

Zeólita clinoptilolita: estudo da sua interação com íon cálcio usando dinâmica molecular de Car-Parrinello

Christina Vargas Miranda e Carvalho¹, Ademir João Camargo², José Daniel Ribeiro de Campos², José Antonio Rodrigues de Souza¹, Débora Astoni Moreira¹

RESUMO

Zeólitas são aluminossilicatos com propriedades físico-químicas largamente exploradas na indústria. Em particular, sua capacidade de troca iônica tem sido usada na remoção de cátions cálcio e magnésio da água, evitando a dureza da água. A Dinâmica Molecular é uma ferramenta computacional para se obter informações sobre o comportamento das partículas que compõem um sistema. Nesse sentido, objetivou-se neste trabalho estudar a interação de íons cálcio (Ca^{2+}) com zeólita clinoptilolita, usando a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello. Foram simuladas duas trajetórias: a primeira formada por um fragmento linear de clinoptilolita com um íon cálcio e uma segunda, formada por um fragmento cíclico de clinoptilolita com um íon cálcio, que foram dispostas em caixas cúbicas de 15Å e 16Å, respectivamente. A primeira trajetória foi simulada por 43,08 ps e a segunda por 41,86 ps, ambas usando conjunto de funções de base de ondas planas com energia cinética de corte de 25Ry, pseudopotenciais ultrasoft de Vanderbilt, massa fictícia de 400 a.u. e funcional de troca e correlação PBE. As trajetórias foram salvas a cada 5 passos de 5 atu. Percebe-se que o íon cálcio interage fortemente com 4 oxigênios da zeólita linear e 6 oxigênios da zeólita cíclica. Observa-se que há uma tendência da ciclização da estrutura zeolítica linear, devido à forte interação entre oxigênio e íon cálcio. Na zeólita cíclica, essa interação faz com que o íon cálcio fique retido na cavidade da estrutura. Assim, conclui-se que íons cálcio tem grande afinidade pela zeólita clinoptilolita.

Palavras-chave: zeólita, Car-Parrinello, cálcio

Zeolite clinoptilolite: study of their interaction with calcium ion using molecular dynamics Car-Parrinello

ABSTRACT

Zeolites are aluminosilicate with physicochemical properties widely exploited in industry. In particular, its ion exchange capacity has been used in calcium and magnesium cations removal of water, avoiding water hardness. The Molecular Dynamics is a computational tool to obtain information about the behavior of the particles that make up a system. In this sense, the aim of this work was to study the interaction of calcium ions (Ca^{2+}) with clinoptilolite zeolite, using the Molecular Dynamics Car-Parrinello. Two paths were simulated: one formed by a linear fragment of clinoptilolite with a calcium ion and a second formed by a cyclic fragment clinoptilolite with a calcium ion, which have been arranged in cubic boxes 15 Å and 16 Å, respectively. The first trajectory was simulated by 43,08 ps and the second by 41,86 ps, using both set of plane wave basis functions with kinetic energy of cutting 25Ry, pseudopotentials ultrasoft Vanderbilt, fictitious mass of 400 a.u. and functional PBE exchange and correlation. The trajectories were saved every 5 steps of 5 atu. It is noticed that the calcium ion interacts strongly with four oxygen atoms of linear zeolite and 6 oxygens of cyclic zeolite. It is observed that there is a tendency to cyclization of linear zeolite structure, due to the strong interaction between oxygen and calcium ion. In the cyclic zeolite, this interaction causes the calcium ion is retained in the cavity structure. Thus, it is concluded that calcium ions has great affinity for clinoptilolite zeolite.

Keywords: zeolite, Car-Parrinello, calcium

Autor para correspondência: Christina Vargas Miranda e Carvalho
Rodovia Geraldo Silva Nascimento, km 2,5, s/n, Zona Rural, Urutaí, GO, Brasil.
E-mail: chrisvmirandac@gmail.com
Recebido em: 10 fev. 2015
Aceito em: 25 mar. 2015

¹Instituto Federal Goiano – Câmpus Urutaí, GO, Brasil

²Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, GO, Brasil

INTRODUÇÃO

A sílica ocorre na natureza com a fórmula empírica aproximadamente igual a SiO_2 e a substituição parcial de átomos de silício por alumínio dá origem ao grupo dos aluminossilicatos. Os principais componentes deste grupo são as argilas e as zeólitas.

Zeólitas são minerais naturais ou sintéticos, formadas por estruturas tri-dimensionais de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 ligados por um átomo de oxigênio comum a dois tetraedros, que oferece grandes canais e grandes áreas superficiais internas e externas para troca iônica (Zamzow et al. 1990). Os átomos de alumínio e silício ocupam o centro do tetraedro e os átomos de oxigênio os vértices. Em consequência das quatro ligações do alumínio trivalente com o oxigênio, a estrutura zeolítica exibe carga negativa, devido ao fato do alumínio e silício apresentarem valências distintas, respectivamente (3+) e (4+). Esta carga é balanceada por cátions alcalinos ou alcalinos terrosos, normalmente o Na^+ , K^+ ou Ca^{2+} , Mg^{2+} chamados de cátions de compensação, intersticiais ou trocáveis, que possuem grande mobilidade e estão sujeitos a troca iônica (Gianneto et al. 2000).

A alta eficiência de adsorção das zeólitas resultam da sua capacidade de troca iônica (Bailey et al. 1999), que ocorre pela presença de cátions compensadores de carga na estrutura, localizados em disposição regular nos canais e cavidades, os quais constituem a rígida estrutura aniônica. Esses cátions são ligados na estrutura e nas moléculas de água, as quais normalmente preenchem os microporos da zeólita. No contato entre o material com a solução eletrolítica, o cátion zeolítico que está livre para se mover nos canais de rede, pode ser removido dos sítios e trocado por outros cátions da solução (Dyer 1988). No entanto, a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos é limitada pelo diâmetro dos poros das zeólitas, que varia de uma zeólita a outra (Gianneto et al. 2000).

O volume poroso e o diâmetro dos poros também permitem que as zeólitas sejam utilizadas como adsorventes, tanto em processos de purificação como em processos de separação. Assim, as zeólitas também são conhecidas como “peneiras moleculares” (Gianneto et al. 2000), pois elas selecionam as moléculas, permitindo que os espaços intracristalinos sejam ocupados por aquelas moléculas que tenham dimensões apropriadas para passar pelo poro ou janela, na superfície externa do cristal

Dentre as zeólitas naturais mais estudadas, destaca-se a clinoptilolita que pertence ao grupo heulandita (HEU), sendo também a mais abundante dentre mais de 40 espécies naturais de zeólitas. A clinoptilolita é muito utilizada em processos de

troca iônica para remoção de metais pesados, principalmente devido a sua disponibilidade (grandes reservas), boa capacidade de troca iônica e baixo custo (Inglezakis et al. 2004).

As propriedades físico-químicas das zeólitas são largamente exploradas no contexto industrial. Em particular, a sua capacidade de troca iônica tem sido usada pelas indústrias de detergentes em pó para remoção de cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}) da água, tornando-a menos dura e evitando a precipitação do tensoativo.

A dureza da água é a propriedade relacionada com a concentração de cátions de determinados minerais, principalmente cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}), dissolvidos na água. Esses cátions são insolúveis em água e reagem com os ânions dos sabões, produzindo compostos insolúveis que precipitam e aderem ao tecido ou objeto que está sendo lavado. A presença desses compostos hidrofóbicos impede que a limpeza seja efetuada com eficiência.

Atualmente, tem-se realizado simulação como ferramenta computacional para se obter informações sobre o comportamento das partículas que compõem um determinado sistema. Tais simulações são denominadas Dinâmica Molecular. Os métodos de simulação que se baseiam na mecânica clássica são conhecidos como Dinâmica Molecular Clássica (DMC), e a combinação do método de DMC com o cálculo da estrutura eletrônica resulta na Dinâmica Molecular *Ab Initio* (DMAI) (Marx e Hutter 2009).

Dentre os tipos de DMAI, tem-se a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello (DMCP), que é um método capaz de calcular propriedades eletrônicas de sistemas grandes e desordenados no estado fundamental, em nível de cálculo de estrutura eletrônica. Nesta dinâmica, qualquer que seja o movimento do núcleo, os elétrons devem permanecer na superfície de Born-Oppenheimer e realizar somente pequenas oscilações em torno do estado fundamental, assim, os núcleos são tratados classicamente e os elétrons quanticamente através da aproximação de Born-Oppenheimer (Marx e Hutter 2009), que separa as coordenadas nuclear e eletrônica do sistema (Car e Parrinello 1985).

Nesse contexto, objetivou-se neste trabalho estudar a interação de íons cálcio (Ca^{2+}) com zeólita natural, do tipo clinoptilolita, usando a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello, para identificar a eficiência desse aluminossilicato na remoção íons cálcio em solução.

MATERIAL E MÉTODOS

O presente trabalho foi realizado no Laboratório de Química Teórica e Estrutural de Anápolis (QTEA) localizado na Unidade Universitária

de Ciências Exatas e Tecnológicas (UnUCET) da Universidade Estadual de Goiás (UEG), em Anápolis, GO. Para o estudo da interação dos íons cálcio com a zeólita clinoptilolita foram simuladas duas trajetórias no vácuo: a primeira formada por um fragmento linear de clinoptilolita com um íon Ca^{2+} (Zeo Linear) em uma caixa cúbica de 15Å e uma segunda trajetória formada por um fragmento cíclico de clinoptilolita e um íon Ca^{2+} (Zeo Cíclica) em uma caixa cúbica de 16Å. As caixas cúbicas foram construídas usando o *software HyperChem Release 8.06*. A geometria das moléculas de cada sistema foram otimizadas utilizando métodos de mecânica molecular com condições periódicas de contorno disponíveis neste *software*. Este tipo de minimização é uma pré-otimização e oferece resultados aproximados das geometrias de equilíbrio, diminuindo os custos computacionais que se seguem.

A primeira trajetória foi simulada por 43,08 ps e a segunda por 41,86 ps, ambas usando o conjunto de funções de base de ondas planas e pseudopotenciais *ultrasoft* de Vanderbilt com energia cinética de corte de 25 Ry para a função de onda, 200 Ry para a densidade de cargas. Utilizou-se a massa fictícia de 400 a.u., funcional de troca e correlação PBE, frequência de 50 THz para o termostato de Nosé-Hoover para os íons e um passo de 5 atu (0,121fs), sendo as informações coletadas a cada 5 passos de tempo (0,605fs).

As simulações de DMCP foram realizadas no programa *Quantum Espresso*, sendo os resultados avaliados usando os programas *Visual Molecular Dynamics* (VMD) e o *gqtea*, que é um programa criado pelos professores coordenadores do QTEA.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na DMCP é muito importante garantir a adiabaticidade do sistema. Para que isso ocorra, deve haver uma separação energética entre os subsistemas iônico (nuclear) e eletrônico. Tal separação é necessária para evitar que os orbitais eletrônicos aqueçam, conduzindo a função de onda para um estado excitado, em virtude da troca de energia com o subsistema iônico. Então, na prática, garantir a adiabaticidade do sistema significa impedir que o espectro vibracional nuclear se aproxime excessivamente, ou se sobreponha ao espectro vibracional eletrônico durante a simulação (Car e Parrinello 1985).

Durante as simulações, os subsistemas iônico e eletrônico das duas trajetórias comportaram-se adiabaticamente, isto é, não houve troca de energia entre eles, como pode ser observado na Figura 1.

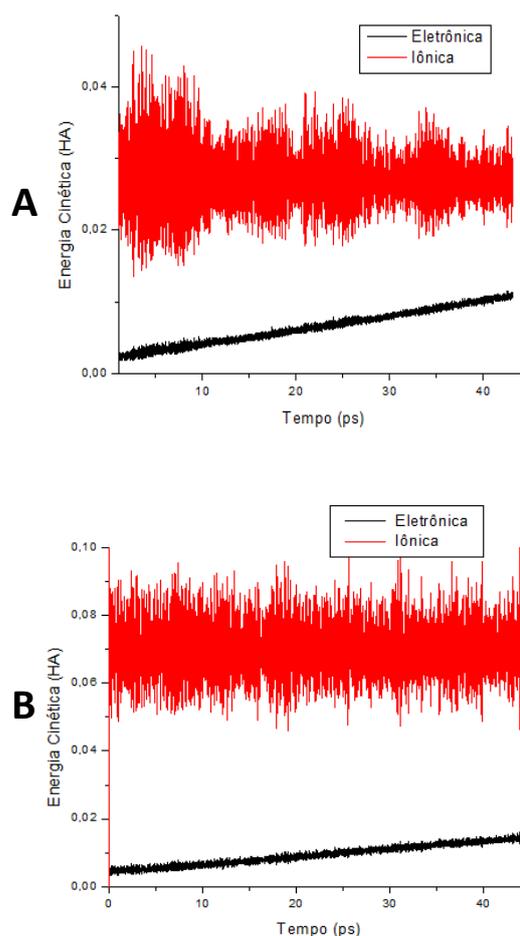


Figura 1. Adiabaticidade das simulações: (A) zeólita clinoptilolita linear, (B) zeólita clinoptilolita cíclica.

Para análise da distância de interação entre os átomos da zeólita clinoptilolita e o íon cálcio, tomou-se como base os resultados de Steiner (2002), que encontrou valores para a ligação de hidrogênio, que é uma interação predominantemente eletrostática, o que leva a uma acentuada flexibilidade no comprimento de ligação e ângulo. Entretanto, para que interações sejam consideradas ligação de hidrogênio, existe um limite de distância entre o átomo de hidrogênio e o outro átomo considerado, que varia de 3,0 a no máximo 3,2 Å, para serem consideradas potencialmente ligação de hidrogênio.

Estudos teóricos envolvendo simulação de zeólitas já foram realizados (Channon e Catlow 1998, Lam e Rivera 2006, Braga e Morgon 2007, Ban e Vlugi 2009, Gueudré et al. 2010), porém, não há na literatura, trabalhos semelhantes a este para que comparações pudessem ser feitas, quanto à distância das interações. Então, como as interações entre o íon cálcio (Ca^{2+}) e os átomos de oxigênio da zeólita clinoptilolita são de natureza eletrostática, considerou-se como valor de

referência para essas interações, os mesmos encontrados por Steiner (2002).

Calculou-se, para as duas simulações, todas as distâncias entre o íon cálcio e os átomos da zeólita clinoptilolita, e considerou-se a existência de interação, as distâncias inferiores a 3,2 Å. Devido ao tamanho da estrutura da zeólita, considerou-se para a simulação dois fragmentos de zeólita clinoptilolita, a Zeo Linear (Figura 2 A) e a Zeo Cíclica (Figura 2 B). As distâncias entre os átomos da zeólita que apresentaram a distância considerada interação com o íon cálcio, foram identificados com números (gerados pelo programa *Quantum Espresso*) e as interações representadas por linhas tracejadas.

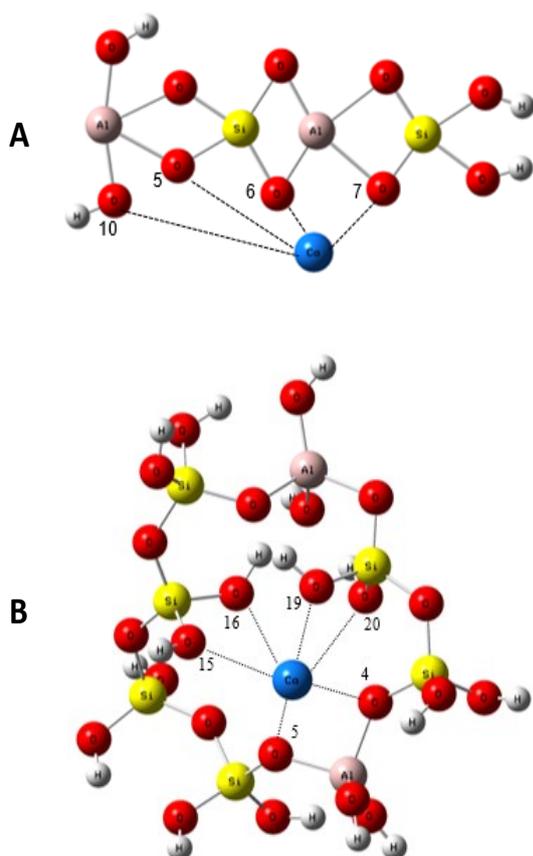


Figura 2. (A) Fragmento linear, (B) Fragmento cíclico de zeólita clinoptilolita e um íon cálcio. As linhas tracejadas indicam interação.

Analisando a distância entre os átomos, observa-se que na Zeo Linear (Figura 2A), o cátion de compensação (Ca^{2+}) interagiu com os átomos de oxigênios $O_{(5)}$, $O_{(6)}$ e $O_{(7)}$ do $Si-O-Al$ exibindo uma distância média de 2,27Å e, considerando os átomos de oxigênio do grupo hidroxilas (-OH), o cátion interagiu apenas com o oxigênio $O_{(10)}$, com a distância média de 2,40Å. Na Tabela 1, são apresentadas as distâncias médias de interação

durante a simulação entre os átomos oxigênios citados e o íon cálcio.

Tabela 1. Valores das distâncias médias de interações entre átomos da Zeo Linear e o íon cálcio com os respectivos desvios padrão

Átomos	Distância média de interação (Å)
Ca ... $O_{(5)}$	2,357 ± 0,131
Ca ... $O_{(6)}$	2,207 ± 0,123
Ca ... $O_{(7)}$	2,251 ± 0,116
Ca ... $O_{(10)}$	2,402 ± 0,207

Já na Zeo Cíclica (Figura 2B) observou-se que o íon cálcio, interagiu com os átomos de oxigênios $O_{(4)}$ e $O_{(5)}$ do $Si-O-Al$ com uma distância média de interação de 2,36Å. Também ocorreram interações do íon cálcio com os átomos de oxigênios $O_{(15)}$, $O_{(16)}$, $O_{(19)}$ e $O_{(20)}$ de quatro grupos hidroxilas, com uma distância média de interação de 2,51Å. As distâncias médias de interação durante a simulação entre os átomos oxigênios citados e o íon cálcio, são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Valores das distâncias médias de interações entre átomos da Zeo Cíclica e o íon cálcio com os respectivos desvios padrão

Átomos	Distância média de interação (Å)
Ca ... $O_{(4)}$	2,391 ± 0,112
Ca ... $O_{(5)}$	2,331 ± 0,009
Ca ... $O_{(15)}$	2,480 ± 0,141
Ca ... $O_{(16)}$	2,423 ± 0,125
Ca ... $O_{(19)}$	2,388 ± 0,108
Ca ... $O_{(20)}$	2,735 ± 0,535

Comparando-se as distâncias entre os átomos de oxigênio da zeólita, que foram evidenciados com interação, e o íon cálcio, usado como cátion de compensação, percebe-se que este íon interagiu mais fortemente com os átomos de oxigênio do grupo $Si-O-Al$ do que com os átomos de oxigênio das hidroxilas, tanto na Zeo Linear quanto na Zeo Cíclica. Assim, pode-se considerar, que os átomos de hidrogênio da hidroxila atraem com intensidade os elétrons dos átomos de oxigênio desse grupo, não permitindo que estes se aproximem muito do cátion (Ca^{2+}), mantendo assim a estabilidade entre os átomos do grupo hidroxila.

CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos pela simulação de DMCP, percebe-se a existência de interações entre o íon cálcio e seis átomos de oxigênios da estrutura zeolítica cíclica, fazendo com que este íon fique retido na cavidade da estrutura. Já no fragmento de clinoptilolita linear, percebe-se uma tendência da ciclização da estrutura zeolítica evidenciada pela interação entre quatro átomos de oxigênio com o cátion de compensação (Ca^{2+}), provocando uma distorção da geometria da Zeo Linear.

Assim, conclui-se que íons cálcio tem grande afinidade pela zeólita clinoptilolita, atuando na troca iônica com eficiência para retirada desses íons em solução, tornando a água menos dura.

REFERÊNCIAS

- Bailey SE, Olin TJ, Bricka RM, Adrian DD. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*, 33(11): 2469-79, 1999.
- Ban S, Vlugi TJH. Zeolite microporosity studied by molecular simulation. *Molecular Simulation*, 35(12):1105-15, 2009.
- Braga AAC, Morgon NH. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. *Química Nova*, 30(1):178-88, 2007.
- Car R, Parrinello M. Unified approach for molecular dynamics and density functional theory. *Physical Review Letters*, 55(22): 2471-74, 1985.
- Channon YM, Catlow CRA, Jackson RA, Owens SL. A computational investigation into the effect of extra framework cations on the structural composition of heulandite-type zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 24:153-61, 1998.
- Dyer A. *An introduction to zeolite molecular sieves*. Chichester: John Wiley, 1988.164 p.
- Gianetto GP, Montes A, Rodríguez G. *Zeólitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales*. 2 ed. Venezuela: Ediciones Innovación Tecnológica, 2000.
- Gueudré L, Jolimaite E, Bats N, Dong W. Diffusion in zeolites: is surface resistance a critical parameter? *Adsorption*, 16:17-27, 2010.
- Inglezakis KJ, Loizidou MD, Grigoropoulou HPJ. *Colloid Interface Science*, 275(2): 570-76, 2004.
- Lam A, Rivera A. Theoretical study of the interaction of surfactants and drugs with natural zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 91:181-6, 2006.
- Marx D, Hutter J. *Ab Initio Molecular Dynamics – Basic Theory and Advanced Methods*. Cambridge: Cambridge University Press, 2009.
- Steiner T. The Hydrogen Bond in the Solid State. *Angewandte Chemie International Edition*, 41 (1) 48-76, 2002.
- Zamzow MJ, Eichbaum BR, Sandgren KR, Shanks DE. *Separation Science and Technology*, 25: 1555-69, 1990.