

SIMULAÇÕES DE MATERIAIS CERÂMICOS

SIMULATION OF CERAMICS

Denise Rodrigues Marinho¹ - Unifesspa
Tarciso Andrade-Filho² - Unifesspa

Resumo: Argilas são definidas como silicatos hidratados de alumínio. Devido a presença de silício, alumínio e outros elementos em sua composição, esse material cerâmico é chamado de minerais argilosos ou argilominerais. Elas são caracterizadas pela grande capacidade de troca de cátions e de adsorção orgânica e inorgânica. Neste trabalho faremos uso de métodos de primeiros princípios para descrever o processo de adsorção de molécula contendo grupo sulfônico na superfície (001) da montmorilonita.

Palavras-chave: Montmorillonite, DFT, Adsorção.

Abstract: Clays are defined as aluminum hydrated silicates. Due to the presence of silicon, aluminum and other elements in the composition, the ceramic material is called clay or clay minerals. They are characterized by large capacity to exchange cations and organic and inorganic adsorption as well. In this work we will use *ab initio* methods to describe the adsorption process of a molecule containing sulfonic acid group on the montmorillonite (001) surface.

Keywords: Montmorillonite, DFT, adsorption

1. INTRODUÇÃO

O termo argila é geralmente empregado em dois sentidos: granulométrico e mineralógico. No sentido mineralógico, do qual será abordado nesse trabalho, argilas são definidas como silicatos hidratados de alumínio. Devido a presença de silício, alumínio e outros elementos em sua composição, esse material cerâmico é chamado de minerais argilosos ou argilominerais. A estrutura desses argilominerais são entendidas como folhas tetraédricas de silício (Si) e octaédricas de alumínio (Al) [1,2].

Dentre as definições de argilominerais são classificados diversos grupos. O grupo de argilomineral que será trabalhado é o grupo das Esmeclitas. A principal representante desse grupo é a Montmorillonite (MT) [2].

A argila MT é classificada nesse grupo devido seu tipo mineralógico 2:1. Sua estrutura é dioctaédrica formada por uma folha central octaédrica de alumínio e duas folhas tetraédricas de silício na superfície. Elas são ligadas entre si por átomos de oxigênio em ambas folhas [2-4].

Duas das principais características da MT que se destacam são a sua capacidade de troca de cátions (CTC) e de adsorção orgânica e inorgânica. A CTC acontece por uma substituição isomórfica realizada na folha central octaédrica de Al. Um cátion de Al^{+3} é trocado geralmente por um cátion de Fe^{+2} ou Mg^{+2} . Recentemente, Alvim e Miranda [3], em seu trabalho localizaram grupos de hidroxilas na folha octaédrica central de Al que influenciam na adsorção. [2-4].

Historicamente, a MT tem ótimo desempenho como catalisadora, devido suas propriedades físico-químicas. Em meados de 1930, ela era utilizada no craqueamento de petróleo. Desde então, a MT tem sido empregada a diversos estudos como modificação da sua superfície por meio do uso de funcionalização, esterificação e acidificação [4,5].

Em relação a modificação, o trabalho de Angélica e Colaboradores [6], trata da modificação da superfície (001) da MT através da funcionalização da mesma com grupo sulfônicos propílicos (3-mercaptopropil) trimetoxisilano, 3MPT). O objetivo desta funcionalização era de catalisar a reação de

esterificação de ácido acético e 1-propanol. De fato, informações ao nível atômico sobre esta funcionalização, até o momento, não são disponíveis experimentalmente.

Sendo assim, neste trabalho, faremos o uso da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para obtermos maior entendimento do processo de adsorção da 3MPT na superfície da MT.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os cálculos neste trabalho estão sendo desenvolvidos pelo pacote Quantum-ESPRESSO [7]. Este pacote é baseado na DFT [8,9] fazendo uso de pseudopotenciais e um conjunto de bases descrito por ondas planas. O termo de troca-correlação foi descrito via Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA) via funcional PBE [10]. O pseudopotencial usado foi do tipo Ultrasoft [11].

A base formada por ondas planas foi “truncada” limitando a adição de, somente, ondas planas que possuam energia cinética menor que a energia cinética de corte. Este valor foi computado através de cálculos de convergência de energia eletrônica em relação a energia de corte da base de ondas planas. Assim, o valor “ótimo” foi de 40 Ry. A amostragem de pontos na Primeira Zona de Brillouin foi escolhida utilizando o critério de Monkhorst-Pack [12] com os seguintes pontos: 3x3x1 para cristal. Uma região de vácuo de 15.00 Å foi adicionada para evitar interações com as imagens. No caso da molécula isolada, foi utilizado um mesh de pontos de 1x1x1. Como o sistema molecular não é periódico, foi aplicado um vácuo de 15.00 Å nas três direções para evitar efeitos de superfície.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A estrutura cristalina da MT foi relaxada com a metodologia descrita acima. As constantes da rede “a” e “b” calculadas como 10.35 Å e 17.95 Å, respectivamente, estão de excelente acordo com o observado 10.36 e 17.96 Å [11]. A estrutura molecular da 3MPT foi também relaxada.

De posse da estrutura da super-célula relaxada, a estrutura da 3MPT foi adicionada em duas possíveis conformações como mostrado na figura 1. Estas conformações foram utilizadas para o cálculo de energia de adsorção. Esta energia foi calculada da seguinte forma:

$$E_{ads} = E_{complexo} - E_{MT} - E_{3MPT}$$

Onde o primeiro termo do lado direito corresponde a energia do complexo (MT+3MPT), o segundo e o terceiro termos correspondem a energia do cristal de MT e da molécula de 3MPT isolados, respectivamente.



Figura 1. Configuração "a)" e "b)" do complexo 3MPT@MT.

O que se pode observar na figura 2 é que a diferença de energia do sistema mais estável entre o complexo da forma a) e b) é ínfima. O que se pode notar em relação a configuração b) é que não existe um mínimo bem definido. Este problema é sabido ao se usar o funcional PBE mesmo com correção empírica com termo de dispersão. Levando em consideração a estrutura “mais organizada” em relação a posição (configuração a)), podemos observar que o grupo sulfônico prefere ficar mais próximo em relação ao centro do poro da MT quando comparado ao caso do grupo SiH3. Este fato está relacionado com o fato de que o grupo sulfônico realiza ligações de H com o poro, sendo algo não realizado pelo grupo SiH3.

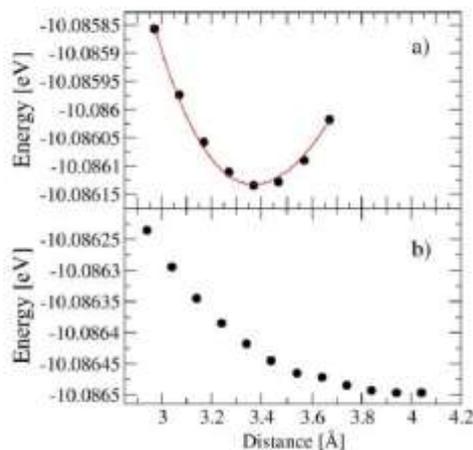


Figura 2. Energia de adsorção do complexo nas informações a) e b).

4. CONCLUSÃO

Investigamos neste trabalho o processo de adsorção da 3MPT na MT via cálculos DFT. Duas configurações possíveis foram levadas em configuração. O que se nota é que interação de ligações de H formadas entre a 3MPT e os oxigênios do poro influenciam neste processo. O funcional PBE não descreveu corretamente a interação de adsorção. Assim, faremos os mesmos cálculos utilizando o funcional vdWdf.

AGRADECIMENTOS

Gostariamos de agradecer a UNIFESSPA e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

REFERÊNCIAS

- [1] Érico. TEIXEIRA-NETO, A.A TEIXEIRA-NETO. Modificação Química de Argilas: Desafios Científicos e Tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**. 32. 3. 809-817.2009.
- [2] L.B de PAIVA et al. Argilas Organofílicas: Características, Metodologias de Preparação, Compostos de Intercalação e Técnicas de Caracterização. **Cerâmica**. 54. 213-226.2008.
- [3] R.S. ALVIM, C.R. MIRANDA. First principles characterization of silicate sites in clay surfaces. **Phys. Chem.Phys**. 17. 4952-4960. 2015.
- [4] Antônio C.V. COELHO et al. Argilas Especiais: Argilas Quimicamente Modificadas. **Química Nova**. 30.5.1282-1294. 2007.
- [5] S. JEENPADEPHAT, D.N. TUNGASMITA. Esterification of oleic acid and high acid content palm oil over in acid- activated bentonite catalyst. **Applied Clay Science**. 87. 272-277. 2014.
- [6] R.S. Angelica. Bentonite functionized with propyl sulfonic acid groups used as catalyst in esterification reactions. **Applied Clay Science**. 51. 209-213. 2011.
- [7] Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, et al. (2009) QUANTUM ESPRESSO: a modular and open source software project for quantum simulations of materials. **J Phys Condens Matter** 21:395502
- [8]Hohenberg P, Kohn W (1964) Inhomogeneous electron gas. *Phys Rev* 155:B865.
- [9] Kohn W. Sham LJ (1965) Self – Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Phys Rev** 140:A113.
- [10] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M (1996) Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Phys Rev Lett** 77:3865.
- [11] Vanderbilt D (1990) Soft self-consistent Pseudo-potential in a generalized eigenvalue formalism. **Phys Rev B** 41:7892–7895. doi: 10.1103/PhysRevB.41.7892.
- [12] Monkhorst HJ, Pack JD (1976) Special points for Brillouin-zone integrations. **Phys Rev** 13:5188.