estes minerais tenham um elevado interesse experimental. No refinamento do petróleo, por exemplo, óleos com moléculas de alta massa molar passam por um processo denominado craqueamento, que aumenta o rendimento das frações utilizadas na gasolina. Para esse processo, catalisadores feitos de aluminossilicatos, foram e continuam sendo desenvolvidos para a conversão cada vez mais eficiente dos óleos pesados nos produtos desejados.¹² Os silicatos de alumínio também são usados em farmacologia, desempenhando a função de veículos de drogas e em agroquímica, para purificação e reciclagem de águas e na remediação de contaminantes em solos.

As argilas são importantes constituintes de solos e rochas sedimentares. 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 no empilhamento de suas camadas. A célula unitária da dickita consiste em duas camadas de caulinita e é duas vezes maior do que a célula unitária desta.¹³

As dimensões extremamente reduzidas dos argilominerais (no caso da caulinita entre 2 e 10 μm), aliadas à tendência natural destes materiais para exibirem desordens tanto substitucional quanto estrutural, dificultam a elucidação de suas propriedades.¹⁴ Em particular, o tamanho pequeno das partículas impede o uso das técnicas de difração por monocristal na determinação de parâmetros estruturais, deixando ambigüidades na estrutura cristalina.¹⁵ Neste caso, técnicas de estrutura eletrônica podem auxiliar na determinação desses parâmetros.

Apesar do tamanho reduzido das partículas, as argilas possuem alta área superficial específica e uma atividade química elevada. A adsorção na superfície do mineral de espécies químicas móveis, encontradas nos solos, é um processo muito importante nos ciclos biogeoquímicos. Estas soluções representam sistemas químicos muito complexos contendo, por exemplo, íons inorgânicos e espécies orgânicas originários dos ciclos biogeoquímicos ou de atividades antropogênicas. Em muitas investigações, um foco especial é dado às espécies toxicamente ativas, semelhantes a pesticidas e rejeitos industriais, por causa de seus potenciais efeitos adversos sobre o ecossistema.¹⁶

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.¹⁷⁻²² Além das técnicas de difração de raios-X (DRX) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de estado sólido de alta resolução, métodos de espectroscopia vibracional são muito empregados para se caracterizar esses minerais. Espectroscopias na região do infravermelho e de Raman provêm informações em nível molecular a respeito da estrutura e dinâmicas do sistema. Para a interpretação dos dados experimentais, é necessária uma atribuição segura das transições vibracionais observadas para os modos normais de uma dada estrutura. No caso de moléculas com tamanho mediano, as atribuições podem ser conduzidas sobre bases puramente empíricas, com substanciais incertezas; porém, a interpretação de compostos complexos, como as argilas, é mais difícil, necessitando do uso de métodos computacionais para remover eventuais ambigüidades originárias da interpretação.²³ Nesta situação, as ferramentas de cálculos de estrutura eletrônica seriam indicadas.

A caracterização estrutural precisa de grupamentos hidroxila, pelos métodos que se dispõem hoje, mostra-se extremamente difícil devido a sua mobilidade através das ligações do tipo M-O-H e a baixa intensidade de espalhamento do átomo de hidrogênio. Entretanto, um entendimento em nível molecular da adsorção de moléculas que envolvam esse tipo de ligação, como por exemplo, a água na superfície de partículas de argila, é de fundamental importância para muitos processos.

Considerando o exposto acima, para uma melhor compreensão da estrutura e dos espectros vibracionais de aluminossilicatos, foram efetuados cálculos de otimização de geometria e das freqüências de estiramento dos hidrogênios da caulinita, utilizando-se métodos de mecânica molecular, semi-empíricos e *ab initio*. O efeito do conjunto de bases e pseudopotenciais também foram estudados. O modelo de aglomerado (**Figura 1**) foi usado para representar uma camada da caulinita. O método integrado de N-camadas ONIOM (*Own N-layered Integrated Molecular Orbital and Molecular Mechanics*), especialmente desenvolvido para cálculos de sistemas com grande número de átomos, foi utilizado. Neste caso, o uso do método Mecânica Quântica/Mecânica Molecular (MQ/MM) foi aplicado para permitir o uso de duas camadas de teoria em aglomerados suficientemente grandes para serem representativos do sistema estudado e manter o custo computacional aceitável.

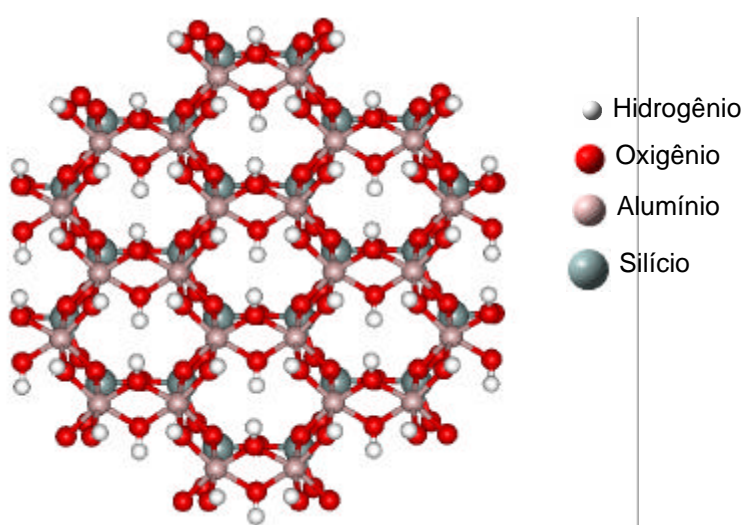


Figura 1. Modelo de aglomerado utilizado para representar a superfície do argilomineral caulinita nos cálculos ONIOM.

A segunda parte do estudo refere-se às interações dos hidrocarbonetos monoaromáticos benzeno, tolueno, etilbenzeno, *orto*-xileno e *para*-xileno com o argilomineral caulinita (**Figura 2**), as quais foram estudadas teoricamente através de métodos semi-empírico (AM1) e *ab initio* (HF e B3LYP) para um melhor entendimento do processo de adsorção que envolve essas moléculas, com análise das energias de interação obtidas para os complexos formados, suas cargas e orbitais.

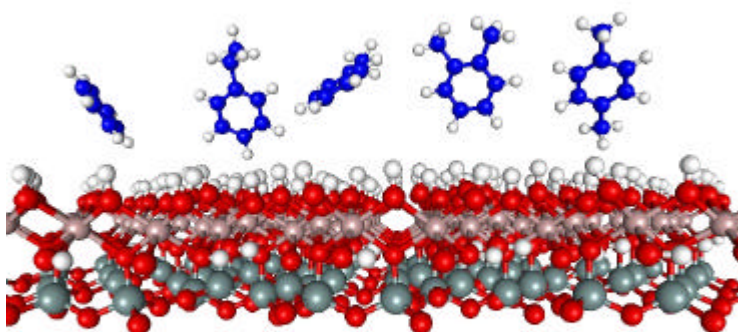


Figura 2. Ilustração das moléculas de benzeno, etilbenzeno, tolueno, *orto*-xileno e *para*-xileno (em azul) interagindo com a superfície da caulinita.

A terceira parte do estudo refere-se às energias de interação dos metais pesados com as folhas octaédricas e tetraédricas da caulinita (**Figura 3**). Estas foram calculadas através de métodos teóricos, como ONIOM2(RHF/3-21G* : UFF) para duas camadas de teoria, com os quais foram analisadas a geometria, a energia de interação e a distribuição das cargas de Mülliken.

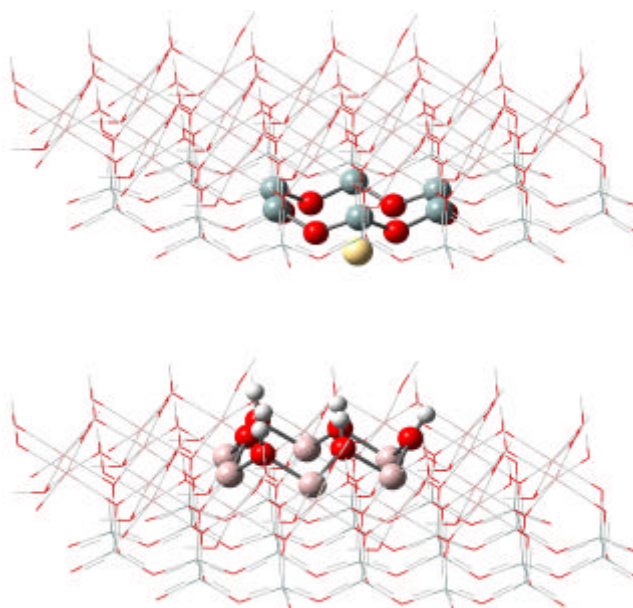


Figura 3. Modelo usado para o cálculo da energia de interação dos metais (em amarelo) com as superfícies da caulinita com o método ONIOM.

2 – Mecânica Molecular

A mecânica molecular empregada em cálculos químicos, tanto para moléculas orgânicas quanto para compostos inorgânicos, define a energia total do sistema, de uma forma geral, como sendo proveniente de quatro termos principais de energia,²⁴ dado por:

$$U_{Total} = \sum_{molécula} (E_l + E_q + E_f + E_{nl}), \quad (2.1)$$

em que SE_l é a energia de ligação total, SE_q a energia angular total, SE_f a energia do ângulo diedral total e SE_{nl} a energia total da parte não-ligada (van der Waals). Os termos de energia individuais são calculados usando funções simples que asseguram a representação do problema. As ligações são modeladas como molas, que obedecem à lei de Hook:

$$E_l = \frac{1}{2} k_l (r_{ij} - r_0)^2, \quad (2.2)$$

em que k_l é a constante de força e r_0 é o comprimento da ligação ideal. Os ângulos podem ser descritos de forma similar:

$$E_q = \frac{1}{2} k_q (\mathbf{q}_{ijk} - \mathbf{q}_0)^2, \quad (2.3)$$

onde k_q é a força da mola que retorna o ângulo ao seu valor ideal de q_0 . Ângulos diedrais não podem ser definidos da mesma maneira, neste caso é necessário uma função periódica:

$$E_f = \frac{1}{2} k_f \{1 + \cos[m(\mathbf{f}_{ijkl} - \mathbf{f}_{cp})]\}, \quad (2.4)$$

em que k_f é a altura da barreira para rotacionar ao longo do ângulo de torção \mathbf{f}_{ijkl} , m é a periodicidade e \mathbf{f}_{cp} é a compensação da energia mínima de um arranjo no equilíbrio. As interações não-ligadas podem ser calculadas usando uma função que inclui componentes repulsivo e atrativo:

$$E_{nl} = Ae^{Bd_{ij}} - Cd_{ij}^{-6}, \quad (2.5)$$

em que d_{ij} é a distância entre os dois núcleos e A , B e C são constantes dos átomos não-ligados.

Termos adicionais podem ser incluídos para a descrição da energia total do sistema, como por exemplo, a energia de deformação fora do plano E_d em modelos de sistemas aromáticos ou híbridos sp^2 :

$$E_d = \frac{1}{2} k_d \mathbf{d}^2, \quad (2.6)$$

em que \mathbf{d} é o ângulo entre o plano definido por 3 átomos e o vetor do centro destes 3 átomos a um quarto átomo ligado, e k_d é a constante de força correspondente.

A modelagem da interação de complexos metálicos com sistemas biológicos necessita da inclusão dos termos eletrostático e ligação de hidrogênio. As interações eletrostáticas são definidas com base na lei de Coulomb:

$$E_e = \frac{q_i q_j}{\epsilon d_{ij}}, \quad (2.7)$$

em que q_i e q_j são as cargas parciais nos átomos i e j , ϵ é a constante dielétrica e d_{ij} é a separação interatômica. As interações das ligações de hidrogênio são geralmente descritas usando-se uma função do tipo:

$$E_{lh} = F d_{ij}^{-12} - G d_{ij}^{-10}, \quad (2.8)$$

em que F e G são constantes derivadas empiricamente que reproduzem a energia de uma ligação de hidrogênio e d_{ij} é a distância doador-aceptor.

A parametrização dos campos de força é feita baseada em dados experimentais ou teóricos de átomos e moléculas específicos para determinados tipos de sistemas. O campo de força, com os parâmetros inseridos, é testado com modelos semelhantes para os quais ele foi desenvolvido, e os resultados obtidos mostram se o campo de força é válido ou não para representá-los.

3 – Estrutura Eletrônica

3.1 - A Aproximação Hartree-Fock

A maioria das abordagens em química quântica envolve a solução aproximada da equação de Schrödinger, independente do tempo e não-relativística:²⁵

$$\hat{H}\Psi_i(x_1, \dots, x_N, R_1, \dots, R_M) = E_i \Psi_i(x_1, \dots, x_N, R_1, \dots, R_M), \quad (3.1.1)$$

em que \hat{H} é o operador hamiltoniano para um sistema molecular consistindo de M núcleos e N elétrons, na ausência de campos elétricos e magnéticos externos. O \hat{H} , em unidades atômicas, é um operador diferencial que representa a energia total do sistema:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (3.1.2)$$

em que A e B representam os M núcleos, enquanto i e j denotam os N elétrons do sistema. M_A é a massa do núcleo A em unidades atômicas. Os primeiros dois termos descrevem a energia cinética dos elétrons e núcleos, respectivamente. O operador laplaciano ∇_q^2 é definido como a soma dos operadores diferenciais, que em coordenadas cartesianas tem a forma:

$$\nabla_q^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_q^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_q^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_q^2}. \quad (3.1.3)$$

Os três termos restantes definem a parte potencial do hamiltoniano e representam a interação eletrostática atrativa entre núcleos e elétrons e o potencial repulsivo devido às interações elétron-elétron e núcleo-núcleo, respectivamente. Os símbolos r_{pq} e R_{pq} são as distâncias entre as partículas p e q . $\Psi_i(x_1, \dots, x_N, R_1, \dots, R_M)$ representa a função de onda do i -ésimo estado do sistema que depende das $3N$ coordenadas espaciais $\{r_i\}$ e de N coordenadas de spin $\{s_i\}$ dos elétrons, as quais são representadas coletivamente por $\{c_i\}$ e $3M$

coordenadas espaciais dos núcleos $\{R_i\}$. O valor da energia do estado descrito por Ψ_i é representado por E_i .

Introduzindo a aproximação de Born-Oppenheimer,²⁶ em que os núcleos são considerados fixos no espaço (sua energia cinética é zero e a energia potencial devido à repulsão núcleo-núcleo é constante), o hamiltoniano completo é reduzido ao chamado hamiltoniano eletrônico, dado por:

$$\hat{H}_{elet} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (3.1.4)$$

então:

$$\hat{H}_{elet} \mathbf{y}_{elet} = E_{elet} \mathbf{y}_{elet}. \quad (3.1.5)$$

A energia total E_{tot} é a soma de E_{elet} e o termo constante da repulsão nuclear:

$$E_{nuc} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (3.1.6)$$

ou seja:

$$E_{tot} = E_{elet} + E_{nuc}. \quad (3.1.7)$$

A função de onda \mathbf{y}_{elet} não é um observável físico. Uma interpretação dessa função pode ser associada com o quadrado da função de onda, em que:

$$|\mathbf{y}_{elet}(x_1, \dots, x_N)|^2 dx_1 \dots dx_N \quad (3.1.8)$$

representa a probabilidade dos elétrons $1, \dots, N$ serem encontrados simultaneamente nos elementos de volume dx_1, \dots, dx_N . Como os elétrons são indistinguíveis, esta probabilidade não deve mudar se as coordenadas de quaisquer dois elétrons (i e j) forem trocadas.

$$|\mathbf{y}_{elet}(x_1, \dots, x_i, x_j, \dots, x_N)|^2 = |\mathbf{y}_{elet}(x_1, \dots, x_j, x_i, \dots, x_N)|^2 \quad (3.1.9)$$

No entanto, pelo princípio da antissimetria \mathcal{Y} deve ser antissimétrico com relação a troca das coordenadas espaciais e de spin de quaisquer dois elétrons:

$$\mathcal{Y}(x_1, \dots, x_i, x_j, \dots, x_N) = -\mathcal{Y}(x_1, \dots, x_j, x_i, \dots, x_N) \quad (3.1.10)$$

Isto é a generalização quanto-mecânica do princípio da exclusão de Pauli.

Uma conseqüência lógica da interpretação da probabilidade é que a integral de

$$|\mathcal{Y}(x_1, \dots, x_N)|^2 dx_1 \dots dx_N, \quad (3.1.11)$$

sobre todas as variáveis, é igual a unidade.

$$\int \dots \int |\mathcal{Y}(x_1, \dots, x_N)|^2 dx_1 \dots dx_N = 1. \quad (3.1.12)$$

A função de onda que satisfaz a equação acima é dita, então, normalizada.

Não há nenhuma estratégia conhecida para resolver a equação de Schrödinger analiticamente para sistemas atômicos e moleculares polieletrônicos. Entretanto, através do princípio variacional,

$$\langle \mathcal{Y}_{tent} | \hat{H} | \mathcal{Y}_{tent} \rangle = E_{tent} \geq E_0 = \langle \mathcal{Y}_0 | \hat{H} | \mathcal{Y}_0 \rangle \quad (3.1.13)$$

em que \mathcal{Y}_{tent} e E_{tent} são a função de onda e a energia obtidas através do método variacional e \mathcal{Y}_0 e E_0 são a função de onda e a energia exatas, pode-se encontrar uma função dentro de um subconjunto de todas as funções elegíveis. Este resultado será a melhor aproximação para a função de onda que pode ser obtida deste subconjunto particular.

No método Hartree-Fock, a função de onda para muitos elétrons é tratada como um produto antissimetrizado de funções de onda de um elétron $c_i(x_i)$. Este produto é comumente denominado determinante de Slater (Φ_{SD})

$$\mathcal{Y}_0 \approx \Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\{c_1(x_1), \dots, c_N(x_N)\} \quad (3.1.14)$$

O valor esperado do operador hamiltoniano com o determinante de Slater é dado por:

$$E_{HF} = \langle \Phi_{SD} | \hat{H} | \Phi_{SD} \rangle = \sum_i^N (i | \hat{h} | i) + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N (ii | jj) - (ij | ji), \quad (3.1.15)$$

em que

$$(i | \hat{h} | i) = \int \mathbf{c}_i(x_1) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right\} \mathbf{c}_i(x_1) dx_1 \quad (3.1.16)$$

define o termo monoelétrônico, na qual pode-se observar a contribuição devido a energia cinética eletrônica e a atração elétron-núcleo. As integrais

$$(ii | jj) = \iint |\mathbf{c}_i(x_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\mathbf{c}_j(x_2)|^2 dx_1 dx_2 \quad (3.1.17)$$

$$(ij | ji) = \iint \mathbf{c}_i(x_1) \mathbf{c}_j^*(x_1) \frac{1}{r_{12}} \mathbf{c}_j(x_2) \mathbf{c}_i^*(x_2) dx_1 dx_2 \quad (3.1.18)$$

são chamadas integrais de Coulomb e de troca, respectivamente, as quais representam a interação entre dois elétrons, o termo bieletrônico.

A energia E_{HF} da equação (3.1.15) é obviamente um funcional dos spin-orbitais, $E_{HF} = E\{\mathbf{c}_i\}$. Então, a liberdade de variação nesta expressão está na escolha dos orbitais. Em adição, a imposição do $\{\mathbf{c}_i\}$ permanecer ortonormal deve ser satisfeita durante a minimização, a qual introduz os multiplicadores lagrangianos \mathbf{e}_i nas equações resultantes,

$$\hat{f}\mathbf{c}_i = \mathbf{e}_i \mathbf{c}_i \quad i = 1, \dots, N. \quad (3.1.19)$$

Estas equações representam as equações Hartree-Fock, as quais determinam os “melhores” spin-orbitais $\{\mathbf{c}_i\}$ para obter o mais baixo valor para E_{HF} .

Estas N equações têm a aparência das equações de autovalores, em que os multiplicadores \mathbf{e}_i são os autovalores do operador \hat{f} . Os \mathbf{e}_i têm a

interpretação física das energias dos orbitais. O operador de Fock é um operador monoelétrônico efetivo definido como:

$$\hat{f}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_{HF(i)}. \quad (3.1.20)$$

Os primeiros dois termos correspondem às energias cinética e potencial devido à atração elétron-núcleo. $V_{HF(i)}$ é o potencial Hartree-Fock. Ele é o potencial repulsivo médio experimentado pelo i -ésimo elétron devido aos $N-1$ elétrons remanescentes. Portanto, o complicado operador bieletrônico de repulsão $\frac{1}{r_{ij}}$ no hamiltoniano é substituído pelo operador monoelétrônico simples $V_{HF(i)}$ onde a repulsão elétron-elétron é considerada somente de uma forma média. Explicitamente, V_{HF} tem os componentes seguintes:

$$V_{HF}(x_i) = \sum_j^N (\hat{J}_j(x_i) - \hat{K}_j(x_i)) \quad (3.1.21)$$

O operador de Coulomb \hat{J} é definido como

$$\hat{J}_j(x_1) = \int |\mathbf{c}_j(x_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} dx_2 \mathbf{c}_i^*(x_1) \quad (3.1.22)$$

representando o potencial que um elétron na posição x_1 experimenta devido à distribuição de carga média de um outro elétron no spin-orbital \mathbf{c}_j . O termo

$$|\mathbf{c}_j(x_2)|^2 dx_2 \quad (3.1.23)$$

representa a probabilidade de um elétron estar no elemento de volume dx_2 . Então, a repulsão coulombiana correspondente a uma distância particular entre o elétron de referência em x_1 e um outro na posição x_2 é ponderada pela probabilidade do outro elétron estar neste ponto no espaço. Finalmente, esta interação é integrada sobre todas as coordenadas. Assim, o resultado da aplicação de $\hat{J}_j(x_1)$ em um spin-orbital $\mathbf{c}_i(x_1)$ depende somente do valor de \mathbf{c}_i na posição x_1 , este operador e o potencial correspondente são ditos locais.

O segundo termo de V_{HF} (equação 3.1.21) é a contribuição de troca para o potencial HF . O operador de troca \hat{K} não tem interpretação clássica e só pode ser definido pelo seu efeito quando opera num spin-orbital

$$\hat{K}_j(x_1) c_i(x_1) = \int c_j^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} c_i(x_2) dx_2 c_j(x_1) c_i^*(x_1) \quad (3.1.24)$$

Como é evidente na definição acima, $\hat{K}_j(x_1)$ conduz a uma troca de variáveis nos dois spin-orbitais. Além disso, o resultado da operação de $\hat{K}_j(x_1)$ sobre $c_i(x_1)$ depende dos valores de c_i sobre todos os pontos no espaço; assim, c_i está agora relacionado a x_2 , a variável sobre a qual foi integrado. Conseqüentemente, este operador e o potencial de troca correspondente são chamados de não-locais.

O operador $\frac{1}{r_{12}}$ é independente do spin. Então, a integração sobre a coordenada de spin em

$$\hat{K}_j(x_1) c_i(x_1) = \int c_j^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} c_i(x_2) dx_2 c_j(x_1) \quad (3.1.25)$$

pode ser separada e tem-se a integral sobre o produto de dois spin-orbitais diferentes c_i e c_j , ambos dependendo da mesma coordenada x_2 .

3.2 – Métodos Semi-empíricos

O custo de um cálculo Hartree-Fock cresce com a quarta potência do número de funções de base. Este aumento é proveniente das integrais bieletrônicas necessárias para a construção da matriz de Fock. Os métodos semi-empíricos diminuem o custo computacional, reduzindo o número destas integrais. O primeiro passo na resolução do problema computacional é considerar explicitamente somente os elétrons de valência. Além disso, só um conjunto de base mínimo é usado para os elétrons de valência.²⁷

O método de Hückel,²⁸ um dos primeiros métodos semi-empíricos, ignora completamente a repulsão entre elétrons (apesar de alguns autores não o considerarem um método explícito de estrutura eletrônica). Este método foi desenvolvido com o objetivo de estudar moléculas orgânicas, para as quais a informação química está ligada, particularmente, aos elétrons π . No método de Hückel, o hamiltoniano da molécula é escrito da seguinte forma:

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{caroço}} + \hat{H}_p, \quad (3.2.1)$$

em que o hamiltoniano do sistema é a soma do hamiltoniano do caroço (núcleo e os outros elétrons do sistema) com os hamiltonianos dos elétrons π . No método Hückel, escreve-se o hamiltoniano para os elétrons π como sendo a soma dos hamiltonianos de um elétron π num campo efetivo dos núcleos e dos outros elétrons do sistema:

$$\hat{H}_p = \sum_i^{N_p} \hat{h}_{\text{eff}}(i). \quad (3.2.2)$$

É assumido que as integrais de sobreposição são $S_{rs} = d_{rs}$; os elementos diagonais são $\hat{h}_{p,\text{eff}}^{rr} = a$ e os elementos fora da diagonal são $\hat{h}_{p,\text{eff}}^{rs} = b$ no caso em que os átomos r e s são vizinhos ligados, e nulos em outros casos. As constantes α e β são parametrizadas para diversos sistemas. Os métodos semi-empíricos nos quais os elementos fora da diagonal, na matriz de sobreposição, são nulos

para os átomos não-vizinhos denominam-se métodos de sobreposição diferencial nula (ZDO - *Zero Differential Overlap*).

Outra versão da teoria dos elétrons π é o método de Pariser-Parr-Pople.^{29,30} Nesta abordagem, muitas integrais de repulsão entre os elétrons são ignoradas, mas não todas. Este método produz melhores resultados para moléculas não planares. Integrais de dois centros, com os elétrons pertencendo a átomos vizinhos, são parametrizadas e obtidas através de dados experimentais. As integrais de três e quatro centros são consideradas identicamente nulas. Nas aproximações CNDO (*Complete Neglect of Differential Overlap*), INDO (*Intermediate Neglect of Differential Overlap*) e NDDO (*Neglect of Diatomic Differential Overlap*) também consideram-se apenas os elétrons de valência, os quais se movimentam no campo de um caroço fixo (núcleo mais elétrons internos em camadas fechadas). Estas aproximações foram propostas por Pople e colaboradores.³¹ A base do método CNDO é formada pelo uso de orbitais atômicos de Slater para elétrons de valência, como na aproximação ZDO. As integrais $H_{\text{caroço}}$ são substituídas por parâmetros experimentais ou teóricos, de acordo com abordagem geral de métodos semi-empíricos. Na aproximação INDO, as sobreposições entre orbitais atômicos do mesmo átomo são calculadas, ao passo que as integrais de dois centros são consideradas nulas. Na aproximação NDDO as integrais de sobreposição são nulas somente entre orbitais atômicos centrados em átomos diferentes. Como exemplos da aplicação desta última aproximação pode-se mencionar os métodos MINDO,³² MNDO,³³ AM1,³⁴ PM3.³⁵

No método MNDO (*Modified Neglect of Diatomic Overlap*), as contribuições dos elétrons de um átomo constituinte de um sistema qualquer são obtidas através de valores experimentais provenientes de átomos isolados, enquanto as integrais de dois centros são consideradas como parâmetros ajustáveis do método. Para determinação destes parâmetros são usados os valores calculados para as moléculas, em que geometria, calor de formação, potencial de ionização e momento dipolar são experimentalmente conhecidos, em diversas funções.

O hamiltoniano AM1 (*Austin Model 1*) é uma nova versão do método MNDO. A diferença básica entre os dois métodos reside na implementação de uma nova função de repulsão caroço-caroço que contém alguns parâmetros

novos. Nesse método foram parametrizadas as integrais dos seguintes átomos: H, B, C, Si, N, O, S, F, Cl, Br, I, Hg, Zn. Quando comparado ao MNDO, o AM1 calcula melhor a repulsão entre caroços e proporciona melhores resultados para casos de moléculas envolvidas em processos biológicos. O PM3 (*Parametric Method 3*) é outra versão do MNDO. Ele foi parametrizado através de uma nova metodologia, na qual todos os parâmetros são otimizados ao mesmo tempo. Os seguintes átomos foram parametrizados usando esta abordagem: H, C, Si, Ge, Sn, Pl, N, P, As, Br, O, S, Se, Te, F, Cl, Bi, I, Al, Be, Mg, Zn, Cd, Hg. Verifica-se claramente que a lista dos átomos parametrizados neste método foi ampliada com relação ao método AM1. Em vários casos o método PM3 proporciona melhores resultados do que o método AM1, especialmente para o estudo da geometria molecular e da energia de ionização. Entretanto, em outros casos a situação é oposta, como por exemplo, para o cálculo das ligações de hidrogênio.

Hoje os métodos AM1 e PM3 são os mais usados dentre os métodos semi-empíricos. Existe um grande número de estudos nos quais estes métodos são comparados. Entre os pacotes de programas que usam métodos semi-empíricos pode-se mencionar o MOPAC³⁶ e o Gaussian³⁷.

3.3 – Teoria do Funcional de Densidade

A função de onda eletrônica ψ_{elet} para uma molécula de N -elétrons é uma função de $3N$ coordenadas espaciais e N coordenadas de spin. De ψ_{elet} pode-se obter a função densidade eletrônica da molécula $\rho(\mathbf{r})$, livre do spin, integrando $\psi^* \psi$ sobre todas as coordenadas de spin e todas as coordenadas espaciais, exceto aquelas de um dos elétrons.³⁸ Dessa forma, a função $\rho(\mathbf{r})$ é uma função somente das três coordenadas espaciais,

$$\rho(\mathbf{r}) = \int |\psi(1,2,\dots,N)|^2 d\omega_1 d\omega_2 \dots d\omega_N. \quad (3.3.1)$$

Sabe-se que existe uma conexão entre a energia do estado fundamental E_0 e a função densidade do estado fundamental ρ_0 .

O hamiltoniano eletrônico é escrito a seguir:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M -\frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (3.3.2)$$

O primeiro e o último termo podem ser escritos imediatamente, se o número de elétrons presente é conhecido, mas o termo central depende das cargas e posições nucleares. Esta quantidade é chamada de potencial externo $V_{ext}(r)$, porque resulta da presença dos campos produzidos por partículas não incluídas no grupo dos elétrons.

A existência de uma relação unívoca entre ρ_0 e $V_{ext}(r)$ foi comprovada por Hohenberg e Kohn:³⁹ dois potenciais externos não podem dar a mesma função densidade. Isto sugere a possibilidade de poder se trabalhar a partir de ρ_0 para encontrar $V_{ext}(r)$ e depois E_0 . Integrar ρ_0 para obter o número de elétrons N e compreender $V_{ext}(r)$ a partir de ρ_0 , seriam os passos iniciais. Isto permitiria escrever o operador hamiltoniano. Assim, usando-se métodos *ab initio*, poderiam ser obtidos valores acurados de E_0 e ψ_0 . A partir do ψ_0 obtido, a energia cinética T_0 , a interação núcleo-elétron V_{ne0} , a repulsão elétron-elétron V_{ee0} para o estado

fundamental e todas as outras propriedades de interesse do sistema poderiam ser calculados.

Neste momento surgem dois problemas-chave. Primeiro, não existe um procedimento geral conhecido para se obter $V_{ext}(r)$ a partir de \mathbf{r}_0 . Pode-se postular que $V_{ext}(r)$ é um funcional de \mathbf{r}_0 , o qual é simbolizado por $V_{ext}[\mathbf{r}_0]$, mas não se sabe qual é a forma do funcional.

Segundo, ainda que se conseguisse o operador hamiltoniano, isto simplesmente levaria de volta ao ponto de partida: ainda assim seria necessário resolver o problema todo da maneira tradicional. Entretanto, esses problemas podem ser solucionados através do teorema da unicidade, o qual levou ao sucesso a teoria do funcional de densidade (DFT – *Density Functional Theory*). Esse constitui-se em encontrar um procedimento que leve de \mathbf{r} a E por um rigoroso caminho que evita as complexidades expostas no início e dos procedimentos usados nos métodos *ab initio* padrões.

Uma função densidade aproximada $\mathbf{r}_{0,approx}$ quando sujeita a um procedimento (desconhecido) que relaciona o \mathbf{r}_0 exato ao E_0 exato, deve gerar uma energia maior que E_0 : $E_{0,approx} \geq E_0$. Então há uma condição variacional. O referido processo desconhecido é aquele que assume $V_{ext}(r)$ como sendo o mesmo para a análise de \mathbf{r}_0 e $\mathbf{r}_{0,approx}$, o qual significa que a mesma estrutura nuclear se aplica em ambos os casos.

Se um procedimento é conhecido para encontrar E a partir de \mathbf{r} , então, a existência da condição variacional permitirá um procedimento variacional. O procedimento mais adotado inicia-se com uma \mathbf{r} tentativa. A energia para essa \mathbf{r} é calculada, e em seguida, a função \mathbf{r} é modificada com o objetivo de encontrar uma nova função densidade que forneça a menor energia para o sistema. Em analogia aos métodos de função de onda, o funcional que conecta E a \mathbf{r} ($E[\mathbf{r}]$), pode ser separado numa contribuição da energia cinética $T[\mathbf{r}]$, uma contribuição devido a atrações núcleo-elétron $E_{ne}[\mathbf{r}]$, e repulsões elétron-

elétron $E_{ee}[\mathbf{r}]$. Este último termo pode ser decomposto nos termos de Coulomb e troca $J[\mathbf{r}]$ e $K[\mathbf{r}]$. Ambos os termos de atração núcleo-elétron e de Coulomb podem ser facilmente escritos em termos da densidade usando suas expressões clássicas, como nos métodos de função de onda. Para um tratamento acurado do termo energia cinética eletrônica, contudo, deve-se diferenciar a função de onda. Isto levou a primeira prática proposta por Kohn e Sham⁴⁰ que expressa a energia eletrônica E_0 do estado fundamental de um sistema de N elétrons, com densidade de probabilidade do estado fundamental ρ , em termos de orbitais monoelétrônicos. Estes orbitais permitem calcular um valor para a energia cinética com uma estrutura do determinante de Slater simples, similar ao da teoria Hartree-Fock,

$$T_S = \sum_{i=1}^N \langle \mathbf{f}_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \mathbf{f}_i \rangle \quad (3.3.3)$$

e obter a densidade eletrônica, definida em termos destes orbitais de Kohn-Sham como

$$\mathbf{r}_s = \sum_i^N |\mathbf{f}_i|^2. \quad (3.3.4)$$

A expressão final para a energia DFT é então escrita como

$$E_{DFT}[\mathbf{r}] = T_S[\mathbf{r}] + E_{ne}[\mathbf{r}] + J[\mathbf{r}] + E_{ct}[\mathbf{r}] \quad (3.3.5)$$

em que o funcional de correlação e troca contém a diferença entre a energia cinética exata e T_S , a parte não-clássica das repulsões elétron-elétron ($K[\mathbf{r}]$), e as contribuições de correlação para ambos $J[\mathbf{r}]$ e $K[\mathbf{r}]$. Os orbitais de Kohn-Sham são autofunções de um hamiltoniano monoelétrônico efetivo, que é idêntico na forma ao operador de Fock nas equações SCF. Entretanto, no caso de Kohn-Sham os operadores de troca HF são substituídos pelo funcional derivativo da energia de correlação e troca. Assumindo-se a existência de $E_{ct}[\mathbf{r}]$ e uma tentativa inicial para a densidade eletrônica, pode-se resolver as equações de Kohn-Sham dos autovalores para os orbitais, os quais podem ser então usados

para definir novas densidades eletrônicas e hamiltoniano efetivo. Estas iterações continuam até a densidade convergir para um limite especificado.

A maioria dos funcionais de correlação e troca existentes estão divididos em contribuições de troca e correlação puras ($E_t[\mathbf{r}]$ e $E_c[\mathbf{r}]$) e o funcional corrente, freqüentemente, reflete isto com acrônimos de duas partes, como por exemplo o método DFT BLYP que usa um funcional de troca de Becke (B) e um funcional de correlação de Lee, Yang e Parr (LYP). Em princípio, a contribuição de troca poderia ser calculada exatamente (para um determinante simples) da mesma maneira que para T_S , mas isto geralmente não acontece, porque provoca distúrbio no balanço entre $E_t[\mathbf{r}]$ e $E_c[\mathbf{r}]$. No DFT híbrido, uma porcentagem da troca exata é incluída em $E_{ct}[\mathbf{r}]$.

A definição de $E_{ct}[\mathbf{r}]$ também permite contribuições semi-empíricas. Exemplo de semelhante parametrização é o método DFT híbrido B3LYP,⁴¹ o qual inclui 20% da troca exata e envolve três parâmetros empíricos que foram obtidos pelo ajuste a dados termoquímicos experimentais de moléculas pequenas.

4 – O Método Integrado de N-camadas

Para exemplificar o método ONIOM (*Own N-layered Integrated Molecular Orbital and Molecular Mechanics*)⁴² será utilizado um sistema simplificado de duas camadas.⁴³ Para a realização deste tipo de cálculo, denomina-se o sistema escolhido de sistema “real”, define-se um sistema menor tratado com método do orbital molecular, chamado sistema “modelo”. Como mostrado na **Figura 4**, os átomos presentes em ambos sistemas, modelo e real, são chamados de átomos do conjunto 1, e suas coordenadas são denotadas por R_1 . Os átomos no conjunto 2, os quais geralmente são hidrogênios com suas coordenadas R_2 no sistema modelo, são substituídos pelos átomos no conjunto 3 com coordenadas R_3 no sistema real. Os átomos no conjunto 4 com coordenadas R_4 estão presentes somente no sistema real.

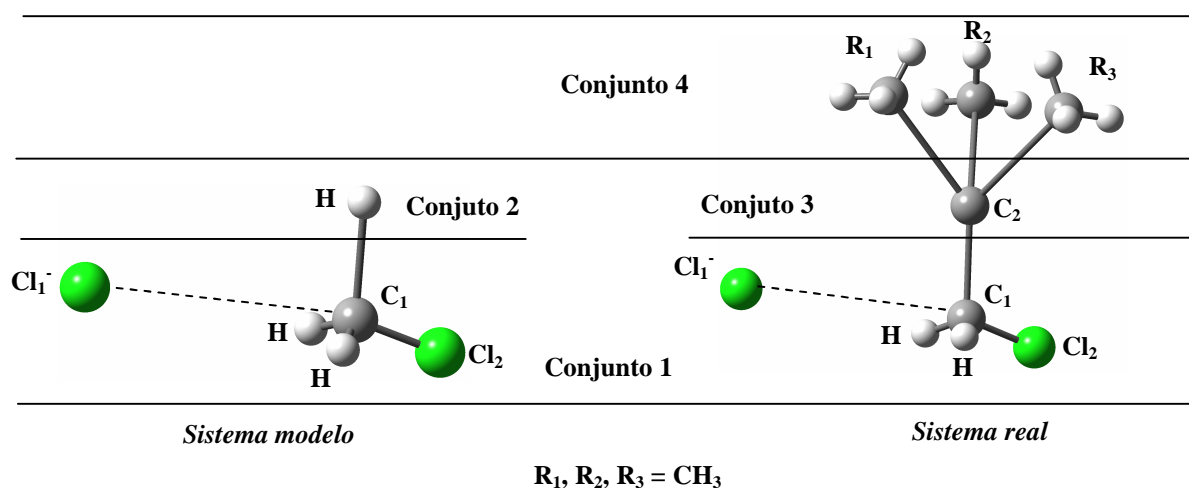


Figura 4. Definição dos sistemas modelo e real e conjuntos de átomos presentes no método ONIOM, ilustrado para uma reação S_N2 do Cl^- + cloreto de alquila no sistema real, como cloreto de metila no sistema modelo.

As coordenadas dos átomos no conjunto 3 (R_3) no sistema real não são variáveis independentes:

$$R_3 = R_3(R_1, R_2), \quad (4.1)$$

enquanto R_1 , R_2 e R_4 são consideradas variáveis independentes. Assume-se que os ângulos de ligação e ângulos diedros envolvidos pelos átomos do conjunto 3

são os mesmos daqueles dos átomos do conjunto 2 (n_2), e que as distâncias de ligação dos átomos nos conjuntos 2 e 3 são congeladas em valores padrões.

$$R_{3k} = R_{3k}^\circ, R_{2k} = R_{2k}^\circ, q_{3k} = q_{2k}, f_{3k} = f_{2k}, k = 1, \dots, n_2. \quad (4.2)$$

Portanto, se a repulsão estérica entre os substituintes do conjunto 4 provocar um aumento na abertura do ângulo de ligação q_{3k} , então o ângulo q_{2k} correspondente no “sistema modelo” sofre uma abertura de mesma quantidade. Assim, a geometria do “sistema modelo”, objeto dos cálculos de orbitais moleculares (OM), reflete as contribuições energéticas e de força da parte de mecânica molecular (MM) da molécula.

O cálculo de OM para o sistema modelo fornece a energia E_{OM} , enquanto o cálculo de MM para o sistema real a energia E_{mMM} :

$$E_{OM} = E_{OM}(R_1, R_2) \quad (4.3)$$

$$E_{mMM} = E_{mMM}(R_1, R_3, R_4) = E_{mMM}(R_1, R_2, R_4) \quad (4.4)$$

em que o subscrito m indica que qualquer contribuição de MM já incluída no cálculo OM é considerada igual a zero para não ser contada duas vezes. Para isso, duas regras específicas são estabelecidas:

- 1) Todas as interações envolvendo os átomos do conjunto 4 são incluídas;
- 2) Somente as interações de van der Waals envolvendo exclusivamente os átomos do conjunto 3 são incluídas.

A energia total e seu gradiente para o sistema real são dados como as somas dessas energias OM e MM e seus gradientes, respectivamente:

$$E = E_{OM} + E_{mMM} = E(R_1, R_2, R_4) \quad (4.5)$$

$$\text{grad}E(R_1, R_2, R_4) = \text{grad}E_{OM}(R_1, R_2) + \text{grad}E_{mMM}(R_1, R_3, R_4) \cdot J(R_3; R_2) \quad (4.6)$$

em que J , a jacobiana entre R_3 e R_2 , é uma matriz unidade $2n_2 \times 2n_2$.

Para cálculos que integram dois níveis diferentes de aproximação de OM, usa-se a de maior nível de aproximação no sistema “modelo” e a de menor nível

de aproximação no resto do sistema “real”. A expressão para a energia total, neste caso, é dada por:

$$E(R_1, R_3, R_4) = E_{H, model}(R_1, R_2) + E_{L, real}(R_1, R_3, R_4) - E_{L, model}(R_1, R_2). \quad (4.7)$$

Os subscritos *H* e *L* referem-se aos níveis mais alto e mais baixo de aproximação, respectivamente.

Quando três níveis diferentes de aproximação são integrados a equação anterior para a energia total é escrita como

$$E = E_{H, SModel} + E_{M, IModel} + E_{L, Real} - E_{M, SModel} - E_{L, IModel}, \quad (4.8)$$

em que *H*, *M*, *L* referem-se aos níveis “alto”, “médio” e “baixo” de aproximação, respectivamente, enquanto *SModel*, *IModel* e *Real* referem-se aos sistemas “pequeno”, “intermediário” e “real”, respectivamente.

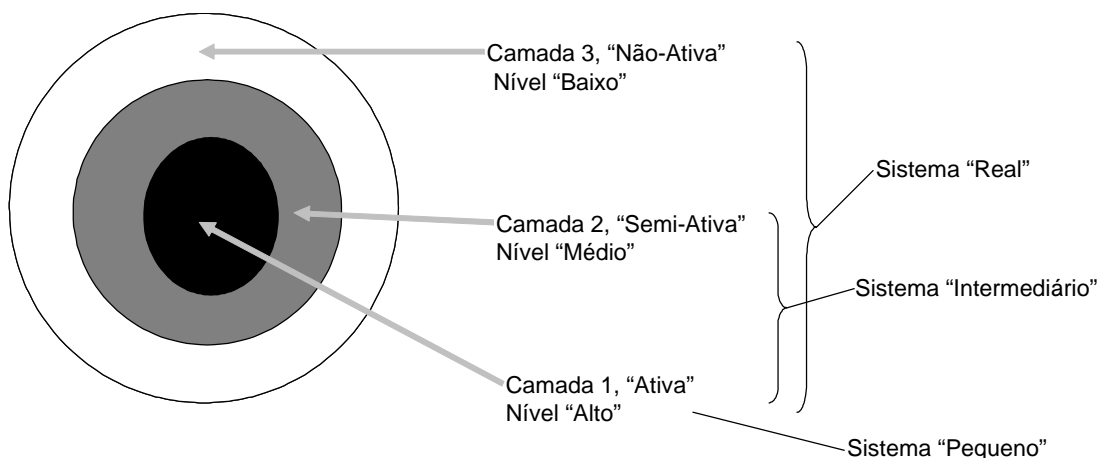


Figura 5. Esquema ilustrando o método de multicamadas ONIOM.

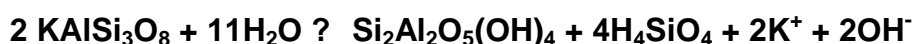
A aplicação do método ONIOM integrando métodos *ab initio*, com ou sem correlação eletrônica, métodos semi-empíricos e campos de força, permite realizar cálculos de sistemas de um maior número de átomos, sem um grande aumento de tempo e capacidade computacional.

5 – O Argilomineral Caulinita

Os principais minerais formadores das rochas são os silicatos e podem ser concebidos como sais de um ácido fraco (H_4SiO_4) e de bases fortes (NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$). Quando em contato com água, os silicatos sofrem hidrólise, resultando numa solução alcalina, pelo fato de o H_4SiO_4 estar praticamente não dissociado e as bases muito dissociadas.

Na hidrólise parcial, em função de condições de drenagem menos eficientes, parte da sílica permanece no perfil; e o potássio pode ser total ou parcialmente eliminado. Esses elementos reagem com o alumínio, formando aluminossilicatos hidratados.

Quando o potássio é totalmente eliminado, ocorre a seguinte reação:



com eliminação de 66% da sílica e permanência de todo o alumínio. A caulinita é então formada.

O processo de formação de silicatos de alumínio é denominado, genericamente, de sialitização. Quando são originados argilominerais do tipo da caulinita, em que a relação de átomos Si e Al é 1:1, denomina-se monossilicização.

A reserva total de Caulim no Brasil é de $1.524 \cdot 10^6$ Ton que corresponde a 14,7% da reserva mundial, ficando o Brasil em 2º lugar no ranking mundial. No país, o caulim (produção de $1.280 \cdot 10^3$ Ton) ocupa o 3º lugar na produção nacional, ficando atrás do nióbio e ferro, correspondendo a 6,7% da produção mundial.⁴⁴

As argilas são definidas como sendo materiais naturais, terrosos, de granulação fina que quando umedecidos com água apresentam plasticidade. Os minerais constituintes das argilas são os argilominerais. Estes compostos são silicatos hidratados que possuem estrutura em camadas constituídas por folhas contínuas formadas por tetraedros de silício (ou alumínio) e oxigênio, e folhas formadas por octaedros de alumínio (magnésio ou ferro) e oxigênio e hidroxilas.

Uma forma de classificar as argilas está relacionada ao tipo de cátion presente na folha octaédrica. Se esse cátion for divalente, como por exemplo, Mg^{2+} todos os sítios octaédricos estarão ocupados e a argila é classificada como do tipo trioctaédrica. Para íons trivalentes, como o Al^{3+} , onde apenas 2/3 dos sítios estão ocupados, se tem argila do tipo dioctaédrica.⁴⁵

A nomenclatura para os tipos de camadas é uma simples expressão da razão entre as folhas tetraédricas e as folhas octaédricas. Portanto, um argilomineral com camada 1:1 tem uma folha tetraédrica e uma folha octaédrica, enquanto que em um argilomineral do tipo 2:1 existem duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica entre essas.

As substituições de átomos de Si^{4+} das folhas tetraédricas por átomos de Al^{3+} , ou de átomos de Al^{3+} por Mg^{2+} nas folhas octaédricas, são chamadas substituições isomórficas, já que não causam distorção na estrutura das lamelas, por serem todos esses átomos de tamanhos similares.⁴⁶ Estas substituições geram um excesso de carga negativa nas camadas das argilas, que é responsável por algumas de suas interessantes propriedades. O excesso de carga negativa é compensado pela adsorção de cátions nas superfícies externas das camadas, sendo que a quantidade de cátions adsorvidos necessária para neutralizar as cargas negativas nas camadas do material, é medida pela capacidade de troca catiônica. A mesma propriedade também está relacionada com a extensão da substituição isomórfica.⁴⁷

A caulinita ($Al_2Si_2O_9H_4$), juntamente com a halloysita, dickita e nacrita, pertence ao grupo do caulim. Este argilomineral é um filossilicato no qual cada camada na estrutura, na realidade, consiste de duas subcamadas. A subcamada de AlO_6 consiste de Al octaedricamente coordenado, e água estrutural na forma de grupos hidroxila. A outra subcamada consiste de SiO_4 com Si tetraedricamente coordenado (**Figura 6**).

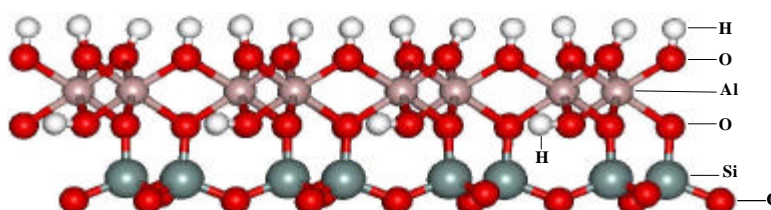


Figura 6. Estrutura do argilomineral caulinita.

Devido a sua considerável área específica, a caulinita também pode ser usada como adsorvente. A caulinita foi usada para a remoção do contaminante azul de metileno (**Figura 7**) de uma solução aquosa de concentração 6ppm, utilizando-se 0,05g do mineral. O índice de extração do contaminante foi de 100%.⁴⁸

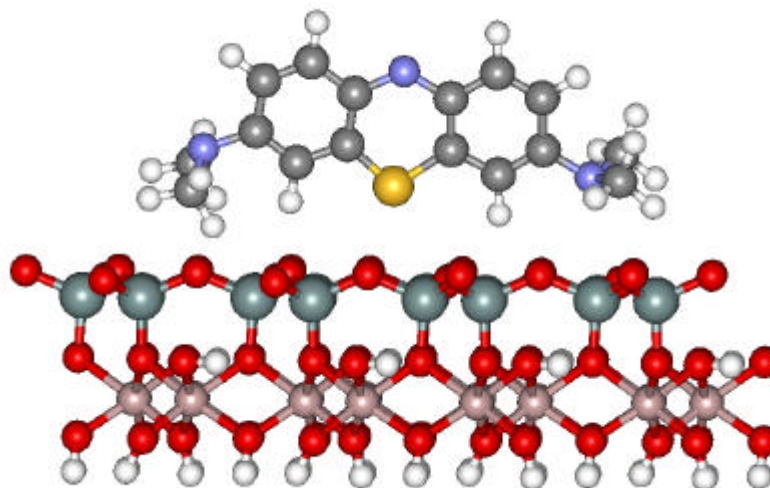


Figura 7. Ilustração para a molécula de Azul de Metileno adsorvida na superfície do argilomineral caulinita.

6 – Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, *o*-Xileno e *p*-Xileno

Os hidrocarbonetos monoaromáticos benzeno, tolueno e xilenos, conhecidos como BTEX, são solventes importantes nos processos industriais, sendo produzidos em grande quantidade nas operações de refinamento de petróleo, nos processos catalíticos de síntese e na pirólise de nafta.⁴⁹ Os BTEX são de grande interesse, pois servem como materiais de partida para a obtenção de muitos outros compostos. Entretanto, esses compostos são descartados no meio ambiente durante processo de manufatura, vazamentos nos tanques de abastecimento e oleodutos, tratamento de resíduos e lixiviação dos depósitos de lixos. No estado líquido, bem como no estado gasoso, esses compostos colocam em posição delicada a saúde humana e o meio ambiente devido às suas propriedades tóxicas, carcinogênicas e mutagênicas.¹⁶

Estas substâncias são os componentes mais solúveis em água da gasolina e, no caso de vazamentos em tanques de armazenamento em postos de gasolina, estes compostos serão os primeiros a atingir os aquíferos. Um ponto a ressaltar é que no Brasil a maioria dos postos foi construída na década de 1970 e a vida útil prevista para os tanques de armazenamento é de 25 anos. Portanto, este prazo está expirando. Uma outra questão seria a presença de álcool etílico na gasolina brasileira. O etanol pode aumentar o tempo de residência destas substâncias no solo e/ou aumentar sua mobilidade.⁵⁰

Uma atenção especial é dada ao benzeno, já conhecido como carcinogênico através de várias rotas de exposição. O fato destes compostos orgânicos voláteis possuírem toxicidades muito diferentes fez com que fossem desenvolvidas diferentes formas para tratar o assunto. A concentração padrão regulamentada de benzeno são de 1, 3 e 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,33; 1,0 e 1,6 ppb) nos Estados Unidos, Japão e União Européia, respectivamente. No Brasil, o valor permitido é de 10ppm. Os valores guias para concentrações limites superiores de tolueno e xileno no Japão são de 260 e 870 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,07 e 0,20 ppm), respectivamente. Como os BTEX são os componentes principais dos gases liberados na combustão automotiva, esta é a principal fonte de emissão de benzeno (mais de 80%).⁵¹

O benzeno evapora rapidamente à temperatura ambiente e é pouco solúvel em água. O tempo de residência deste composto na água é de poucas horas devido à sua volatilização, praticamente não ocorrendo a sua adsorção em sedimentos. O benzeno existente no solo pode ser incorporado ao ar mediante volatilização e para as águas superficiais por lixiviação. Em condições aeróbicas, esta substância quando presente em águas ou solos é degradada em questões de horas pela ação de bactérias. Entretanto, em condições anaeróbicas, como por exemplo em águas subterrâneas, a degradação por bactérias pode levar semanas ou meses. O benzeno pode tornar-se persistente na ausência da degradação bacteriológica. A bioacumulação ou bioconcentração deste compostos em organismos aquáticos ou terrestres ainda não foi evidenciada. Sua toxicidade aguda pode ser considerada baixa em relação a várias espécies de animais. No entanto, estudos *in vivo* indicam que o benzeno e seus metabólitos causam alterações nos cromossomos humanos e animais, tanto em termos estruturais quanto numéricos.

O tolueno quando liberado em águas superficiais volatiliza rapidamente, aumentando o seu tempo de permanência com a profundidade da coluna de água. Os fenômenos de adsorção e biodegradação são menos importantes na remoção do tolueno das águas superficiais. A biodegradação nos solos atinge valores entre 60% e 85% após 20 dias.

O etilbenzeno é um hidrocarboneto aromático não persistente, que é degradado por foto-oxidação e por ação biológica. Sua volatilização para a atmosfera acontece de forma rápida. Fatores indicam que a bioconcentração do etilbenzeno em peixes e moluscos deve ser baixa. A sua toxicidade aguda em relação a algas e peixes é moderada.

O xileno possui três formas isoméricas: *orto*, *meta* e *para*. Os xilenos são pouco solúveis em água e somente pequenas quantidades são lixiviadas do solo para os sistemas aquáticos. A volatilização para a atmosfera a partir da água ocorre rapidamente para qualquer uma das três formas. No solo e na água, os isômeros *meta* e *para* são facilmente biodegradáveis sob condições aeróbicas ou anaeróbicas, porém o isômero *orto* é mais persistente. A eliminação do xileno

pelos organismos aquáticos, logo após a exposição, é extremamente rápida e a sua toxicidade pode ser considerada moderada ou baixa.

Os xilenos podem ser adsorvidos tanto pelos sedimentos aquáticos quanto pelo solo. Este fenômeno depende de um conjunto de fatores, tais como os teores de carbono orgânico em água. Nos solos, os minerais argilosos apresentam uma elevada capacidade para adsorver o *p*-xileno em sua superfície, na ausência de água. Entretanto, estas condições de elevada secura são difíceis de serem encontradas no meio ambiente, existindo somente nas camadas superficiais de solos ou em climas áridos.

7 – Metais Pesados

O problema de remoção de poluentes do meio ambiente, principalmente de águas, é um importante processo e está se tornando mais importante ainda com o crescimento das atividades industriais. Para a remediação do meio ambiente contaminado, faz-se necessária a implantação de planos complexos e caros que requerem longos estudos a respeito do assunto. Portanto, a melhor solução para esse problema seria a prevenção contra a poluição de águas, solos e ar.

Atividades industriais, aplicação de fertilizantes e deposição de resíduos levam a substanciais acréscimos de metais pesados nos solos. Por carreamento superficial ou percolação, estes metais podem contaminar águas superficiais ou subterrâneas.⁵² A biodisponibilidade dos metais nos solos é controlada por sua interação com as fases sólidas e aquosas do sistema. Os processos de sorção, troca iônica, precipitação ou dissolução, os quais são governados pela composição do solo, regulam a mobilidade e biodisponibilidade dos metais. A baixa mobilidade destes gera o acúmulo no solo e na biota terrestre. Em contrapartida, a alta mobilidade constitui-se um problema sério para as águas subterrâneas e superficiais.

Há vários métodos para tratamento de efluentes contaminados com metais pesados. Precipitação, troca iônica e adsorção são alguns deles, mas a seleção do método de tratamento da água contaminada é baseada na concentração do poluente e no custo do tratamento. A adsorção é um dos métodos mais populares para a remoção de metais pesados de águas contaminadas. Neste processo de purificação, adsorventes com baixo custo são preferidos. Por este motivo, algumas substâncias naturais, como as argilas e zeólitas, são usadas no tratamento dos rejeitos industriais.

Devido à estrutura do argilomineral caulinita, em que suas partículas e camadas são difíceis de serem quebradas e separadas, esse mineral pode formar barreiras que não são facilmente degradadas. A maior atividade sortiva na caulinita ocorrerá ao longo dos vértices e superfícies da estrutura. Sedimentos e depósitos contendo caulinita em abundância, entreposta com outros minerais, poderão ser efetivos no controle da migração de espécies dissolvidas. No entanto,

a estrutura da caulinita poderá ser afetada pela adsorção de metais pesados e o quão importante será este efeito, dependerá de como a caulinita será usada. O deslocamento de íons H^+ e a adsorção de cátions como Pb^{2+} , Zn^{2+} ou Cd^{2+} poderão criar inchamento, *stress* interno, floculação e compressibilidade. Além do que, a substituição de íons H^+ por íons metálicos poderá mudar a intensidade das forças de van der Waals presentes na estrutura da caulinita.

O Cádmio é um contaminante do solo que não possui função biológica essencial conhecida, ao contrário do Cu e do Zn, sendo extremamente tóxico para plantas e animais. Sua concentração na fase aquosa é controlada por reações de troca catiônica; a capacidade do mineral de adsorver este elemento diminui com o aumento da força iônica da solução do solo.⁵³

Resultados experimentais⁵⁴ mostram que as energias de adsorção entre a caulinita e Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} e Mn^{2+} são de 39,72, 21,52, 37,27 e 36,73 $kJ.mol^{-1}$, respectivamente, e que a ordem de afinidade encontrada é $Cu^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Mn^{2+}$.

8 – Modelos e Métodos

8.1 – Estudos Preliminares e Espectros Vibracionais

Os cálculos *ab initio* para a estrutura da caulinita e seu espectro vibracional, foram feitos usando o programa GAUSSIAN03.³⁷ Os efeitos dos conjuntos de bases e pseudopotenciais foram estudados com cálculos para todos os elétrons usando os níveis de conjunto de bases 3-21G*, 6-31G*, DZP, TZV. Os potenciais de caroço efetivo (ECP - *Effective Core Potential*) CEP-31G,⁵⁵ LANL2DZ⁵⁶ e SHC⁵⁷ foram usados para Al e Si com o tipo double-zeta para os elétrons de valência do pseudopotencial, e o conjunto de base 3-21G* para todos os elétrons do oxigênio e hidrogênio. Os ECPs foram introduzidos para reduzir o esforço computacional requerido para os modelos de aglomerados grandes. Nestes casos, os elétrons internos são tratados através de um potencial, e os elétrons de valência tratados explicitamente. É fácil observar que um dos grandes problemas na implementação dos ECPs está no corte entre elétrons de valência e internos. Os sistemas também foram tratados através de metodologia semi-empírica, na tentativa de reduzir o custo computacional e possibilitar o uso de modelos de maior dimensão, assim os hamiltonianos AM1³⁴ e PM3³⁵ também foram aplicados através do programa MOPAC.³⁶ Foram usados os fatores de escala de 0,9085, 0,9532 e 0,9761 para as frequências 3-21G*, AM1 e PM3, respectivamente.⁵⁸

As cargas atômicas foram estimadas pelo método populacional de Mülliken. Este método foi utilizado apenas para uma relação entre as mesmas bases e modelos. A partir dos sistemas otimizados foram avaliados os orbitais SCF. As energias do HOMO e LUMO, energias de ligação e o GAP (|HOMO-LUMO|) foram, então, analisados. Os parâmetros geométricos otimizados geraram as distâncias interatômicas e os ângulos de ligação para o modelo.

A estrutura do cristal de caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9\text{H}_4$) foi refinada no grupo espacial C1.⁵⁹ O modelo de aglomerado para os cálculos com o método híbrido para duas camadas de teoria ONIOM2, possui três unidades de fórmula $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9\text{H}_4$, otimizadas com RHF e B3LYP, embebidas em doze unidades de fórmula $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9\text{H}_4$ usando os campos de força Dreiding e UFF (Figura 8).

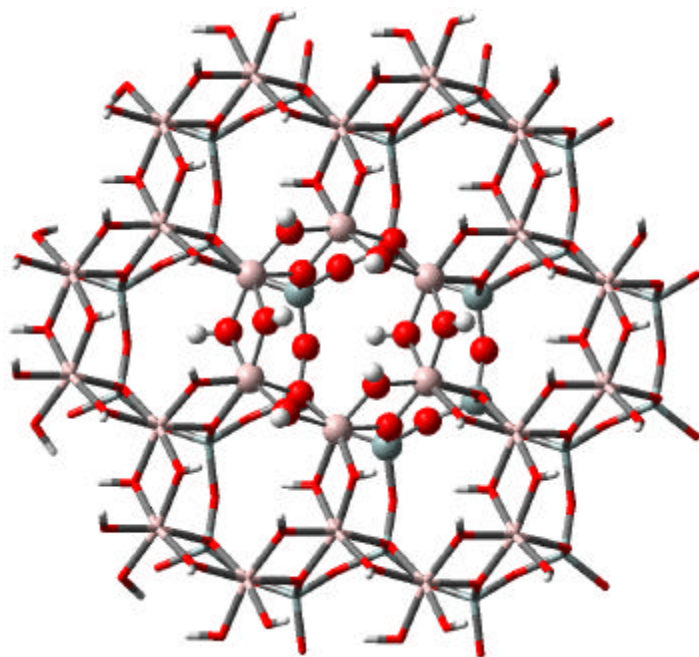


Figura 8. Modelo usado em cálculos com o método ONIOM2. No nível mais alto de teoria foram usados os métodos HF e B3LYP (esferas) e no nível mais baixo de teoria usou-se os campos de força Dreiding e UFF (tubos).

Os modelos de aglomerados para todos os cálculos eletrônicos tinham uma, duas ou três unidades de fórmula $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9\text{H}_4$, como pode ser visto na **Figura 9**.

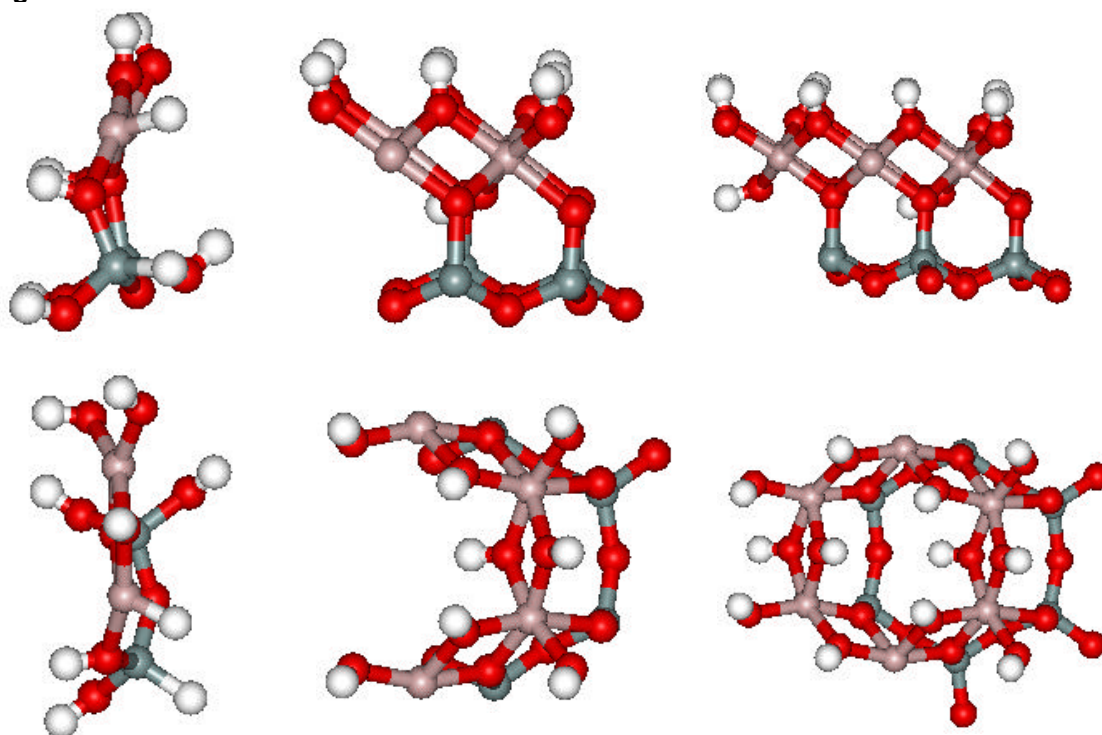
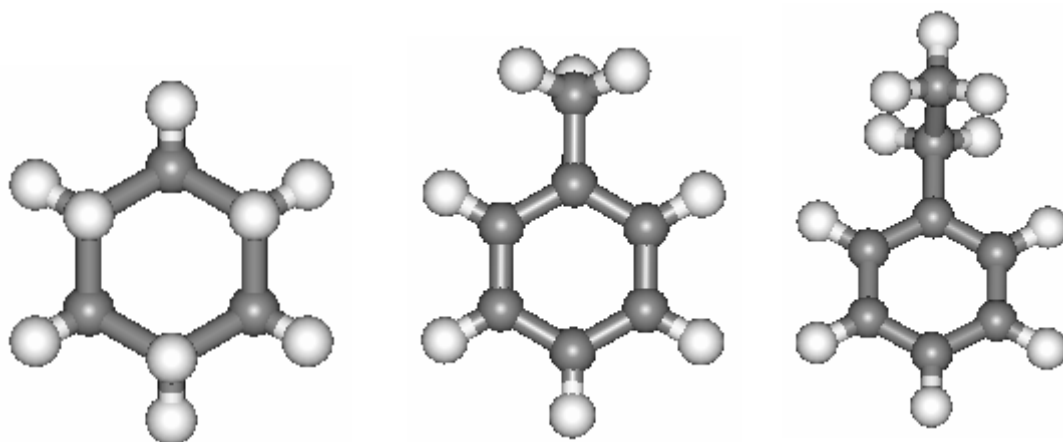


Figura 9. Vista lateral e superior dos modelos usados nos cálculos de estrutura eletrônica com uma, duas e três unidades de fórmula $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9\text{H}_4$.

8.2 – Interações BTEX-Caulinita

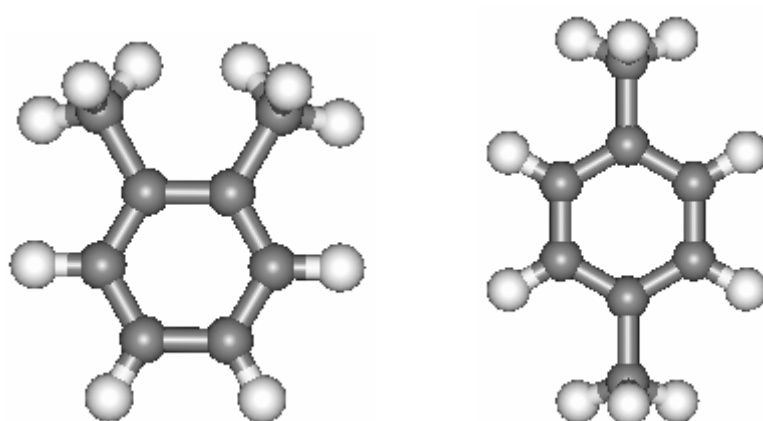
Para a interação BTEX-Caulinita, os modelos empregados foram:



Benzeno (C₆H₆)

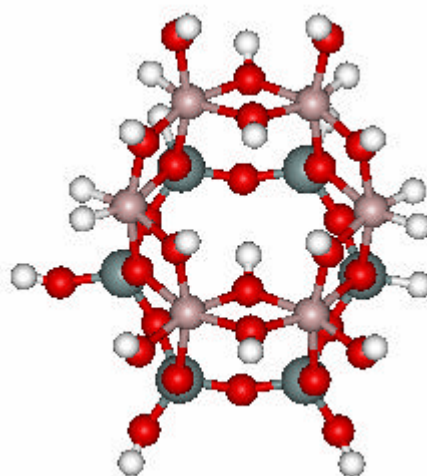
Tolueno (C₇H₈)

Etilbenzeno (C₈H₁₀)



orto-Xileno (C₈H₁₀)

para-Xileno (C₈H₁₀)



Caulinita (Al₆Si₆O₂₇H₁₂)

Para a otimização das geometrias e cálculo das energias dos complexos BTEX-Caulinita foi usado, primeiramente, o método semi-empírico AM1 no programa MOPAC7. Na segunda etapa, as geometrias otimizadas com o método AM1, para o complexo BTEX-Caulinita, foram usadas como geometrias de partida para a otimização de geometrias e cálculo das energias dos complexos em nível *ab initio*, com o método RHF e conjunto de base 3-21G* no aplicativo GAMESS.⁶⁰ A partir das geometrias obtidas com o método *ab initio*, para o sistema BTEX-Caulinita, foram feitas otimização de geometria e cálculos das energias com o método híbrido B3LYP como o mesmo conjunto de base 3-21G*. Para a visualização dos sistemas BTEX-Caulinita e dos orbitais SCF foram utilizados os programas MOLDEN⁶¹ e para os mapas de potenciais eletrostáticos, o programa MOLEKEL.⁶² As cargas foram calculadas com os métodos de Mülliken e ChelpG.

8.3 – Interações Metais Pesados-Caulinita

Os modelos utilizados com o método ONIOM2, para o cálculo das energias de interação dos complexos Metal-Caulinita, foram Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} para os metais, um anel de SiO para a superfície dos oxigênios na camada superior e um anel de AlOH para a superfície hidroxilada da camada inferior da caulinita (**Figura 10**), tratados em nível mais alto, RHF/3-21G* e B3LYP/3-21G*. Para o nível mais baixo de teoria, os modelos usados foram Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} para os metais e 30 unidades de $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ para a caulinita, que foram tratados com mecânica molecular usando UFF. O método counterpoise de Boys e Bernardi⁶³ foi utilizado para estimar o erro de superposição de base (BSSE) para o complexo cádmio-caulinita. A estimativa das cargas foi feita através do método de Mülliken. Todos os cálculos foram executados com o programa GAUSSIAN03.

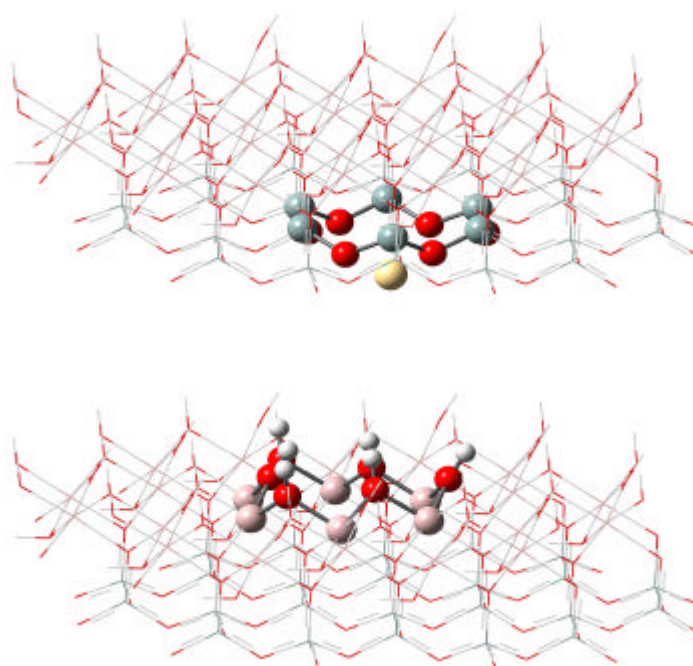


Figura 10. Modelo empregado nos cálculos ONIOM da energia de interação Metais/Caulinita. No nível mais alto de teoria foram usados os métodos HF/3-21G* e B3LYP/3-21G*. No nível mais baixo de teoria foi usado o campo de força UFF.

9 – Resultados e Discussão

9.1 – Estudos Preliminares

Para o estudo das freqüências e posições dos hidrogênios na caulinita, foi realizada primeiramente uma análise dos conjuntos de base. As **Figuras 11 e 12** mostram uma análise do tempo computacional. O número de iterações por minuto, para os conjuntos selecionados, mostrou que de forma geral para uma e duas unidades de fórmula mínima ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9\text{H}_4$) sem hidrogênios de saturação (K1SH e K2SH, respectivamente) os valores foram maiores do que para as unidades com hidrogênios de saturação (K1CH e K2CH), o que indica um melhor tempo computacional para sistemas menores. No grupo (3-21G*, 6-31G*, D95, TZV), **Figura 11**, a exceção foi o conjunto de base TZV que para o K2CH foi aproximadamente sete vezes mais rápido que os outros conjuntos de base. Entretanto, para três unidades de fórmula mínima, com e sem hidrogênio de saturação (K3CH e K3SH, respectivamente), a velocidade foi praticamente a mesma no grupo.

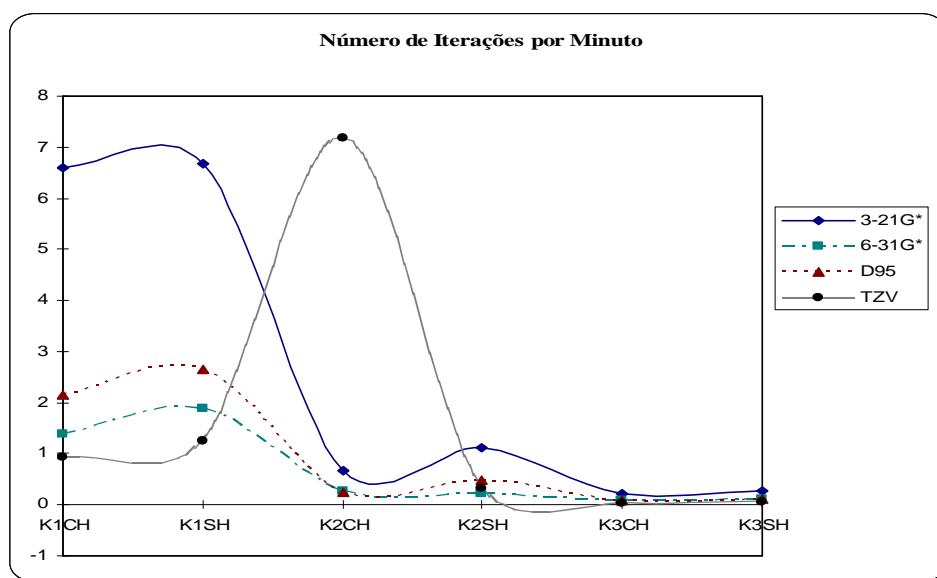


Figura 11. Gráfico do número de iterações por minuto para os conjuntos de base 3-21G*, 6-31G*, D95 e TZV. A linha de interpolação foi utilizada apenas para melhorar a visualização.

Para o grupo (CEP-31G, L2DZ, SHC), **Figura 12**, a tendência foi a mesma do grupo anterior, porém o conjunto de base LANL2DZ mostrou-se mais eficiente com o K2SH. Contudo, para K3CH e K3SH os valores foram próximos, da mesma forma que o conjunto anterior, ou seja, mostrando que quanto mais complexo for o sistema, maior será o tempo computacional, independente da base usada. Entre os grupos (3-21G*, 6-31G*, D95, TZV) e (CEP-31G, L2DZ, SHC) a diferença é de aproximadamente dez vezes para K1CH, K1SH, K2CH e K2SH, mas para K3CH e K3SH os valores foram praticamente os mesmos.

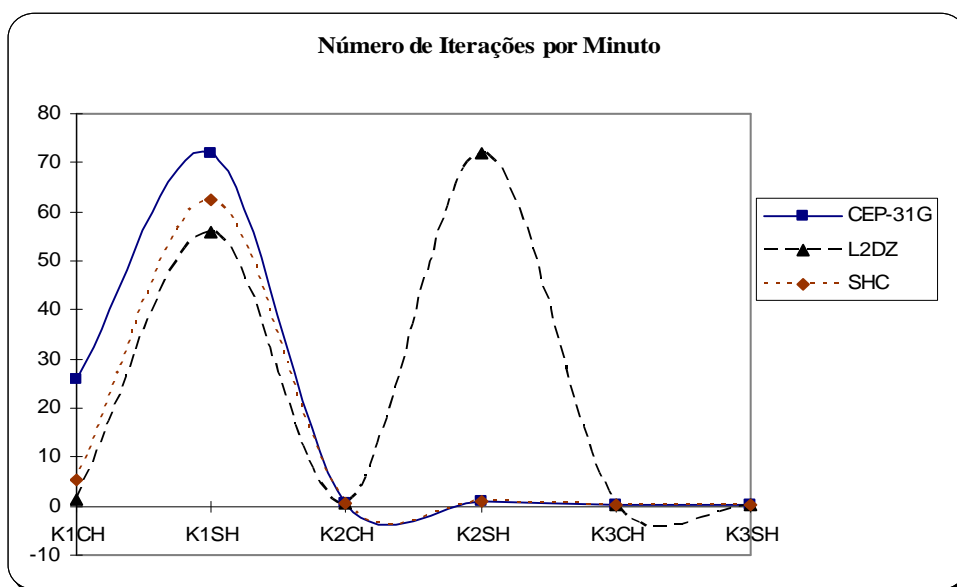


Figura 12. Gráfico do número de iterações por minuto para os conjuntos de base CEP-31G, LANL2DZ e SHC. A linha de interpolação foi utilizada apenas para melhorar a visualização.

9.2 – Frequências e Posições dos Hidrogênios na Caulinita

Os cálculos realizados para a determinação das frequências de estiramentos e deformações das hidroxilas utilizando K2CH, K2SH, K3CH e K3SH 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 13. Ou seja, a hidroxila interna tem menor força de ligação que a externa, devido ao ambiente em que se encontram. Os cálculos *ab initio*, para os estiramentos, se aproximaram mais dos resultados experimentais do que os semi-empíricos. Os valores obtidos pelos métodos AM1 e PM3 subestimaram e superestimaram as frequências de estiramento das hidroxilas, respectivamente.

As frequências vibracionais na região de deformação, obtidas para K2CH, K2SH, K3CH e K3SH, mostram que a hidroxila interna deforma em número de onda maior do que as hidroxilas externas.

Tabela 1- Frequências de Estiramentos e Deformações para as hidroxilas interna e externas da caulinita.

Estiramentos (cm ⁻¹)				
	OHin	OHout-2	OHout-3	OHout-4
HF/3-21G*(2/SH)	3504	3645	3626	3566
HF/3-21G*(3/SH)	3538	3651	3622	3575
AM1(2/CH)	3419	3505	3499	3508
AM1(2/SH)	3429	3509	3498	3510
AM1(3/CH)	3417	3512	3509	3512
AM1(3/SH)	3417	3506	3512	3509
PM3(2/CH)	3817	3965	3957	3956
PM3(2/SH)	3816	3964	3955	3957
PM3(3/CH)	3814	3964	3955	3957
PM3(3/SH)	3815	3964	3957	3957
Experimental	3620	3693	3667	3651
Deformações (cm ⁻¹)				
	OHin	OHout-2	OHout-3	OHout-4
HF/3-21G*(2/SH)	1078	861	926	980
HF/3-21G*(3/SH)	1050	838	920	935
AM1(2/CH)	1104	964	954	921
AM1(2/SH)	1099	927	939	960
AM1(3/CH)	1079	967	976	943
AM1(3/SH)	1076	925	967	949
PM3(2/CH)	1147	1049	1067	1030
PM3(2/SH)	1150	1026	1036	1057
PM3(3/CH)	1145	1052	1059	1044
PM3(3/SH)	1143	1029	1056	1047

Para os métodos *ab initio*, a convergência com os modelos K2CH e K3CH não foi alcançada. As distâncias interatômicas para os modelos K2SH e K3SH obtidas com o conjunto de base 3-21G*, campos de força UFF e Dreiding e o método ONIOM2, são apresentadas na **Figura 14**. A menor distância de ligação O–H foi obtida para o K2SH com o método RHF/3-21G* e a maior para o K12 usando o UFF. Os resultados RHF mostraram distâncias O–H menores quando comparadas com o B3LYP, com o mesmo modelo e no mesmo conjunto de base, exceto para o K3SH, em que há uma inversão de valores, 0,965Å para RHF e 0,962Å para o B3LYP. Os resultados dos campos de força indicam que o Dreiding se aproxima mais dos métodos de estrutura eletrônica. Para o K2SH, o valor da distância B3LYP mostrou-se melhor do que a RHF, quando comparados ao resultado experimental. Já para o K3SH, os valores foram bastante próximos, sugerindo que para sistemas maiores os métodos poderão dar resultados equivalentes. Entre os métodos híbridos o ONIOM2(RHF/3-21G*:UFF) obteve um resultado melhor do que o ONIOM2(B3LYP/3-21G*:UFF), 0,969Å e 0,993Å, respectivamente, considerando tanto o resultado experimental de Bish⁵⁹ de 0,975Å quanto a relação da distância obtida com métodos *ab initio* com o modelo K3SH.

Balan e colaboradores⁶⁴ calcularam a distância O–H, usando a teoria do funcional de densidade, obtendo um valor igual a 0,980Å. O valor experimental relatado por Bish⁵⁹ é de 0,975Å. Hess e Saunders²³ encontraram um valor de 0,99Å. O resultado de cálculos periódicos usando os Primeiros Princípios indica a distância de 0,994Å para a ligação O–H. O valor encontrado, no atual trabalho, para a distância de ligação O–Hin é de 0,969Å com o ONIOM2(RHF/3-21G* : DREIDING), o qual está em excelente concordância com o valor experimental quando comparado com os outros métodos da química quântica.

O ângulo diedro α (Al-O-Al-H1) e os ângulos τ (Al-O-H1) e θ (Al-O-H1) são mostrados na **Figura 13**. A **Figura 15** mostra os resultados para os ângulos α , τ e θ usando os métodos ONIOM2(RHF/3-21G*:DREIDING), ONIOM2(B3LYP/3-21G*:DREIDING), RHF/3-21G* (K2) e (K3), B3LYP/3-21G* (K2) e (K3). O método ONIOM2(B3LYP/3-21G*:DREIDING) dá um valor de $\alpha=116,7^\circ$, $\tau=114,8^\circ$ e $\theta=107,6^\circ$ menor do o ONIOM2(RHF/3-21G*:DREIDING), $\alpha=128,4^\circ$, $\tau=121,1^\circ$ e

$\angle = 113,6^\circ$. Os valores do método híbrido ONIOM2(B3LYP/3-21G*:DREIDING) aproximam-se dos valores para o método periódico reportados por Hess e Saunders²³ de $\alpha = 118^\circ$, $r = 107,4^\circ$ e $\angle = 107,7^\circ$ que também estão próximos dos valores experimentais de $r = 109,5^\circ$ e $\angle = 109,1^\circ$.⁵⁹ O ângulo experimental entre o eixo da ligação O-H e o plano (001) é $< 1^\circ$ ⁵⁹ e a ligação O-H está essencialmente paralela ao plano ab. O ângulo otimizado com ONIOM2(B3LYP/3-21G*:DREIDING) que corresponde a um ângulo entre o eixo da ligação O-H e o plano (001) é de 6° , sendo levemente maior do que o experimental, $< 1^\circ$ e do que o encontrado por Hess e Saunders²³ de 3° .

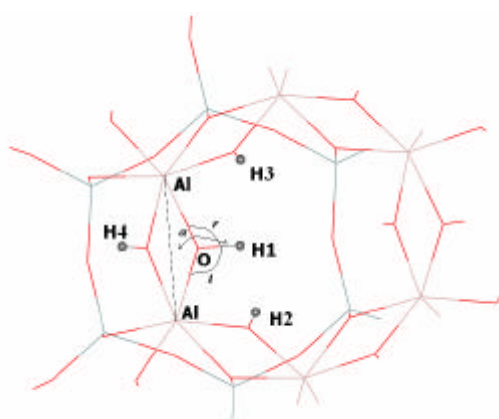


Figura 13. Estrutura da caulinita mostrando a ligação OHin (O-H1) e os ângulos α [H1-O-(0,0,1)], l (H1-O-Al) e r (H1-O-Al).

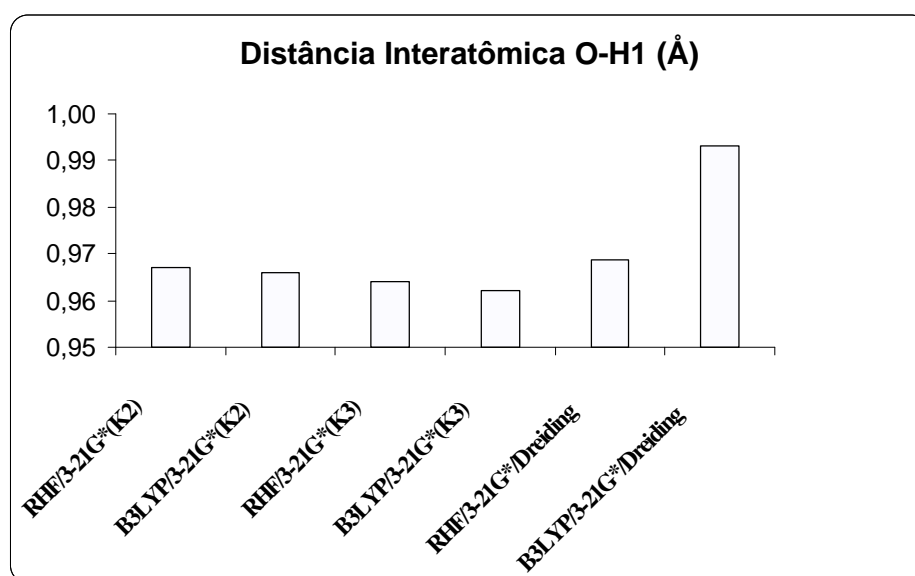


Figura 14. O gráfico mostra os valores da distância de ligação O-H interna para os métodos estudados.

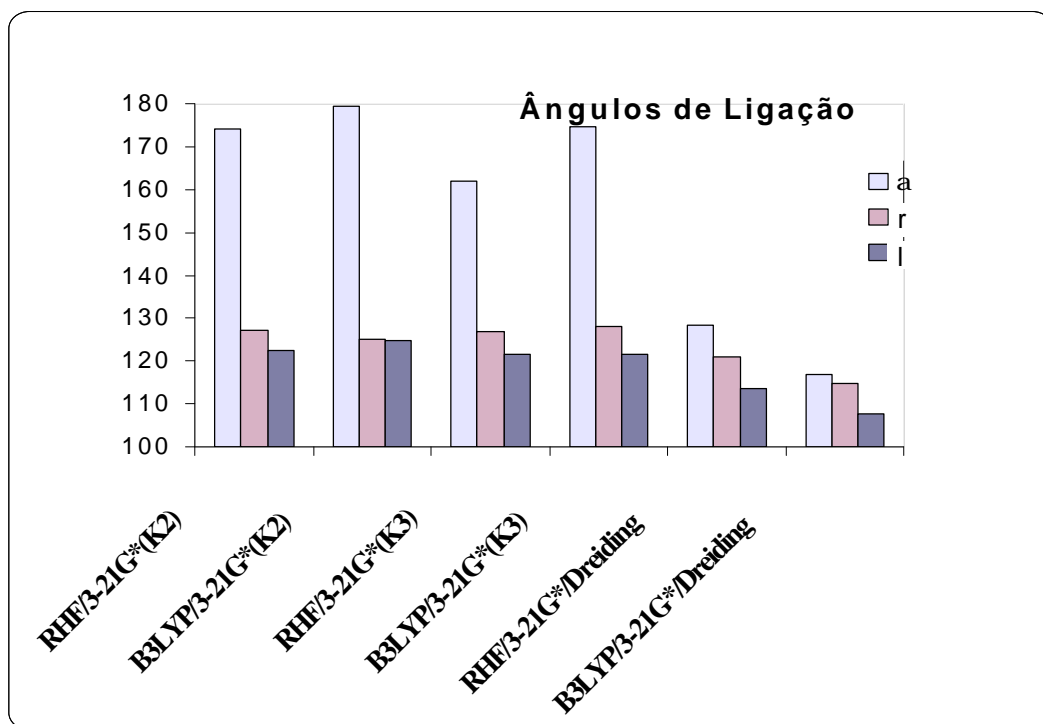


Figura 15. O gráfico mostra os valores dos ângulos a, r e l para os modelos utilizados.

A diferença HOMO-LUMO (Figura 16) mostra uma diminuição no seu valor, conforme se aumenta o número de unidades de fórmula mínima da caulinita. Praticamente o mesmo valor é encontrado para os conjuntos de base 3-21G* e 6-31G*, dentro de um mesmo modelo. Isto é um indicativo de que a base 3-21G*, mesmo sendo menor, pode ser usada sem grandes perdas de qualidade nos resultados.

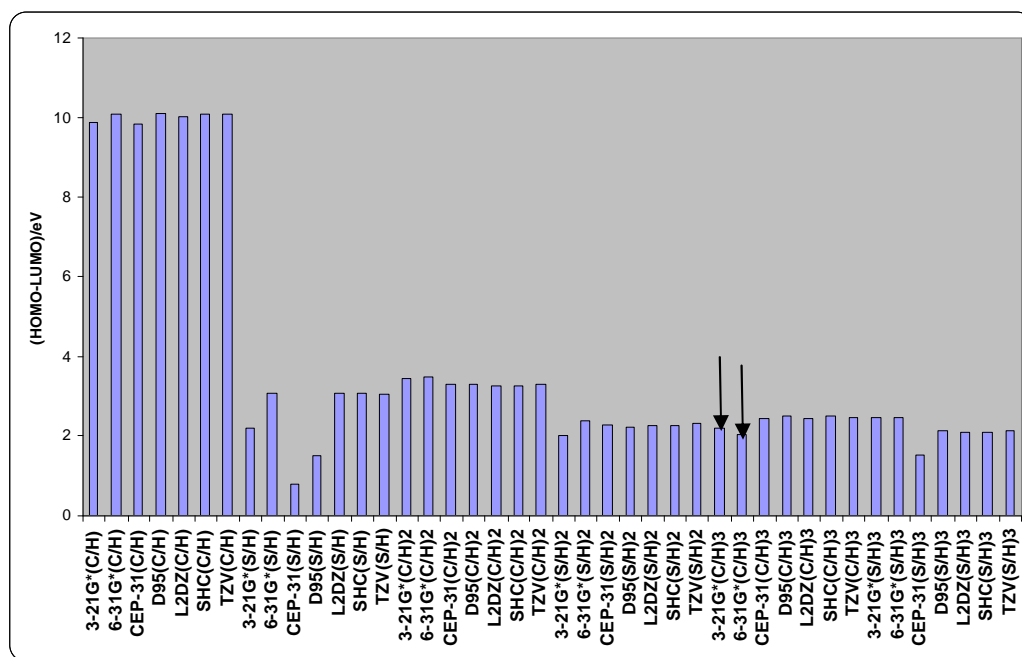


Figura 16. Gráfico da diferença HOMO-LUMO para os modelos empregados neste estudo, com o método Hartree-Fock.

A energia de ligação (**Tabela 2**) foi calculada como sendo a diferença entre a energia do complexo menos a energia dos monômeros: $BE = E(\text{Cao})_n - n^*(\text{Cao})$. O conjunto de base 6-31G* mostrou o melhor resultado para a energia de ligação entre as bases estudadas. O conjunto de base TZV teve um resultado melhor do que os outros conjuntos testados, mas inferior ao obtido com o conjunto 6-31G*.

Tabela 2 – Energia de ligação RHF (kJ/mol) calculada para os modelos K2SH e K3SH.

Conjunto de Base	K2SH	K3SH
3-21G*	1501	1756
6-31G*	1329	1306
D95	1894	1659
TZV	1387	1395
CEP-31	2458	1905
LANL2DZ	1415	1400
SHC	1430	1437

A análise dos conjuntos de base mostrou que para 3 unidades de fórmula mínima da caulinita os resultados foram semelhantes para o número de iteração por minuto, sugerindo que para sistemas maiores as bases terão desempenhos muito parecidos.

Para os cálculos das frequências, o método *ab initio* aproximou-se mais dos resultados experimentais do que os métodos semi-empíricos AM1 e PM3. Os três métodos indicam que a hidroxila interna tem menor força de ligação do que as hidroxilas externas.

Dentre os métodos utilizados para o cálculo da distância interatômica e dos ângulos de ligação, o que mostrou melhor resultado foi o ONIOM2(B3LYP/3-21G*:DREIDING)

9.3 – Interações BTEX-Caulinita

Os compostos monoaromáticos benzeno, tolueno, etilbenzeno, *o*-xileno e *p*-xileno foram otimizados nas superfícies hidroxilada (folha octaédrica) (**Figura 17a**) e dos oxigênios (folha tetraédrica) (**Figura 17b**) da caulinita. As otimizações foram feitas usando os métodos semi-empírico AM1, *ab initio* RHF/3-21G* e DFT híbrido B3LYP/3-21G*.

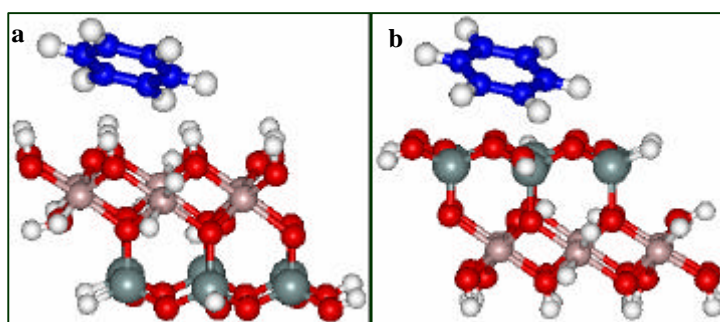


Figura 17. Modelos do complexo BTEX-Caulinita usados para os cálculos de energia de interação: a) pela superfície hidroxilada (folha octaédrica) e b) pela superfície dos oxigênios (folha tetraédrica).

As energias de interação BTEX-Caulinita, obtidas com o AM1, mostraram que as interações ocorrem preferencialmente na superfície hidroxilada da caulinita para todas as moléculas estudadas, como pode ser verificado na **Tabela 3**. O método semi-empírico foi utilizado também para gerar os espectros na região do infravermelho e as geometrias de partida para os cálculos *ab initio*. A geometria dos complexos resultantes dos cálculos AM1, HF e B3LYP, na superfície hidroxilada (folha octaédrica), mostra que o ângulo de interação formado pelos hidrocarbonetos e a caulinita tem o valor médio de 57,90°, e a distância de interação obtida é de 2,1 Å para o método AM1 e de 1,7 Å para o método B3LYP. Os valores encontrados para o método HF variaram entre 1,7 Å e 2,2 Å. Na superfície dos oxigênios (folha tetraédrica) da caulinita, as distâncias encontradas foram em torno de 2,5 Å, exceto para o etilbenzeno que foi de 4,5 Å no método semi-empírico. Os valores das distâncias não foram obtidos para a folha tetraédrica, no método HF, por problemas de convergência.

A energia de interação, pela superfície hidroxilada da caulinita, para o etilbenzeno ($10,42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) com o método AM1 foi a maior, seguida do tolueno ($9,67 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) e benzeno ($9,36 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). O complexo *o*-xileno-caulinita teve a menor energia de interação, $4,21 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Para o sistema *p*-xileno-caulinita a energia de interação foi de $7,69 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Tabela 3 – Energias de interação obtidas com o método AM1, RHF/3-21G* e B3LYP/3-21G* para o complexo BTEX-Caulinita.

Energia kJ/mol			
	AM1	RHF	B3LYP
Folha Octaédrica			
Benzeno	9,36	56,64	22,8
Tolueno	9,67	73,90	20,5
Etilbenzeno	10,42	70,54	1,1
<i>o</i> -Xileno	4,21	39,93	17,6
<i>p</i> -Xileno	7,69	39,94	5,5
Folha Tetraédrica			
Benzeno	6,95	-	1,5
Tolueno	2,54	-	0,5
Etilbenzeno	-0,41	-	-7,2
<i>o</i> -Xileno	0,73	-	-2,7
<i>p</i> -Xileno	1,87	-	1,8

Na superfície dos oxigênios (folha tetraédrica) da caulinita, a energia de interação do complexo etilbenzeno-caulinita foi a menor ($-0,41 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), revelando que há uma interação instável entre o etilbenzeno e a caulinita por esta face. O valor da energia para o benzeno diminuiu aproximadamente $2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. A diferença entre as energias de interação do tolueno, para as faces hidroxilada e dos oxigênios, foi de $7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Os isômeros do xileno também tiveram sua energia de interação reduzidas, $0,73 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para o *o*-xileno e $1,87 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para o *p*-xileno. Isto sugere que a caulinita adsorveria preferencialmente o etilbenzeno e esta adsorção aconteceria através da superfície hidroxilada deste mineral.

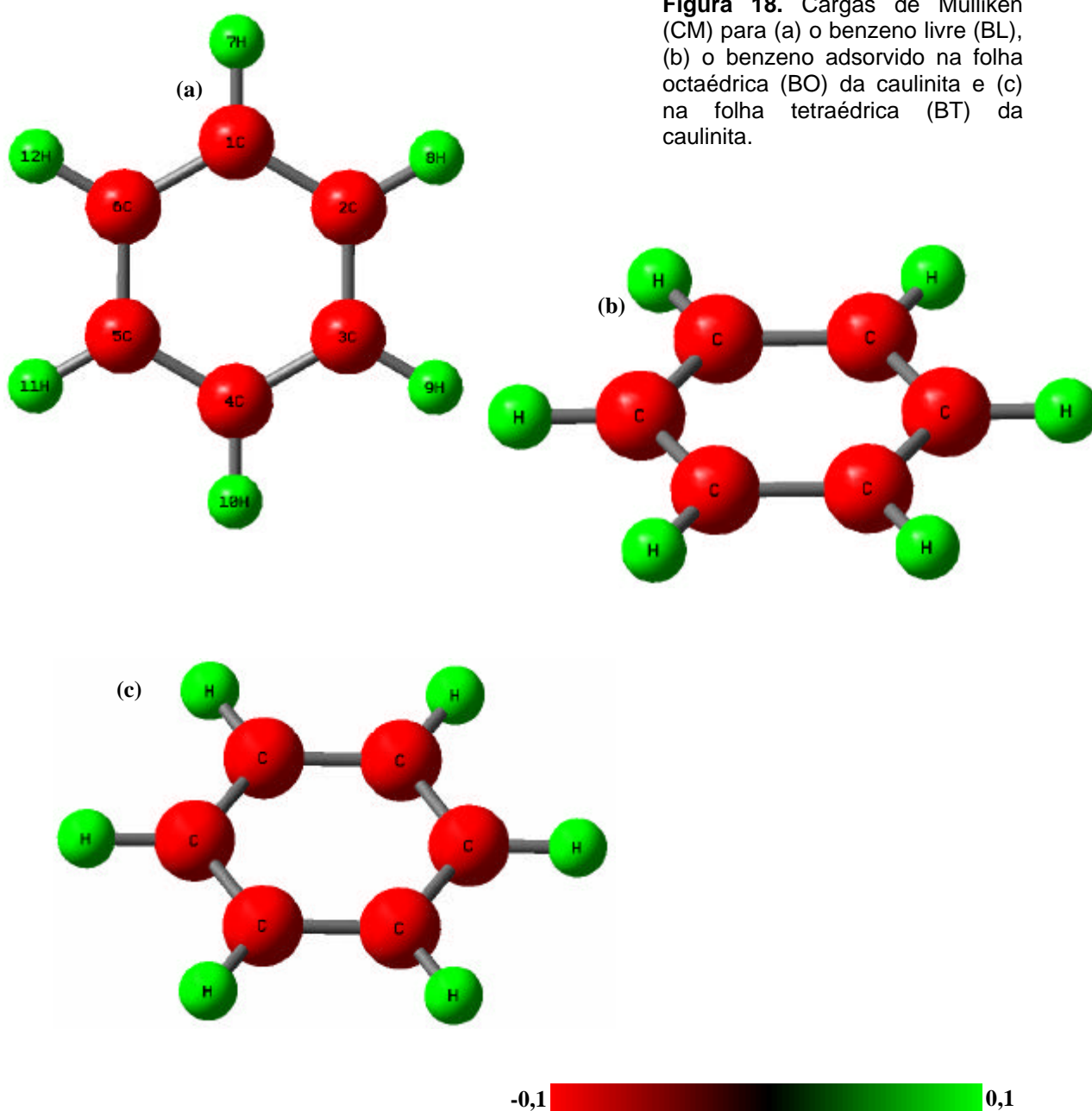
Como o método AM1 sugere que as interações acontecem preferencialmente pela superfície octaédrica da caulinita e os modelos não convergiram no caso da superfície tetraédrica, os cálculos das energias com o método *ab initio* RHF/3-21G* foram completados somente para a superfície hidroxilada. Os resultados mostram que, as moléculas monosubstituídas tolueno ($73,90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) e etilbenzeno ($70,54 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) e o benzeno ($56,64 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

possuem energias de interação aproximadamente 10 vezes maiores que as energias obtidas com o método semi-empírico. Para as moléculas de *orto*-xileno e *para*-xileno os valores encontrados foram de $39,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. O erro de superposição de base, calculado através do método de Morokuma, implementado para a função HF no programa Gamess, para o complexo benzeno-caulinita mostra um valor corrigido de $21,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Enquanto que o valor encontrado com o método B3LYP/3-21G* foi de $22,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Para as outras moléculas, os cálculos das energias de interação com o método B3LYP/3-21G* foram feitos somente otimizando as distâncias molécula-caulinita. A geometria de partida para os cálculos B3LYP foram as geometrias otimizadas AM1 para a superfície dos oxigênios, enquanto que para a superfície hidroxilada foram os resultados RHF. O tolueno adsorvido na folha octaédrica da caulinita apresentou um valor da energia de interação de $20,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. O etilbenzeno que para o AM1 apresentou a energia de interação mais elevada e, no cálculo RHF, a segunda maior energia de interação, no método B3LYP apresentou a menor energia de interação, $1,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. As energias obtidas para as moléculas de *orto* e *para*-xileno foram de $17,6$ e $5,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente. Para a folha tetraédrica, os valores das energias encontrados foram baixos. O *p*-xileno mostrou uma maior energia de interação ($1,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) e o etilbenzeno a menor energia ($-7,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). A estabilidade das moléculas livres podem apresentar uma relação com a energia de interação com a caulinita. Neste caso, o potencial de ionização das moléculas livres segue a tendência:

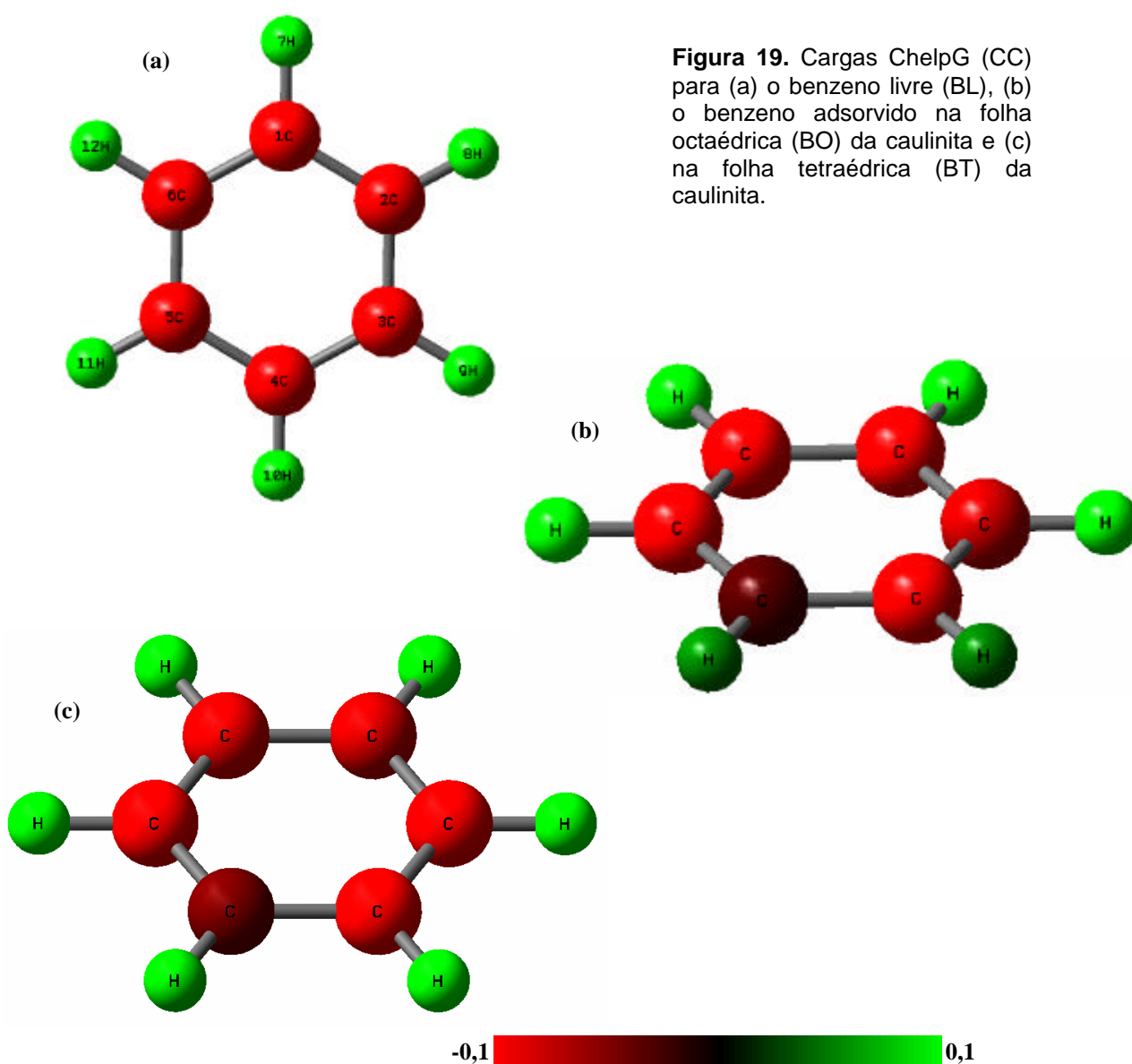
Benzeno (9,24eV) > Tolueno (8,8eV) > Etilbenzeno (8,77eV) > o-Xileno (8,56eV) > p-Xileno (8,52eV).

O mesmo ocorrendo para a entalpia de formação padrão das moléculas livres. Portanto, com exceção do etilbenzeno, a estabilidade da molécula livre explica a interação com a caulinita.

As cargas de Mülliken (**CM**) do benzeno livre (**BL**) (**Figura 18a**), adsorvido na folha octaédrica (**BO**) (**Figura 18b**) e na folha tetraédrica (**BT**) (**Figura 18c**) da caulinita (**Figura 20**), mostram que não houve alterações significativas das cargas dos carbonos e hidrogênios mais próximos da folha octaédrica (**Figura 18b**), somente no caso dos átomos **1** e **2** (correspondentes aos carbonos **1C** e **2C** do **BL**), mostrando que estes ficaram levemente mais negativos. As cargas dos carbonos e hidrogênios tetraédricos (**CM-BT**) permaneceram praticamente as mesmas para ambas as faces, como pode ser visto nas **Figuras 18 e 20**.



No caso das cargas ChelpG (CC) para o **BL** (Figura 19a), o **BO** (Figura 19b) e o **BT** (Figura 19c), observa-se que houve uma sensível diminuição das cargas dos átomos **1** e **2** (**1C-BL** e **2C-BL**) e dos átomos **7** e **8** (**7H-BL** e **8H-BL**) próximos à folha octaédrica da caulinita (Figura 19b). As cargas dos carbonos e hidrogênios mais distantes da folha octaédrica permaneceram constantes. No lado tetraédrico da caulinita, ocorreu mudança somente na carga do átomo **4** (**4C-BL**) mais próximo da folha tetraédrica como pode ser notado no gráfico da Figura 20 e na Figura 19c.



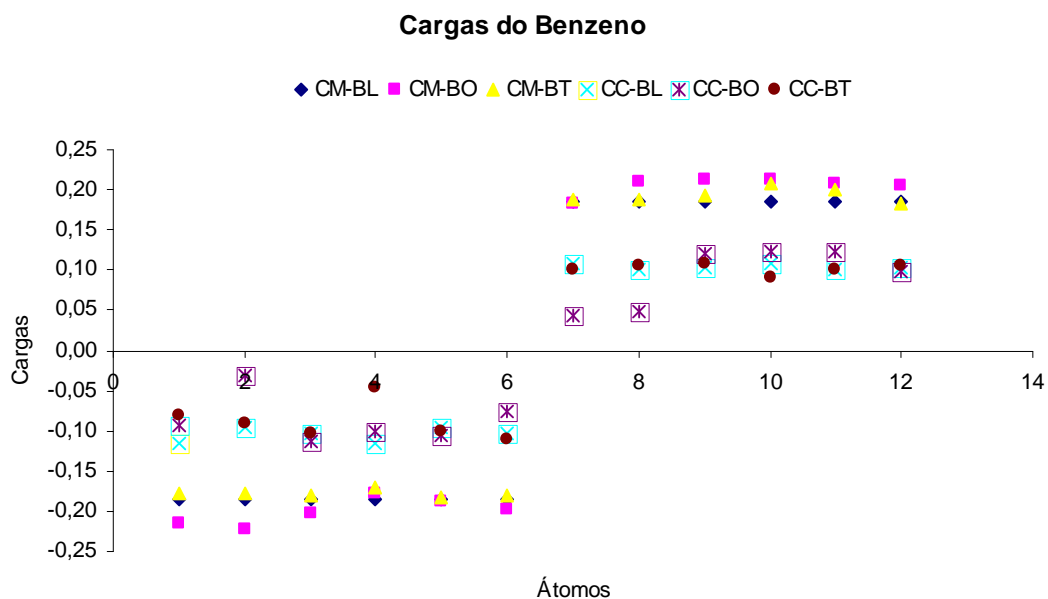


Figura 20. Distribuição das cargas de Mülliken (CM) e ChelpG (CC) para o benzeno livre (BL), o benzeno adsorvido na folha octaédrica (BO) da caulinita e na folha tetraédrica (BT) da caulinita.

A distribuição das cargas de Mülliken e ChelpG para a caulinita com o benzeno adsorvido mostra que não houve alterações significativas nos valores das cargas tanto na face octaédrica quanto na face tetraédrica como pode ser verificado na **Figura 21**.

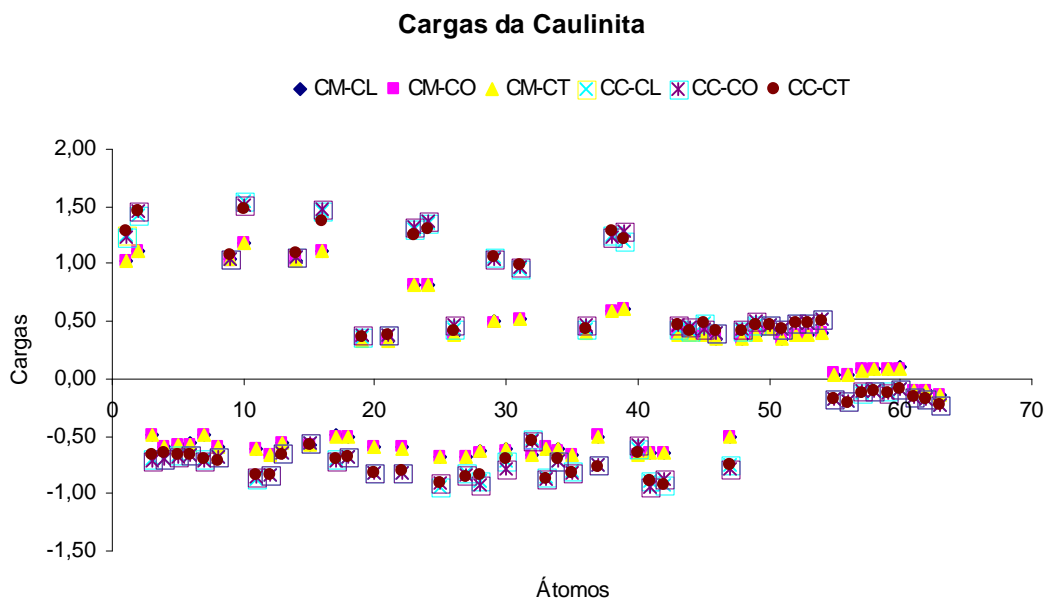
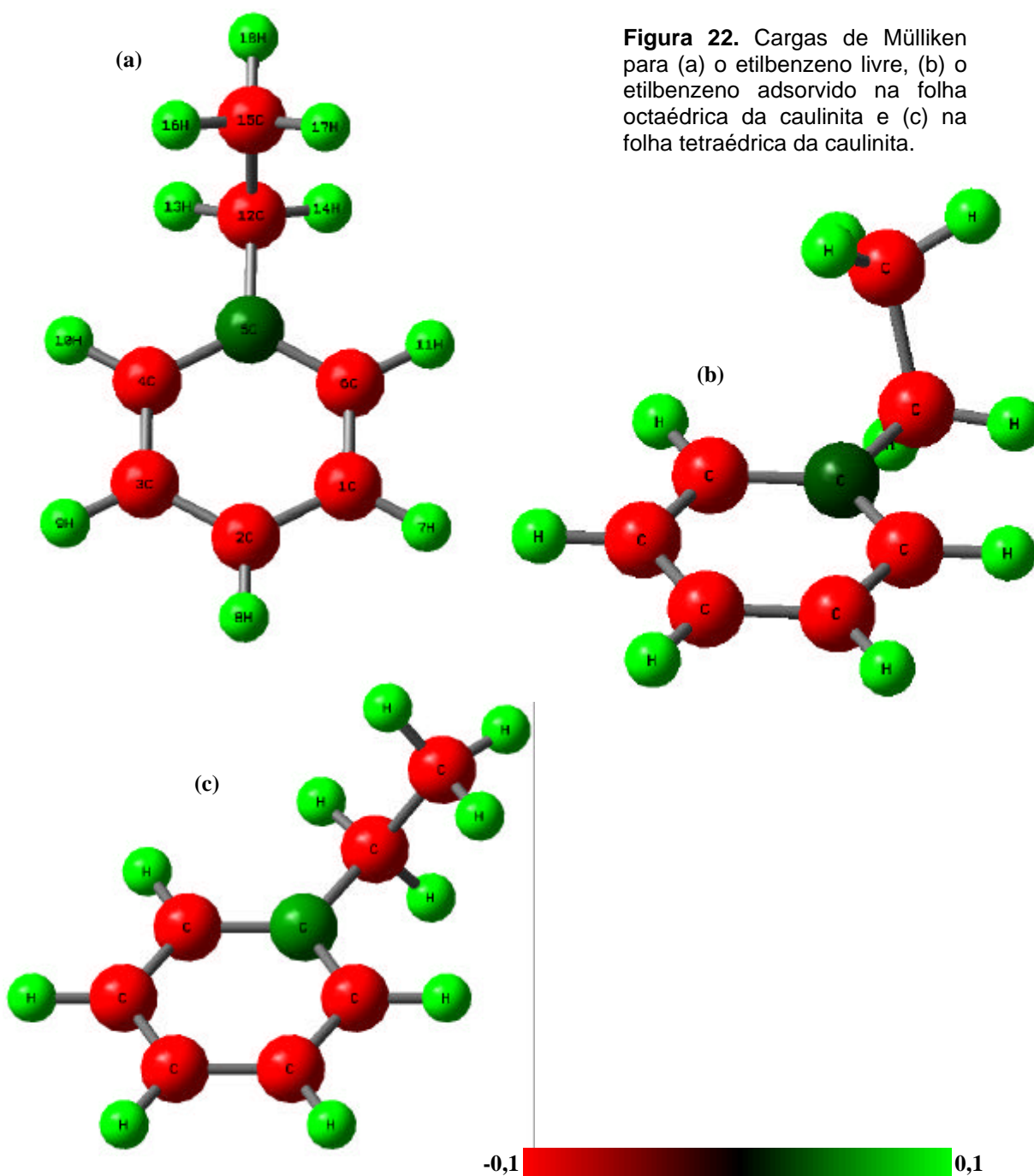
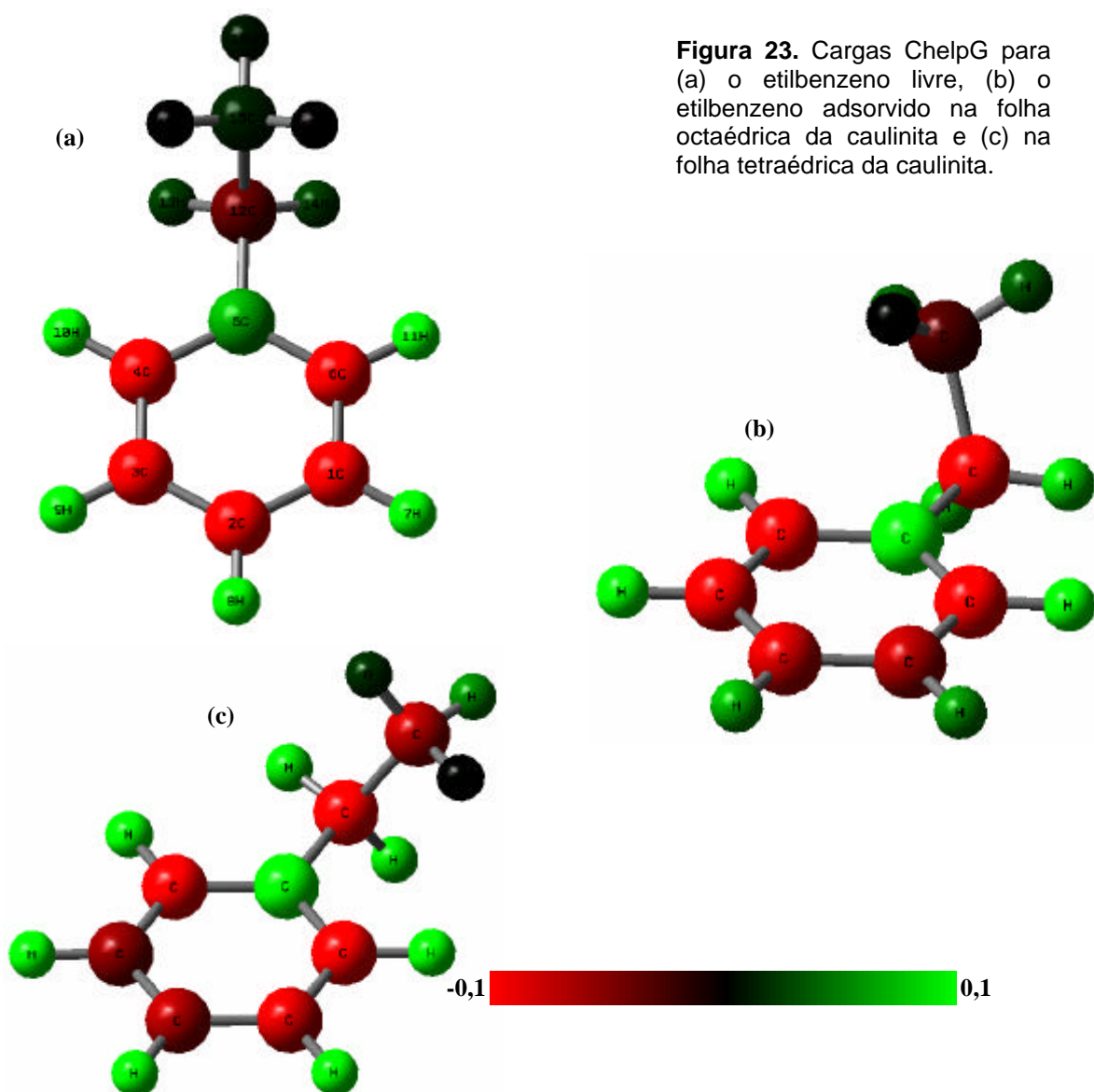


Figura 21. Distribuição das cargas de Mülliken (CM) e ChelpG (CC) para a caulinita livre (CL), caulinita com o benzeno adsorvido na folha octaédrica (CO) e caulinita com o benzeno adsorvido na folha tetraédrica (CT).

Para o etilbenzeno livre (**EL**) (**Figura 22a**), adsorvido na folha octaédrica (**EO**) (**Figura 22b**) e adsorvido na folha tetraédrica (**ET**) (**Figura 22c**) da caulinita, a distribuição das cargas de Mülliken (**CM**) mostra que o átomo **5** (**5C-EL**) possui carga positiva, não ocorrendo modificações depois da interação com as folhas octaédrica e tetraédrica (átomo **1**).



Para o **EL** (Figura 23a), o **EO** (Figura 23b) e o **ET** (Figura 23c), a distribuição das cargas ChelpG (**CC**) (Figura 24) mostra que o átomo **5** é positivo, como no método de Mülliken, porém este átomo torna-se mais positivo após ser adsorvido nas faces octaédrica e tetraédrica da caulinita, sofrendo, nesta última, uma modificação mais acentuada. O oposto acontece com o átomo **12** (**12C-EL**). Ele é levemente negativo no **EL**, tornando-se mais negativo quando adsorvido na folha octaédrica (Figura 23b) e mais ainda na face tetraédrica (Figura 23c) da caulinita. Os átomos **1** e **2** (**1C-EL** e **2C-EL**) encontram-se mais próximos da folha octaédrica da caulinita e têm os valores de suas cargas negativas reduzidos, como mostra a Figura 23b. Na face tetraédrica, são os átomos **3** e **4** (**2C-EL** e **3C-EL**) que têm suas cargas reduzidas (Figura 23c).



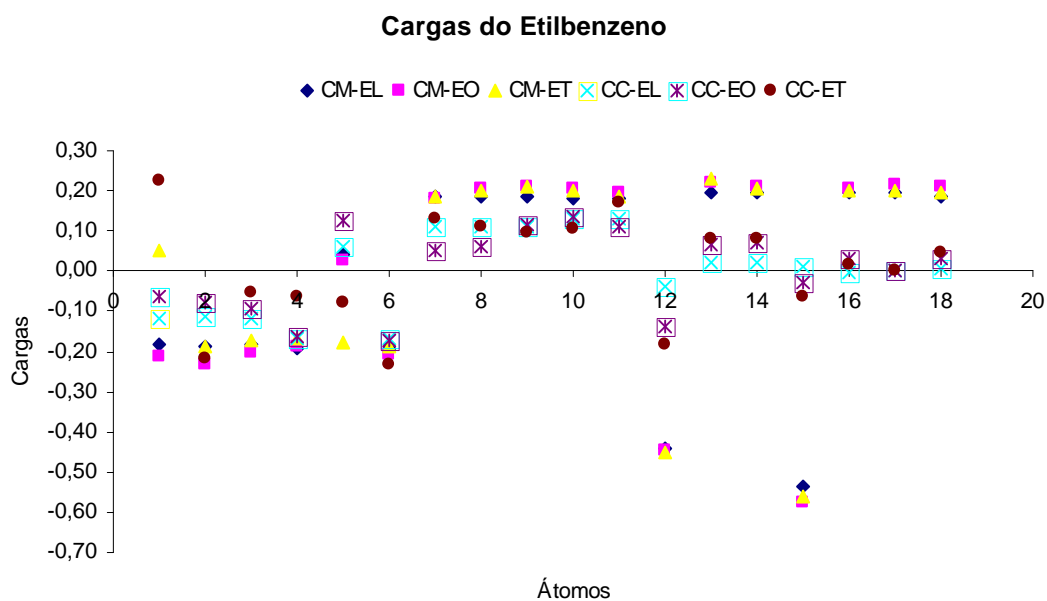


Figura 24. Distribuição das cargas de Mülliken (CM) e ChelpG (CC) para o etilbenzeno livre (EL), o etilbenzeno adsorvido na folha octaédrica (EO) da caulinita e na folha tetraédrica (ET) da caulinita.

Não houve mudanças relevantes nas cargas de Mülliken e ChelpG para a caulinita com o etilbenzeno adsorvido tanto na face octaédrica quanto na face tetraédrica, como mostra na **Figura 25**.

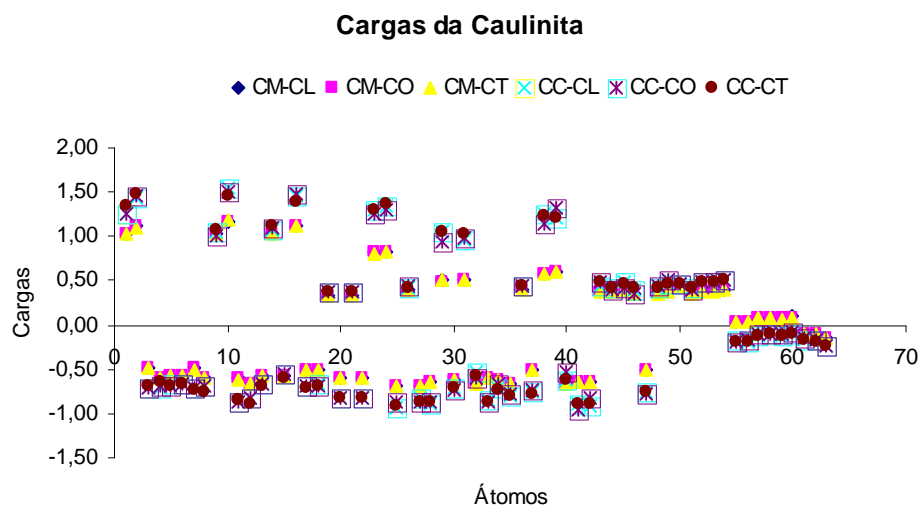


Figura 25. Distribuição das cargas de Mülliken (CM) e ChelpG (CC) para a caulinita livre (CL), caulinita com o etilbenzeno adsorvido na folha octaédrica (CO) e caulinita com o etilbenzeno adsorvido na folha tetraédrica (CT).

Para o tolueno livre (TL) (Figura 26a), adsorvido na folha octaédrica (TO) (Figura 26b) e adsorvido na folha tetraédrica (TT) (Figura 26c) da caulinita, a distribuição das cargas de Mülliken (CM) (Figura 28) mostra que o átomo 5 (5C-TL) é um carbono eletropositivo e quando interage com a folha tetraédrica da caulinita fica mais eletropositivo. A análise indica que o átomo 12 (12C-TL) é o mais eletronegativo do TL, mas não tem sua carga alterada significativamente após interagir com as faces octaédrica e tetraédrica da caulinita.

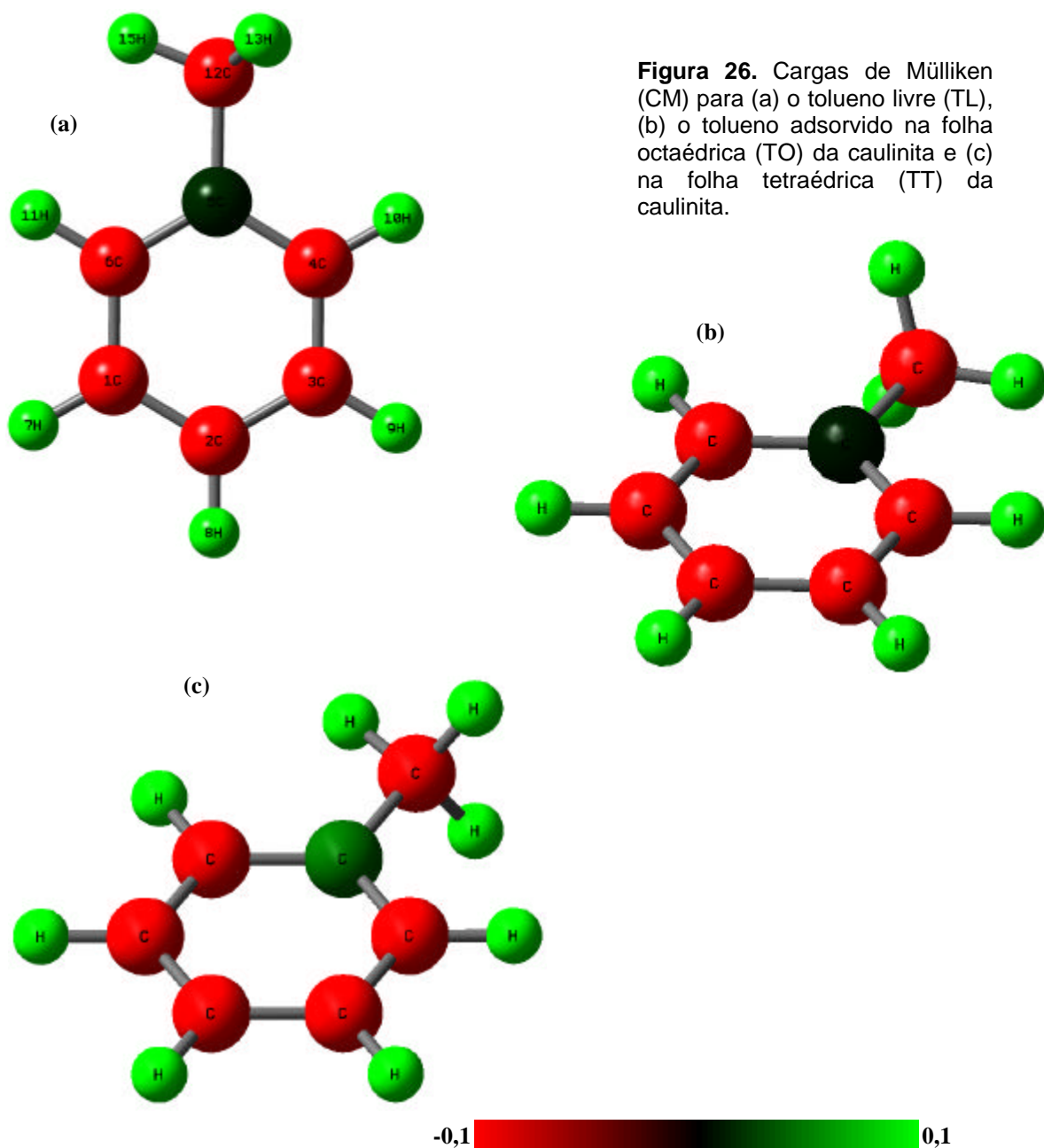


Figura 26. Cargas de Mülliken (CM) para (a) o tolueno livre (TL), (b) o tolueno adsorvido na folha octaédrica (TO) da caulinita e (c) na folha tetraédrica (TT) da caulinita.

Para o TL (Figura 27a), o TO (Figura 27b) e o TT (Figura 27c), a distribuição das cargas ChelpG (CC) (Figura 28) mostra que o átomo 5 (5C-TL) é o átomo de carbono mais eletropositivo da molécula. Os átomos 7 e 8 (7H-TL e 8H-TL) tornam-se mais negativos quando interagem com a superfície hidroxilada da caulinita. Pela folha tetraédrica a interação reduz a carga negativa do átomo 4 (2C-TL). O restante da molécula não sofre alterações relevantes.

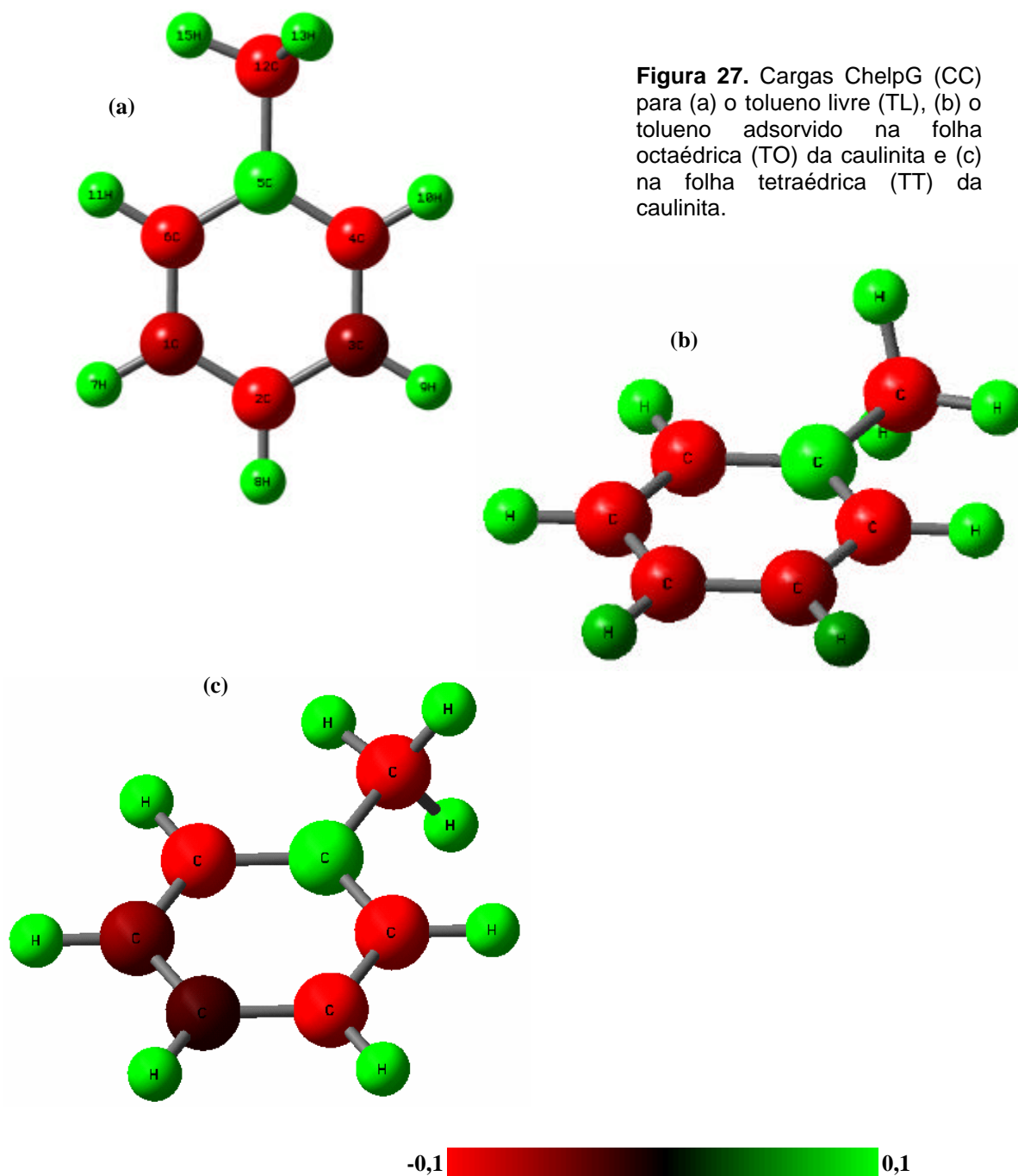


Figura 27. Cargas ChelpG (CC) para (a) o tolueno livre (TL), (b) o tolueno adsorvido na folha octaédrica (TO) da caulinita e (c) na folha tetraédrica (TT) da caulinita.

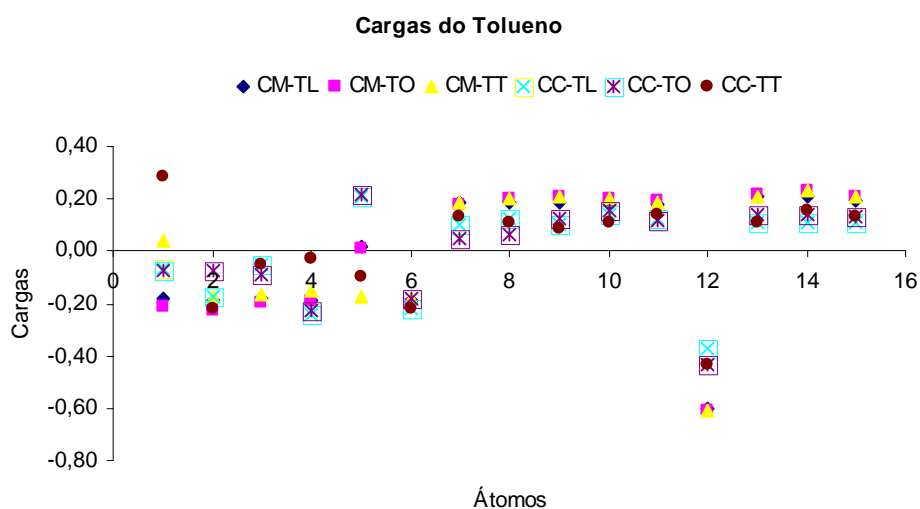


Figura 28. Distribuição das cargas de Mülliken (CM) e ChelpG (CC) para o tolueno livre (TL), o tolueno adsorvido na folha octaédrica (TO) da caulinita e na folha tetraédrica (TT) da caulinita.

Não houve mudanças relevantes nas cargas de Mülliken (**CM**) e ChelpG (**CC**) para a caulinita com o etilbenzeno adsorvido tanto na face octaédrica quanto na face tetraédrica, como mostra na **Figura 29**.

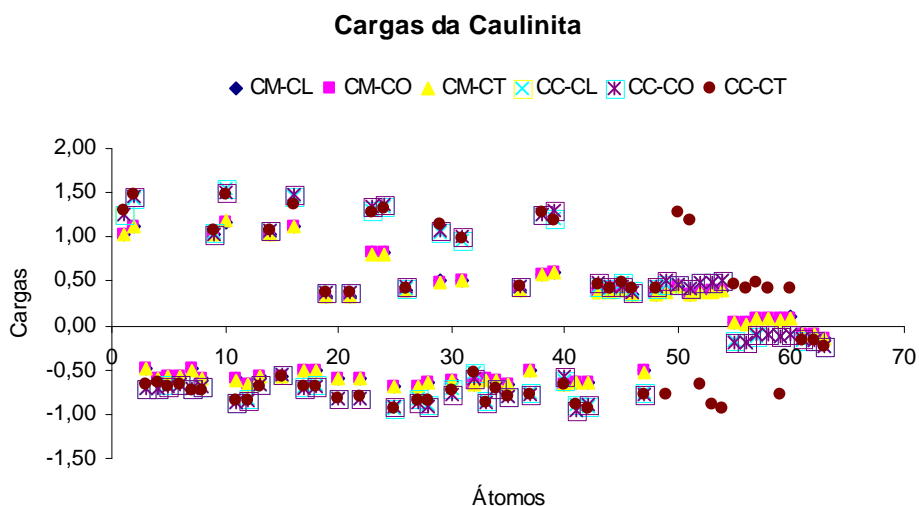
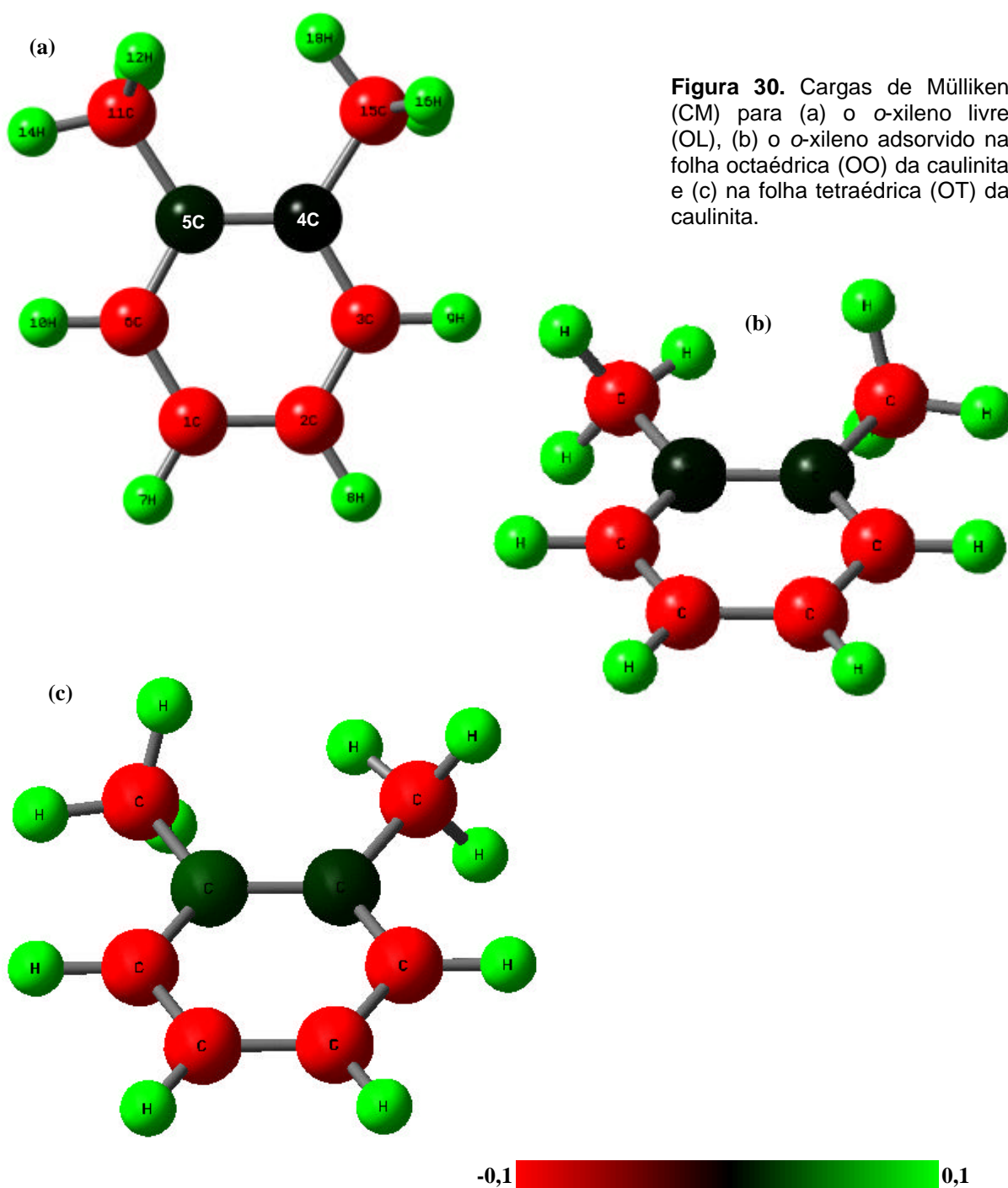
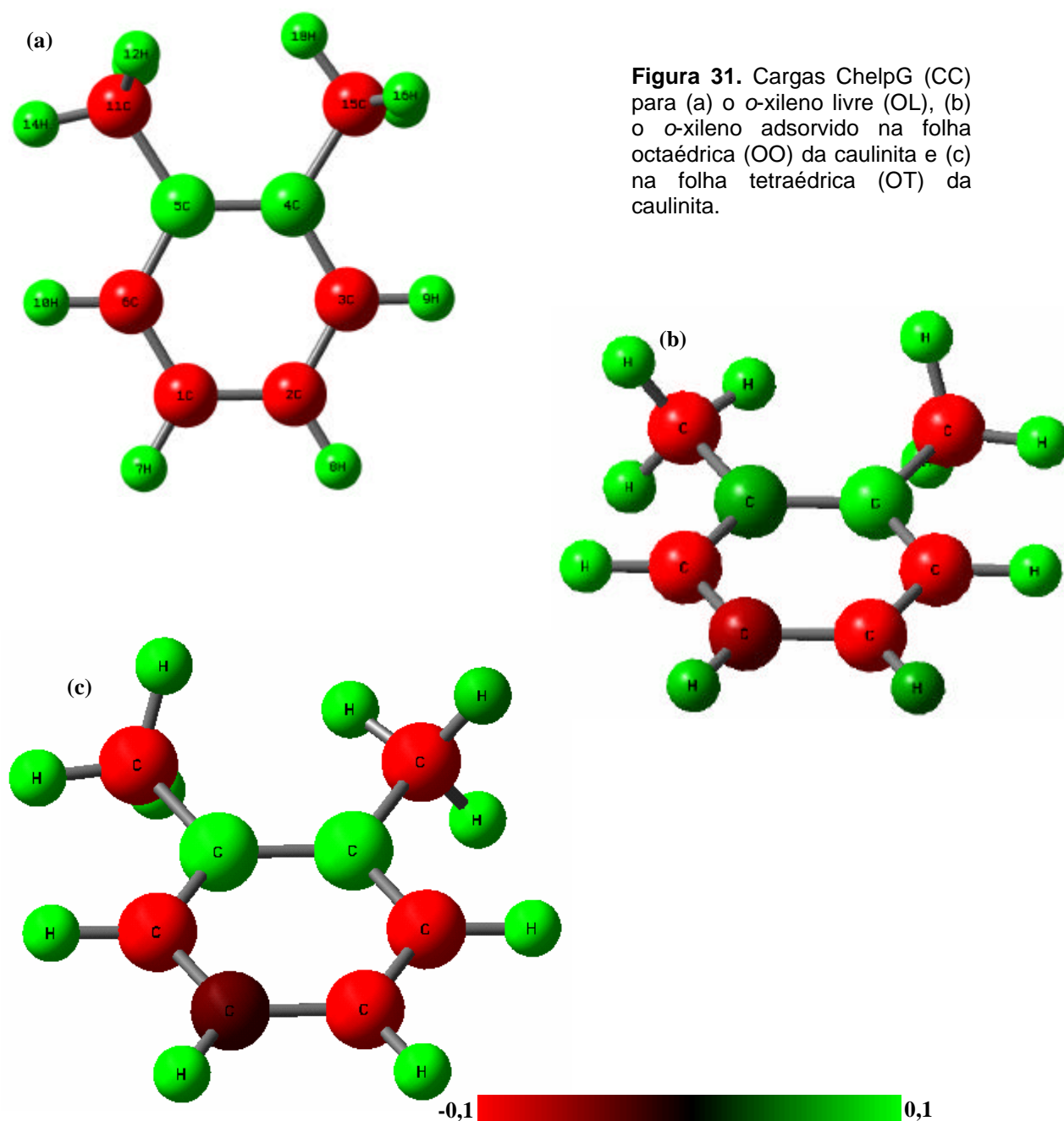


Figura 29. Distribuição das cargas de Mülliken (CM) e ChelpG (CC) para a caulinita livre (CL), caulinita com o tolueno adsorvido na folha octaédrica (CO) e caulinita com o tolueno adsorvido na folha tetraédrica (CT).

Para o *orto*-xileno livre (OL) (Figura 30a), adsorvido na folha octaédrica (OO) (Figura 30b) e adsorvido na folha tetraédrica (OT) (Figura 30c) da caulinita, a distribuição das cargas de Mülliken (CM) (Figura 32) mostra que os carbonos do anel aromático ligados aos grupamentos metila são carbonos eletropositivos, átomos 4 e 5 (4C-OL e 5C-OL). As cargas de Mülliken dos elementos na molécula livre permanecem praticamente as mesmas depois da interação com a caulinita por ambas as faces.



Para o **OL** (Figura 31a), o **OO** (Figura 31b) e o **OT** (Figura 31c), a análise das cargas ChelpG (**CC**) (Figura 32) mostra que um dos carbonos do anel aromático ligados ao grupo metila possui carga positiva maior do que o outro quando a molécula de *o*-xileno interage com a caulinita pela folha octaédrica (**CC-OO**). Os átomos **OO** mais próximos da caulinita têm suas cargas alteradas (Figura 31b), o carbono fica mais positivo e os hidrogênios mais negativos do que no **OL**. No lado tetraédrico somente o átomo **1** (**1C-OL**) tem sua carga negativa sensivelmente reduzida (Figura 31c).



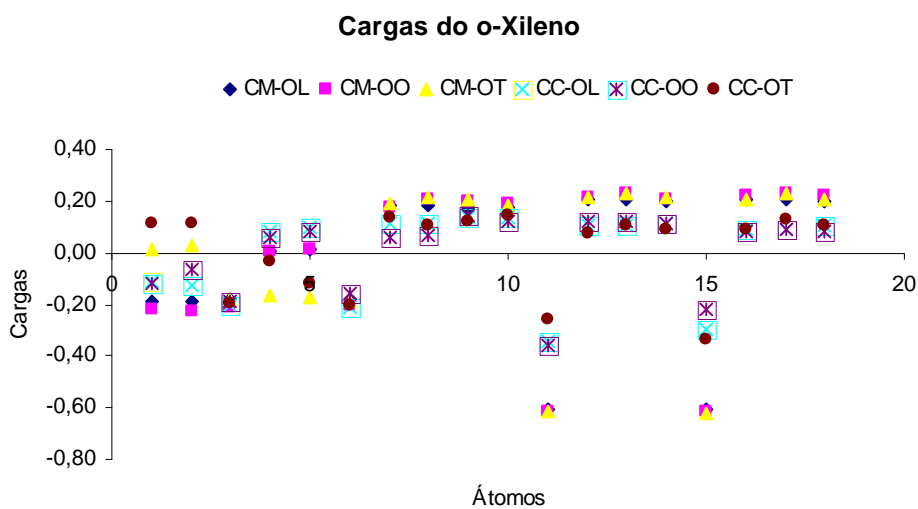


Figura 32. Distribuição das cargas de Mülliken (CM) e ChelpG (CC) para o tolueno livre (TL), o *o*-xileno adsorvido na folha octaédrica (TO) da caulinita e na folha tetraédrica (TT) da caulinita.

Não houve mudanças relevantes nas cargas de Mülliken (**CM**) e ChelpG (**CC**) para a caulinita com o *o*-xileno adsorvido tanto na face octaédrica quanto na face tetraédrica, como mostra na **Figura 33**.

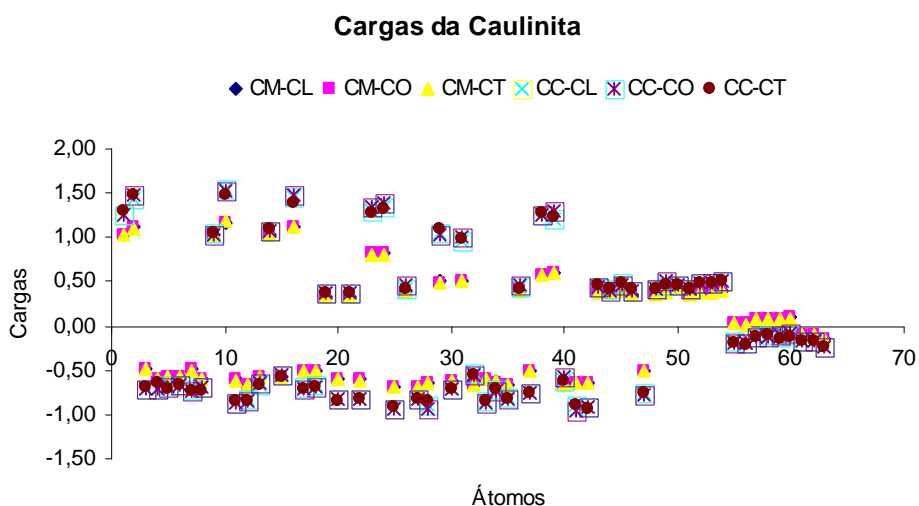
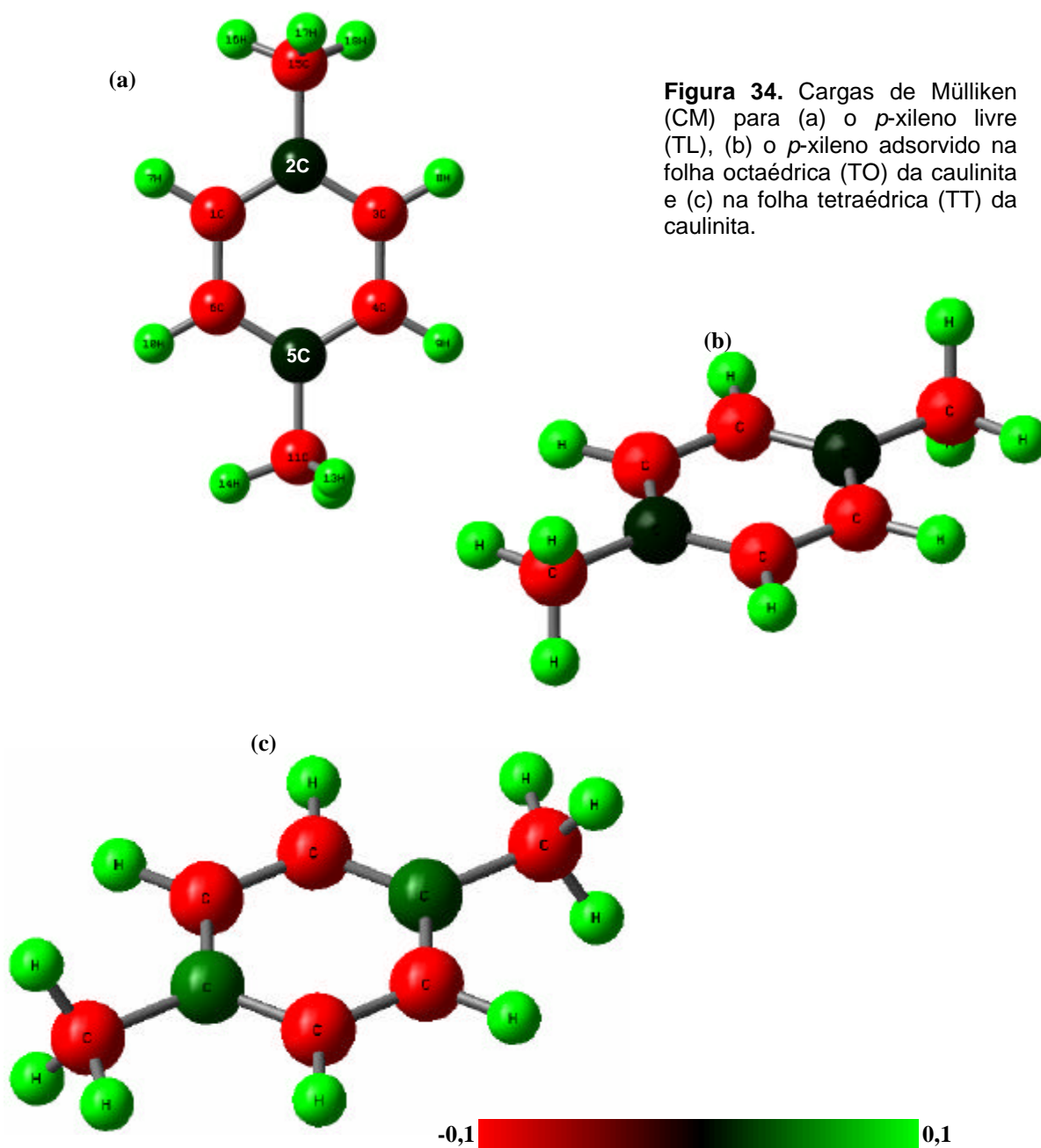


Figura 33. Distribuição das cargas de Mülliken (CM) e ChelpG (CC) para a caulinita livre (CL), caulinita com o *o*-xileno adsorvido na folha octaédrica (CO) e caulinita com o tolueno adsorvido na folha tetraédrica (CT).

Para o *para*-xileno livre (**PL**) (Figura 34a), adsorvido na folha octaédrica (**PO**) (Figura 34b) e adsorvido na folha tetraédrica (**PT**) (Figura 34c) da caulinita, a distribuição das cargas de Mülliken (**CM**) (Figura 36) mostra que os átomos de carbono do anel aromático, ligados ao grupo metila, são mais eletropositivos que o restante dos carbonos presentes na molécula. Durante o processo de adsorção as cargas no *p*-xileno permanecem as mesmas (Figura 36).



Para o **PL** (Figura 35a), o **PO** (Figura 35b) e o **PT** (Figura 35c), a análise das cargas ChelpG (**CC**) (Figura 36) mostra que não houve mudanças consideráveis nos valores das cargas nos átomos da molécula de *p*-xileno adsorvida na superfície da caulinita por ambas as folhas, como pode ser visto nas Figuras 35a, 35b, 35c.

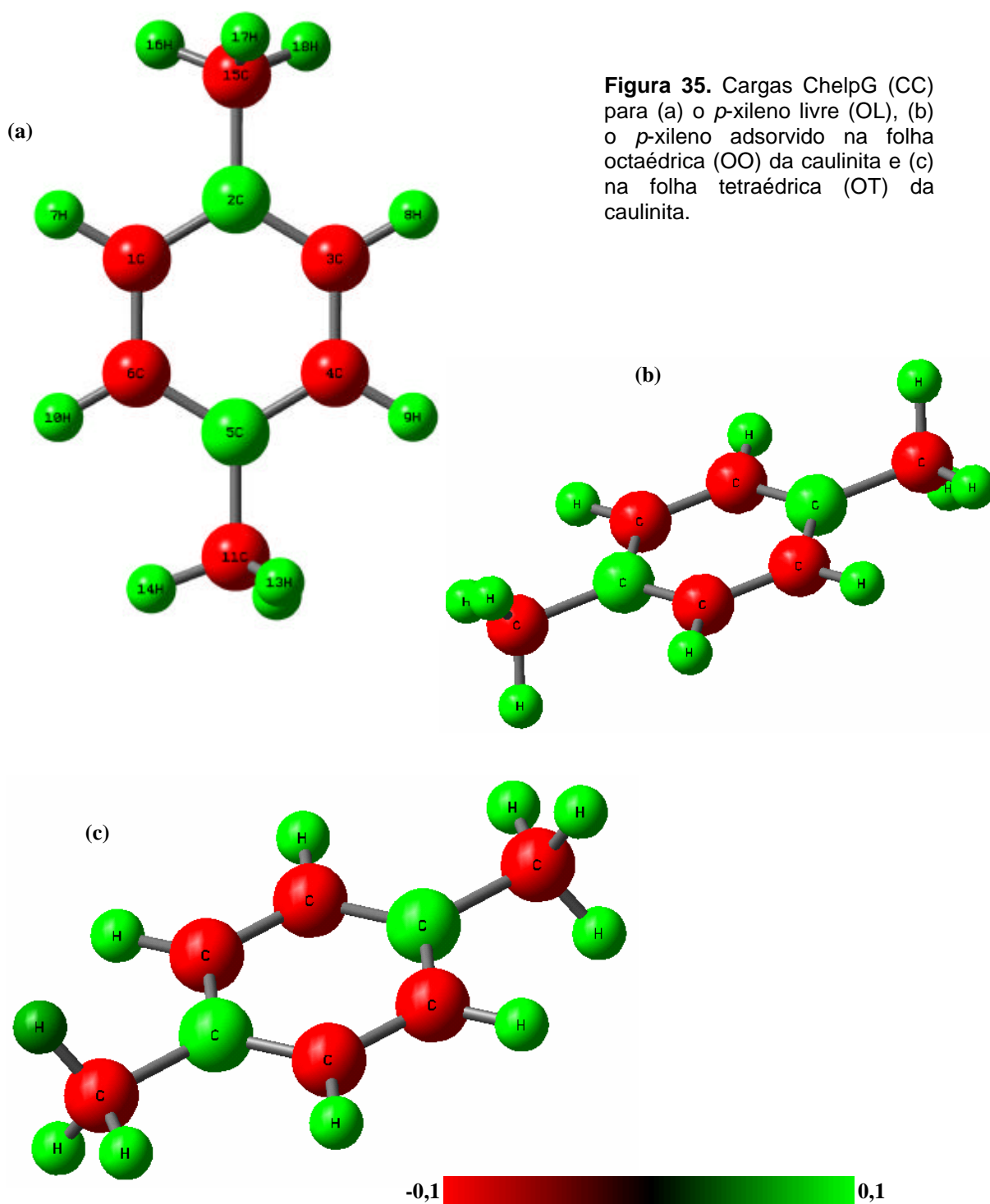


Figura 35. Cargas ChelpG (CC) para (a) o *p*-xileno livre (OL), (b) o *p*-xileno adsorvido na folha octaédrica (OO) da caulinita e (c) na folha tetraédrica (OT) da caulinita.

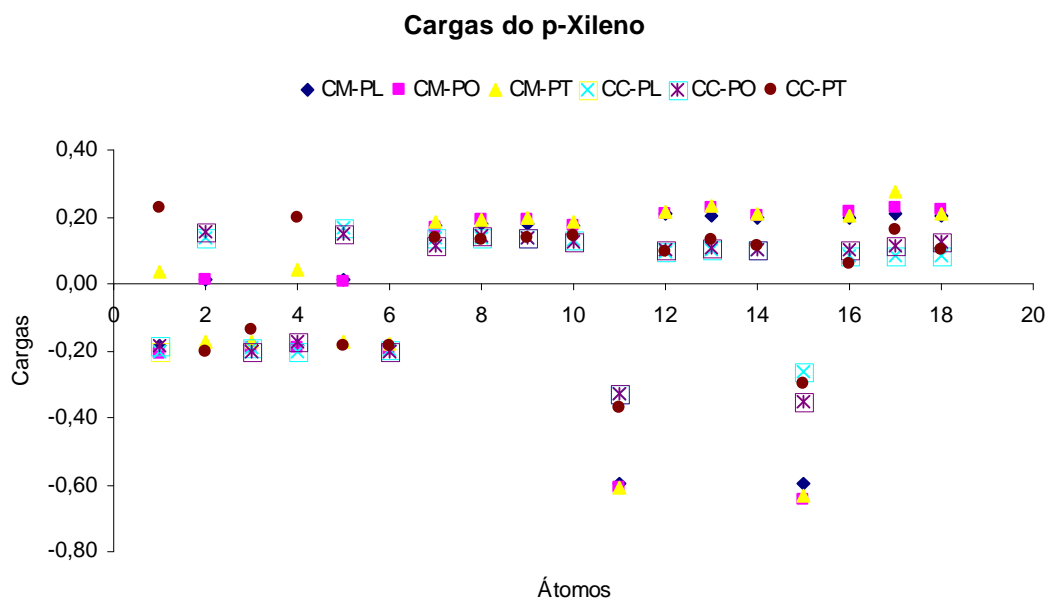


Figura 36. Distribuição das cargas de Mülliken (CM) e ChelpG (CC) para o tolueno livre (TL), o *p*-xileno adsorvido na folha octaédrica (TO) da caulinita e na folha tetraédrica (TT) da caulinita.

Não houve mudanças relevantes nas cargas de Mülliken (CM) e ChelpG (CC) para a caulinita com o *p*-xileno adsorvido tanto na face octaédrica quanto na face tetraédrica, como mostra na **Figura 37**.

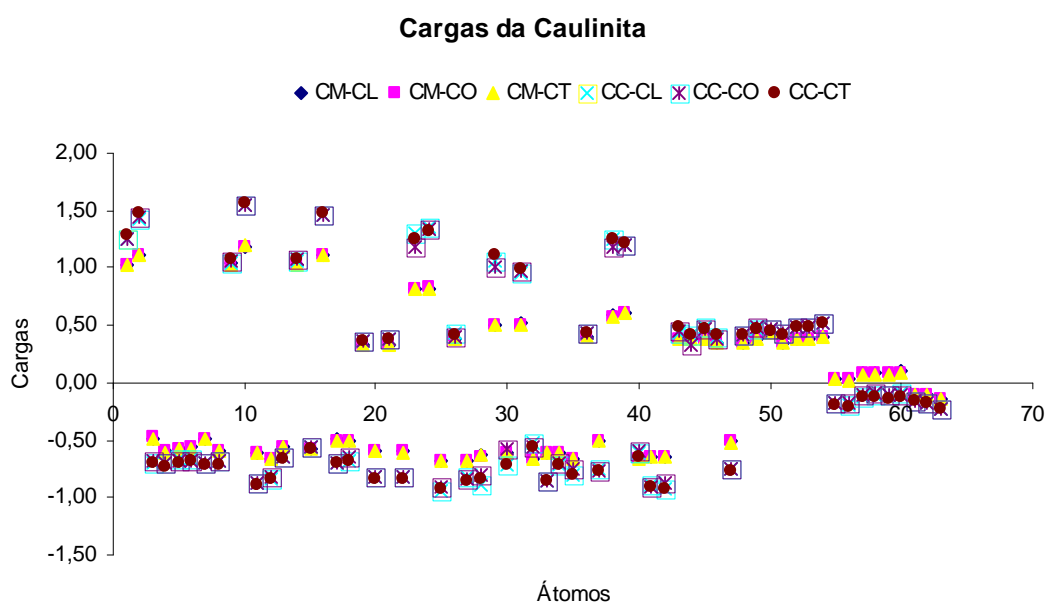


Figura 37. Distribuição das cargas de Mülliken (CM) e ChelpG (CC) para a caulinita livre (CL), caulinita com o *p*-xileno adsorvido na folha octaédrica (CO) e caulinita com o tolueno adsorvido na folha tetraédrica (CT).

O gráfico das cargas para as moléculas de BTEX (Figura 38) e a Tabela 4 mostram que aumentando o número de grupos substituintes, há uma tendência no aumento do valor da carga da molécula no momento da interação com a caulinita, sendo esse aumento mais acentuado para a folha tetraédrica no caso do *p*-xileno.

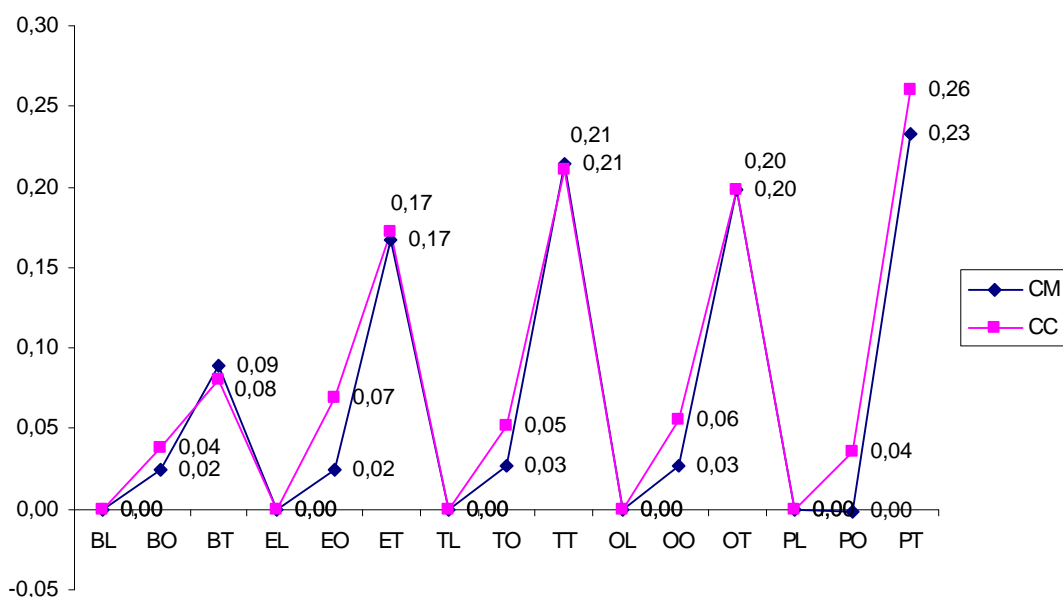


Figura 38. Cargas de Mülliken (CM) e ChelpG (CC) para o BTEX livre (BTEX-L), BTEX adsorvido na folha octaédrica (BTEX-O) e na folha tetraédrica (BTEX-T).

Tabela 4 – Cargas de Mülliken (CM) e ChelpG (CC) para o BTEX livre (L), adsorvido na folha octaédrica (O) e na folha tetraédrica (T).

	CM	CC
BL	0,00	0,00
BO	0,02	0,04
BT	0,09	0,08
EL	0,00	0,00
EO	0,02	0,07
ET	0,17	0,17
TL	0,00	0,00
TO	0,03	0,05
TT	0,21	0,21
OL	0,00	0,00
OO	0,03	0,06
OT	0,20	0,20
PL	0,00	0,00
PO	0,00	0,04
PT	0,23	0,26

Os espectros vibracionais calculados com o método AM1 para os complexos BTEX-Caulinita (Figuras 39 - 44) mostram uma banda de estiramento das hidroxilas externas da caulinita em aproximadamente 3680cm^{-1} (Figura 39), tem então a sua intensidade reduzida pela interação dos compostos monoaromáticos (Figuras 40-44) com a superfície do argilomineral.

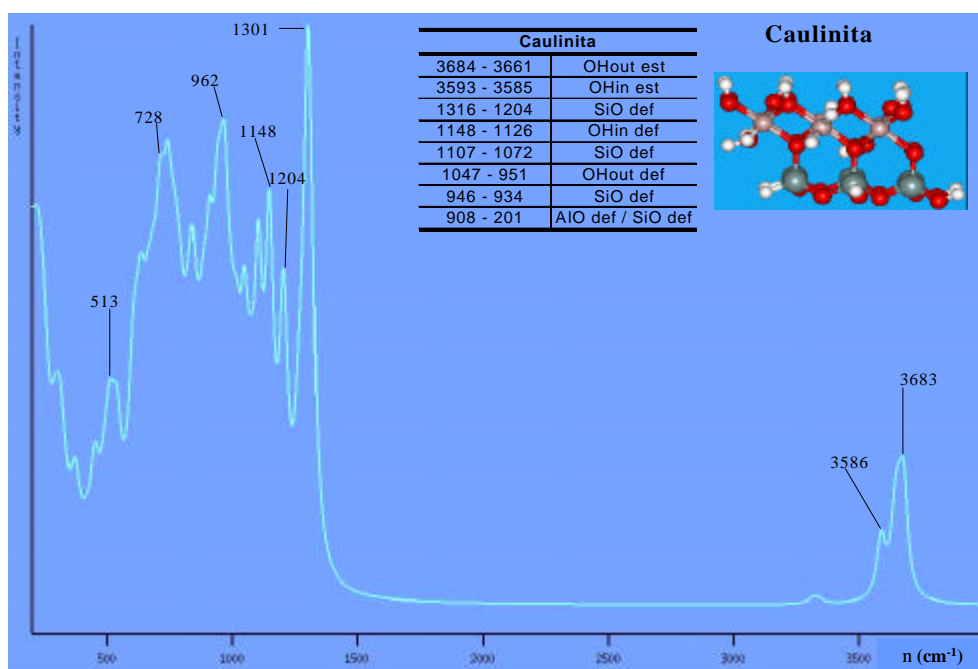


Figura 39. Espectro de infravermelho teórico para o argilomineral caulinita.

Os espectros teóricos na região do infravermelho também sugerem um deslocamento das bandas de estiramentos C-H das moléculas em estudo para uma frequência menor. O benzeno livre possui bandas de estiramento entre $3205\text{-}3183\text{cm}^{-1}$ e quando adsorvido esta banda se desloca para $3198\text{-}3174\text{cm}^{-1}$ como pode ser visto na Figura 40. Para o tolueno (Figura 41) o deslocamento foi de $3201\text{-}3183\text{cm}^{-1}$ para $3174\text{-}3148\text{cm}^{-1}$. Os estiramentos foram de $3201\text{-}3182\text{cm}^{-1}$ para $3183\text{-}3167\text{cm}^{-1}$ no etilbenzeno (Figura 42). O *orto*-xileno (Figura 43) sofreu um deslocamento de $3200\text{-}3180\text{cm}^{-1}$ para $3189\text{-}3154\text{cm}^{-1}$ e o *para*-xileno (Figura 44) de $3195\text{-}3182\text{cm}^{-1}$ para $3187\text{-}3151\text{cm}^{-1}$.

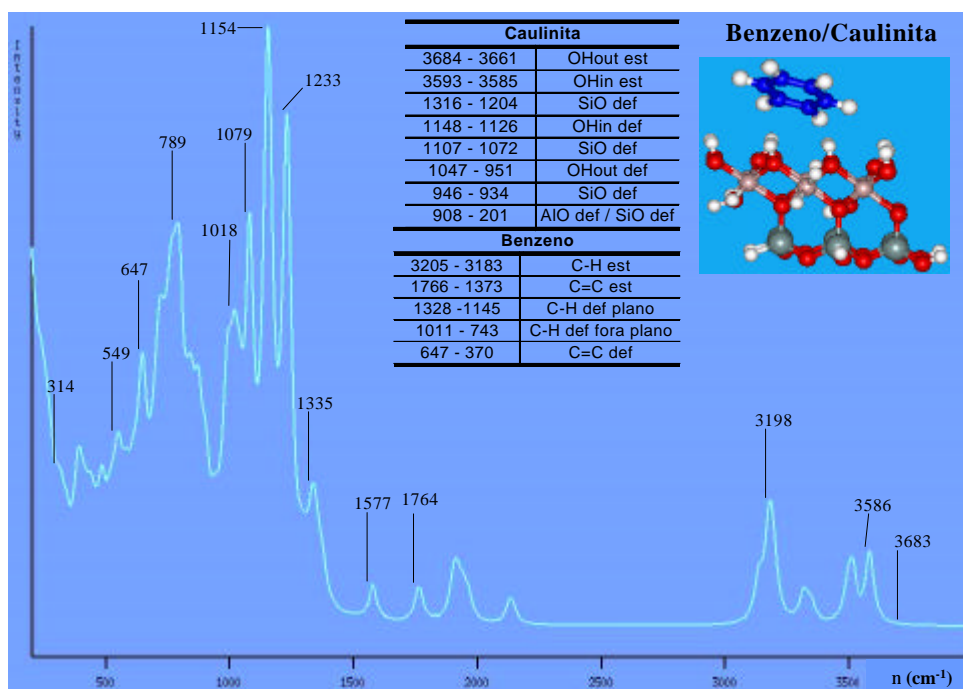


Figura 40. Espectro de infravermelho teórico para o complexo benzeno-caulinita. Os valores na tabela são para os sistemas isolados e os valores destacados no espectro são para o complexo.

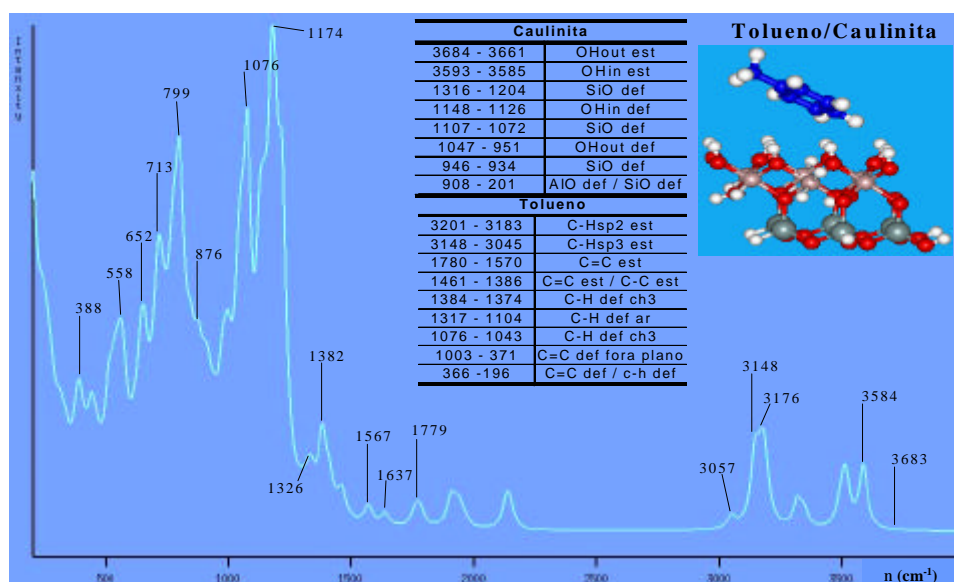


Figura 41. Espectro de infravermelho teórico para o complexo tolueno-caulinita. Os valores na tabela são para os sistemas isolados e os valores destacados no espectro são para o complexo.

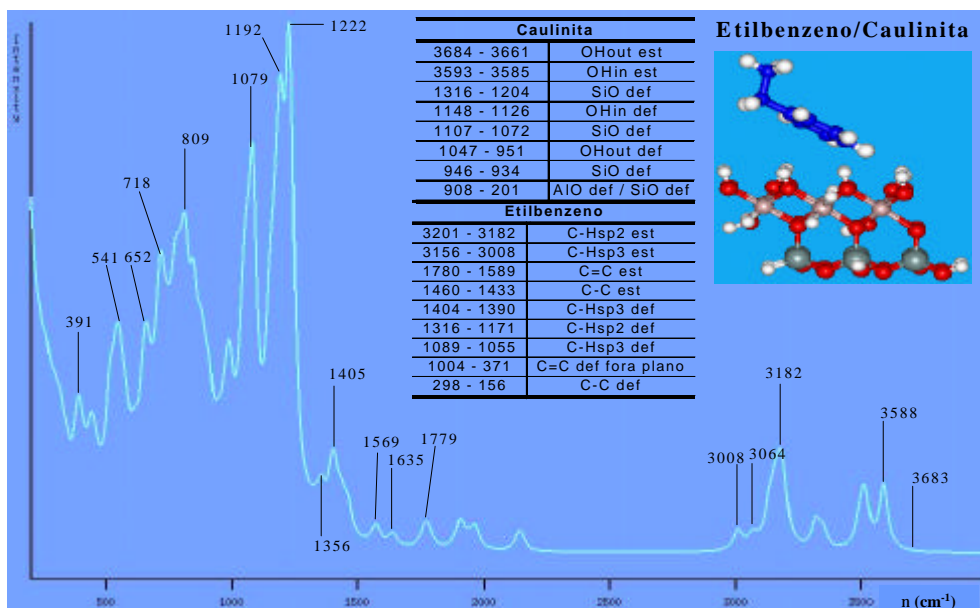


Figura 42. Espectro de infravermelho teórico para o complexo etilbenzeno-caulinita. Os valores na tabela são para os sistemas isolados e os valores destacados no espectro são para o complexo.

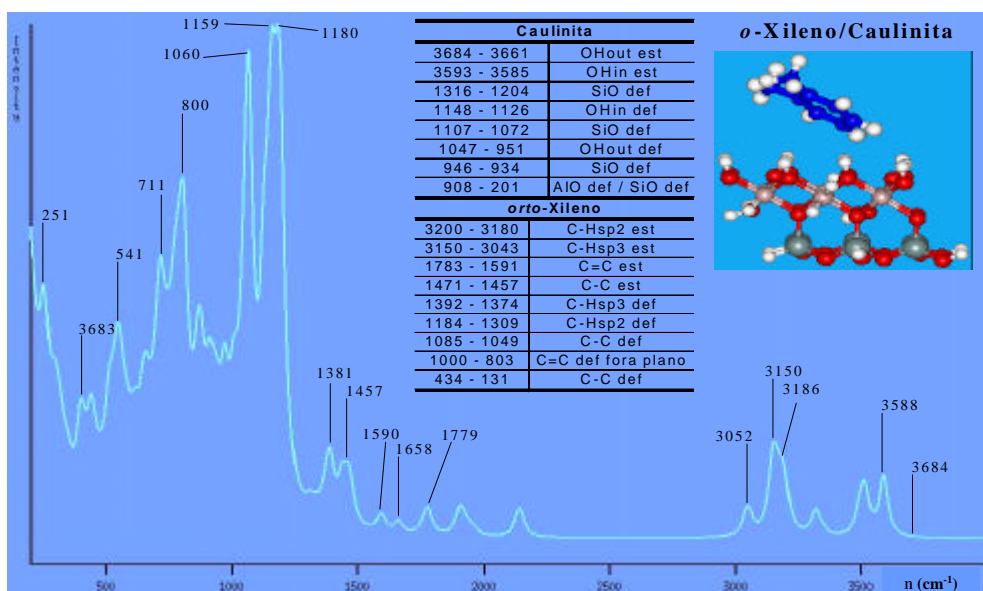


Figura 43. Espectro de infravermelho teórico para o complexo *o*-xileno-caulinita. Os valores na tabela são para os sistemas isolados e os valores destacados no espectro são para o complexo.

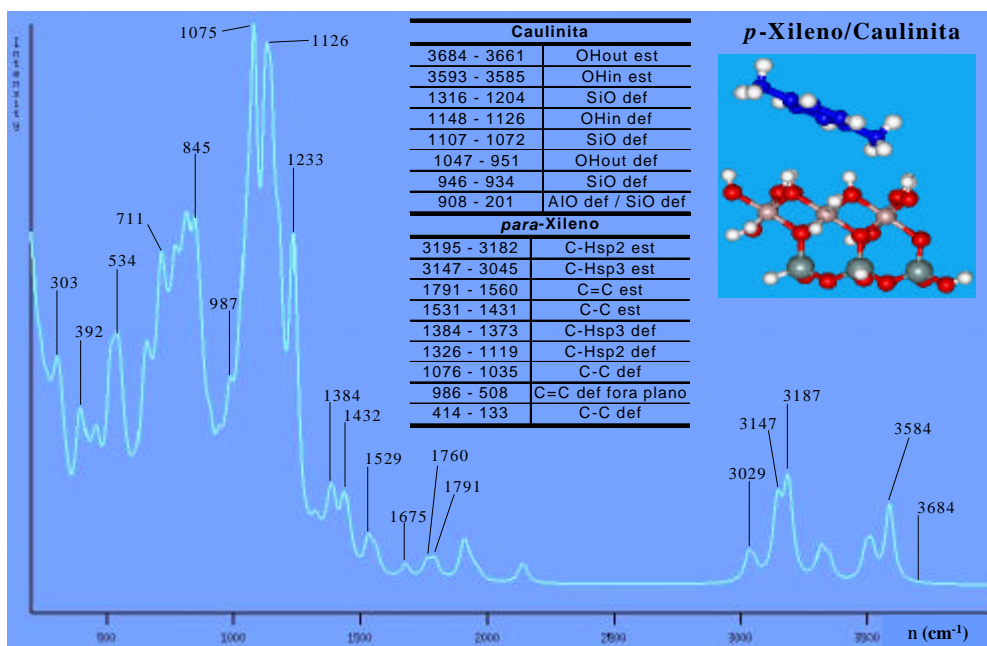


Figura 44. Espectro de infravermelho teórico para o complexo *p*-xileno-caulinita. Os valores na tabela são para os sistemas isolados e os valores destacados no espectro são para o complexo.

Os mapas de potencial eletrostático (Figuras 45-49), traçados para os complexos, mostram que houve uma pequena variação nos valores quando comparados aos mapas para os sistemas isolados BTEX e caulinita. Esta variação sugere que há uma redistribuição de cargas dos sistemas isolados, quando estes são adsorvidos, tanto na folha octaédrica quanto na folha tetraédrica, pela caulinita. Porém, a redistribuição é mais acentuada pela face octaédrica do mineral.

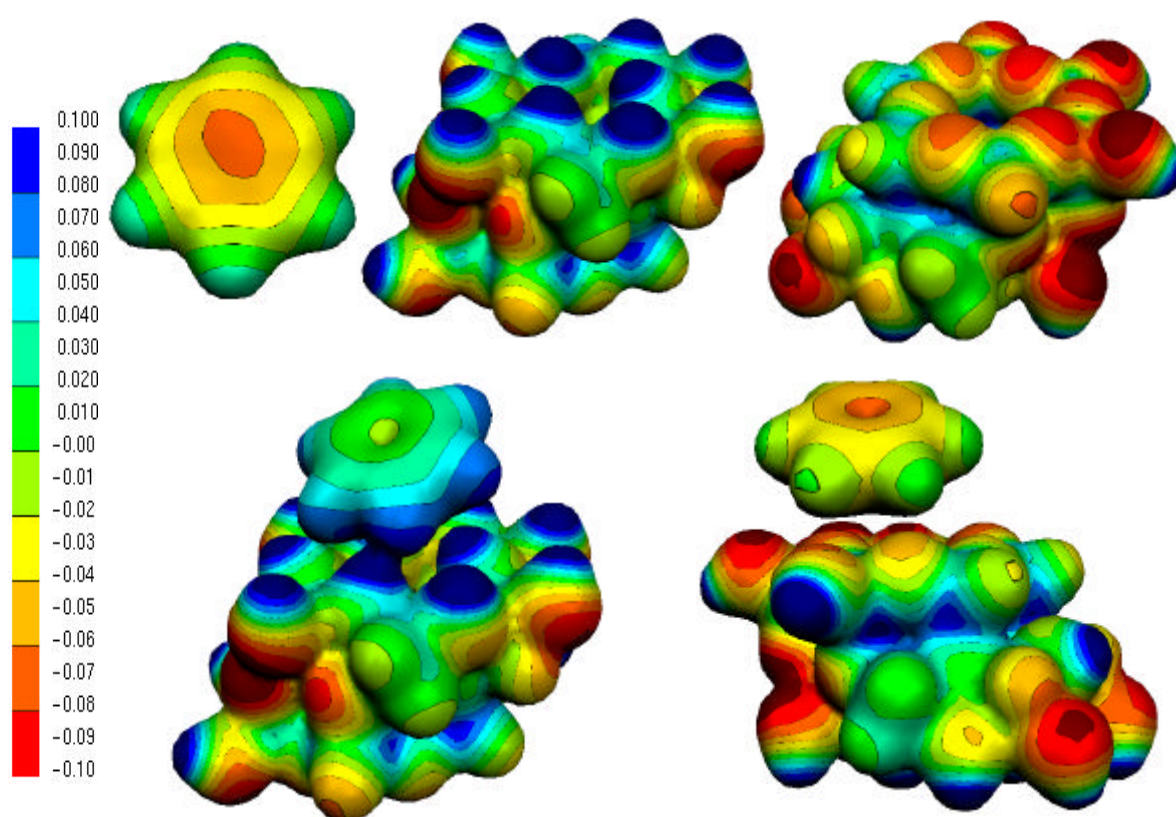


Figura 45. Mapa de potencial eletrostático para o benzeno livre, a caulinita livre e o complexo benzeno-caulinita, pela face octaédrica e tetraédrica.

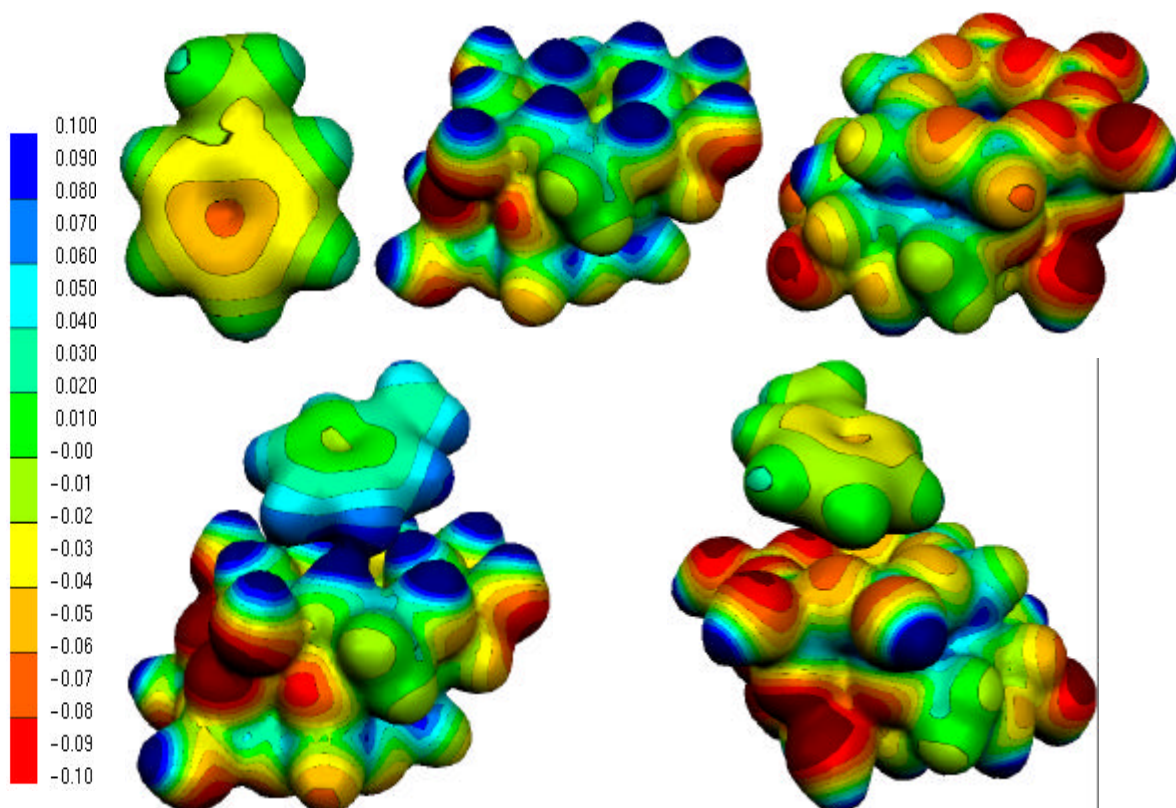


Figura 46. Mapa de potencial eletrostático para o tolueno livre, a caulinita livre e o complexo tolueno-caulinita, pela folha octaédrica e tetraédrica.

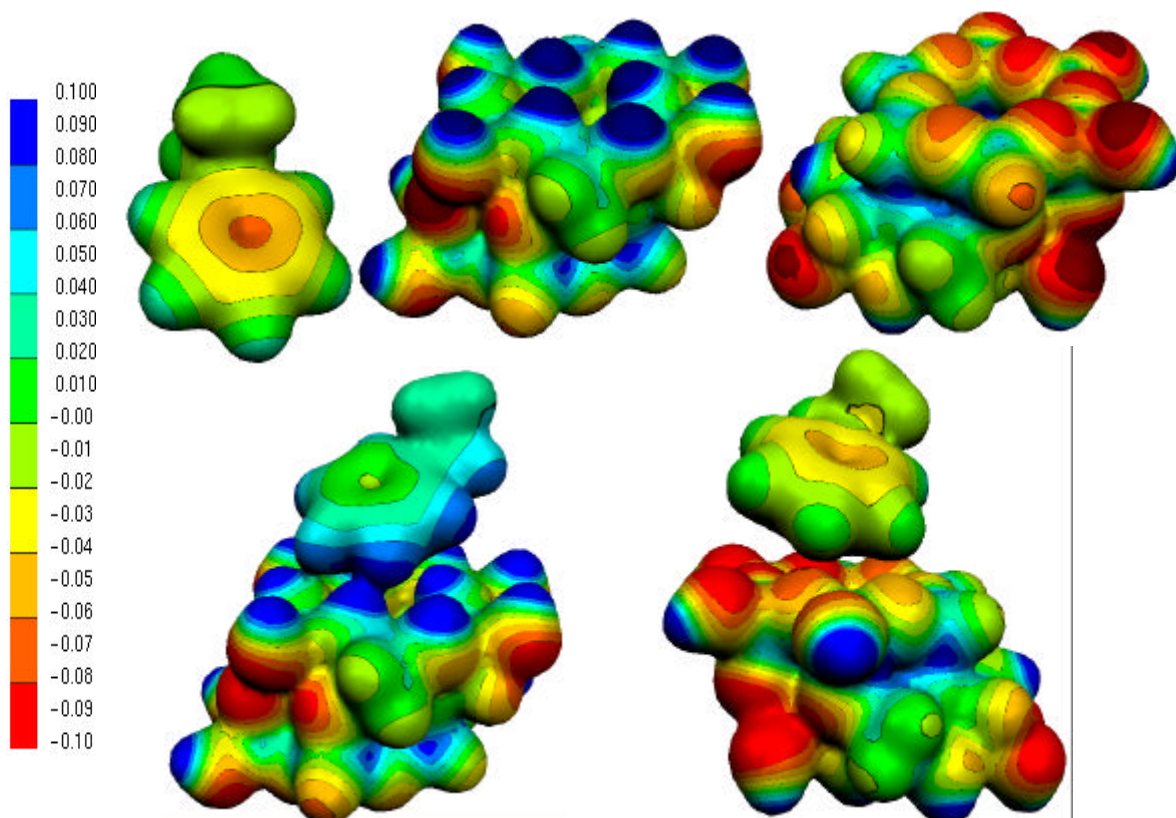


Figura 47. Mapa de potencial eletrostático para o etilbenzeno livre, a caulinita livre e o complexo etilbenzeno-caulinita, pela folha octaédrica e tetraédrica.

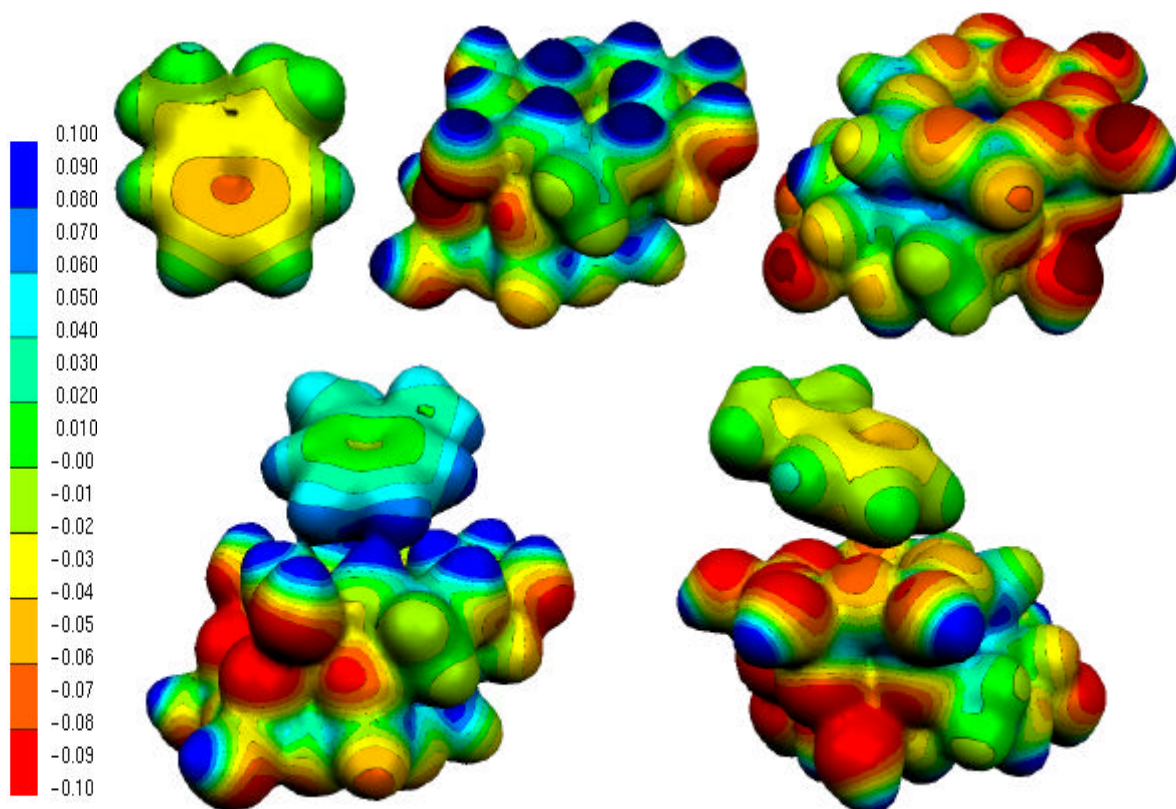


Figura 48. Mapa de potencial eletrostático para o *orto*-xileno livre, a caulinita livre e o complexo *o*-xileno-caulinita, pela folha octaédrica e tetraédrica.

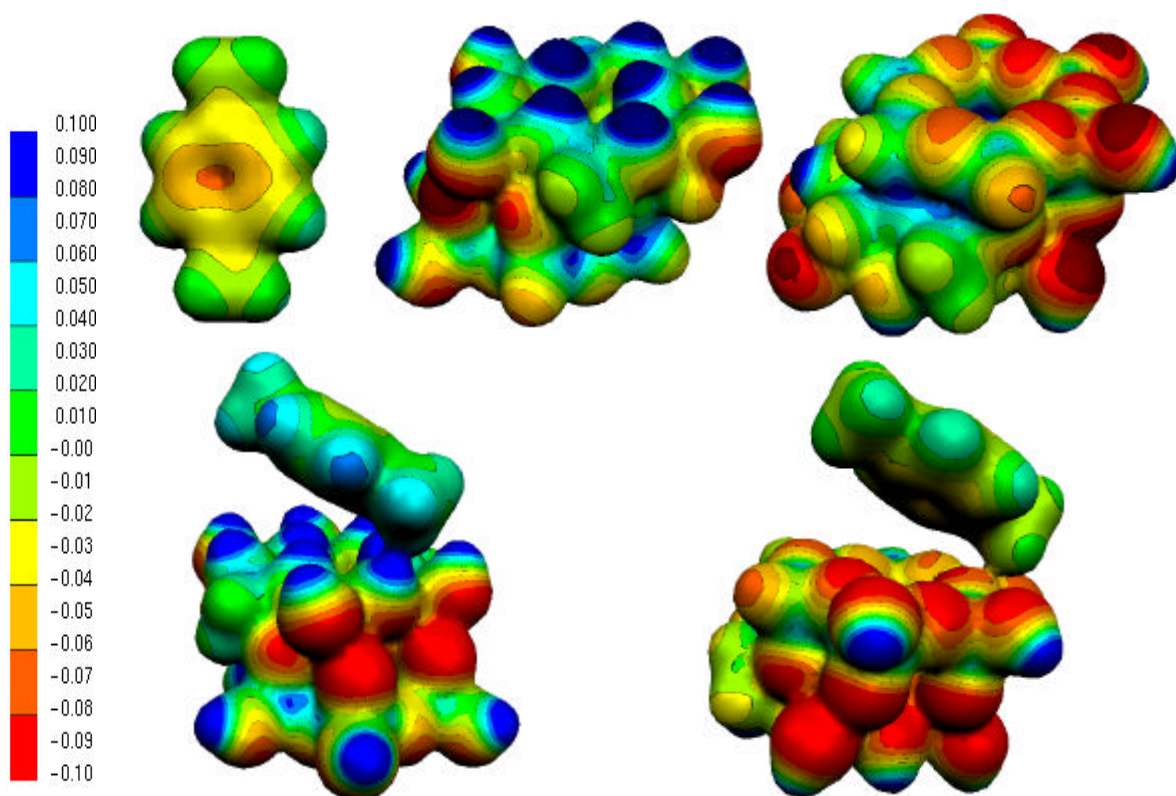


Figura 49. Mapa de potencial eletrostático para o *para*-xileno livre, a caulinita livre e o complexo *p*-xileno-caulinita, pela folha octaédrica e tetraédrica.

Os desenhos dos orbitais moleculares dos complexos BTEX-Caulinita encontram-se nas Figuras 50-52. O orbital molecular do complexo benzeno-caulinita (Figura 50) mostra que a interação ocorre, preferencialmente, através da nuvem eletrônica do anel aromático do benzeno com a face hidroxila da caulinita. Esse orbital corresponde ao HOMO-4 do benzeno livre e possui energia de -15,35eV. Para o orbital molecular do complexo etilbenzeno-caulinita (Figura 51), a interação acontece de forma mais localizada do que para a interação benzeno-caulinita. O orbital corresponde ao HOMO-2 do etilbenzeno livre, $E=-19,37\text{eV}$.

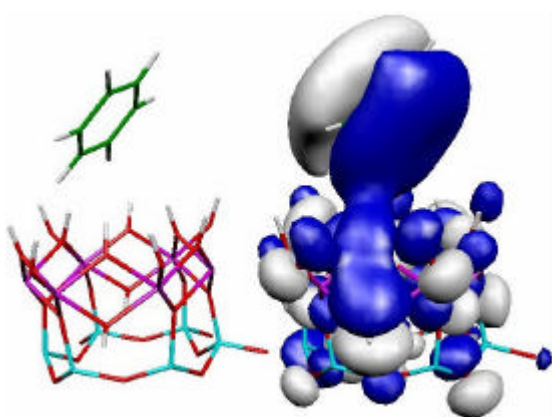


Figura 50. Orbital molecular do complexo benzeno-caulinita, corresponde ao HOMO-4 do benzeno livre. $E=-15,35\text{eV}$.

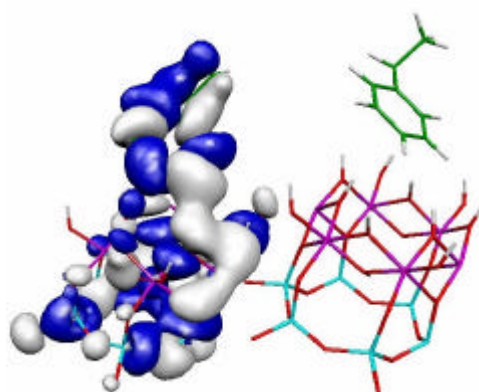


Figura 51. Orbital molecular do complexo etilbenzeno-caulinita, corresponde ao HOMO-2 do etilbenzeno livre. $E=-19,37\text{eV}$.

Os complexos *o*-xileno-caulinita e tolueno-caulinita (Figura 52) possuem interações semelhantes ao do complexo benzeno-caulinita. Os orbitais moleculares correspondem ao HOMO-4, tanto para o *o*-xileno quanto para o tolueno livre. As energias-orbitais são -15,12eV para o *o*-xileno-caulinita e -15,49eV para o tolueno-caulinita.

Para o complexo *p*-xileno-caulinita não foi possível localizar o orbital de interação.

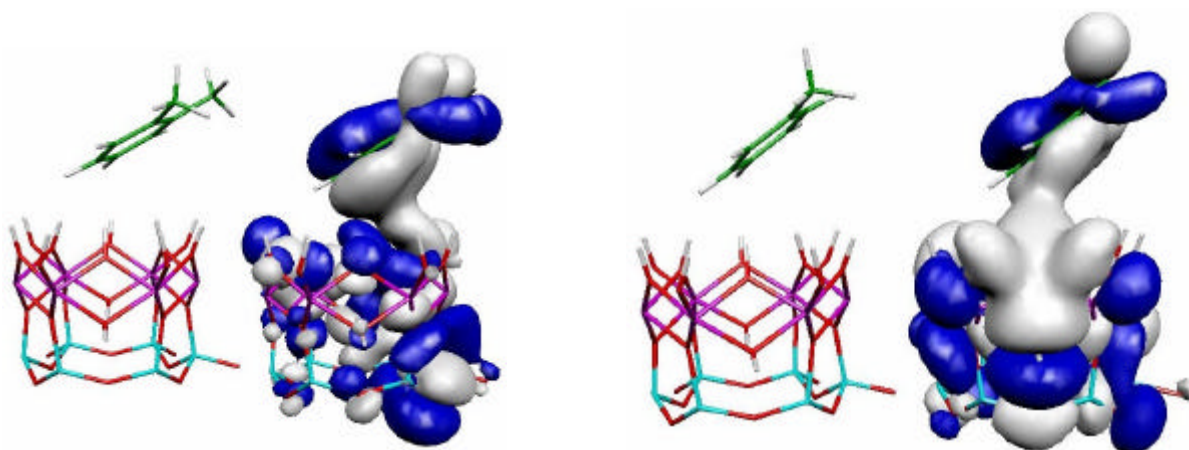


Figura 52. Orbitais moleculares dos complexos *o*-xileno-caulinita ($E=-15,12\text{eV}$) e tolueno-caulinita ($E=-15,49\text{eV}$), correspondendo ao HOMO-4 das moléculas de *o*-xileno e tolueno livres.

9.4 – Interação Metais Pesados-Caulinita

O estudo da interação de metais pesados-caulinita, tem o objetivo de identificar a possibilidade de uso da caulinita na extração destes metais em contaminação. O estudo seguiu basicamente a mesma metodologia dos casos anteriores. A energia de interação para o complexo Cádmio-Caulinita (**Figura 53**) obtida com o método ONIOM2(RHF/3-21G*:UFF) foi de -611kJmol^{-1} para a superfície dos oxigênios da caulinita e de -344kJmol^{-1} para a superfície hidroxilada da mesma. O erro de superposição de bases foi calculado através do método de correção de counterpoise para as duas faces do argilomineral. A diferença para a superfície de $(\text{SiO})_n$ tetraédrico foi de 74kJmol^{-1} e a diferença para a superfície de $(\text{AlOH})_n$ octaédrico foi de 5kJmol^{-1} . As energias encontram-se na **Tabela 5**. As distâncias obtidas foram de $3,4\text{Å}$, pela superfície hidroxilada, e de $2,51\text{Å}$, pela superfície dos oxigênios.

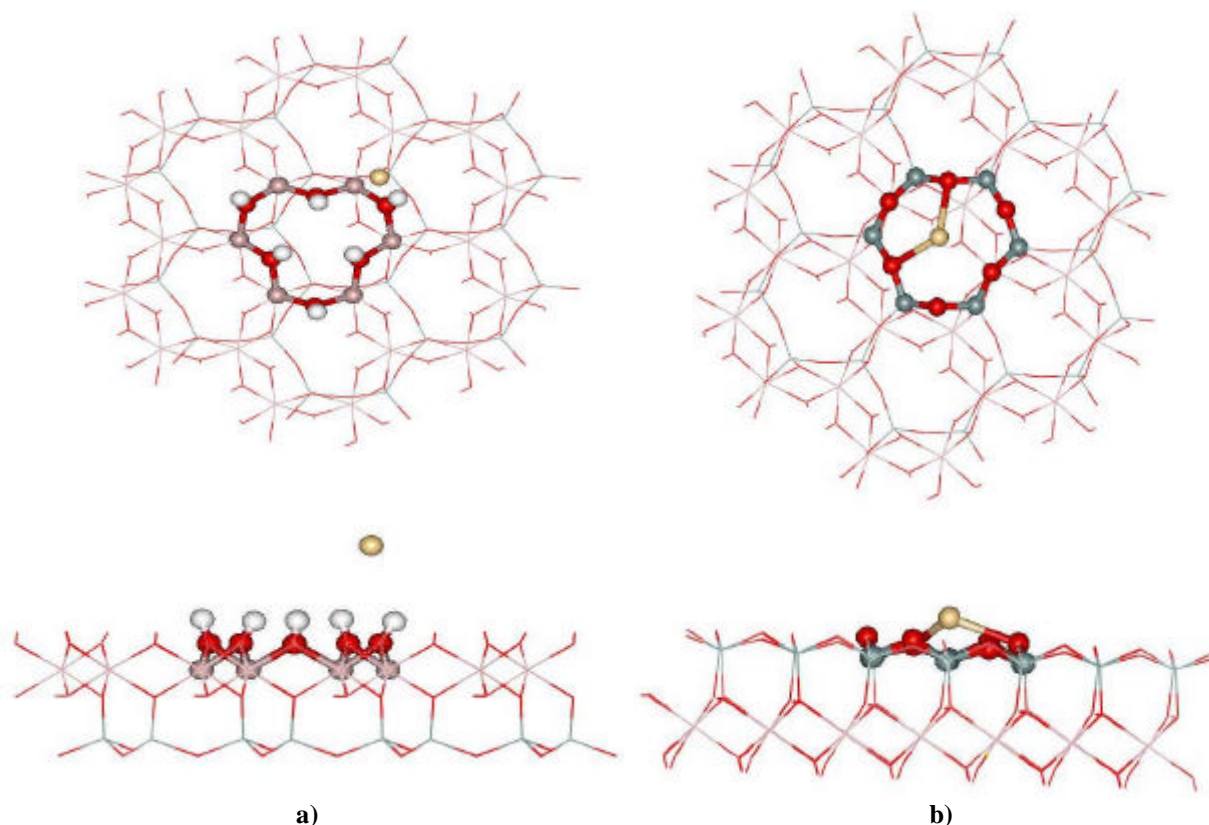


Figura 53. Modelos do complexo Cd^{2+} -Caulinita usados nos cálculos das energias de interação com o método ONIOM2(RHF/3-21G*:UFF). a) Interação pela superfície hidroxilada da caulinita; b) Interação pela superfície dos oxigênios da caulinita.

Tabela 5 - Energias de interação para os complexos Cádmiu-Caulinita pela face octaédrica (Cd-CO) e pela face tetraédrica (Cd-CT), usando o método ONIOM2(RHF/3-21G*:UFF).

	Com counterpoise	Sem counterpoise
Cd-CT	-7618,982415	-7593,759079
Cd ²⁺	-5439,401148	-5439,394648
Caulinita	-2179,376628	-2154,131477
DE (kJ/mol)	-537,00	-611,00
Cd-CO	-7343,579545	-7343,579545
Cd	-5439,395295	-5439,394648
Caulinita	-1904,055062	-1904,053846
DE (kJ/mol)	-339,00	-344,00

As energias de interação para os cátions cádmio, cobre, mercúrio, zinco e níquel foram calculadas com o modelo da **Figura 54**.

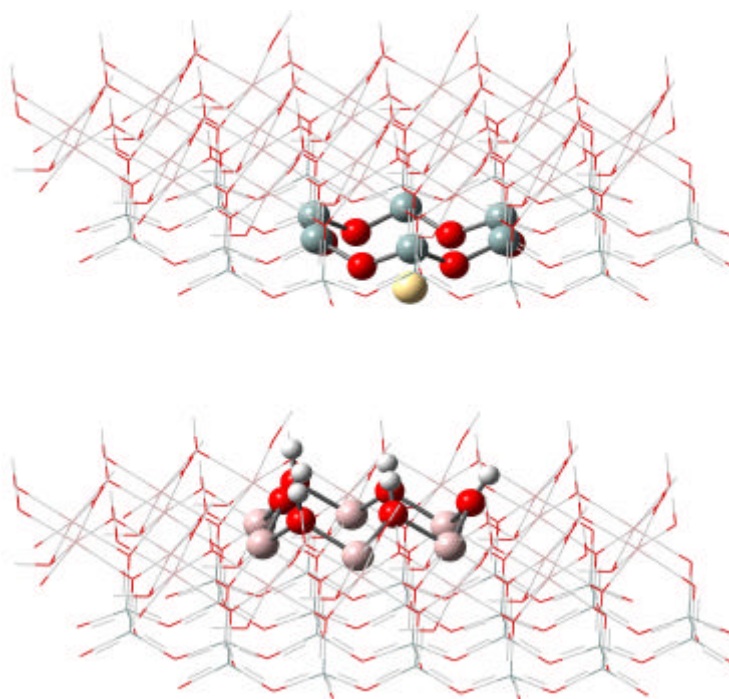


Figura 54. Modelo usado nos cálculos das energias de interação dos complexos Metais Pesados-Caulinita com os métodos ONIOM2(RHF/LANL2DZ:UFF) e ONIOM2(B3LYP/LANL2DZ:UFF).

Os resultados HF mostram que todas as adsorções acontecem preferencialmente pela face tetraédrica. O cobre seria o metal mais fortemente adsorvido pela caulinita ($3318,5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), seguido pelo mercúrio ($2119,9\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), zinco ($699,3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) e cádmio ($631,7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Para os resultados B3LYP, o cobre continua apresentando a maior energia de interação, porém, o valor encontrado de $1619,3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ foi praticamente a metade do indicado pelo método HF. Para os outros cátions houve troca na ordem das energias de interação, ficando o zinco ($937,9\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) em segundo, o mercúrio ($927,7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) em terceiro e o cádmio ($839,8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) em último. Por problemas computacionais, para o níquel somente foi obtida a energia de interação B3LYP com o valor de $1315,5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Tabela 6). Resultados experimentais⁵⁴ mostram que a ordem de afinidade da caulinita para Cu^{2+} e Ni^{2+} é a mesma encontrada com o método híbrido: $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$.

As distâncias obtidas para os complexos metal-caulinita, com o modelo de duas camadas, foram de $2,43\text{Å}$ para o cobre, $2,73$ para o mercúrio, de $2,18$ para o zinco, $2,54$ para cádmio e de $2,02$ para o níquel. A maior distância apresentada pela interação Hg-Caulinita pode ser, provavelmente, devido ao tamanho do elemento.

Tabela 6 - Energias de interação para os complexos metal-caulinita usando como modelo duas camadas da caulinita nos métodos ONIOM2(RHF/3-21G*:UFF) e ONIOM2(B3LYP/3-21G*:UFF)

	HF	B3LYP
Cobre	3318,5	1619,3
Mercúrio	2119,9	927,7
Zinco	699,3	937,9
Cádmio	631,7	839,8
Níquel	-	1315,5

As Tabelas 7 e 8 apresentam os valores das cargas avaliadas pela partição de Mülliken. As cargas foram estimadas com o método de Mülliken para as duas faces do complexo. Este método foi utilizado apenas para uma relação entre as mesmas bases (3-21G*) e modelos. Percebe-se que com a interação do cátion há uma variação nos valores e esta é mais acentuada para a superfície dos oxigênios da caulinita.

Tabela 7 - Cargas de Mülliken para a caulinita, com e sem adsorção do cádmio na face hidroxilada.

	Sem Cádmio	Com Cádmio
H-213	0,45	0,44
H-214	0,42	0,41
H-215	0,45	0,45
H-216	0,41	0,41
O-217	-0,91	-0,90
O-218	-0,92	-0,92
Al-219	1,03	1,03
Al-220	1,07	1,08
H-221	0,43	0,43
O-222	-0,91	-0,90
O-223	-0,88	-0,88
Al-224	1,07	1,06
O-225	-0,89	-0,88
Al-226	1,05	1,04
O-227	-0,91	-0,92
H-228	0,45	0,44
Al-229	1,07	1,09
Al-230	1,09	1,09

Tabela 8 - Cargas de Mülliken para a caulinita, com e sem adsorção pela face dos oxigênios.

	Sem Cádmio	Com Cádmio
Si-219	1,21	1,19
Si-220	1,23	1,21
O-221	-0,77	-0,84
O-222	-0,79	-0,82
O-223	-0,77	-0,82
O-224	-0,77	-0,84
Si-225	1,25	1,23
Si-226	1,22	1,21
O-227	-0,77	-0,82
Si-228	1,24	1,22
O-229	-0,80	-0,86
Si-230	1,23	1,21

O mapa de superfície do complexo Cd-caulinita, traçado para a face hidroxilada do argilomineral, indica que a estabilidade da interação deve acontecer a uma maior distância com relação à superfície da caulinita (Figura 55). Logo, pode-se concluir que há uma repulsão significativa do Cd^{2+} por esta superfície.

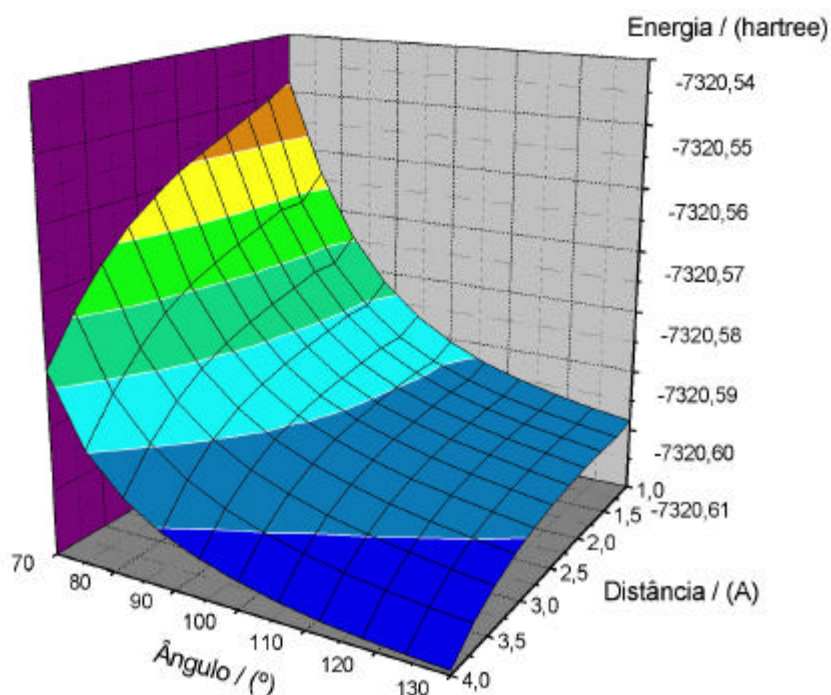


Figura 55 - Mapa de superfície para a face hidroxilada do complexo Cádmio/Caulinita.

10 – Conclusões

A análise dos conjuntos de base mostrou que os pseudopotenciais são mais rapidamente resolvidos (em número de iteração por minuto), do que as bases contraídas para modelos mais simples. Entretanto, quando o modelo cresce e torna-se mais complexo, a velocidade de cálculo com os pseudopotenciais torna-se próxima da velocidade usando bases contraídas.

Os resultados dos cálculos de frequência, semi-empíricos e *ab initio*, das hidroxilas internas e externas da caulinita, sugerem que as hidroxilas internas estiram em número de onda menor do que as hidroxilas externas. Isto indica que os hidrogênios internos estão mais fracamente ligados, sendo possivelmente os mais ácidos.

Para os parâmetros estruturais, a melhor distância O-H encontrada foi para o método híbrido ONIOM2(RHF/3-21G*:Dreiding). No entanto, para os ângulos os melhores valores encontrados foram para o ONIOM2(B3LYP/3-21G*:Dreiding). Comparando com o valor experimental o ONIOM2(B3LYP/3-21G*:Dreiding) apresenta um erro de cerca de 2% para a distância e 4% para os ângulos. Por outro lado o ONIOM2(RHF/3-21G*:Dreiding) apresenta um erro de 0,6% para a distância e 12% para o ângulo. Portanto, na média o método ONIOM usando B3LYP na camada alta apresentou os melhores resultados.

No estudo das energias de interação dos complexos BTEX-Caulinita, os resultados obtidos apontam para uma adsorção preferencial pela superfície octaédrica da caulinita, ao invés da face tetraédrica do mineral. Os valores das energias sugerem que a caulinita poderia ser usada para retardar a difusão das moléculas monoaromáticas no solo, evitando que estas atinjam os aquíferos. A análise das cargas mostrou que, de uma forma geral, os átomos mais próximos das superfícies da caulinita sofrem alterações nas suas cargas, ficando os carbonos mais eletropositivos e os hidrogênios mais eletronegativos. Para as moléculas mono e di-substituídas, o carbono ligado ao grupamento metila (ou etila) é mais eletropositivo do que os outros carbonos da molécula. Para o etilbenzeno houve elevação da carga positiva desse carbono e da carga negativa

dos carbonos da etila. As moléculas adsorvidas ficaram parcialmente positivas na interação com a caulinita.

Pelos espectros teóricos na região do infravermelho, calculados com o método AM1, foi observada a redução na intensidade das bandas referentes às hidroxilas externas da caulinita, indicando uma provável interação das moléculas monoaromáticas com o argilomineral e um deslocamento das bandas de estiramento C-H para frequências menores.

As curvas de níveis dos mapas de potencial eletrostático indicam mudanças de densidade eletrônica tanto nas moléculas quanto na caulinita, sugerindo uma redistribuição das cargas, o que concorda com os resultados de Mülliken e ChelpG encontrados.

O orbitais moleculares do benzeno, *o*-xileno e tolueno sugerem que a interação ocorre através da nuvem eletrônica π do anel aromático destas moléculas. No caso do etilbenzeno a interação se dá de forma mais localizada do que para as outras moléculas.

As energias de interação, obtidas com o método ONIOM usando duas camadas da caulinita como modelo para os complexos metais pesados-caulinita, indicam que as interações são fortes e a ordem de afinidade para os resultados DFT concorda com os valores experimentais do Cu^{2+} e Ni^{2+} , sendo a ordem $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$.

11 – Perspectivas

- Otimizar os parâmetros de rede da caulinita empregando métodos periódicos.
- Verificar a influência de substituições isomórficas nos parâmetros de rede e na capacidade de adsorção da caulinita.
- Realizar outras tentativas, com estratégias diferentes, para otimizar as geometrias de complexos, tanto de moléculas orgânicas quanto de metais com a caulinita, usando modelos com uma e duas camadas da caulinita, o método híbrido ONIOM e níveis de teorias mais sofisticadas.

12 – Referências

1. Gorb, L. G.; Aksenenko, E. V.; Adams, J. W.; Larson, S. L.; Weiss, C. A.; Leszczynska, D.; Leszczynski, J.; *J. Mol. Struct.*, **1998**, *425*, 129.
2. Benco, L.; Tunega, D.; Hafner, J.; Lischka, H.; *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *333*, 479.
3. Tunega, D.; Benco, L.; Haberhauer, G.; Gerzabek, M. H.; Lischka, H.; *J. Phys. Chem B.* **2002**, *106*, 11515.
4. Skipper, N. T.; Refson, K.; McConnell, J. D. C.; *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 7434.
5. Delville, A.; Sokolowski, S.; *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6261.
6. Delville, A.; *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 2033.
7. Bridgeman, C. H.; Skipper, N. T.; *J. Phys.-Condes. Matter* **1997**, *9*, 4081.
8. Teppen, B. J.; Rasmussen, K.; Bertsch, P. M.; Miller, D. M.; Schafer, L.; *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 1579.
9. Teppen, B. J.; Yu, C. H.; Miller, D. M.; Schafer, L.; *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 144.
10. Teppen, B. J.; Yu, C. H.; Newton, S. Q.; Miller, D. M.; Schafer, L.; *J. Mol. Struct.* **1998**, *445*, 65.
11. Smirnov, K. S.; Bougeard, D.; *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 5266.
12. Rong, T. J.; Xiao, J. K.; *Mater. Lett.* **2002**, *57*, 297
13. Michalková, A.; Tunega, D.; Nagy, L. T.; *J. Mol. Struct.* **2002**, *581*, 37.
14. Hobbs, J. D.; Cygan, R. T.; Nagy, K. L.; Schultz, P. A.; Sears, M. P.; *Amer. Mineral.* **1997**, *82*, 657.
15. Bougeard, D.; Smirnov, K. S.; Geidel, E.; *J. Phys. Chem.* **2000**, *104(B)*, 9210.
16. Maliyekkal, S. M.; Rene, E. R.; Philip, L.; Swaminathan, T.; *J. Hazar. Mat.* **2004**, *109B*, 201.
17. Tunega, D.; Haberhauer, G.; Gerzabek, M. H.; Lischka, ; *Langmuir.* **2002**, *18*, 139.
18. Frost, R. L.; Kristóf, J.; Horváth, E.; Klopogge, J. T.; *Langmuir.* **2001**, *17*, 3216.

19. Frost, R. L.; Van Der Gaast, S. J.; Zbik, M.; Kloprogge, J. T.; Paroz, G. N.; *App. Clay Sci.* **2002**, *20*, 177.
20. Takenawa, R.; Komori, Y.; Hayashi, S.; Kawamata, J.; Kuroda, K.; *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3741.
21. Frost, R. L.; Kristóf, J.; Kloprogge, J. T.; Horváth, E.; *Langmuir.* **2001**, *17*, 4067.
22. Komori, Y.; Enoto, H.; Takenawa, R.; Hayashi, S.; Sugahara, Y.; Kuroda, K.; *Langmuir*, **2000**, *16*, 5506.
23. Hess, A. C.; Saunders, V. R.; *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 4367.
24. Comba, P.; Hambley, T.; *Molecular Modeling of Inorganic Compounds*, VHC: Weinheim, 1995.
25. Koch, W.; Holthausen, M. C.; *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2^o ed., Wiley: New York, 2002.
26. Born, M.; Oppenheimer, R.; *Annalen der Physik*, **1927**, *84*, 457.
27. Jensen, F.; *Introduction to Computational Chemistry*, 2^o ed., Wiley: Chichester, 2007.
28. Hückel, E.; *Zeitschrift für Physik*, **1931**, *70*, 204.
29. Pariser, R.; Parr, R.; *J. Chem. Phys.*, **1953**, *21*, 466.
30. Pople, J. A.; *Transactions of the Faraday Society*, **1953**, *49*, 1375.
31. Segal, G. A.; Pople, J. A.; *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 3289.
32. Dewar, M. J. S.; Thiel, W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4499.
33. Dewar, M. J. S.; Thiel, W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4899.
34. Dewar, M. J. S.; Zoebish, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902.
35. Stewart, J. J. P.; *J. Comp. Chem.* **1989**, *10*, 209.
36. Stewart, J. J. P.; *QCPE Bull.* **1983**, *3*.
37. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.;

- Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A.; *Gaussian, Inc.*, Pittsburgh, 2003.
38. Lowe, J. P.; Peterson, K. A.; *Quantum Chemistry*, 3^o ed., Elsevier: San Diego, 2006.
39. Hohenberg, P.; Kohn, W.; *Phys. Rev. B* **1964**, 136, 864.
40. Kohn, W.; Sham, L. J.; *Phys. Rev. A* **1965**, 140, 1133.
41. Becke, A. D.; *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
42. Svensson, M.; Humbel, S.; Froese, R. D. J.; Matsubara, T.; Sieber, S.; Morokuma, K.; *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 19357.
43. Humbel, S.; Sieber, S.; Morokuma, K.; *J. Chem. Phys.* **1996**, 105 (5), 1959.
44. http://www.dnpm.br/mostra_arquivo.asp?IDBancoArquivoArquivo=365, acessado em setembro de 2003.
45. Moore, D. M.; Reynolds, R. C.; *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford University Press, 1997.
46. Bailey, S. W. Structures of Layer Silicates. In *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification*. Brindley, G. E.; Brown, G., eds.; Mineralogical Society: New York, 1980.
47. Santos, P. S. *Tecnologia de Argilas Aplicada às Argilas Brasileiras*. Edgar Blücher: São Paulo, 1975.
48. Castro, E. A. S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Pará, Brasil, 2003.
49. Roldán, R.; Romero, F. J.; Jiménez, C.; Borau, V.; Marinas, J. M.; *App. Cat. A* **2004**, 266, 203.
50. Corseuil, H. X.; *Rev. Sanit. Amb.* **1997**, 2 (2), 50.
51. Ueno, Y.; Horiuchi, T.; Niwa, O.; Zhou, H. S.; Yamada, T.; Honma, I.; *Sens. and Act.* **2003**, 95B, 282
52. Miranda-Trevino, J. C.; Coles, C. A.; *App. Clay Sci.* **2003**, 23, 133.
53. Pierangeli, M. A. P.; Guilherme, L. R. G.; Oliveira, L. R.; Curi, N.; Silva, M. L. N.; *Pesq. Agropec, Bras.* **2003**, 38 (6), 737.

54. Yavuz, Ö.; Altunkaynak, Y.; Güzel, F.; *Water research* **2003**, *37*, 948.
55. Stevens, W.; Bash, H.; Krauss, J.; *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 602.
56. Hay, P. J.; Wadt, W. R.; *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270.
57. Rappé, A. K.; Smedly, T.; Goddard, I. W. A.; *J. Phys. Chem.* **1981**, *3*, 1.
58. Scott, A. P.; Radom, L.; *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16502.
59. Bish, D. L.; *Clays Clay Miner.* **1993**, *41*, 738.
60. Schmidt, M. W.; Baldrige, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S. J.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery, J. A.; *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347.
61. Schaftenaar, G.; Noordik, J.H.; *J. Comput.-Aided Mol. Design* **2000**, *14*, 123.
62. Portmann, S.; Lüthi, H. P.; *CHIMIA*, **2000**, *54*, 766.
63. Boys, S. F.; Bernardi, F.; *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553.
64. Balan, E.; Saitta, A. M.; Mauri, F.; Calas, G.; *Amer. Mineral.* **2001**, *86*, 1321.
65. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, acessado em maio de 2007.

ANEXO I

Tabelas de Cargas dos Complexos BTEX-Caulinita

Tabela 9 – Cargas de Mülliken (CM) e ChelpG (CC) para o benzeno livre (BL), adsorvido na folha octaédrica (BO) e adsorvido na folha tetraédrica (BT) da caulinita; Cargas CM e CC para a caulinita livre (CL), com o benzeno adsorvido na folha octaédrica (CO) e adsorvido na folha tetraédrica (CT).

Benzeno						
	CM-BL	CM-BO	CM-BT	CC-BL	CC-BO	CC-BT
1 C	-0,19	-0,22	-0,18	-0,12	-0,09	-0,08
2 C	-0,19	-0,22	-0,18	-0,09	-0,03	-0,09
3 C	-0,19	-0,20	-0,18	-0,10	-0,11	-0,10
4 C	-0,19	-0,18	-0,17	-0,12	-0,10	-0,05
5 C	-0,19	-0,19	-0,18	-0,09	-0,10	-0,10
6 C	-0,19	-0,20	-0,18	-0,10	-0,08	-0,11
7 H	0,19	0,18	0,19	0,11	0,04	0,10
8 H	0,19	0,21	0,19	0,10	0,05	0,10
9 H	0,19	0,21	0,19	0,10	0,12	0,11
10 H	0,19	0,21	0,21	0,11	0,12	0,09
11 H	0,19	0,21	0,20	0,10	0,12	0,10
12 H	0,19	0,20	0,18	0,10	0,10	0,11
Caulinita						
	CM-CL	CM-CO	CM-CT	CC-CL	CC-CO	CC-CT
1 Si	1,03	1,03	1,03	1,26	1,24	1,28
2 Si	1,11	1,11	1,11	1,43	1,46	1,47
3 O	-0,48	-0,49	-0,49	-0,70	-0,71	-0,67
4 O	-0,59	-0,59	-0,60	-0,70	-0,70	-0,64
5 O	-0,57	-0,57	-0,57	-0,66	-0,68	-0,67
6 O	-0,57	-0,57	-0,58	-0,67	-0,66	-0,66
7 O	-0,49	-0,50	-0,49	-0,70	-0,72	-0,70
8 O	-0,59	-0,59	-0,59	-0,68	-0,68	-0,71
9 Si	1,03	1,03	1,03	1,05	1,03	1,07
10 Si	1,17	1,17	1,18	1,55	1,52	1,48
11 O	-0,61	-0,61	-0,61	-0,87	-0,86	-0,84
12 O	-0,66	-0,66	-0,66	-0,83	-0,84	-0,84
13 O	-0,56	-0,56	-0,56	-0,65	-0,65	-0,67
14 Si	1,02	1,02	1,02	1,07	1,06	1,10
15 O	-0,58	-0,58	-0,58	-0,56	-0,56	-0,58
16 Si	1,12	1,12	1,11	1,46	1,47	1,38
17 O	-0,50	-0,50	-0,50	-0,70	-0,72	-0,69
18 O	-0,51	-0,50	-0,51	-0,67	-0,69	-0,68
19 H	0,33	0,33	0,33	0,37	0,38	0,37
20 O	-0,59	-0,60	-0,60	-0,81	-0,82	-0,82
21 H	0,33	0,33	0,33	0,38	0,39	0,38
22 O	-0,60	-0,60	-0,60	-0,82	-0,82	-0,80
23 Al	0,82	0,82	0,81	1,30	1,32	1,25
24 Al	0,81	0,82	0,81	1,35	1,38	1,31
25 O	-0,68	-0,68	-0,68	-0,94	-0,91	-0,91
26 H	0,39	0,38	0,39	0,43	0,46	0,42
27 O	-0,69	-0,68	-0,69	-0,82	-0,85	-0,86
28 O	-0,63	-0,64	-0,63	-0,89	-0,92	-0,84
29 Al	0,50	0,49	0,50	1,06	1,05	1,07
30 O	-0,61	-0,62	-0,61	-0,71	-0,79	-0,69
31 Al	0,51	0,52	0,51	0,95	0,98	0,99
32 O	-0,66	-0,66	-0,66	-0,52	-0,55	-0,54
33 O	-0,60	-0,60	-0,60	-0,86	-0,87	-0,87

34 O	-0,61	-0,63	-0,61	-0,71	-0,71	-0,70
35 O	-0,66	-0,67	-0,66	-0,80	-0,82	-0,82
36 H	0,39	0,41	0,39	0,44	0,47	0,43
37 O	-0,50	-0,50	-0,50	-0,76	-0,75	-0,77
38 Al	0,58	0,58	0,58	1,25	1,24	1,29
39 Al	0,61	0,61	0,61	1,21	1,28	1,22
40 O	-0,67	-0,67	-0,67	-0,61	-0,58	-0,64
41 O	-0,64	-0,64	-0,64	-0,89	-0,95	-0,90
42 O	-0,65	-0,65	-0,65	-0,92	-0,88	-0,92
43 H	0,38	0,39	0,38	0,44	0,46	0,47
44 H	0,39	0,42	0,39	0,42	0,44	0,42
45 H	0,39	0,39	0,39	0,48	0,44	0,48
46 H	0,35	0,36	0,35	0,41	0,39	0,41
47 O	-0,51	-0,51	-0,51	-0,75	-0,78	-0,75
48 H	0,34	0,34	0,34	0,42	0,43	0,42
49 H	0,38	0,38	0,38	0,47	0,50	0,47
50 H	0,44	0,44	0,44	0,46	0,47	0,46
51 H	0,35	0,34	0,34	0,43	0,43	0,43
52 H	0,38	0,38	0,38	0,48	0,48	0,48
53 H	0,39	0,39	0,39	0,49	0,49	0,48
54 H	0,40	0,40	0,40	0,52	0,52	0,50
55 H	0,04	0,04	0,04	-0,17	-0,18	-0,18
56 H	0,03	0,03	0,02	-0,19	-0,20	-0,20
57 H	0,08	0,08	0,08	-0,12	-0,10	-0,13
58 H	0,08	0,09	0,08	-0,10	-0,11	-0,11
59 H	0,09	0,08	0,08	-0,11	-0,13	-0,12
60 H	0,10	0,09	0,09	-0,09	-0,09	-0,10
61 H	-0,11	-0,11	-0,11	-0,16	-0,16	-0,16
62 H	-0,11	-0,11	-0,11	-0,17	-0,17	-0,18
63 H	-0,14	-0,14	-0,14	-0,23	-0,22	-0,23

Tabela 10 – Cargas de Mülliken (CM) e ChelpG (CC) para o etilbenzeno livre (EL), adsorvido na folha octaédrica (EO) e adsorvido na folha tetraédrica (ET) da caulinita; Cargas CM e CC para a caulinita livre (CL), com o etilbenzeno adsorvido na folha octaédrica (CO) e adsorvido na folha tetraédrica (CT).

Etilbenzeno						
	CM-EL	CM-EO	CM-ET	CC-EL	CC-EO	CC-ET
1 C	-0,18	-0,21	0,05	-0,12	-0,06	0,23
2 C	-0,19	-0,23	-0,19	-0,11	-0,08	-0,22
3 C	-0,18	-0,20	-0,17	-0,12	-0,09	-0,05
4 C	-0,19	-0,19	-0,17	-0,17	-0,16	-0,06
5 C	0,04	0,03	-0,18	0,06	0,12	-0,08
6 C	-0,19	-0,21	-0,19	-0,17	-0,17	-0,23
7 H	0,18	0,18	0,19	0,11	0,05	0,13
8 H	0,18	0,20	0,20	0,11	0,06	0,11
9 H	0,18	0,21	0,21	0,11	0,12	0,10
10 H	0,18	0,21	0,20	0,13	0,14	0,11
11 H	0,18	0,20	0,18	0,13	0,11	0,17
12 C	-0,44	-0,45	-0,45	-0,04	-0,14	-0,18
13 H	0,20	0,22	0,23	0,02	0,07	0,08
14 H	0,20	0,21	0,21	0,02	0,07	0,08
15 C	-0,54	-0,57	-0,56	0,01	-0,03	-0,06
16 H	0,19	0,21	0,20	0,00	0,03	0,02
17 H	0,19	0,22	0,20	0,00	0,00	0,00
18 H	0,19	0,21	0,19	0,01	0,03	0,05
Caulinita						
	CM-CL	CM-CO	CM-CT	CC-CL	CC-CO	CC-CT
1 Si	1,03	1,03	1,03	1,26	1,26	1,35
2 Si	1,11	1,11	1,11	1,43	1,47	1,49
3 O	-0,48	-0,48	-0,49	-0,70	-0,70	-0,68
4 O	-0,59	-0,59	-0,60	-0,70	-0,69	-0,65
5 O	-0,57	-0,57	-0,57	-0,66	-0,68	-0,69
6 O	-0,57	-0,57	-0,58	-0,67	-0,65	-0,66
7 O	-0,49	-0,49	-0,50	-0,70	-0,71	-0,72
8 O	-0,59	-0,59	-0,59	-0,68	-0,69	-0,75
9 Si	1,03	1,03	1,03	1,05	1,02	1,08
10 Si	1,17	1,17	1,18	1,55	1,50	1,47
11 O	-0,61	-0,61	-0,61	-0,87	-0,86	-0,83
12 O	-0,66	-0,66	-0,66	-0,83	-0,83	-0,88
13 O	-0,56	-0,56	-0,57	-0,65	-0,66	-0,70
14 Si	1,02	1,02	1,02	1,07	1,09	1,13
15 O	-0,58	-0,58	-0,58	-0,56	-0,56	-0,61
16 Si	1,12	1,12	1,11	1,46	1,47	1,40
17 O	-0,50	-0,50	-0,50	-0,70	-0,69	-0,70
18 O	-0,51	-0,51	-0,51	-0,67	-0,68	-0,69
19 H	0,33	0,33	0,33	0,37	0,37	0,37
20 O	-0,59	-0,60	-0,60	-0,81	-0,83	-0,83
21 H	0,33	0,33	0,33	0,38	0,38	0,38
22 O	-0,60	-0,60	-0,61	-0,82	-0,82	-0,82
23 Al	0,82	0,82	0,81	1,30	1,26	1,29
24 Al	0,81	0,83	0,82	1,35	1,30	1,38
25 O	-0,68	-0,68	-0,68	-0,94	-0,87	-0,90

26 H	0,39	0,38	0,39	0,43	0,44	0,42
27 O	-0,69	-0,68	-0,69	-0,82	-0,88	-0,86
28 O	-0,63	-0,64	-0,63	-0,89	-0,86	-0,87
29 Al	0,50	0,50	0,50	1,06	0,94	1,05
30 O	-0,61	-0,62	-0,61	-0,71	-0,72	-0,71
31 Al	0,51	0,51	0,51	0,95	0,98	1,02
32 O	-0,66	-0,67	-0,66	-0,52	-0,60	-0,58
33 O	-0,60	-0,60	-0,60	-0,86	-0,86	-0,86
34 O	-0,61	-0,63	-0,61	-0,71	-0,66	-0,73
35 O	-0,66	-0,67	-0,66	-0,80	-0,77	-0,80
36 H	0,39	0,41	0,39	0,44	0,44	0,44
37 O	-0,50	-0,51	-0,51	-0,76	-0,74	-0,78
38 Al	0,58	0,58	0,57	1,25	1,15	1,24
39 Al	0,61	0,61	0,61	1,21	1,31	1,21
40 O	-0,67	-0,66	-0,66	-0,61	-0,53	-0,61
41 O	-0,64	-0,65	-0,65	-0,89	-0,96	-0,90
42 O	-0,65	-0,65	-0,65	-0,92	-0,82	-0,90
43 H	0,38	0,39	0,38	0,44	0,49	0,48
44 H	0,39	0,42	0,38	0,42	0,41	0,42
45 H	0,39	0,39	0,39	0,48	0,42	0,47
46 H	0,35	0,36	0,35	0,41	0,36	0,41
47 O	-0,51	-0,50	-0,51	-0,75	-0,77	-0,75
48 H	0,34	0,34	0,34	0,42	0,43	0,42
49 H	0,38	0,38	0,38	0,47	0,50	0,47
50 H	0,44	0,44	0,44	0,46	0,46	0,46
51 H	0,35	0,34	0,34	0,43	0,41	0,42
52 H	0,38	0,38	0,38	0,48	0,48	0,48
53 H	0,39	0,39	0,39	0,49	0,49	0,49
54 H	0,40	0,40	0,40	0,52	0,52	0,51
55 H	0,04	0,03	0,03	-0,17	-0,20	-0,19
56 H	0,03	0,04	0,03	-0,19	-0,18	-0,19
57 H	0,08	0,09	0,08	-0,12	-0,11	-0,13
58 H	0,08	0,09	0,08	-0,10	-0,10	-0,11
59 H	0,09	0,08	0,07	-0,11	-0,11	-0,13
60 H	0,10	0,09	0,08	-0,09	-0,08	-0,11
61 H	-0,11	-0,11	-0,11	-0,16	-0,15	-0,16
62 H	-0,11	-0,11	-0,11	-0,17	-0,18	-0,18
63 H	-0,14	-0,14	-0,14	-0,23	-0,23	-0,24

Tabela 11 – Cargas de Mülliken (CM) e ChelpG (CC) para o tolueno livre (TL), adsorvido na folha octaédrica (TO) e adsorvido na folha tetraédrica (TT) da caulinita; Cargas CM e CC para a caulinita livre (CL), com o tolueno adsorvido na folha octaédrica (CO) e adsorvido na folha tetraédrica (CT)

Tolueno						
	CM-TL	CM-TO	CM-TT	CC-TL	CC-TO	CC-TT
1 C	-0,18	-0,21	0,04	-0,07	-0,07	0,28
2 C	-0,19	-0,23	-0,18	-0,18	-0,08	-0,22
3 C	-0,18	-0,20	-0,17	-0,05	-0,09	-0,05
4 C	-0,19	-0,19	-0,15	-0,24	-0,23	-0,03
5 C	0,01	0,01	-0,17	0,21	0,21	-0,10
6 C	-0,19	-0,21	-0,18	-0,22	-0,18	-0,22
7 H	0,18	0,18	0,18	0,11	0,05	0,13
8 H	0,18	0,20	0,20	0,12	0,06	0,11
9 H	0,18	0,21	0,21	0,10	0,12	0,09
10 H	0,18	0,20	0,20	0,14	0,15	0,11
11 H	0,18	0,20	0,18	0,12	0,12	0,14
12 C	-0,60	-0,61	-0,61	-0,37	-0,43	-0,43
13 H	0,21	0,22	0,21	0,11	0,14	0,11
14 H	0,21	0,23	0,23	0,11	0,14	0,15
15 H	0,20	0,21	0,21	0,11	0,13	0,13
Caulinita						
	CM-CL	CM-CO	CM-CT	CC-CL	CC-CO	CC-CT
1 Si	1,03	1,03	1,03	1,26	1,25	1,31
2 Si	1,11	1,11	1,11	1,43	1,46	1,49
3 O	-0,48	-0,48	-0,48	-0,70	-0,71	-0,67
4 O	-0,59	-0,59	-0,60	-0,70	-0,70	-0,64
5 O	-0,57	-0,57	-0,57	-0,66	-0,68	-0,68
6 O	-0,57	-0,57	-0,58	-0,67	-0,66	-0,66
7 O	-0,49	-0,49	-0,50	-0,70	-0,72	-0,72
8 O	-0,59	-0,59	-0,59	-0,68	-0,69	-0,73
9 Si	1,03	1,03	1,04	1,05	1,03	1,07
10 Si	1,17	1,17	1,19	1,55	1,51	1,49
11 O	-0,61	-0,61	-0,61	-0,87	-0,86	-0,84
12 O	-0,66	-0,66	-0,66	-0,83	-0,85	-0,84
13 O	-0,56	-0,56	-0,57	-0,65	-0,65	-0,68
14 Si	1,02	1,02	1,02	1,07	1,08	1,08
15 O	-0,58	-0,58	-0,58	-0,56	-0,56	-0,57
16 Si	1,12	1,12	1,11	1,46	1,48	1,38
17 O	-0,50	-0,50	-0,50	-0,70	-0,70	-0,69
18 O	-0,51	-0,51	-0,50	-0,67	-0,69	-0,69
19 H	0,33	0,33	0,33	0,37	0,38	0,37
20 O	-0,59	-0,60	-0,60	-0,81	-0,82	-0,83
21 H	0,33	0,33	0,33	0,38	0,38	0,38
22 O	-0,60	-0,60	-0,61	-0,82	-0,82	-0,81
23 Al	0,82	0,82	0,81	1,30	1,35	1,28
24 Al	0,81	0,83	0,81	1,35	1,37	1,32
25 O	-0,68	-0,68	-0,68	-0,94	-0,92	-0,93
26 H	0,39	0,38	0,39	0,43	0,45	0,42
27 O	-0,69	-0,68	-0,69	-0,82	-0,87	-0,84
28 O	-0,63	-0,64	-0,63	-0,89	-0,91	-0,85

29 AI	0,50	0,50	0,50	1,06	1,07	1,13
30 O	-0,61	-0,62	-0,61	-0,71	-0,79	-0,72
31 AI	0,51	0,51	0,51	0,95	1,00	0,98
32 O	-0,66	-0,67	-0,66	-0,52	-0,59	-0,53
33 O	-0,60	-0,60	-0,61	-0,86	-0,88	-0,87
34 O	-0,61	-0,63	-0,61	-0,71	-0,70	-0,71
35 O	-0,66	-0,67	-0,66	-0,80	-0,80	-0,80
36 H	0,39	0,41	0,39	0,44	0,45	0,43
37 O	-0,50	-0,51	-0,51	-0,76	-0,77	-0,78
38 AI	0,58	0,58	0,58	1,25	1,25	1,29
39 AI	0,61	0,61	0,61	1,21	1,29	1,19
40 O	-0,67	-0,66	-0,67	-0,61	-0,57	-0,66
41 O	-0,64	-0,65	-0,64	-0,89	-0,96	-0,89
42 O	-0,65	-0,65	-0,65	-0,92	-0,89	-0,94
43 H	0,38	0,39	0,38	0,44	0,48	0,46
44 H	0,39	0,42	0,38	0,42	0,43	0,42
45 H	0,39	0,39	0,39	0,48	0,45	0,48
46 H	0,35	0,36	0,35	0,41	0,38	0,41
47 O	-0,51	-0,50	-0,52	-0,75	-0,77	-0,77
48 H	0,34	0,34	0,34	0,42	0,43	0,42
49 H	0,38	0,38	0,38	0,47	0,50	-0,78
50 H	0,44	0,44	0,44	0,46	0,47	1,29
51 H	0,35	0,34	0,34	0,43	0,42	1,19
52 H	0,38	0,38	0,38	0,48	0,48	-0,66
53 H	0,39	0,39	0,38	0,49	0,49	-0,89
54 H	0,40	0,40	0,40	0,52	0,51	-0,94
55 H	0,04	0,03	0,02	-0,17	-0,19	0,46
56 H	0,03	0,04	0,01	-0,19	-0,19	0,42
57 H	0,08	0,09	0,07	-0,12	-0,11	0,48
58 H	0,08	0,09	0,08	-0,10	-0,11	0,41
59 H	0,09	0,08	0,07	-0,11	-0,12	-0,77
60 H	0,10	0,09	0,08	-0,09	-0,10	0,42
61 H	-0,11	-0,11	-0,11	-0,16	-0,15	-0,16
62 H	-0,11	-0,11	-0,11	-0,17	-0,18	-0,18
63 H	-0,14	-0,14	-0,14	-0,23	-0,23	-0,24

Tabela 12 – Cargas de Mülliken (CM) e ChelpG (CC) para o *orto*-xileno livre (OL), adsorvido na folha octaédrica (OO) linita e adsorvido na folha tetraédrica (OT) da caulinita; Cargas CM e CC para a caulinita livre (CL), com o *orto*-xileno adsorvido na folha octaédrica (CO) e adsorvido na folha tetraédrica (CT).

<i>orto</i> -Xileno						
	CM-OL	CM-OO	CM-OT	CC-OL	CC-OO	CC-OT
1 C	-0,19	-0,22	0,02	-0,11	-0,12	0,12
2 C	-0,19	-0,23	0,03	-0,12	-0,06	0,11
3 C	-0,18	-0,21	-0,18	-0,20	-0,19	-0,19
4 C	0,00	0,01	-0,16	0,08	0,06	-0,04
5 C	0,01	0,01	-0,18	0,10	0,09	-0,12
6 C	-0,18	-0,20	-0,19	-0,21	-0,16	-0,20
7 H	0,18	0,18	0,19	0,11	0,06	0,14
8 H	0,18	0,20	0,21	0,12	0,07	0,11
9 H	0,18	0,20	0,20	0,14	0,14	0,12
10 H	0,18	0,19	0,18	0,13	0,12	0,14
11 C	-0,60	-0,62	-0,62	-0,35	-0,36	-0,26
12 H	0,21	0,22	0,21	0,10	0,12	0,07
13 H	0,21	0,23	0,23	0,10	0,12	0,11
14 H	0,20	0,21	0,21	0,11	0,12	0,09
15 C	-0,60	-0,62	-0,62	-0,30	-0,22	-0,33
16 H	0,21	0,22	0,21	0,09	0,08	0,09
17 H	0,21	0,23	0,23	0,09	0,09	0,13
18 H	0,20	0,22	0,21	0,11	0,09	0,11
Caulinita						
	CM-CL	CM-CO	CM-CT	CC-CL	CC-CO	CC-CT
1 Si	1,03	1,03	1,02	1,26	1,26	1,30
2 Si	1,11	1,11	1,11	1,43	1,47	1,49
3 O	-0,48	-0,49	-0,49	-0,70	-0,72	-0,69
4 O	-0,59	-0,59	-0,60	-0,70	-0,71	-0,64
5 O	-0,57	-0,57	-0,58	-0,66	-0,69	-0,70
6 O	-0,57	-0,57	-0,58	-0,67	-0,66	-0,66
7 O	-0,49	-0,49	-0,50	-0,70	-0,73	-0,72
8 O	-0,59	-0,59	-0,60	-0,68	-0,69	-0,73
9 Si	1,03	1,03	1,04	1,05	1,03	1,05
10 Si	1,17	1,17	1,19	1,55	1,53	1,47
11 O	-0,61	-0,61	-0,61	-0,87	-0,87	-0,85
12 O	-0,66	-0,66	-0,66	-0,83	-0,85	-0,84
13 O	-0,56	-0,56	-0,57	-0,65	-0,65	-0,67
14 Si	1,02	1,02	1,02	1,07	1,07	1,09
15 O	-0,58	-0,58	-0,58	-0,56	-0,55	-0,57
16 Si	1,12	1,12	1,11	1,46	1,48	1,40
17 O	-0,50	-0,50	-0,51	-0,70	-0,70	-0,70
18 O	-0,51	-0,51	-0,51	-0,67	-0,70	-0,70
19 H	0,33	0,33	0,33	0,37	0,38	0,37
20 O	-0,59	-0,60	-0,60	-0,81	-0,83	-0,83
21 H	0,33	0,33	0,33	0,38	0,38	0,38
22 O	-0,60	-0,60	-0,61	-0,82	-0,82	-0,82
23 Al	0,82	0,82	0,81	1,30	1,35	1,27
24 Al	0,81	0,82	0,81	1,35	1,39	1,31
25 O	-0,68	-0,68	-0,68	-0,94	-0,93	-0,91

26 H	0,39	0,38	0,39	0,43	0,45	0,42
27 O	-0,69	-0,68	-0,69	-0,82	-0,83	-0,83
28 O	-0,63	-0,64	-0,63	-0,89	-0,93	-0,84
29 Al	0,50	0,49	0,50	1,06	1,02	1,11
30 O	-0,61	-0,62	-0,61	-0,71	-0,72	-0,72
31 Al	0,51	0,51	0,51	0,95	1,01	0,99
32 O	-0,66	-0,66	-0,66	-0,52	-0,55	-0,54
33 O	-0,60	-0,60	-0,60	-0,86	-0,87	-0,85
34 O	-0,61	-0,63	-0,61	-0,71	-0,74	-0,71
35 O	-0,66	-0,67	-0,66	-0,80	-0,83	-0,82
36 H	0,39	0,41	0,39	0,44	0,47	0,43
37 O	-0,50	-0,50	-0,50	-0,76	-0,76	-0,76
38 Al	0,58	0,58	0,58	1,25	1,26	1,27
39 Al	0,61	0,61	0,61	1,21	1,30	1,22
40 O	-0,67	-0,67	-0,66	-0,61	-0,56	-0,62
41 O	-0,64	-0,64	-0,64	-0,89	-0,96	-0,90
42 O	-0,65	-0,65	-0,65	-0,92	-0,91	-0,93
43 H	0,38	0,38	0,38	0,44	0,44	0,45
44 H	0,39	0,42	0,39	0,42	0,40	0,42
45 H	0,39	0,39	0,39	0,48	0,46	0,48
46 H	0,35	0,36	0,35	0,41	0,40	0,42
47 O	-0,51	-0,51	-0,51	-0,75	-0,78	-0,76
48 H	0,34	0,34	0,34	0,42	0,43	0,42
49 H	0,38	0,38	0,38	0,47	0,50	0,47
50 H	0,44	0,44	0,44	0,46	0,46	0,46
51 H	0,35	0,34	0,34	0,43	0,42	0,42
52 H	0,38	0,38	0,38	0,48	0,48	0,48
53 H	0,39	0,39	0,38	0,49	0,49	0,48
54 H	0,40	0,40	0,40	0,52	0,52	0,51
55 H	0,04	0,04	0,03	-0,17	-0,18	-0,18
56 H	0,03	0,03	0,02	-0,19	-0,20	-0,21
57 H	0,08	0,08	0,08	-0,12	-0,12	-0,13
58 H	0,08	0,08	0,08	-0,10	-0,12	-0,11
59 H	0,09	0,09	0,07	-0,11	-0,11	-0,14
60 H	0,10	0,10	0,08	-0,09	-0,07	-0,11
61 H	-0,11	-0,11	-0,11	-0,16	-0,16	-0,16
62 H	-0,11	-0,11	-0,11	-0,17	-0,17	-0,18
63 H	-0,14	-0,14	-0,15	-0,23	-0,23	-0,24

Tabela 13 – Cargas de Mülliken (CM) e ChelpG (CC) para o *para*-xileno livre (PL), adsorvido na folha octaédrica (PO) e adsorvido na folha tetraédrica (PT) da caulinita; Cargas CM e CC para a caulinita livre (CL), com o *para*-xileno adsorvido na folha octaédrica (CO) e adsorvido na folha tetraédrica (CT).

<i>para</i> -Xileno						
	CM-PL	CM-PO	CM-PT	CC-PL	CC-PO	CC-PT
1 C	-0,19	-0,21	0,04	-0,20	-0,18	0,23
2 C	0,01	0,01	-0,18	0,13	0,16	-0,20
3 C	-0,19	-0,19	-0,17	-0,19	-0,20	-0,14
4 C	-0,19	-0,19	0,04	-0,20	-0,17	0,20
5 C	0,01	0,01	-0,18	0,17	0,15	-0,19
6 C	-0,19	-0,20	-0,18	-0,20	-0,20	-0,18
7 H	0,18	0,17	0,19	0,14	0,12	0,14
8 H	0,18	0,19	0,19	0,13	0,14	0,13
9 H	0,18	0,19	0,19	0,14	0,14	0,14
10 H	0,18	0,18	0,18	0,13	0,13	0,14
11 C	-0,60	-0,61	-0,61	-0,33	-0,33	-0,37
12 H	0,21	0,21	0,21	0,10	0,10	0,10
13 H	0,21	0,23	0,23	0,10	0,11	0,13
14 H	0,20	0,20	0,21	0,10	0,10	0,12
15 C	-0,60	-0,65	-0,63	-0,26	-0,35	-0,30
16 H	0,20	0,22	0,20	0,08	0,10	0,06
17 H	0,21	0,23	0,27	0,09	0,11	0,16
18 H	0,20	0,22	0,21	0,08	0,13	0,10
Caulinita						
	CM-CL	CM-CO	CM-CT	CC-CL	CC-CO	CC-CT
1 Si	1,03	1,03	1,03	1,26	1,24	1,28
2 Si	1,11	1,11	1,11	1,43	1,45	1,48
3 O	-0,48	-0,48	-0,49	-0,70	-0,69	-0,70
4 O	-0,59	-0,59	-0,61	-0,70	-0,70	-0,73
5 O	-0,57	-0,57	-0,57	-0,66	-0,67	-0,70
6 O	-0,57	-0,57	-0,58	-0,67	-0,67	-0,69
7 O	-0,49	-0,49	-0,50	-0,70	-0,71	-0,72
8 O	-0,59	-0,59	-0,59	-0,68	-0,68	-0,71
9 Si	1,03	1,03	1,03	1,05	1,06	1,08
10 Si	1,17	1,17	1,20	1,55	1,54	1,56
11 O	-0,61	-0,61	-0,62	-0,87	-0,87	-0,90
12 O	-0,66	-0,66	-0,66	-0,83	-0,83	-0,84
13 O	-0,56	-0,56	-0,57	-0,65	-0,65	-0,67
14 Si	1,02	1,02	1,02	1,07	1,09	1,08
15 O	-0,58	-0,58	-0,58	-0,56	-0,57	-0,58
16 Si	1,12	1,12	1,11	1,46	1,46	1,48
17 O	-0,50	-0,50	-0,50	-0,70	-0,70	-0,69
18 O	-0,51	-0,51	-0,50	-0,67	-0,65	-0,68
19 H	0,33	0,33	0,33	0,37	0,36	0,37
20 O	-0,59	-0,60	-0,60	-0,81	-0,82	-0,83
21 H	0,33	0,33	0,33	0,38	0,39	0,38
22 O	-0,60	-0,60	-0,61	-0,82	-0,82	-0,85
23 Al	0,82	0,81	0,81	1,30	1,19	1,26
24 Al	0,81	0,84	0,81	1,35	1,33	1,31
25 O	-0,68	-0,68	-0,68	-0,94	-0,91	-0,92

26 H	0,39	0,40	0,39	0,43	0,40	0,42
27 O	-0,69	-0,68	-0,69	-0,82	-0,83	-0,86
28 O	-0,63	-0,65	-0,63	-0,89	-0,81	-0,84
29 Al	0,50	0,51	0,50	1,06	1,02	1,11
30 O	-0,61	-0,61	-0,61	-0,71	-0,58	-0,72
31 Al	0,51	0,51	0,51	0,95	0,97	0,99
32 O	-0,66	-0,67	-0,66	-0,52	-0,57	-0,56
33 O	-0,60	-0,60	-0,61	-0,86	-0,86	-0,85
34 O	-0,61	-0,61	-0,61	-0,71	-0,70	-0,71
35 O	-0,66	-0,66	-0,66	-0,80	-0,75	-0,81
36 H	0,39	0,39	0,39	0,44	0,43	0,43
37 O	-0,50	-0,51	-0,51	-0,76	-0,77	-0,77
38 Al	0,58	0,58	0,57	1,25	1,18	1,26
39 Al	0,61	0,61	0,61	1,21	1,20	1,22
40 O	-0,67	-0,66	-0,67	-0,61	-0,59	-0,64
41 O	-0,64	-0,65	-0,64	-0,89	-0,91	-0,91
42 O	-0,65	-0,65	-0,65	-0,92	-0,87	-0,92
43 H	0,38	0,38	0,38	0,44	0,45	0,49
44 H	0,39	0,39	0,38	0,42	0,33	0,42
45 H	0,39	0,39	0,39	0,48	0,47	0,48
46 H	0,35	0,35	0,35	0,41	0,38	0,41
47 O	-0,51	-0,50	-0,52	-0,75	-0,74	-0,77
48 H	0,34	0,35	0,34	0,42	0,42	0,42
49 H	0,38	0,38	0,38	0,47	0,48	0,47
50 H	0,44	0,44	0,44	0,46	0,47	0,46
51 H	0,35	0,34	0,34	0,43	0,43	0,42
52 H	0,38	0,38	0,38	0,48	0,48	0,48
53 H	0,39	0,39	0,39	0,49	0,48	0,49
54 H	0,40	0,40	0,40	0,52	0,52	0,53
55 H	0,04	0,03	0,03	-0,17	-0,18	-0,19
56 H	0,03	0,04	0,01	-0,19	-0,17	-0,22
57 H	0,08	0,09	0,07	-0,12	-0,11	-0,13
58 H	0,08	0,09	0,07	-0,10	-0,10	-0,12
59 H	0,09	0,08	0,07	-0,11	-0,12	-0,14
60 H	0,10	0,09	0,08	-0,09	-0,10	-0,12
61 H	-0,11	-0,10	-0,11	-0,16	-0,16	-0,17
62 H	-0,11	-0,11	-0,11	-0,17	-0,17	-0,17
63 H	-0,14	-0,14	-0,15	-0,23	-0,23	-0,23

ANEXO II

Artigos Publicados

Theoretical Study of Kaolinite

ELTON A. S. CASTRO, JOÃO B. L. MARTINS

LQC, Universidade de Brasília, Instituto de Química, CP 4478, Brasília, CEP 70919-970, Brazil

Received 9 January 2004; accepted 2 April 2004

Published online 24 March 2005 in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com).

DOI 10.1002/qua.20547

ABSTRACT: Kaolin clays are layer aluminosilicates showing a large variety of physicochemical properties. The most common clay mineral, kaolinite, has been widely studied and it crystallizes in space group P1. We used the ab initio method in order to study kaolinite structure. The RHF calculations were performed at different basis set levels and pseudopotentials (3-21G*, 6-31G, DZP, TZV, CEP-31G, LANL2DZ, and SHC). The two-layer Oniom calculation was applied. The RHF and B3LYP at the 3-21G* basis set level were used for the high-layer Oniom and the Dreiding force field was used for the low-layer Oniom. The hydrogen positions were completely optimized. The geometry of cluster models is taken from the crystallographic data. Vibrational frequencies of hydrogen stretching are also reported. © 2005 Wiley Periodicals, Inc. *Int J Quantum Chem* 103: 550–556, 2005

Key words: kaolinite; Oniom; theoretical

Introduction

In the petroleum refining industry, heavy oils have found increasing use as feedstock to be cracked in order to increase the yield of gasoline fraction and light cracked oil fraction. Therefore, new cracking catalysts, composed by zeolites and kaolin clays, have been developed for conversion of heavy oils [1]. Clays are layered aluminosilicate minerals forming important components of soils and sedimentary rocks [2]. Kaolin clays should modify the cracking catalyst properties. Kaolin clays include kaolin-group minerals, of which the

most common are kaolinite and dickite, differing only in the layer stacking.

Kaolinite, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, is a layered aluminosilicate in which each layer in the structure in reality consists of two sublayers. The AlO_6 sublayer consists of octahedrally coordinated Al and structural water in the form of hydroxyl groups. The other sublayer consists of SiO_4 tetrahedrally coordinated Si. Clay minerals can be described very simply by the stacking of two kinds of layers: 1:1 layers and 2:1 layers. The layers in the 1:1 family of clay minerals are held together by hydrogen bonds formed between hydroxyl groups attached to coordinately unsaturated oxygen sites of the AlO_6 side of each layer and oxygen atoms terminating the opposite SiO_4 side of the next layer. The whole layer is neutral and two adjacent layers are linked through the $-\text{Al}-\text{O}-\text{H}\dots\text{O}-\text{Si}-$ hydrogen bonds.

Correspondence to: E. A. S. Castro; e-mail: eltoncastro@unb.br
Contract grant sponsor: CNPq.
Contract grant numbers: 300103/96-4, 461494/01-9.

In the kaolinite primitive monoclinic unit cell, there are two types of four crystallographically distinct hydroxyl groups. The outer hydroxyl groups that are located on the outside surface of a single kaolinite layer, and the inner hydroxyl group that is within the unit cell and is not exposed at the surface of the kaolinite layers. Hartree-Fock and Density Functional Theory (DFT) studies have been applied to a geometry relaxation of the simpler structure of kaolinite [3, 4].

FT Raman spectroscopy has been used in order to study kaolinite clay minerals [5, 6]. Different bands for well-ordered kaolinite have been identified at 3620, 3650, 3667, 3695 cm^{-1} with a shoulder at 3682 cm^{-1} . These bands were assigned in terms of kaolinite hydroxyl-stretching frequencies of the inner and outer hydroxyl groups [4, 7–12]. The rupture of the OH, AlOH, AlOSi, and SiO bonds by mechanical treatment was studied by X-ray diffraction [13]. The mechanochemical activation was reported to cause the destruction in the crystal structure of kaolinite by the rupture of the O-H, Al-OH, Al-O-Si, and Si-O bonds [13, 14].

Scholtzova et al. [15] used the B3LYP/DZP cluster model in order to study the effect on infrared spectra of cation substitution in trioctahedral sheet of phyllosilicates. Quantum chemical calculations within the framework of a two-layered Oniom approach using the B3LYP density-functional method were carried out for the study of adsorption sites on regular (001) surfaces of the kaolinite group of clay minerals [16].

Computer simulation methods are very useful for giving detailed insight into the adsorption processes [16]. Conventional molecular dynamics and Monte Carlo methods based on empirical potential functions have been used in the study of the interaction of water with clay minerals [17–24]. Teppen et al. [22] performed molecular dynamics calculations in the study of the interactions between clays and some organic species [22–25].

Periodic ab initio pseudopotential calculations were used on the talc-water and pyrophyllite-water systems [26]. Kaolinite semiempirical [27] and ab initio studies [28–31] have also been reported.

Clay minerals represent an important inorganic component of soils and significantly affect their physicochemical properties. Clays mainly exist as very small particles ($\sim 2 \mu\text{m}$ in diameter) with a high specific surface area and a high chemical surface activity. Adsorption of mobile chemical species from soil solution on mineral surfaces is a very important process. Soil solutions represent chemi-

cally very complex systems. In many investigations, special focus is paid to the possible health and ecosystem effects of heavy metals in soils [32]. Chemical or physical techniques have been tried to remediate contaminated soils. Recently, phytoremediation is being considered as a new, cost-effective, and highly promising technology for the remediation of polluted soils [33].

The interaction of water with clay surfaces plays an important role in soil processes. The behavior of water adjacent to a variety of clay surfaces has been studied using different experimental and computational techniques [20, 21, 26, 34–36]. Monte Carlo [20] and molecular dynamics [21, 34] studies of water molecules at uncharged clay surfaces of talc and kaolinite were reported.

The precise structural characterization of the hydroxyl groups proved to be extremely difficult due to their high mobility arising from M–O–H bending modes and the low scattering intensity of the H-atoms. In addition to diffraction techniques, infrared spectroscopy of the O–H stretching frequencies has been used for the characterization of the hydrogen bonds, but in many cases the correlation between structural and spectroscopic features remained ambiguous. A particularly difficult and long-disputed case is the 1:1 clay minerals of the kaolin-group where O–H groups oriented roughly perpendicular to the layer (hence forming strong hydrogen bonds) coexist with hydroxyl groups extending parallel to the layer (and consequently hardly involved in the interlayer bonds). A molecular-level understanding of the adsorption of water on the surfaces of clay particles is of fundamental importance to many processes [37].

The aim of this article is to study the kaolinite structure and the hydrogen stretching frequencies. The effect of all electron basis set and pseudopotentials were also studied. Cluster models are used in order to represent the kaolinite surface. The advantage of cluster calculations is the available standard quantum chemical codes for molecular calculations. The Oniom method was specially developed for calculations of large molecules. The use of a hybrid method is applied in order to allow the use of sufficiently large cluster models and still keep the computational effort manageable.

Methods and Models

The ab initio calculations were carried out using the Gaussian 98 [38] program package. All electron

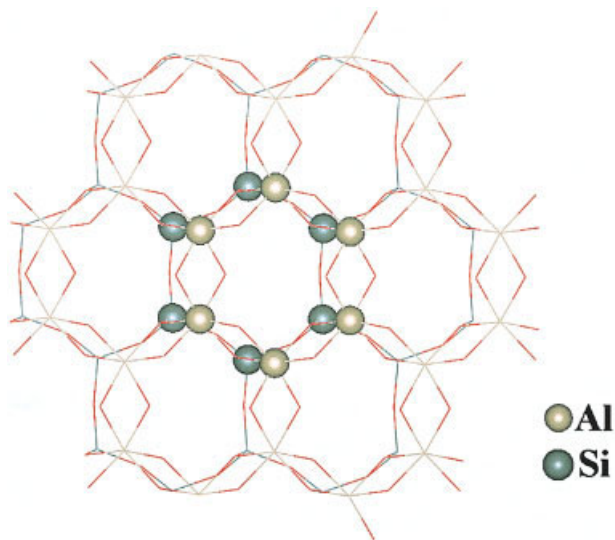


FIGURE 1. Cluster model used for the Oniom calculations with 12 formula units of $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9\text{H}_4$. The hydrogen atoms are not shown. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at www.interscience.wiley.com.]

calculations were performed using 3-21G*, DZP, 6-31G*, and TZV basis set levels. The CEP-31G [39], LANL2DZ [40], and SHC [41] effective core potentials (ECPs) were used for Al and Si within all electrons of double-zeta type and the 3-21G basis set retained for oxygen and hydrogen atoms. The ECP was introduced to reduce the computational effort required for the large cluster models. As in our previous work, the interest here is to ascertain trends. We previously compared the use of an ECP for the transition metal with an all-electrons treatment for the study of H_2O adsorption on ZnO clusters and found that the use of ECP did not noticeably affect the trends [42, 43]. Semiempirical AM1 [44] and PM3 [45] methods were also used in order to study vibrational frequencies within the MOPAC [46] program package.

From total energies and orbital SCF eigenvalues, we obtained HOMO (highest occupied molecular orbital) and Gap, i.e. ($|\text{HOMO}-\text{LUMO}|$) energies. The hydrogen positions were completely optimized. From the final optimized geometric parameters, we calculated cluster interatomic distances and bond angles. The vibrational frequencies were calculated at the RHF/3-21G* level as well as with semiempirical AM1 and PM3 methods. We used the scale factor of 0.9085, 0.9532, and 0.9761 for the 3-21G*, AM1, and PM3 frequency, respectively [47].

The Dreiding molecular mechanics method is used for the low-level Oniom layer, the high level being RHF/3-21G* and also the density functional B3LYP/3-21G*. The hybrid B3LYP was used in order to improve the results for large cluster models. Oniom RHF and density functional were only studied at the 3-21G* level due to the poor convergence of ECP basis.

The crystal structure of kaolinite, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9\text{H}_4$, was recently refined in space group C1 [48]. The optimized lattice constants of space group P1 [3] were used. The cluster model for the Oniom hybrid calculations (K12) has three formula units of $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9\text{H}_4$ embedded in a nine formula units using Dreiding force field for the low-level Oniom layer (Fig. 1). The ab initio RHF/3-21G* hydrogen posi-

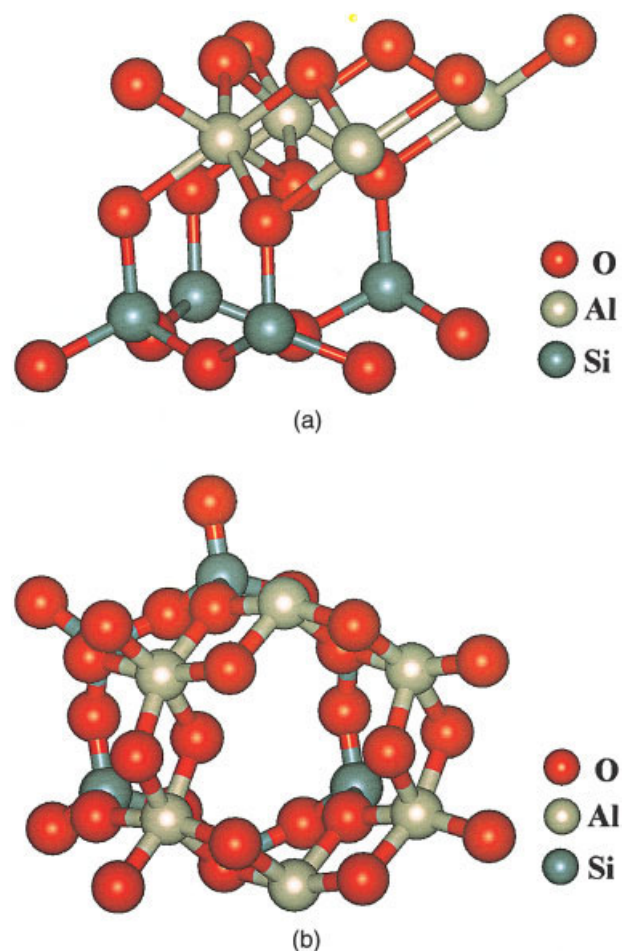


FIGURE 2. Cluster model for the (a) two (K2); and (b) three (K3) formula units of $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9\text{H}_4$. The hydrogen atoms are not shown. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at www.interscience.wiley.com.]

TABLE I
RHF binding energy (kJ/mol) calculated for the all electron K2 and K3 cluster models.

Basis set	K2	K3
3-21G*	1501	1756
6-31G*	1329	1306
D95	1894	1659
TZV	1387	1395
CEP-31	2458	1905
LANL2DZ	1415	1400
SHC	1430	1437

tions with three formula units of K12 cluster model were completely optimized. The cluster models for all electron calculations (Fig. 2) have two (K2) and three (K3) formula units of $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9\text{H}_4$.

Results and Discussion

Table I shows the RHF binding energy (BE) calculated for the two (K2) and three (K3) formula units cluster models. The BE was used in order to know the cluster model and basis set performance. The BE is extremely high and the all-electron 6-31G* and TZV basis set calculations show lower BE values in relation to the ECP results. The estimate of BSSE using the counterpoise corrections was not addressed. However, we calculated the K2 cluster model at cc-pVDZ and cc-pVTZ Dunning's correlation consistent basis set [49, 50], the BE being 1323 and 1340 kJ/mol, respectively, which are almost the same as found for the 6-31G* and TZV basis set. CEP-31G has the highest value of BE. The HOMO-LUMO gap (Table II) shows a trend of decreasing the gap value with the increase of formula

TABLE II
HOMO-LUMO Gap energy (eV) results for the cluster model at different basis sets.

	K2	K3
3-21G*	3.4	2.2
6-31G*	3.5	2.0
D95	3.3	2.5
TZV	3.3	2.5
CEP-31G	3.3	2.4
LANL2DZ	3.3	2.4
SHC	3.3	2.5

TABLE III
Stretching frequencies calculated for the K2 cluster model.

	inH-1	ouH-2	ouH-3	ouH-4
3-21G*	3504	3645	3626	3565
AM1	3419	3505	3499	3508
PM3	3817	3965	3957	3956

unit number for the K2 and K3 cluster models. The HOMO-LUMO gap has almost the same value for all basis sets for each cluster model. Therefore, as the BE and HOMO-LUMO gaps have consistent behavior, these models should be used in order to treat the qualitative aspects of kaolinite bonding and interactions. In order to decrease the required computational effort the ECP calculations should be used but the calculated BEs are too high and the SCF convergence is extremely slow.

The vibrational frequencies were calculated using the K2 and K3 small cluster models. Tables III and IV show the results for the O-H stretching vibrational frequency of inner (inH-1) and outer (ouH-2, ouH-3, ouH-4) hydrogen. The ab initio RHF 3-21G* level and the semiempirical AM1 and PM3 show the same trends. The inH-1 hydrogen has the lower vibrational stretching frequency compared to the ouH-2, ouH-3, and ouH-4 values. Bougeard et al. [7] force field results of vibrational spectra of kaolinite found only two stretching frequencies of 3668 cm^{-1} compared to the experimental 3667 cm^{-1} and 3656 cm^{-1} compared to the experimental 3651 cm^{-1} [8]. First principle calculations [9] show four stretching frequencies: 3618, 3643, 3661, and 3685 cm^{-1} , compared to the experimental 3620, 3651, 3667, and 3693 cm^{-1} [8]. Our 3-21G* vibrational frequency results are comparable to the experimental data. The 3-21G* basis set results of stretching frequencies calculated for the cluster with three formula units (K3) are closer to

TABLE IV
Stretching frequencies calculated for the K3 cluster model.

	inH-1	ouH-2	ouH-3	ouH-4
3-21G*	3537	3651	3622	3575
AM1	3417	3512	3508	3511
PM3	3814	3964	3955	3957

TABLE V
Bending mode frequencies calculated for the K2 cluster model.

	inH-1	ouH-2	ouH-3	ouH-4
3-21G*	1078	862	926	980
AM1	1104	964	954	921
PM3	1147	1049	1067	1030

the experimental values. The semiempirical AM1 stretching frequency is in better agreement compared to the experimental results than the PM3 values.

Tables V and VI show the results for the OH bending mode frequencies calculated for the K2 and K3 cluster models, respectively. The experimental values are 1115, 1031, 1007 cm^{-1} [7] assigned to the SiO stretching and 937 and 912 cm^{-1} [7], assigned to the OH bending and the framework. The theoretical frequency values calculated at the RHF/3-21G* level shows the bend of hydrogen atoms of OH group and the contribution from SiO stretching.

The K12 large cluster model was studied at the 3-21G* basis set level for the high-level Oniom layer. The calculated interatomic (OH) bond distances (Table VII) show that the O–H bond length is longer than the water O–H bond distance of 0.954 Å at the 3-21G* level. The all-electron calculation has the smallest O–H bond distance in relation to the Oniom results. The optimized Oniom O–H bond distance mean values of 0.966 Å (RHF) and 0.989 Å (B3LYP) are closer to the experimental results of Bish [48] of 0.977 Å (average). Therefore, the Oniom hybrid method, which includes the neighbor atoms, behaves better than the small K2 and K3 cluster models at the same basis set level. The d(OH) bond distance for the B3LYP all-electron calculations is almost smaller than the RHF at the same basis set.

TABLE VI
Bending mode frequencies calculated for the K3 cluster model.

	inH-1	ouH-2	ouH-3	ouH-4
3-21G*	1050	837	921	935
AM1	1079	967	976	943
PM3	1145	1052	1060	1044

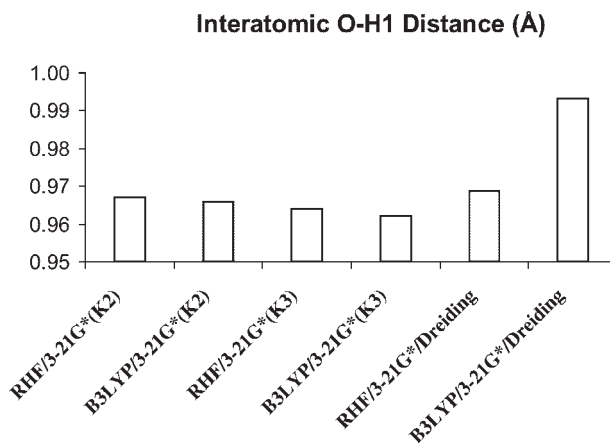
TABLE VII
Interatomic distances (Å).

	d(O–H1) (in)	d(O–H4) (ou)	All [4]
K2(RHF/3-21G*)	0.967	0.966	0.963
K2(B3LYP/3-21G*)	0.966	0.963	0.962
K3(RHF/3-21G*)	0.964	0.966	0.962
K3(B3LYP/3-21G*)	0.962	0.963	0.962
K12(RHF/3-21G*)	0.969	0.964	0.966
K12(B3LYP/3-21G*)	0.993	0.987	0.989
[48]	0.975	0.977	0.977
[4]	0.994	0.987 ^a	0.990
[9]	0.980	0.975	0.976

^a Interlayer.

However, the Oniom results for the B3LYP bond distance is longer than the RHF values.

The inner H (O–H1) has the optimized Oniom bond distance slightly longer than the outer H (Table VII). The interatomic O–H1 bond distance is depicted in Figure 3 for the 3-21G* basis set using the K2 and K3 cluster models as well as the embedded Oniom 12 formula units cluster model (K12) and also for the Dreiding force field 12 formula units cluster model. Balan et al. [9] reported the O–H1 distance of 0.980 Å using DFT. The O–H1 experimental value is 0.975 Å [48]. Hess and Saunders [3] reported an HF/STO-3G periodic value for the O–H distance of 0.99 Å. All atom first principles periodic calculation reported the O–H1 distance as 0.994 Å. Our results for the O–H1 bond distance shows that hybrid Oniom results are in better

**FIGURE 3.** The optimized results for the interatomic O–H1 bond distance using different models.

agreement in relation to the experimental value among the quantum chemical methods.

The α (Al-O-Al-H1) dihedral and the r (Al-O-H1) and l (Al-O-H1) bond angles are depicted in Figure 4. Figure 5 shows the results for α , r , and l bond angles using Oniom (RHF/3-21G*:Dreiding), Oniom (B3LYP/3-21G*:Dreiding), RHF/3-21G* (K2), B3LYP/3-21G* (K2), RHF/3-21G* (K3), and B3LYP/3-21G* (K3). The reported periodic HF/STO-3G values of Hess and Saunders [3] are $\alpha = 118^\circ$, $r = 107.4^\circ$, and $l = 107.7^\circ$ which are closer to the experimental values of $l = 109.1^\circ$ and $r = 109.5^\circ$ [48]. The Oniom (B3LYP/3-21G*:Dreiding) method has the smallest α angle of 116.7° compared to the Oniom (RHF/3-21G*:Dreiding) of 128.4° . The experimental angle between O-H1 bond axis and the ab(001) plane is $<1^\circ$ [48] and O-H1 is essentially parallel to the ab plane. The optimized Oniom (B3LYP/3-21G*:Dreiding) α angle corresponds to an angle between O-H1 bond axis and the ab(001) plane of 6° , and it is slightly larger than the experimental value of $<1^\circ$ [48] and the Hess and Saunders results of 3° [3].

Conclusions

We studied the kaolinite structure using cluster models at different basis set levels. The Oniom hybrid method was used. The high-level layer was

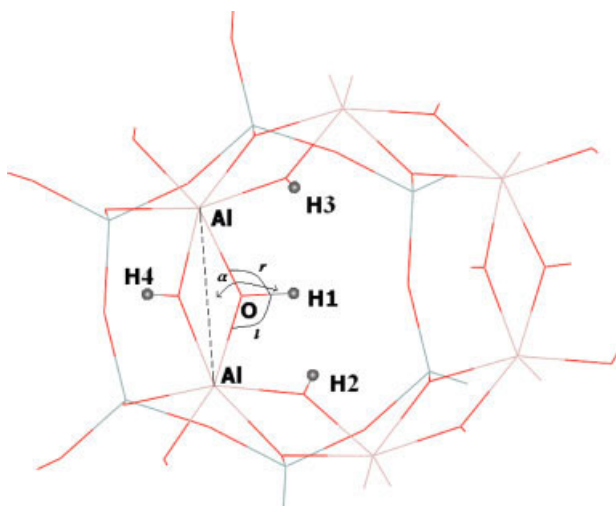


FIGURE 4. Cluster model showing the α (Al-O-Al-H1) dihedral and the r (Al-O-H1) and l (Al-O-H1) bond angles. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at www.interscience.wiley.com.]

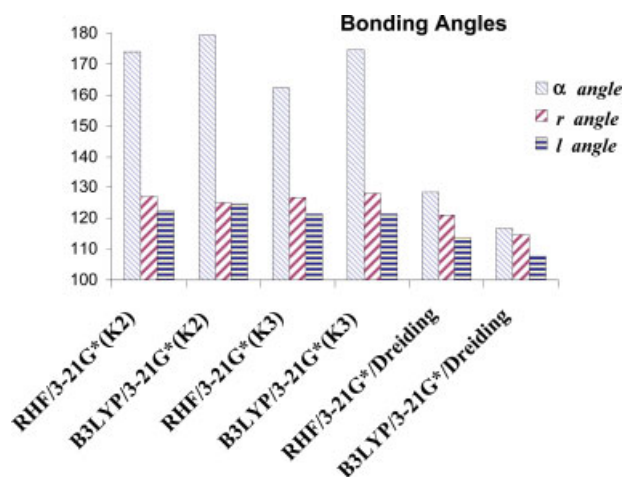


FIGURE 5. The optimized results for the α (Al-O-Al-H1) dihedral and the r (Al-O-H1) and l (Al-O-H1) bond angles. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at www.interscience.wiley.com.]

the quantum mechanics RHF/3-21G* and the B3LYP/3-21G*. The low level was the Dreiding force field molecular mechanics method. The hydrogen positions for the cluster model with three formula units of $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9\text{H}_4$ were optimized and the frequencies calculated at RHF/3-21G*. The OH interatomic distances, bond angles, SCF HOMO-LUMO orbital energies, and frequencies are reported. Our conclusions are as follows:

- RHF/3-21G* all-electron basis set gives vibrational frequencies in agreement with the experimental kaolinite clay mineral.
- The use of Oniom RHF/3-21G* gives better results for the geometric parameters.
- The use of pseudopotentials in order to reduce the computational time leads to high values of BE.
- The Oniom results for the (B3LYP/3-21G*:Dreiding) bond distance is longer than the (RHF/3-21G*:Dreiding) values.
- The O-H1 interatomic distance has the longest value calculated using the two-layer Oniom hybrid method.
- The semiempirical AM1 frequencies are in better accordance with experimental frequencies than the PM3 results.

ACKNOWLEDGMENT

We thank the CENAPAD-SP and LNCC computer centers.

References

1. Rong, T. J.; Xiao, J. K. *Mater Lett* 2002, 57, 297.
2. Benco, L.; Tunega, D.; Hafner, J.; Lischka, H. *Chem Phys Lett* 2001, 333, 479.
3. Hess, A. C.; Saunders, V. R. *J Phys Chem* 1992, 96, 4367.
4. Hobbs, J. D.; Cygan, R. T.; Nagy, K. L.; Schultz, P. A.; Sears, M. P. *Am Mineral* 1997, 82, 657.
5. Frost, R. L. *Clays Clay Miner* 1995, 43, 191.
6. Frost, R. L. *Clay Miner* 1997, 32, 65.
7. Bougeard, D.; Smirnov, K. S.; Geidel, E. *J Phys Chem B* 2000, 104, 9210.
8. Fialips, C. I.; Navrotsky, A.; Petit, S. *Am Miner* 2001, 86, 304.
9. Balan, E.; Saitta, A. M.; Mauri, F.; Calas, G. *Am Mineral* 2001, 86, 1321.
10. Benco, L.; Tunega, D.; Hafner, J.; Lischka, H. *Am Mineral* 2001, 86, 1057.
11. Farmer, V. C. *Clay Miner* 1998, 33, 601.
12. Frost, R. L.; Tran, T. H.; Rintoul, L.; Kristof, J. *Analyst* 1998, 123, 611.
13. Kristof, E.; Juhasz, A. Z.; Vassanyi, I. *Clays Clay Miner* 1993, 41, 608.
14. Frost, R. L.; Mako, E.; Kristof, J.; Klopogge, J. T. *Spectrochim Acta A* 2002, 58, 2849.
15. Scholtzova, E.; Tunega, D.; Nagy, L. T. *Theochem-J Mol Struct* 2003, 620, 1.
16. Tunega, D.; Haberhauer, G.; Gerzabek, M. H.; Lischka, H. *Langmuir* 2002, 18, 139.
17. Skipper, N. T.; Refson, K.; McConnell, J. D. C. *J Chem Phys* 1991, 94, 7434.
18. Delville, A. *J Phys Chem* 1995, 99, 2033.
19. Delville, A.; Sokolowski, S. *J Phys Chem* 1993, 97, 6261.
20. Bridgeman, C. H.; Skipper, N. T. *J Phys-Condens Matter* 1997, 9, 4081.
21. Smirnov, K. S.; Bougeard, D. *J Phys Chem B* 1999, 103, 5266.
22. Teppen, B. J.; Rasmussen, K.; Bertsch, P. M.; Miller, D. M.; Schafer, L. *J Phys Chem B* 1997, 101, 1579.
23. Teppen, B. J.; Yu, C. H.; Miller, D. M.; Schafer, L. *J Comput Chem* 1998, 19, 144.
24. Teppen, B. J.; Yu, C. H.; Newton, S. Q.; Miller, D. M.; Schafer, L. *J Mol Struct* 1998, 445, 65.
25. Yu, C. H.; Norman, M. A.; Newton, S. Q.; Miller, D. M.; Teppen, B. J.; Schafer, L. *J Mol Struct* 2000, 556, 95.
26. Bridgeman, C. H.; Buckingham, A. D.; Skipper, N. T.; Payne, M. C. *Mol Phys* 1996, 89, 879.
27. Gorb, L. G.; Aksenenko, E. V.; Adams, J. W.; Larson, S. L.; Weiss, C. A.; Leszczynska, D.; Leszczynski, J. *Theochem-J Mol Struct* 1998, 425, 129.
28. Chatterjee, A.; Iwasaki, T.; Ebina, T.; Hayashi, H. *Appl Surf Sci* 1997, 121, 167.
29. Zhanpeisov, N. U.; Adams, J. W.; Larson, S. L.; Weiss, C. A.; Zhanpeisova, B. Z.; Leszczynska, D.; Leszczynski, J. *Struct Chem* 1999, 10, 285.
30. Pelmenschikov, A.; Leszczynski, J. *J Phys Chem B* 1999, 103, 6886.
31. Gorb, L.; Gu, J. D.; Leszczynska, D.; Leszczynski, J. *Phys Chem Chem Phys* 2000, 2, 5007.
32. Gao, Y.; He, J.; Ling, W.; Hu, H.; Liu, F. *Environ Int* 2003, 29, 613.
33. Sanz, J.; Madani, A.; Serratosa, J. M.; Moya, J. S.; Aza, S. *J Am Chem Soc* 1988, 110, C418.
34. Warne, M. R.; Allan, N. L.; Cosgrove, T. *Phys Chem Chem Phys* 2000, 2, 3663.
35. de Carvalho, R.; Skipper, N. T. *J Chem Phys* 2001, 114, 3727.
36. Delville, A. *J Phys Chem* 1993, 97, 9703.
37. Aray, Y.; Marquez, M.; Rodriguez, J.; Coll, S.; Simon-Manso, Y.; Gonzalez, C.; Weitz, D. A. *J Phys Chem B* 2003, 107, 8946.
38. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery Jr, J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, J. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Rega, N.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98, Revision A.11*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
39. Stevens, W.; Bash, H.; Krauss, J. *J Chem Phys* 1984, 81, 6026.
40. Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J Chem Phys* 1985, 82, 270.
41. Rappé, A. K.; Smedley, T.; Goddard, I. W. A. *J Phys Chem* 1981, 3, 1.
42. Martins, J. B. L.; Andres, J.; Longo, E.; Taft, C. A. *Theochem-J Mol Struct* 1995, 330, 301.
43. Martins, J. B. L.; Moliner, V.; Andres, J.; Longo, E.; Taft, C. A. *Theochem-J Mol Struct* 1995, 330, 347.
44. Dewar, M. J. S.; Zoebish, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P. *J Am Chem Soc* 1985, 107, 3902.
45. Stewart, J. J. P. *J Comp Chem* 1989, 10, 209.
46. Stewart, J. J. P. *QCPE Bull* 1983, 3.
47. Scott, A. P.; Radom, L. *J Phys Chem* 1996, 100, 16502.
48. Bish, D. L. *Clays Clay Miner* 1993, 41, 738.
49. Woon, D. E.; Dunning, T. H. Jr. *J Chem Phys* 1993, 98, 1358.
50. Kendall, R. A.; Dunning, T. H.; Harrison, R. J. *J Chem Phys* 1992, 96, 6796.

Theoretical study of benzene interaction on kaolinite

ELTON A.S. CASTRO and JOÃO B.L. MARTINS*

Laboratório de Química Computacional, Instituto de Química, Universidade de Brasília, CP 4478, Brasília, CEP 70904-970, Brazil

Received 12 January 2006; Accepted 13 February 2006; Published online 4 May 2006

Abstract. Clay minerals represent a growing research area in the development of new materials. Clay and clay-based materials have been widely investigated in efforts to design adsorbents. Furthermore, adsorption has been applied in order to remove organics and as an important strategy to remediate soils and groundwater contaminated with petroleum hydrocarbons. Among clays, kaolinite, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, is a layered aluminosilicate of 1:1 clay minerals family. Therefore, we have performed semi-empirical AM1 and *ab initio* RHF/3-21G* calculations in order to investigate the benzene interaction on kaolinite surface. The cluster model method was employed. Benzene structure was fully optimized. Molecular orbitals and electrostatic potential was also analyzed. The *ab initio* and semi-empirical results shows the benzene molecule largely tilted in relation to the hydroxyl layer. The π orbital of benzene has changed slightly indicating the interaction through the hydroxyl and benzene π orbital.

Keywords: *Ab initio*, Aluminosilicates, Clay minerals

1. Introduction

Aluminosilicates are important compounds present on the crust earth. They form a large number of minerals, which have a defined chemical structure. In particular, zeolites and clays are valuable aluminosilicates for the industry. Clays and clay minerals have been widely used as drug delivery, water purification, water recycling, and remediation of soil contamination, and catalysts. Clay minerals represent a growing research area in the development of new materials as organic pollution in industrial waste streams is of environmental concern. Furthermore, adsorption has been applied to remove organic compounds. Therefore, clay-based materials have been widely investigated in efforts to design efficient and recyclable adsorbents as an important strategy to remediate soils and groundwater contaminated with petroleum hydrocarbons.

Clay minerals have extremely small particle size, e.g, kaolinite of typically 2–10 μm . The tendency of these materials to exhibit substitutional and structural disorder restrains the development of more accurate description of bulk material properties. In particular, the small particle size often prevents using single-crystal diffraction techniques in order to determine the structural parameters. Thus, leading to ambiguities in the crystal structure [1, 2].

*To whom correspondence should be addressed, E-mail: lopes@unb.br

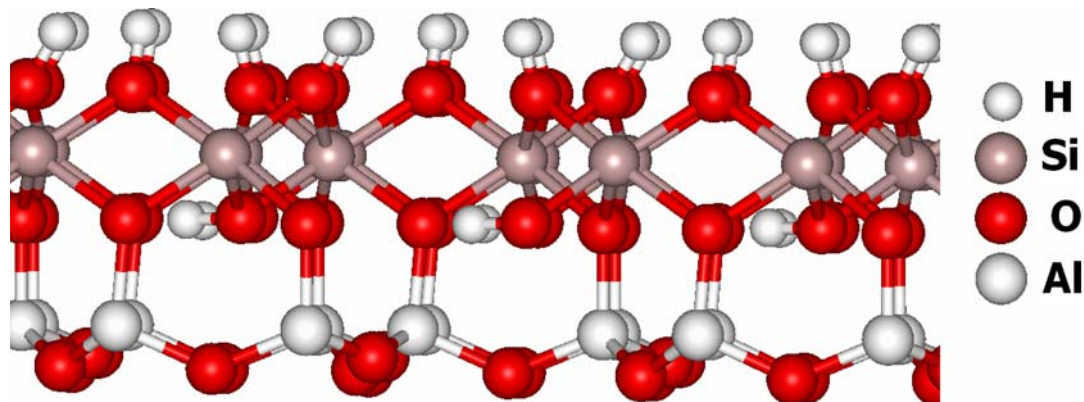


Figure 1. Representation of experimental kaolinite structure.

The development of quantum-chemical modeling studies can give interesting insight concerning structural characterization of adsorption sites and markedly it is possible to determine the interactions between surfaces and adsorbed molecules.

Kaolinite, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, is a layered aluminosilicate and each layer in the structure in reality consists of two sublayers (Figure 1) [2–4]. The AlO_6 octahedral sublayer contains both interlayer and inner hydroxyl groups. The other sublayer consists of SiO_4 tetrahedrally coordinated Si. Clay minerals can be described very simply by the stacking of two kinds of layers: 1:1 layers and 2:1 layers. The layers in 1:1 family of clay minerals are held together by hydrogen bonds formed between hydroxyl groups attached to coordinately unsaturated basal oxygen sites of the AlO_6 side of each layer and oxygen atoms terminating the opposite SiO_4 side of the next layer. The whole layer is neutral and two adjacent layers are linked through the $-\text{Al}-\text{O}-\text{H}\dots\text{O}-\text{Si}-$ hydrogen bonds. The kaolinite structure (Figure 1) contains two types of hydroxyl groups. The first one is bound to the hexacoordinated aluminum atoms and covers one of the two basal surfaces of the layer; these hydroxyls are therefore, called outer hydroxyl groups. The second type of OH groups is situated within the shared plane of the octahedral/tetrahedral sheets (so-called internal or inner hydroxyl groups).

Benzene is a monoaromatic hydrocarbon, when associated to toluene, ethylbenzene, and xylenes yield the mixture known as BTEX. These volatile solvents are important for industrial process and are mainly the product of petroleum refining. The BTEX are of great interest due to the use as a starting material for obtaining many other compounds. A special attention should be paid for benzene and the human carcinogenic effects due to the exposition as well as the risk factor for leukemia. The highly toxicity of these compounds has increased the interest on this area that can lead to the development of remediation techniques. Adsorption of small organic pollutants from aqueous streams using aluminosilicates materials was recently related to adsorbent properties [5].

Benzene is the most strongly adsorbed chemical on kaolinite compared with toluene and acetone [6]. Significant variations are observed when increasing the polarity of the organic adsorbents. Indeed, the two polar adsorbents (pyridine and

2-propanol) exchange more intense interactions with the polar clay surface than do the weakly polar and apolar adsorbents (benzene and hexane, respectively) [7].

This work has the main purpose of studying the interactions regarding the complex kaolinite/benzene in order to address the use of kaolinite in the remediation of contaminated soils. We have also calculated the vibrational spectra from benzene adsorption. The orbital analysis and electrostatic potential surfaces were calculated and analyzed.

2. Models and methods

Quantum-chemical study of aluminosilicates can provide consistent interpretation of experimental data. On the contrary to the great number of theoretical works on another kind of aluminosilicates (zeolites), these methods have been used for a few kaolinite studies. Essentially, two main approaches should be used in theoretical studies of solids. The first one is based on the exploitation of the translational symmetry in the calculation procedure, e.g., periodic *ab initio* calculations [2, 8]. The second approach is based on the application of standard molecular approach in which the cluster is formed cutting the periodic structure and the model is treated as a molecule [9–12]. The periodic model calculation of a very large system may be impractical or very costly. Otherwise, the large cluster model approximately includes the surrounding effects. Dangling bonds on cluster model borders are saturated (usually with hydrogen atoms). Clusters can be also embedded in the set of point charges in order to mimic the missing part of the 2D solid. Basically, quantum chemistry calculations of kaolinite structure and adsorption effects were investigated using different techniques [2, 13–19].

The known disadvantage of using cluster approach is the limited cluster size, where long-range interactions are missing. Therefore, in order to avoid artificial edge effects the geometry of the outer part of the cluster model was kept frozen at the structure of the kaolinite [3] throughout the optimization of benzene molecule and only the geometry of the innermost part representing the adsorption site was optimized. We have used the $(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9\text{H}_4)_3$ cluster model in order to represent the kaolinite surface (Figure 2).

The *ab initio* Hartree–Fock (HF) calculations were carried out using Gamess [20] and Gaussian98 [21] program packages. The optimization procedure was done using the Gamess program package [20]. The all electron calculations were performed at 3-21G* basis set level. Semi-empirical AM1 [22] method were employed in order to study vibrational frequencies within the MOPAC7 [23] program package. From the optimized structures we obtained the electrostatic potential and orbital surfaces. The Molden [24] and Molekel [25] programs were used for the electrostatic and orbital plotting. The basis set superposition error was estimated by means of Morokuma–Kitaura [26] decomposition (performed using the Gamess program) and Counterpoise correction (performed using the Gaussian98 program).

3. Results and discussion

Benzene was optimized at the aluminum surface (Figure 2a) and silicon surface (Figure 2b) in order to calculate the interaction energy. The optimization was done using the AM1 semi-empirical and RHF/3-21G* methods. The binding energy (BE)

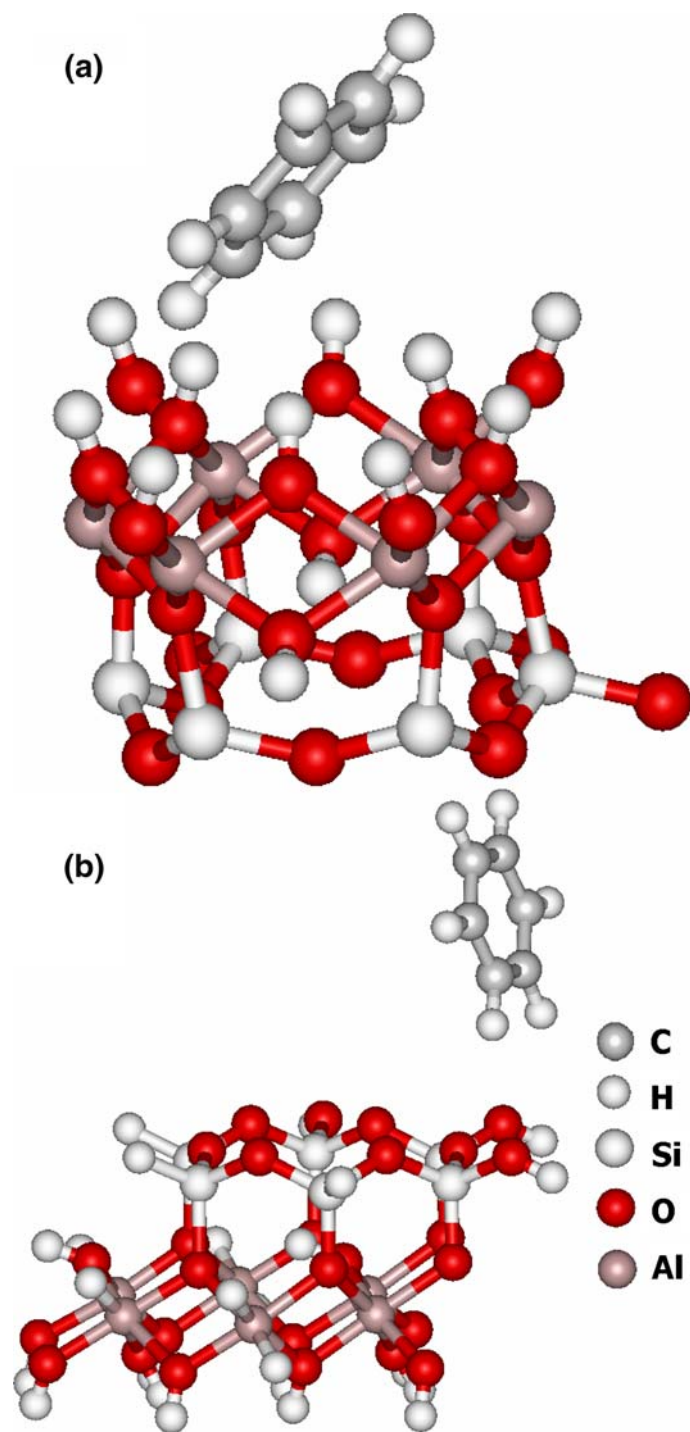


Figure 2. Benzene/kaolinite complex: (a) Benzene interaction on hydroxyl surface of kaolinite, (b) Benzene interaction on silicon surface of kaolinite.

(positive values) is computed as the difference between the energy of the complex and the sum of the energies of benzene and kaolinite. The AM1 BE for the interaction via aluminum surface of kaolinite is 9.4 kJ/mol while the interaction via silicon surface was 7.0 kJ/mol and should be analyzed as a repulsion of π orbitals from benzene and the orbitals of tetrahedral oxygen network from the kaolinite surface. Therefore, the interaction of monoaromatic hydrocarbon shows to be the most stable for the hydroxylated kaolinite surface. Moreover, Tunega et al. [27] using the pseudopotential method have calculated the interaction of water over kaolinite and found that hydroxylated kaolinite surface has an interaction energy of almost 55.0 kJ/mol while the silicon surface has an interaction energy of 17.0 kJ/mol. Then, the BE for the RHF/3-21G* level was calculated only for the kaolinite hydroxylated surface. The RHF/3-21G* interaction energy results being 22.3 kJ/mol, and using the Morokuma–Kitaura correction for the BSSE error the interaction energy was 19.0 kJ/mol. The BSSE error was also calculated using the Counterpoise Correction and the interaction energy is 21.6 kJ/mol, which is close to the Morokuma corrected value. These values are close to the benzene condensation heat of 33 kJ/mol. The weak interaction of benzene with the polar kaolinite surface is in accordance to the experimental studies [6, 7].

The *ab initio* RHF/3-21G* optimized geometry for the complex of benzene and hydroxylated surface of kaolinite shows that the resulting interaction angle between the benzene ring plane and kaolinite surface is 57.9° while the lowest interatomic distance is 1.76 Å. The AM1 results are 60.3° and 2.76 Å for the angle and lowest interatomic distance, respectively. These results suggest an interaction of benzene π orbitals and kaolinite surface. The *ab initio* and semi-empirical results show the benzene molecule largely tilted in relation to the hydroxyl layer. This geometry suggests the interaction of benzene is probably due to the contribution of dipole interaction. The Mulliken and Löwdin charge values for the CH groups are shown in Table 1. The upper CH group (largest interatomic distance from the surface) has a positive charge while the bottom CH group (smallest interatomic distance from the surface) shows a negative charge, suggesting a redistribution of charge for the adsorbed benzene molecule.

The isopotential electrostatic surfaces are depicted on Figure 3 for benzene, kaolinite, and benzene/kaolinite complex. The electrostatic potential of benzene/kaolinite complex (Figure 3c) gave no apparent difference in surface charge compared to the kaolinite (Figure 3b) and benzene (Figure 3a) surfaces. The results of electrostatic potential show the same trend of weak interaction energies. The highest (in energy) occupied molecular orbital showing the interaction between benzene and kaolinite is plotted on Figure 4. The π orbital of adsorbed benzene has changed slightly compared to the lowest (in energy) π orbital of free benzene molecule (A_{2u} orbital) and

Table 1. Charge values for benzene C–H free and adsorbed, and Kaolinite O–H

	Free MULLIKEN	Free LOWDIN	Adsorbed MULLIKEN	Adsorbed LOWDIN
CH (upper)	0.00	0.00	0.03	0.03
CH (bottom)	0.00	0.00	−0.11	−0.06
OH	−0.38	0.09	−0.37	0.08

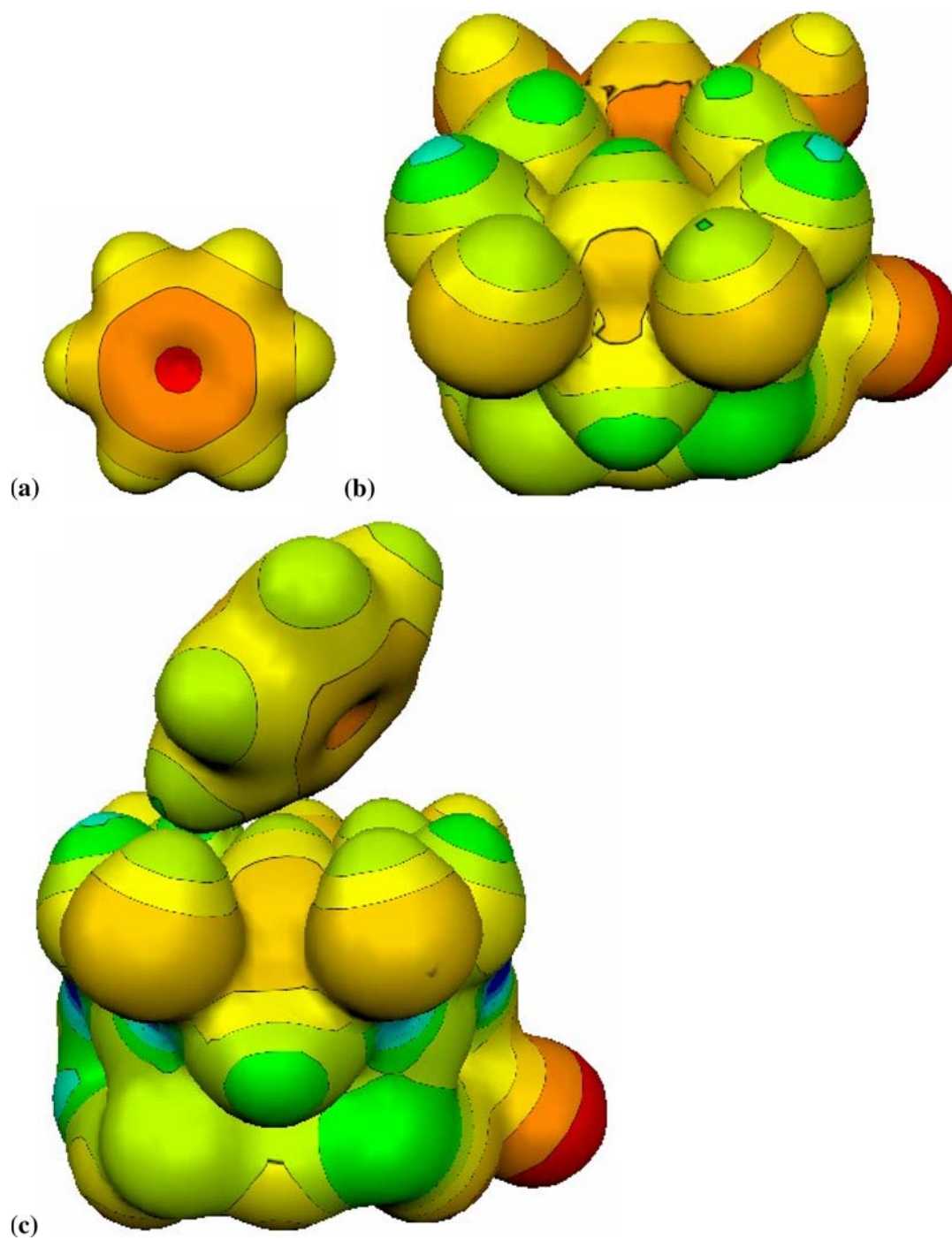


Figure 3. Surfaces of electrostatic potential for (a) benzene; (b) $(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9\text{H}_4)_3$ cluster model, and (c) benzene/kaolinite complex.

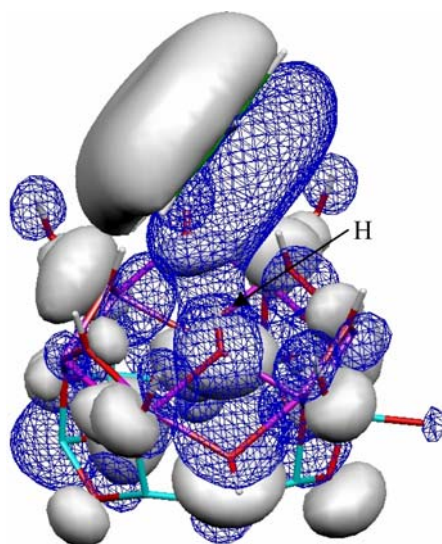


Figure 4. Molecular orbital surface visualization for benzene/kaolinite complex.

Table 2. Vibrational frequencies (cm^{-1}) for kaolinite cluster

Kaolinite	
3684–3661	OHout str
3593–3585	OHin str
1316–1204	SiO ben
1148–1126	OHin ben
1107–1072	SiO ben
1047–951	OHout ben
946–934	SiO ben
908–201	AlO ben/SiO ben

ben stands for bending mode; *str* stands for the stretching mode; *out* stands for the outer hydroxyl of kaolinite; *in* stands for the inner hydroxyl of kaolinite

Table 3. Vibrational frequencies (cm^{-1}) for benzene molecule

Free	Adsorbed	
3205–3183	3198–3174	C–H str
1766–1373	1766–1372	C=C str
1328–1145	1332–1146	C–H ben plan
1011–743	1014–753	C–H ben oop
647–370	649–373	C=C ben

ben stands for bending mode; *str* stands for the stretching mode; *plan* stands for planar; *oop* stands for out of plane

the hydrogen from kaolinite hydroxyl surface has the same contour value indicating the interaction through the hydroxyl and benzene π orbital.

We have also calculated the vibrational frequencies, using the AM1 semi-empirical method and the values are shown on the Tables 2 and 3. The vibrational frequencies of hydroxyl groups of kaolinite surface (Table 2) suggest that the stretching mode of outer hydroxyls have higher energy than the inner hydroxyls. Otherwise, there is an inversion for the bending vibrations being the inner hydroxyls with the largest energy in relation to the outer hydroxyls. The vibrational frequencies for benzene interaction (Table 3) indicate a significant decrease of CH stretching vibration of adsorbed benzene in relation of free benzene molecule. Otherwise, the kaolinite OH stretching vibration of outer hydrogen has the same values of the kaolinite/benzene complex and the bare cluster model. The inner hydrogen shows a small decrease ($3588\text{--}3584\text{ cm}^{-1}$) for the kaolinite/benzene complex in relation to the bare cluster. The experimental values of kaolinite surface for the hydroxyl stretching are 3700 cm^{-1} for outer hydroxyl and 3622 cm^{-1} for inner hydroxyl [28]. Therefore, our results are in agreement to the experimental values of hydroxyl stretching.

4. Conclusions

We have calculated the interaction of benzene with $(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9\text{H}_4)_3$ cluster model using AM1 semi-empirical and *ab initio* RHF/3-21G* methods. The weak interaction of benzene with the polar kaolinite surface is accordance to the experimental studies. The *ab initio* and semi-empirical results shows the benzene molecule largely tilted in relation to the hydroxyl layer. The π orbital of benzene has changed slightly and the hydrogen from kaolinite hydroxyl is added to the same contour value indicating the interaction through the hydroxyl and benzene π orbital. The vibrational frequencies for benzene interaction indicate a significant decrease of CH stretching vibration of adsorbed benzene in relation of free benzene molecule.

Acknowledgments

This work is supported by CNPq and Finatec.

References

1. Michalkova, A., Tunega, D. and Nagy, L.T., *Theochem. J. Mol. Struct.*, 581 (2002) 37.
2. Hess, A.C. and Saunders, V.R., *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 4367.
3. Bish, D.L., *Clay Clay Miner.*, 41 (1993) 738.
4. Young, R.A. and Hewat, A.W., *Clay Clay Miner.*, 36 (1988) 225.
5. Shu, H.-T., Li, D., Scala, A.A. and Ma, Y.H., *Sep. Purif. Technol.*, 11 (1997) 27.
6. Morrissey, F.A. and Grismer, M. E., *J. Contam. Hydrol.*, 36 (1999) 291.
7. Balard, H., Saada, A., Papirer, E. and Siffert, B., *Langmuir*, 13 (1997) 1256.
8. Beltran, A., Andres, J., Calatayud, M. and Martins, J.B.L., *Chem. Phys. Lett.*, 338 (2001) 224.
9. Martins, J.B.L., Sambrano, J.R., Vasconcellos, L.A.S., Longo, E. and Taft, C.A., *Quim. Nova*, 27 (2004) 10.
10. Martins, J.B.L., Taft, C.A., Lie, S.K. and Longo, E., *Theochem. J. Mol. Struct.*, 528 (2000) 161.
11. Almeida, A.L., Martins, J.B.L., Longo, E., Taft, C.A., Murgich, J. and Jalbout, A.F., *Theochem. J. Mol. Struct.*, 664 (2003) 111.

12. Sambrano, J.R., Vasconcellos, L.A., Martins, J.B.L., Santos, M.R.C., Longo, E. and Beltran, A., *Theochem. J. Mol. Struct.*, 629 (2003) 307.
13. Scholtzova, E., Tunega, D. and Nagy, L.T., *Theochem. J. Mol. Struct.*, 620 (2003) 1.
14. Tunega, D., Haberhauer, G., Gerzabek, M.H. and Lischka, H., *Langmuir*, 18 (2002) 139.
15. Hanlie, H., Fu, Z.Y. and Min, X.M., *Can. Mineral.*, 39 (2001) 1591.
16. Balan, E., Saitta, A.M., Mauri, F. and Calas, G., *Am. Mineral.*, 86 (2001) 1321.
17. Hobbs, J.D., Cygan, R.T., Nagy, K.L., Schultz, P.A. and Sears, M.P., *Am. Mineral.*, 82 (1997) 657.
18. Teppen, B.J., Rasmussen, K., Bertsch, P.M., Miller, D.M. and Schafer, L., *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 1579.
19. Bougeard, D., Smirnov, K.S. and Geidel, E., *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 9210.
20. Schmidt, M.W., Baldrige, K.K., Boatz, J.A., Elbert, S.T., Gordon, M.S., Jensen, J.H., Koseki, S., Matsunaga, N., Nguyen, K.A., J.Su, S., Windus, T.L., Dupuis, M. and Montgomery, J.A., *J. Comput. Chem.*, 14 (1993) 1347.
21. Frisch, M.J., Trucks, G.W., Trucks, H.B.S., G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R.C., Zakrzewski, V.G., Montgomery, Jr. J.A., Stratmann, R.E., Dapprich, J.C.B.S., Millam, J.M., Daniels, A.D., Strain, K.N.K.M.C., Farkas, O., Tomasi, J., Barone, V., Cammi, M.C.R., Mennucci, B., Pomelli, C., Adamo, C., Clifford, S., Petersson, J.O.G.A., Ayala, P.Y., Cui, Q., Morokuma, K., Rabuck, D.K.M.A.D., Raghavachari, K., Foresman, J.B., Ortiz, J.C.J.V., Stefanov, B.B., Liu, G., Liashenko, A., Komaromi, P.P.I., Gomperts, R., Martin, R.L., Fox D.J., Al-Laham, T.K.M.A., Peng, C.Y., Nanayakkara, A., Gonzalez, C., Challacombe, M., Gill, P.M.W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M.W., Andres, J.L., Gonzalez, C., Head-Gordon, M., Replogle E.S. and Pople, J.A., *Gaussian 98 (Rev. A11) Gaussian Inc.*, Pittsburgh, PA, 1998.
22. Dewar, M.J.S., Zoebish, E.G., Healy, E.F. and Stewart, J.J.P., *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 3902.
23. Stewart, J.J.P., *QCPE Bull.*, 3 (1983) 43.
24. Schaftenaar, G. and Noordik, J.H., *J. Comput. Aid. Mol. Des.*, 14 (2000) 123.
25. Portmann, S. and Lüthi, H.P., *Chimia*, 54 (2000) 766.
26. Kitaura, K. and Morokuma, K., *Int. J. Quantum Chem.*, 10 (1976) 325.
27. Tunega, D., Benco, L., Haberhauer, G., Gerzabek, M.H. and Lischka, H., *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 11515.
28. Bantignies, J.L., Moulin, C.C.D. and Dexpert, H., *J. Petrol. Sci. Eng.*, 20 (1998) 233.