

Investigação *ab initio* da capacidade de troca iônica e decomposição térmica de compostos tipo-hidrotalcita.

Deyse G. Costa¹ (PQ), UFJF, Alexandre B. Rocha² (PQ), Sandra S. X. Chiaro³ (PQ), Wladimir F. Souza³ (PQ), Alexandre A. Leitão^{1*} (PQ)

alexandre.leitao@ufjf.edu.br

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG, 36063-330 Brasil; ²Instituto de Química Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ 21941-909 Brasil; ³CENPES/Petrobras, Rio de Janeiro, RJ 21941-915 Brasil.

Palavras Chave: hidrotalcita, hidróxidos duplos lamelares, troca iônica, decomposição térmica.

Introdução

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) ou compostos tipo-hidrotalcita, são uma classe de compostos que pode ser representado pela seguinte fórmula geral: $[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_x(OH)_2]^+A^{m-}_{x/m} \cdot nH_2O$, onde M^{2+} e M^{3+} são cátions di e trivalentes, respectivamente, e A^{m-} é um ânion intercalado. O interesse por esses materiais têm crescido vertiginosamente, pois eles exibem uma grande capacidade de troca iônica, além dos óxidos mistos oriundos da sua decomposição térmica serem catalisadores muito promissores. Assim, foi proposto um estudo sobre as propriedades e características destes materiais(1-3).

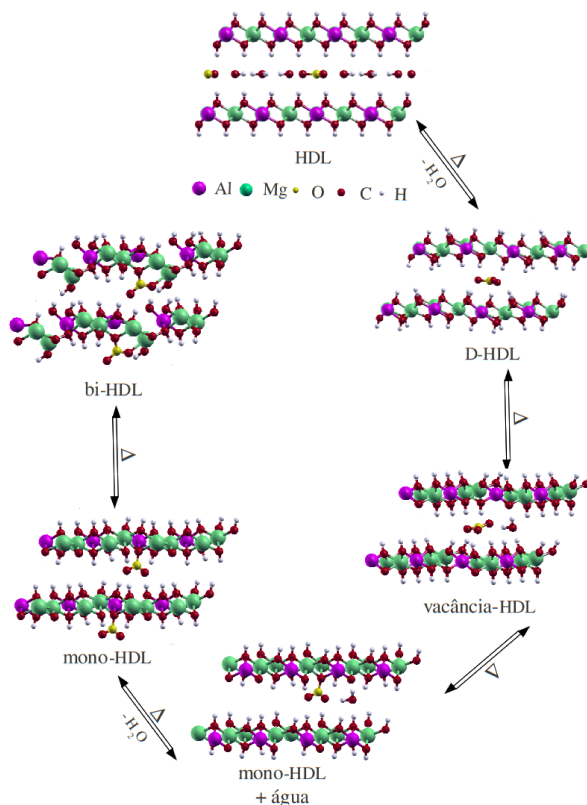
Resultados e Discussão

Nós investigamos a influência de diferentes ânions intercalados no HDL de composição $Zn_{2/3}Al_{1/3}(OH)_2Cl_{1/3} \cdot 2/3H_2O$. O estudo indicou que quando o íon Cl^- é substituído por F^- , Br^- ou OH^- não é observado nenhuma mudança significativa na estrutura do material. Por outro lado, os íons CO_3^{2-} e NO_3^- provocam mudanças mais acentuadas. O ânion carbonato por sua maior carga e geometria plana, provoca uma contração da distância interlamelar e uma grande redistribuição de carga nessa região. Já o ânion nitrato, com menor carga, encontra-se inclina em relação ao parâmetro c , ampliando o afastamento entre as lamelas. A orientação do NO_3^- mostrou-se bastante sensível a quantidade de moléculas de água intercaladas. Foi encontrado a seguinte sequência de seletividade para a troca-iônica no HDL: $NO_3^- < Br^- < Cl^- < F^- < OH^- < CO_3^{2-}$ (3).

A simulação computacional indica que uma série de fases intermediárias são formadas durante o aquecimento de 25 a 350°C do HDL de composição $Mg_{2/3}Al_{1/3}(OH)_2(CO_3)_{1/6} \cdot 2/3H_2O$. Esse processo envolve as seguintes etapas: (i) a desidratação do HDL, (ii) a recombinação de grupos OH das lamelas formando uma molécula de água e um sítio vacante, (iii) a formação de um carbonato monodentado devido a ocupação do sítio vacante pelo ânion carbonato, (iv) a liberação da molécula de água

formada na segunda etapa e (v) a modificação do número de coordenação de alguns cátions metálicos e o rearranjo do carbonato, o qual muda de monodentado para bidentado (Figura 1).

Figura 1. Principais intermediários formados na



decomposição branda do HDL.

Conclusões

Os cálculos *ab initio* mostraram consistência na reprodução e predição de propriedades de HDL.

Agradecimentos

Petrobras, Vale, FAPEMIG, CNPq, CAPES.

¹Costa, D.G.; Rocha, A.B.; Souza, W.F.; Chiaro, S.S.X.; Leitão, A.A.; J. Phys. Chem. C 2010, 114, 14133.

²Costa, D.G.; Rocha, A.B.; Souza, W.F.; Chiaro, S.S.X.; Leitão, A.A.; J. Phys. Chem. B 2011, 115, 3531.

³Costa, D.G.; Rocha, A.B.; Souza, W.F.; Chiaro, S.S.X.; Leitão, A.A.; Appl. Clay Sci. 2012, 56, 16.