



INVESTIGAÇÃO DA ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE COMPOSTOS TIPO HIDROTALCITA REIDRATADOS UTILIZADOS COMO CATALISADORES, POR CÁLCULOS DFT

C. V. Soares¹; V. S. Vais¹; A. A. Leitão¹

1-Departamento de Química – Universidade Federal de Juiz de Fora
Campus Universitário, Bairro Martelos – CEP: 36036-330 – Juiz de Fora- MG – Brasil
Telefone: (32) 3229-3310 – Fax: (32) 3229-3314 – Email: carlavieira@ice.ufjf.br

RESUMO: Os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) são conhecidos devido ao grande potencial de aplicação tecnológica e industrial como catalisadores, materiais filtrantes ou absorventes. As hidroxilas desses compostos exibem um forte caráter básico, atuando como sítios ativos na catálise básica. Entretanto, existe uma divergência na literatura com relação a localização dessas hidroxilas. O trabalho consiste em estudar a estrutura e a propriedades dos HDL reidratados tentando identificar os sítios ativos na catálise heterogênea, a natureza das interações de moléculas de água com hidroxilas e investigar possíveis mecanismos de formação de hidroxilas a partir da reação de moléculas de água com as hidroxilas lamelares. O modelo utilizado a fim de investigar as propriedades eletrônicas do HDL ativado será $Mg_{2/3}Al_{1/3}(OH)_2OH_{1/3}$. O estudo tem como objetivo ajudar o planejamento de HDL reidratados, utilizados em catálise básica, mais eficientes. Permitir uma maior compreensão da natureza da interação entre moléculas de água e hidroxilas, e assim, auxiliar no entendimento do fenômeno de inativação do sítio catalítico devido à interação da hidroxila com a água.

PALAVRAS-CHAVE: hidrotalcita; simulação; DFT.

ABSTRACT: The layered double hydroxides, are known due to their large potential for technological applications and industrial catalysts. The hydroxyl groups of these compounds exhibit a strong basic character, therefore, act as active sites in the basic catalysis. However, there is a discrepancy in the literature regarding the location of these hydroxyl groups. The work is to study the structure and properties of rehydrated Layered Double Hydroxides trying to identify the active sites in the heterogeneous catalysis, the nature of the interactions of water molecules with hydroxyl, and investigate possible mechanisms of the formation of the hydroxyl from the reaction of water molecules with the lamellar hydroxyls. The model used in order to investigate the electronic properties $Mg_{2/3}Al_{1/3}(OH)_2OH_{1/3}$. The study aims to help the planning of rehydrated HDLs used in more efficient basic catalysis. Showing, for example, which direction surface should favor the production of active sites. And thus, help in understanding the phenomenon of inactivation of the catalytic site due to the interaction of hydroxyl with water.

KEYWORDS: hydrotalcite; simulation; DFT

1. INTRODUÇÃO

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL), também conhecidos como compostos tipo hidrotalcita ou argilas aniônicas apresentam estruturas bidimensionais organizadas como os argilominerais. Sua estrutura é derivada da brucita,

um mineral de fórmula mínima $Mg(OH)_2$, no qual os cátions magnésio estão localizados no centro de octaedros, que possuem ânions hidroxila em seus vértices. Esses octaedros partilham suas arestas formando camadas planas e neutras, que são mantidas juntas por ligações de hidrogênio (Cunha *et al.*, 2010). Porém nos hidróxidos duplos lamelares as lamelas são constituídas de uma

mistura de cátions divalentes e trivalentes, de modo que haja uma densidade de carga positiva que é contrabalanceada por ânions na região interlamelar. Além dos ânions, a região interlamelar dos HDL é ocupada por moléculas de água, formando o empilhamento característico destes compostos (Vaccari, 2006), como pode ser observado na Figura 1. Deste modo, as espécies inseridas nos espaços interlamelares podem adquirir estabilidade extra através de interações eletrostáticas.

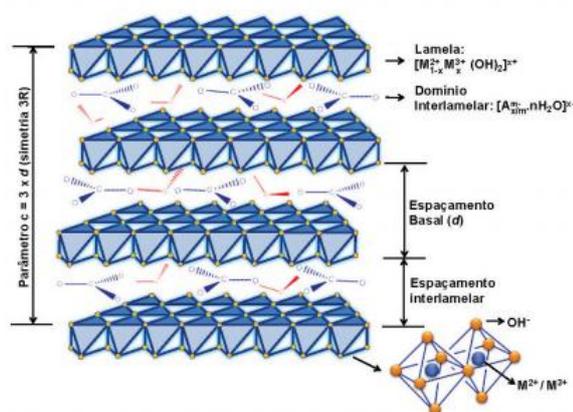


Figura 1. Representação esquemática da estrutura dos HDL.

Os Hidróxidos Duplos Lamelares são bem conhecidos pelo grande potencial de aplicação tecnológica e industrial, tais como: catalisadores, suporte para catalisadores, precursores de catalisadores e materiais filtrantes ou absorventes (Duan e Li, 2006)

A decomposição térmica dos HDL dá origem a um óxido misto que pode ser usado em reações catalíticas como suporte ou catalisador. Esses óxidos mistos apresentam uma propriedade interessante chamada efeito memória, que é a capacidade destes materiais em regenerar a estrutura lamelar original com hidroxilas intercaladas na região interlamelar quando reidratados (Vaccari, 2006; Crepaldi e Valim, 1998). O material reidratado é conhecido como HDL ativado, pois esses grupos hidróxidos exibem um forte carácter básico. O esquema do processo de reidratação esta ilustrado na Figura 2.

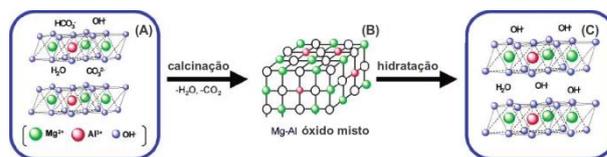


Figura 2. Processo de obtenção de HDL reidratados. (A) Composto tipo hidrotalcita, (B) Óxido misto e (C) Composto tipo hidrotalcita reidratado.

Os compostos tipo hidrotalcita reidratados são de grande interesse como catalisadores básicos sólidos em várias reações, tais como: condensação Knoevenagel, adição de Michael, condensação de Claisen-Schmidt, condensação aldol e transesterificação. Esses compostos são capazes de catalisar essas reações a baixas temperaturas e com alta atividade e seletividade (Vaccari, 2006; Ebitani *et al.*, 2006; Abelló *et al.*, 2005 a e b; Choudary *et al.*, 1999; Climent *et al.*, 2002 e 2004).

2. OBJETIVOS

Neste trabalho foram realizados cálculos ab initio com o intuito de obter dados físico-químicos, a fim de entender e planejar HDL ativados mais eficientes. Sendo assim, foram construídos os modelos para a simulação do hidróxido duplo lamelar ativado formado pelos cátions Mg^{2+} , Al^{3+} e OH^- como contra-íon; investigaram-se os sítios básicos do HDL e por fim foram analisadas as condições favoráveis para o processo de reidratação através do diagrama de equilíbrio de fases simulado.

3. METODOLOGIA

Este trabalho foi desenvolvido utilizando o pacote Quantum ESPRESSO (Baroni *et al.*, 2001), que é um software livre distribuído sob a licença pública geral GNU GPL (*General Public Licence*), cujo programa principal permite calcular energia total, densidade de carga e estrutura eletrônica de moléculas e sólidos com condições de contorno periódicas. O código é baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (Hohenberg e Kohn, 1964; Kohn e Sham, 1965), usando pseudopotenciais e base de ondas planas. O efeito de troca e correlação foi incluído com o funcional de troca e correlação do tipo GGA-PBE (*Generalized Gradient Approximation* - Perdew-Burke-Ernzerhof) (Vanderbilt, 1990). Para gerar o



pseudopotencial, foi utilizado o método de Vanderbilt (Vanderbilt, 1990).

O conjunto de base de ondas planas foi truncado para incluir somente ondas planas que tenham energia cinética menor que a energia de corte, que foi determinada por cálculos de convergência da energia eletrônica total em função da energia de corte da base de ondas planas. O valor escolhido foi 60Ry.

A amostragem de pontos na Primeira Zona de Brillouin foi escolhida utilizando o critério de (Monkhorst e Pack, 1976) diminuindo enormemente o número de pontos necessários. Esta representação é feita com um número finito de pontos, ou seja, uma amostragem, para calcular o potencial eletrônico e, conseqüentemente, a energia do sólido (Payne, 1992). O valor irá variar de acordo com o tamanho da célula unitária a ser determinada, para o sistema em questão foi utilizada uma amostragem de $2 \times 2 \times 1$.

Os parâmetros de rede de todas as estruturas deste trabalho foram encontrados pela minimização da energia e das forças nos átomos para a otimização de geometria.

Os estudos de diferença de densidade de carga eletrônica foram feitos a partir de pós processamento dos cálculos de otimização das estruturas do HDL.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O hidróxido duplo lamelar $Mg_{2/3}Al_{1/3}(OH)_2 \cdot OH_{1/3}$ foi construído a partir da brucita $Mg(OH)_2$ (Costa *et al.*, 2008, 2010, 2011 e 2012). O primeiro passo foi criar um modelo para a brucita através das posições dos átomos e os parâmetros de rede obtidos no site mincryst, em seguida foram realizados testes de energia de corte, pontos K e posteriormente o cálculo de otimização de geometria.

A partir do modelo da brucita foi possível simular o difratograma de raios X por policristais que mostrou concordância com o experimental, como exibe a Figura 3.

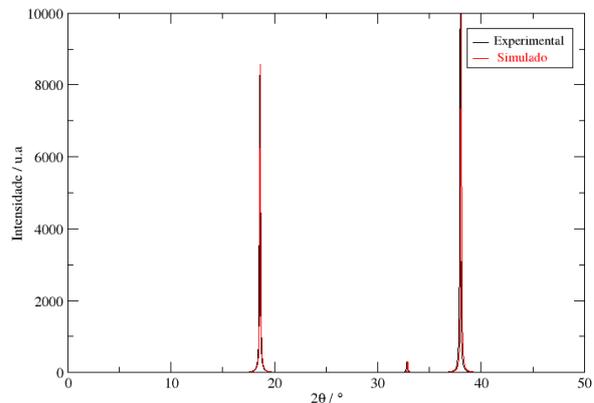


Figura 3. Difratoograma de raio X por policristais simulado e experimental para Brucita.

A fim de obter o modelo para o HDL, a célula foi propagada duas vezes na direção x, em seguida adicionado o vetor de empilhamento característico do polítipo $3R_1$, conforme foi proposto por Costa *et al.* (2008). Como a brucita só possui o cátion Mg^{2+} , os mesmos foram trocados pelos átomos de alumínio de acordo com x, por exemplo, para $x=0,33$ três átomos de magnésio foram substituídos por átomos de alumínio. Restando seis átomos de magnésio para este modelo (Vaiss *et al.*, 2009; Vaiss *et al.*, 2011).

O modelo construído descreve bem o HDL estudado, pois o difratograma de raios X por policristais mostrou concordância com o experimental, como mostrado na Figura 4.

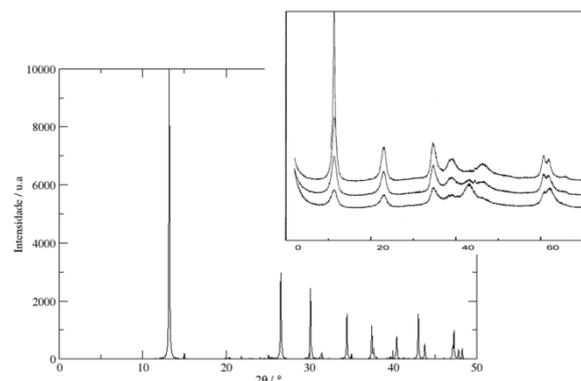


Figura 4. Difratoograma de raio X por policristais simulado e experimental.

A partir deste modelo foram construídas duas outras células onde $x=0,22$ e $x=0,44$. Estudos de densidade de carga e cálculos de densidade de estados (DOS) e densidade de estados projetada (PDOS) foram realizados a fim de comparar e obter qual destas células possuem hidroxilas mais básicas.



A densidade de carga é um atributo definido para cada ponto local no espaço. Os estudos de diferença de carga foram feitos a partir de pós-processamento dos cálculos de otimização. O cálculo para diferença de densidade segue da Equação 01, onde $\rho(\vec{r})_{HDL}$ se refere a densidade

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r})_{HDL} - (\rho(\vec{r})_{lamela} - \rho(\vec{r})_{região\ interlamelar}) \quad (1)$$

Uma propriedade importante para obter informações sobre a estrutura eletrônica do sólido corresponde à densidade de estados, DOS (*Density of States*). Esta é uma função somente da energia e define o número de estados de elétron por unidade de volume e por unidade de energia.

A densidade de estados projetada, PDOS (*Projected Density of States*) permite calcular contribuição de cada banda de energia precedente de um dado orbital atômico. A partir deste conhecimento é possível saber se um dado material é isolante, semiconductor ou condutor. Podendo também analisar a basicidade e acidez de um material.

Para a célula tendo $x=044$, temos que a hidroxila que está interagindo com um átomo magnésio e dois átomos alumínio em um sítio próximo a uma molécula de água é a mais básica. O cálculo da densidade de carga (Figura 5) mostra que o ânion tende a doar elétrons ao alumínio. Através do PDOS é possível confirmar que a hidroxila próxima a um átomo de magnésio e dois átomos de alumínio é mais básica, pois a curva em vermelho se encontra mais próxima ao nível de Fermi (Figura 6). Essas evidências confirmam a basicidade da hidroxila próxima a um átomo de magnésio e dois de alumínio.

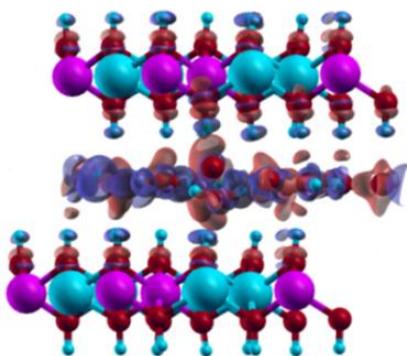


Figura 5. Cálculos da diferença de densidade de carga para região interlamelar da célula com $x=0,44$.

total do sistema estudado, $\rho(\vec{r})_{lamela}$ a densidade da lamela e $\rho(\vec{r})_{região\ interlamelar}$ a densidade da região interlamelar e $\rho(\vec{r})_{região\ interlamelar}$ a densidade da região interlamelar.

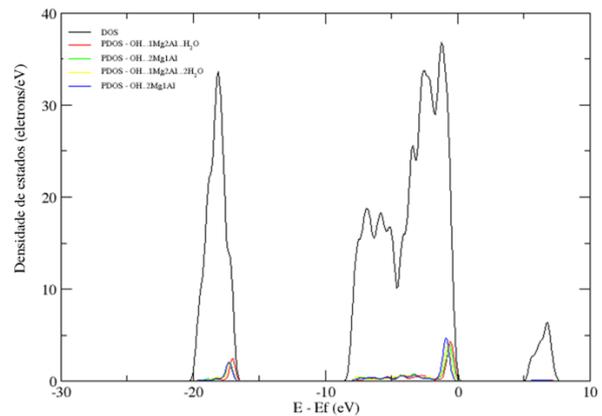


Figura 6. Cálculos de DOS e PDOS para $x= 044$.

Quando $x = 0,33$ foi possível verificar que quanto maior o grau de hidratação as hidroxilas se tornam mais ácidas (menos básicas). Pode-se perceber que o ânion recebe elétrons da molécula de água como mostra a densidade de carga (Figura 7). A curva em vermelho no gráfico do cálculo de pdos (Figura 8) mostra que a hidroxila próxima a dois átomos de magnésios e um átomo de alumínio é mais básica, pois se encontra mais próxima ao nível de Fermi. Logo, a hidroxila que interage com uma menor quantidade de água é mais básica que as demais hidroxilas interlamelares.

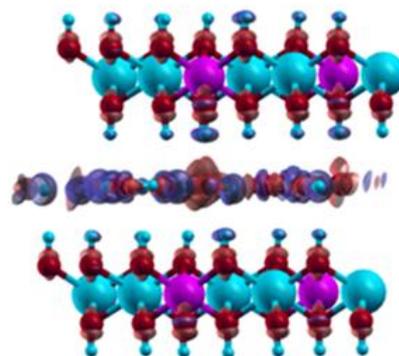


Figura 7. Cálculos da diferença de densidade de carga para região interlamelar da célula com $x=0,33$.

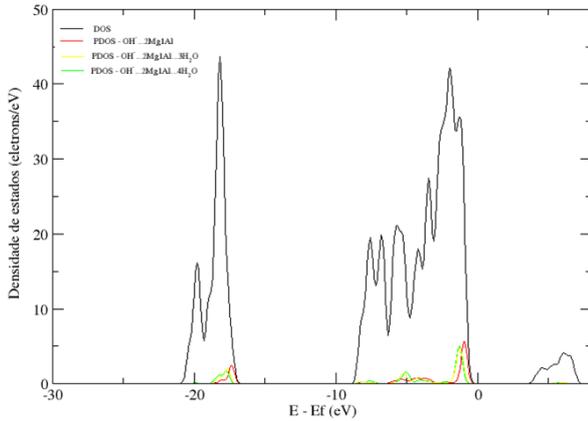


Figura 8. Cálculos de DOS e PDOS para $x=0,33$.

Para o modelo com $x=0,22$, temos que as hidroxilas são pouco básicas se comparadas com as estruturas já apresentadas, pois se encontram mais afastadas do nível de Fermi. A curva em vermelho mostra o íon hidróxido que esta interagindo com três átomos de magnésio e uma molécula de água é mais básica (Figura 9 e 10) que a hidroxila que esta interagindo com duas moléculas de água, como mostrado na curva em verde.

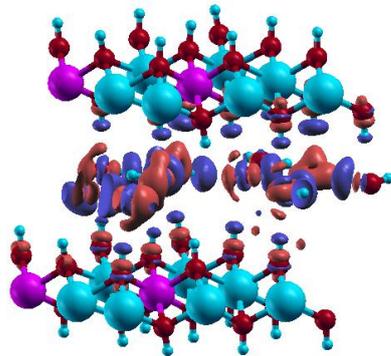


Figura 9. Cálculos da diferença de densidade de carga para região interlamelar da célula com $x=0,22$.

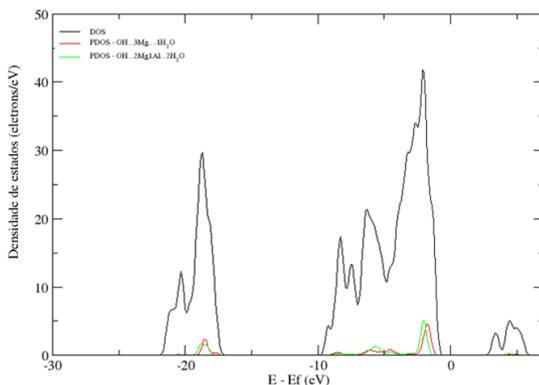


Figura 10. Cálculos de DOS e PDOS para $x=0,22$

De acordo com a diferença de densidade de carga das estruturas tendo $x = 0,22; 0,33; 0,44$ pode-se perceber que a interação entre a região interlamelar e a lamela é maior e mais forte com o aumento da concentração de átomos de Al na estrutura, como mostram as figuras 5, 6, 7, 8, 9 e 10. Contudo, a basicidade destas hidroxilas lamelares quase não se altera.

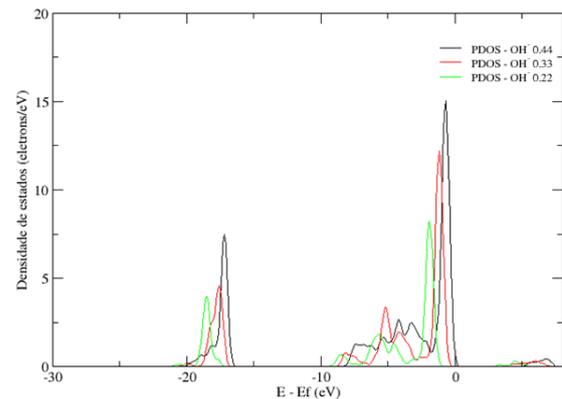


Figura 11. Cálculos de DOS e PDOS para $x=0,22, x=0,33$ e $x=0,44$.

A fim de compreender o processo de reidratação, o primeiro passo foi realizar um estudo da reação apresentada pela Figura 12.

O equilíbrio de fases acontece quando as fases presentes em algum sistema apresentam potenciais químicos iguais, já que a variação da energia livre de Gibbs é igual à zero. Através deste conceito foi possível determinar as condições necessárias para construção do diagrama por meio das Equações 02 a 05:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{p(CO_2)}{p(H_2O)} \quad (02)$$

onde, ΔG é a variação da energia de Gibbs, ΔG° a variação da energia de Gibbs padrão e $\frac{p(CO_2)}{p(H_2O)}$ e razão entre a pressão parcial de CO_2 e H_2O .

Condição de fronteira entre as fases no diagrama:

$$\mu (HT - CO_3^{2-}) = \mu (HT - OH_2^-) \quad (03)$$

Logo,

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{p(CO_2)}{p(H_2O)} \quad (04)$$

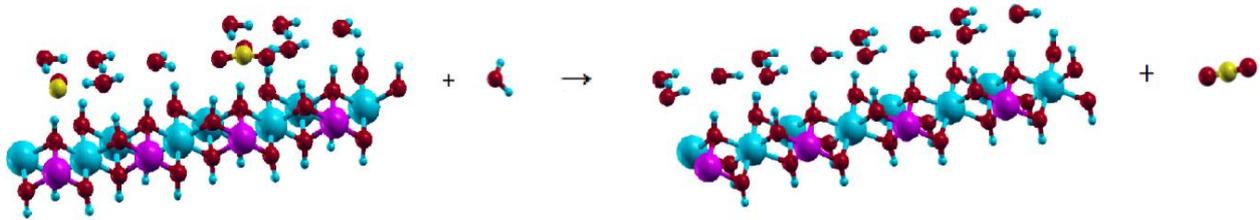


Figura 12. Representação esquemática da reação utilizada para construção do diagrama de fase, onde HT- CO_3^{2-} representa a hidrotalcita de partida contendo ânions carbonato e HT- OH_2^- representa o material reidratado, contendo hidroxilas na região interlamelar.

$$\frac{p(\text{CO}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})} = e^{-\Delta G/RT} \quad (05)$$

A partir da equação demonstrada acima, conhecendo-se o valor de ΔG^0 para cada temperatura desejada foi possível construir o diagrama de equilíbrio de fases para o sistema desejado.

A análise do diagrama de fase construído foi feita a fim de retratar as condições de temperatura e pressão no qual a fase referente ao composto reidratado é termodinamicamente estável. Como podemos observar por meio das figuras 13 e 14 temos que em baixas temperaturas a fase predominante é a HT- CO_3^{2-} e somente a partir de 630K se observa a fase HT- OH_2^- . Mesmo que a razão entre a pressão parcial de CO_2 e H_2O assuma um valor mínimo, bem próximo de zero, a temperaturas abaixo de 630K a fase presente é a do composto contendo carbonato com contra-íon. Portanto, a fase desejada se forma a temperaturas elevadas e com baixas razões entre a pressão parcial CO_2 e H_2O , o que é bem coerente com o esperado, pois o composto reidratado necessita de grande pressão de vapor de H_2O para favorecer a intercalação das hidroxilas.

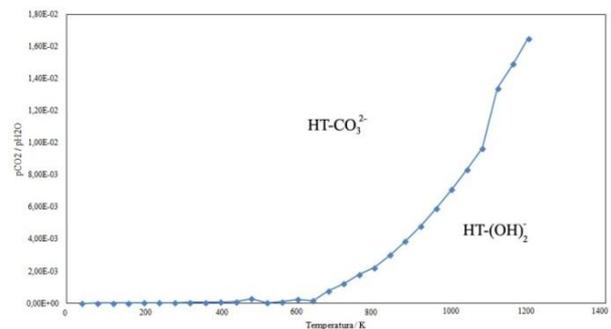


Figura 13. Diagrama de fases Temperatura (K) versus pressão parcial de CO_2 sobre H_2O .

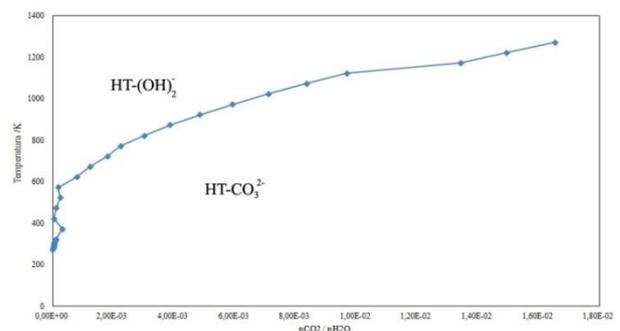


Figura 14. Diagrama de fases para pressão parcial de CO_2 sobre H_2O versus Temperatura (K).

6. CONCLUSÕES

A análise da difração de raios X de pó mostrou que o difratograma da estrutura tem o perfil característico da hidrotalcita experimental.

De acordo com a diferença de densidade de carga das estruturas com $x = 0,22; 0,33; 0,44$ é possível inferir que a interação entre a região interlamelar e a lamela é maior e mais intensa com o aumento da concentração de átomos de Al na estrutura.



Pela figura 8 pode-se compreender que a basicidade dos ânions hidroxilos é influenciada pela hidratação, pois a hidroxila esta sempre próxima a dois átomos de Mg e um Al, porém variando a quantidade de água a basicidade se altera. Quanto menor o grau de hidratação as hidroxilas se tornam mais básicas.

Analisando a basicidade total, DOS, de cada estrutura (Figura 11) verifica-se que a basicidade das hidroxilas que se encontram na região interlamelar aumenta ligeiramente com o aumento da quantidade do cátion trivalente presente na estrutura.

Examinando o diagrama de fases verificou-se que a baixas temperaturas a fase predominante é a $HT - CO_3^{2-}$ e somente a partir de 630K e grande pressão de vapor de água ocorre a fase $HT - OH_2^-$

7. AGRADECIMENTOS



8. REFERÊNCIAS

ABELLÓ, S.; MEDINA, F.; TICHIT, D.; PÉREZ-RAMÍREZ, J.; CESTEROS, Y.; SALAGRE, P.; SUEIRAS, J. E.; Aldol Condensations Over Reconstructed Mg–Al Hydrotalcites: Structure–Activity Relationships Related to the Rehydration Method. *Chem. Eur. J.*, 11, 728-739, 2005a.

ABELLÓ, S.; MEDINA, F.; TICHIT, D.; PÉREZ-RAMÍREZ, J.; GROEN, J. C.; SUEIRAS, J. E.; SALAGRE, P.; CESTEROS, Y. E.; Nanoplatelet-based reconstructed hydrotalcites: towards more efficient solid base catalysts in aldol condensations. *Chem. Commun.*, 11, 1453-1455, 2005b.

BARONI, S.; DAL CORSO, A.; GIRONCOLI de S.; GIANNOZZI, P. <http://www.pwscf.org/>, 2001.

CHOUDARY, B. M.; LAKSHMI KANTAM, M.; VENKAT REDDY, C. R.; KOTESWARA Rao, K.; Figueras, F. The first example of Michael addition catalysed by modified Mg–Al hydrotalcite. *J. Mol. Catal. A-Chem.* 1999, 146, 279-284

CLIMENT, M. J.; CORMA, A.; IBORRA, I.; VELTY, A. Synthesis of methylpseudoionones by activated hydrotalcites as solid base catalysts. *Green Chem.*, 4, 474-480, 2002.

CLIMENT, M. J.; CORMA, A.; IBORRA, I.; VELTY, A. Study of alkaline-doping agents on the performance of reconstructed Mg–Al hydrotalcites in aldol condensations. *J. Catal.*, 221, 474-482, 2004.

COSTA, D. G.; ROCHA, A. B.; SOUZA, W. F.; CHIARO, S. S. X.; LEITÃO, A. A. Structural and energetic analysis of $Mg_xM_{1-x}(OH)_2$ ($M = Zn, Cu$ or Ca) brucite-like compounds by DFT calculations. *J. Phys. Chem. C*, 112, 10681-10687, 2008.

COSTA, D. G.; ROCHA, A. B.; SOUZA, W. F.; CHIARO, S. S. X.; LEITÃO, A. A.; Structural Model Proposition and Thermodynamic and Vibrational Analysis of Hydrotalcite-Like Compounds by DFT Calculations. *J. Phys. Chem. C*, v. 114, p. 14133-14140, 2010.

COSTA, D. G.; ROCHA, A. B.; SOUZA, W. F.; CHIARO, S. S. X.; LEITÃO, A. A.; Ab Initio simulation of changes in geometry, electronic structure, and Gibbs free energy caused by dehydration of hydrotalcites containing Cl^- and CO_3^{2-} counteranions. *J. Phys. Chem. C*, v. 115, p. 3531-3537, 2011.

COSTA, D. G.; ROCHA, A. B.; SOUZA, W. F.; CHIARO, S. S. X.; LEITÃO, A. A. Comparative Structural, thermodynamic and electronic analyses of Zn-Al- A^{n-} hydrotalcite-like compounds ($A^{n-} = Cl^-, F^-, Br^-, OH^-, CO_3^{2-}$ or NO_3^-): An ab initio study. *Appl. Clay Sci.*, 56, 16-22, 2012.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos Duplos Lamelares: Síntese, Estrutura, Propriedades e Aplicações. *Quim. Nova*, 21(3), 300-311, 1998.

CUNHA, V. R. R.; FERREIRA, A. M. C. e CONSTANTINO, V. R. L. Hidróxidos Duplos Lamelares: Nanopartículas Inorgânicas Para Armazenamento e Liberação de Espécies de Interesse Biológico e Terapêutico. *Quim. Nova*, 1, 159-171, 2010.



DUAN, X.; LI, F. Applications of Layered Double Hydroxides. *Struct. Bonding (Berlin)*, 119, 193-223, 2006

EBITANI, K.; MOTOKURA, K.; MORI, K.; MIZUGAKI, T.; KANEDA, K. Reconstructed Hydrotalcite as a Highly Active Heterogeneous Base Catalyst for Carbon-Carbon Bond Formations in the Presence of Water. *J. Org. Chem.*, 71, 5440-5447, 2006.

HOHENBERG, P; KOHN, W ; Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B*; v. 136; n. 3B; p. 864-B871, 1964.

KOHN, W.; SHAM, L. Evidence for Stabilization of the Low-Spin State of Cytochrome P450 Due to Shortening of the Proximal Heme Bond. *J. Phys. Rev.*, 140, 1133A-1138A, 1965.

MONKHORST, H. J.; PACK, J. D.; Special points for Brillouin-Zone integrations. *Phys. Rev. B*; v.13; n. 12; p. 5188-5192; 1976.

PAYNE, M. C.; TETER, M.P.; ALLAN, D. C.; ARIAS, T. A.; JOANNOPOULOS, J. D. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations - molecular-dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.* v. 64; n. 4; p. 1045-1097; 1992.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M.; Generalize gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, v. 77; n.18; p. 3865; 1996.

VACCARI, A. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. *C. Today*, 41, 53-71, 1998.

VAISS, V. S.; BERG, R. A.; FERREIRA, A. R.; BORGES JR., I.; LEITÃO, A. A. Theoretical Study of the Reaction between HF Molecules and Hydroxyl Layers of Mg(OH). *J. Phys. Chem. A*, 113, 6494-6499, 2009.

VAISS, V. S.; BORGES JR., I.; LEITÃO, A. A. Sarin Degradation Using Brucite. *J. Phys. Chem. C*, 115, 24937-24944, 2011.

VANDERBILT, D.; Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue

formalism. *Phys. Rev. B*; v. 41; n. 11; p. 7892-7895; 1990.