Desidratação de Etanol Catalisada por Redes Metalorgânicas: Um Estudo Teórico Utilizando Campos de Força Reativos

Alexandre Ricardo Senra Siqueira1, Fábio Júnior F. da Silva Henrique2, Nilton Rosenbach Jr. 1\*, Claudio J. A. Mota2 e Adri C. T. van Duin3

1Faculdade de Ciências Exatas e Engenharias, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Av. Manuel Caldeira de Alvarenga, 1203, Rio de Janeiro, RJ, Brazil. \*nilton.rosembach.junior@uerj.br

2Universidade Federal do Rio de Janeiro - Instituto de Química - Cidade Universitária CT Bloco A, 21949-900, Rio de Janeiro, Brasil, Laboratório de Reatividade de Hidrocarbonetos e Catálise Orgânica (LARHCO).

3Department of Mechanical and Nuclear Engineering, Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania 16802, United States.

Resumo/Abstract

RESUMO - Diferentes mecanismos da reação de desidratação de etanol catalisada por uma rede metalorgânica ou MOF (*Metal Organic Framework*) a base de zircônio (UiO-66(Zr)) foram estudados, utilizando-se o campo de força reativo ReaxFF (*Reactive Force Field*). O estudo envolveu a otimização dos parâmetros que descrevem as interações Zr/O/C/H com base em dados DFT. Os resultados obtidos mostram que o campo de força é capaz de descrever com bastante acurácia a estrutura e a estabilidade térmica da UiO-66(Zr). Em todos os mecanismos estudados, os parâmetros cinéticos e termodinâmicos calculados com o ReaxFF são equivalentes aos valores obtidos a partir de cálculos DFT. A reação ocorre em defeitos na rede cristalina e pode envolver a saída concomitante dos grupos OH e H da molécula de etanol (mecanismo concertado) ou a formação de um intermediário alcóxido em um mecanismo em duas etapas.

*Palavras-chave: Metal Organic Frameworks (MOFs), ReaxFF, Desidratação de Álcoois.*

ABSTRACT – By using the ReaxFF reactive force field, different mechanisms of the ethanol dehydration reaction catalyzed by a MOF (Metal Organic Framework) based on zirconium (UiO-66(Zr)) were studied, using. The study involved optimizing parameters that describe Zr/O/C/H interactions based on DFT data. The results obtained show that the force field accurately describes the structure and thermal stability of UiO-66(Zr). In all the mechanisms studied, the kinetic and thermodynamic parameters calculated with ReaxFF are equivalent to the values obtained from DFT calculations. The reaction occurs in defects in the crystalline lattice and may involve either the simultaneous departure of the OH and H groups from the ethanol molecule (concerted mechanism) or the formation of an alkoxide intermediate in a two-step mechanism.

*Keywords: Metal Organic Frameworks (MOFs), ReaxFF, Alcohol dehydration.*

## Introducão

As redes metalorgânicas ou *Metal Organic Frameworks* (MOFs) formam uma classe recente de sólidos híbridos porosos, formados por subunidades inorgânicas conectadas por ligantes orgânicos. Estes materiais apresentam uma extraordinária diversidade estrutural e química, caracterizada por arquiteturas com vários tamanhos de poro, formas, funcionalidades químicas e, em alguns casos, flexibilidade estrutural. As MOFs têm sido utilizadas em aplicações que exploram a capacidade de adsorção, apresentando propriedades complementares ou superiores às de sólidos porosos convencionais em processos de captura e armazenamento de gases, separação, biomedicina, sensoriamento, entre outros (1).

Devido à sua flexibilidade estrutural e química, as MOFs têm sido consideradas os catalisadores do futuro, apresentando uma estrutura porosa modulável com seletividade de forma, densidade de sítios catalíticos superior à de zeólitas e propriedades ácidas ajustáveis. Apesar dessas características excepcionais, as MOFs têm sido pouco exploradas em catálise, principalmente em razão de sua baixa resistência a meios hidrotérmicos ou corrosivos, o que limita seu uso em misturas reacionais líquidas ou meios corrosivos e eletrolíticos (2).

Entre as MOFs a base de zircônio, destaca-se a UiO-66(Zr). Desenvolvida pelo Prof. Karl Petter Lillerud da Universidade de Oslo, a UiO (Universitetet i Oslo)-66(Zr) apresenta fórmula molecular Zr6O4(OH)4(CO)12 e uma estrutura constituída por vértices inorgânicos formados por octaedros de Zr6O4(OH)4 conectados entre si por ligantes orgânicos 1,4-benzenodicarboxilato (tereftalato). Em geral, cada um dos vértices coordena-se a 12 ligantes orgânicos, resultando em uma estrutura cúbica de face centrada (CFC) altamente empacotada. A UiO-66(Zr) apresenta uma área superficial de 1200 m2gm-1 e dois tipos de cavidades: uma octaédrica com diâmetro de 11 Å e outra tetraédrica com diâmetro de 8 Å. O acesso ao interior dessas cavidades se dá por meio de poros triangulares com diâmetro de 6 Å (3).

Em razão de sua elevada estabilidade térmica (acima de 500 ºC) e química e boa resistência à água e álcoois, a atividade/seletividade catalítica da MOF UiO-66(Zr) em uma ampla variedade de reações tem sido investigada nos últimos anos. Essa estabilidade é importante ainda em modificações pós-síntese, na medida em que facilita a introdução de grupos funcionais aos ligantes orgânicos. Hou e colaboradores, por exemplo, foram capazes de funcionalizar UiO-66(Zr)-NH2 com salicilaldeído utilizando modificação pós-síntese (4). Esses grupos foram posteriormente utilizados para imobilizar sais de cobre (II) na superfície do material. Os autores avaliaram a atividade do material obtido em reações envolvendo a oxidação seletiva de álcoois. Os melhores resultados foram obtidos na oxidação do álcool benzílico, utilizando-se o catalisador UiO-66-Sal-CuCl2 com seletividade a benzaldeído de 99%. Vermoortele e colaboradores estudaram a atividade catalítica de uma MOF UiO-66(Zr)-NH2 funcionalizada na condensação de jasminaldeído a partir de benzaldeído e heptanal. Os autores sugerem que a MOF atua como um catalisador bifuncional, em que a presença de sítios ácidos (Zr) e básicos (NH2) aumenta a atividade e seletividade do material em relação ao não funcionalizado (5).

A abordagem racional para desenvolver uma nova geração de MOFs que possam superar suas limitações deve se basear na utilização de ferramentas computacionais, desenvolvidas a partir de métodos de modelagem molecular e modelos microscópicos dos sistemas moleculares investigados. Neste trabalho, nós investigamos a reação de desidratação de etanol catalisada por uma MOF à base de zircônio (UiO-66(Zr)), utilizando métodos teóricos baseados em campos de força reativos.

Métodos de campos de força reativos baseados na ordem de ligação (BO, *bond order*) substituem as funções harmônicas que descrevem as ligações químicas em campos de força tradicionais por potenciais dependentes da ordem de ligação. No método ReaxFF, desenvolvido pelo Professor Adri van Duin, a ordem de ligação entre dois átomos *i* e *j* (*BOij*) é dada pelo somatório de termos exponenciais que incorporam contribuições de ligações σ e de primeira e segunda ligações π (6):



Desse modo, a parcela da energia do sistema associada às interações covalentes são calculadas em casa passo da dinâmica molecular a partir da ordem de ligação que, por sua vez, depende da distância interatômica (*rij*). As interações covalentes incluem ainda termos relacionados ao ângulo e ao ângulo torsional de ligação, também dependentes da ordem de ligação. Esses termos são iguais a zero entre pares atômicos dissociados (longa distância) e apresentam valores máximos a curta distância. O campo de força ReaxFF inclui ainda parâmetros que especificam a valência correta de cada átomo, a fim de corrigir desvios de coordenação e evitar interações covalentes impróprias.

O ReaxFF inclui também contribuições relacionadas às interações não ligadas de van der Waals e Coulômbicas. As cargas atômicas são calculadas a cada passo da dinâmica molecular através do rigoroso método EEM (Electronegativity Equalization Method). Assim, as interações de natureza Coulômbica respondem instantaneamente ao ajuste das cargas atômicas em decorrência de alterações na conectividade e na geometria das espécies reagentes, de modo a descrever corretamente processos de transferência de carga ou efeitos de polarização.

Em razão de sua versatilidade, campos de força ReaxFF têm sido utilizado na simulação de uma ampla variedade de materiais e processos a um custo computacional relativamente inferior e com acurácia similar à de métodos semi-empíricos ou, até mesmo, DFT (7).

## Métodos Computacionais

*Desenvolvimento Campo de Força ReaxFF*

O desenvolvimento de campos de força ReaxFF capazes de descrever as propriedades estruturais e químicas da MOF UiO-66(Zr) envolve a derivação de dezenas de parâmetros utilizados na descrição de interações ligadas e não ligadas entre cada par de átomos dos elementos químicos que compõe a MOF. As interações ligadas e não ligadas de cada elemento químico são descritas por cerca de 70 parâmetros divididos em sete grupos: *General*, *Atom*, *Bond*, *Off-diagonal*, *Angle*, *Torsion* e *H-bond*.

Uma alternativa relativamente simples consiste em combinar parâmetros de diferentes campos de força, tendo-se em vista as especificidades do novo sistema químico que se pretende investigar. Nesse caso, o desenvolvimento do campo de força se concentra apenas em parâmetros ainda não derivados ou otimizados. No entanto, essa estratégia não garante a transferibilidade do conjunto de parâmetros, de modo que o campo de força resultante seja capaz de descrever com a mesma acurácia sistemas químicos distintos daqueles para os quais os parâmetros foram originalmente desenvolvidos. Em geral, esses parâmetros devem ser otimizados ou reparametrizados, considerando-se as especificidades estruturais e químicas do novo sistema que se pretende estudar.

Neste trabalho, os parâmetros utilizados na descrição das interações ligadas e não ligadas entre Zr/C/O/H foram obtidos a partir da combinação de dois campos de força, originalmente desenvolvidos para descrever células a combustível a base de zircônia (8) e reações de tautomerização de glicina e dinâmica conformacional de biomoléculas (aminoácidos e peptídeos) em H2O (9). Em casos de redundância, ou seja, parâmetros presentes em ambos os campos de força, foram utilizados aqueles desenvolvidos para os vértices inorgânicos. Além disso, as interações ligadas entre C e Zr não foram consideradas nas simulações, uma vez que a formação dessa ligação é pouco provável em um ambiente rico em oxigênio.

O campo de força obtido a partir da simples combinação dos dois conjuntos de parâmetros não foi capaz de descrever as propriedades estruturais da MOF UiO-66(Zr), sendo necessária sua reparametrização. Nessa etapa, foram incluídos termos angulares e torcionais inexistentes nos campos de força originais. Por exemplo, a flexibilidade estrutural de MOFs pode ser associada à deformação dos ângulos torcionais Zr-O-C-C e Zr-O-C-O, que determinam, respectivamente, a rotação dos ligantes orgânicos em torno do eixo que passa pelos átomos de oxigênio do grupo carboxílico e a inclinação do plano que contém o ligante orgânico. Esses parâmetros foram otimizados com base no método parabólico, considerando-se dados estruturais e termodinâmicos obtidos a partir de cálculos DFT em nível M062X/6-31G(d,p). Nesses cálculos foram utilizados diferentes *clusters* para representar a estrutura das MOFs na reação de síntese a partir de diferentes *clusters* do óxido metálico e ácido fórmico ou tereftálico.

*Cálculos de Dinâmica Molecular e de Otimização*

O desempenho do campo de força ReaxFF na descrição de parâmetros geométricos da célula unitária foi avaliado em simulações de dinâmica molecular conduzidas durante 1000 ps em condições de temperatura (T=300 K) e pressão constantes (ensemble NPT), utilizando o termostato/barostato de Berendsen e timestep de 0.25 fs. Os parâmetros da célula unitária foram calculados considerando-se a média dos valores ao longo da trajetória.

O efeito da temperatura sobre o volume da célula unitária também foi investigado, a fim de avaliar a capacidade do campo de força em descrever a estabilidade térmica da UiO-66(Zr). Essas simulações foram conduzidas durante 1000 ps entre 100 e 2000 K, variando-se a temperatura em intervalos de 100 ou 20 K.

Os cálculos de otimização e frequência das espécies (intermediários e estados de transição) envolvidas na reação de desidratação de etanol na presença do catalisador foram realizados utilizando-se métodos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT, *Density Functional Theory*). Nesses cálculos foram utilizados o funcional B3LYP (10) e função de base 6-31G(d,p) para descrever todos os átomos, com exceção do Zr, descrito pelo pseudopotencial LANL2DZ (11), e modelos representativos da estrutura da UiO-66(Zr). A energia de todas as espécies foi determinada também com o campo de força ReaxFF em simulações de dinâmica molecular.

## Resultados e Discussão

*Validação do Campo de Força ReaxFF*

A Tabela 1 mostra dados termodinâmicos referentes à formação de *clusters* representativos da UiO-66(Z) a partir da reação entre o respectivo *cluster* do óxido e ácido fórmico em função do grau de coordenação dos vértices inorgânicos. De acordo com os dados mostrados nessa tabela, a diferença de energia entre os valores calculados utilizando-se métodos DFT e o campo de força ReaxFF obtido é relativamente pequena e, em muitos casos, é inferior a 1 kcal mol-1.

As simulações de dinâmica molecular conduzida com uma célula unitára representativa do material indicam que o campo de força é capaz de reproduzir com bastante acurácia a estrutura cristalina da MOF, de modo que o erro associado à diferença entre o volume teórico e experimental é inferior a 1%.

O efeito da temperatura sobre o volume da célula unitária pode ser utilizado para investigar a capacidade do campo de força em reproduzir a estabilidade térmica do material. Os resultados indicam que a variação de volume ocorre de forma mais expressiva entre 600 e 800 K. Esse resultado é bastante consistente com dados experimentais, segundo os quais a decomposição térmica dessa MOF ocorre nessa faixa de temperatura (3).

**Tabela 1.** Dados termodinâmicos (valores em kca mol-1) relativos à reação de formação da MOF UiO-66(Zr), em função do grau de coordenação dos vértices inorgânicos (#).

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **#** | **Reação** | **DFT** | **ReaxFF** |
| 8 | ZrO2 + 4HCO2H 🡪 6UiO-66(Zr) + 8H2O | -47.2 | -49.1 |
| Zr2O4 + 4HCO2H 🡪 3UiO-66(Zr) + 8H2O | -31.1 | -32.3 |
| Zr3O6 + 4HCO2H 🡪 2UiO-66(Zr) + 8H2O | -25.3 | -25.8 |
| 9 | ZrO2 + 4HCO2H 🡪 6UiO-66(Zr) + 9H2O | -33.1 | -34.5 |
| Zr2O4 + 4HCO2H 🡪 3UiO-66(Zr) + 9H2O | -22.4 | -23.3 |
| Zr3O6 + 4HCO2H 🡪 2UiO-66(Zr) + 9H2O | -18.5 | -19.2 |
| 10 | ZrO2 + 4HCO2H 🡪 6UiO-66(Zr) + 10H2O | -21.1 | -21.7 |
| Zr2O4 + 4HCO2H 🡪 3UiO-66(Zr) + 10H2O | -14.6 | -14.9 |
| Zr3O6 + 4HCO2H 🡪 2UiO-66(Zr) + 10H2O | -12.3 | -12.7 |
| 11 | ZrO2 + 4HCO2H 🡪 6UiO-66(Zr) + 11H2O | -10.1 | -10.2 |
| Zr2O4 + 4HCO2H 🡪 3UiO-66(Zr) + 11H2O | -7.1 | -7.1 |
| Zr3O6 + 4HCO2H 🡪 2UiO-66(Zr) + 11H2O | -6.6 | -6.8 |
| 12 | ZrO2 + 4HCO2H 🡪 6UiO-66(Zr) + 12H2O | -116.3 | -116.1 |
| Zr2O4 + 4HCO2H 🡪 3UiO-66(Zr) + 12H2O | -84.1 | -82.4 |
| Zr3O6 + 4HCO2H 🡪 2UiO-66(Zr) + 12H2O | -78.5 | -78.1 |

*Estudo da Desidratação de Etanol por UiO-66(Zr)*

A reação de desidroxilação ocorre em defeitos da rede cristalina associados à ausência de ligantes orgânicos, que atuam como ácidos de Lewis. As propostas mecanísticas frequentemente envolvem a formação de etóxido após adsorção e dissociação da molécula de etanol (etapa envolvendo TS1), conforme mostrado no esquema da Figura 1. Em seguida, ocorre a clivagem das ligações Cβ-H e Cα-O para formar etileno (etapa envolvendo TS2). Algumas variações desse mecanismo são possíveis, considerando-se as características estruturais da MOF UiO-66(Zr).

Nesse trabalho, são apresentados os resultados referentes ao estudo de três variações. As duas primeiras envolvem a saída concomitante (mecanismo concertado) dos grupos OH e H da molécula de etanol e se diferenciam pelo sítio aceptor do próton. No primeiro mecanismo, átomos de oxigênio presentes na estrutura da MOF (sítios Zr-O-C e Zr-O-Zr) estão envolvidos na etapa de desidratação, enquanto no segundo mecanismo concertado envolve a participação do sítio Zr-O-H na acepção do próton. A terceira possibilidade (mecanismo 3) envolve duas etapas: a primeira etapa corresponde a formação de um intermediário alcóxido coordenado ao átomo de zircônio (Zr-etóxido), seguida pela etapa de desidratação.



**Figura 1.** Mecanismo de desidratação de etanol catalisada por materiais que apresentam apenas acidez de Lewis (L = sítio ácido de Lewis).

A superfície de energia potencial (SEP) referente à primeira variação é mostrada na Figura 2. As Energias de adsorção (Eads) e de reação (Ereac) foram calculadas em relação aos reagentes isolados em uma caixa periódica com as mesmas dimensões da célula unitária utilizada nos cálculos com o catalisador. A barreira de energia (EA) associada à etapa de desidratação corresponde à barreira de energia aparente do ciclo catalítico, considerando-se a diferença de energia entre o estado de transição e o álcool adsorvido.



**Figura 2.** Superfície de Energia Potencial (SEP) para s desidratação de etanol (mecanismo concertado) catalisada por UiO-66(Zr).

A fim de avaliar qual dos sítios Zr-O-Zr/Zr-O-C efetivamente abstrai o próton na etapa de desidratação, determinou-se a barreira de energia do mecanismo concertado, considerando-se a participação de ambos os sítios. Os dados são mostrados na Tabela 2 e indicam que a MOF UiO-66(Zr) é capaz de atuar efetivamente como catalisador na reação de desidratação de etanol, pois a barreira de energia, associada ao sítio Zr-O-Zr, diminui em relação ao valor calculado para a reação em fase gasosa (64,8 kcal mol-1), considerando-se um mecanismo que envolve um estado de transição com quatro centros e simetria C1, em que ocorre simultaneamente a quebra das ligações C-H e C-O.

Os dados mostram ainda que a participação do sítio Zr-O-Zr envolve uma barreira de energia de 59.4 kcal mol-1, enquanto a barreira associada ao mecanismo que envolve a participação do sítio Zr-O-C envolve uma barreira de 78.2 kcal mol-1. Essa diferença mostra, em princípio, uma tendência em que a penalidade enérgica derivada da maior perturbação da estrutura cristalina associada à protonação do sítio Zr-O-C afeta a barreira de energia, quando comparada à protonação do sítio Zr-O-Zr.

O campo de força ReaxFF reproduziu com bastante acurácia os dados obtidos a partir dos cálculos DFT, embora a diferença de energia entre as barreiras envolvendo os sítios Zr-O-Zr e Zr-O-C seja relativamente menor, assim como a entalpia de adsorção.

Tabela 2. Parâmetros cinéticos e termodinâmicos do mecanismo concertado (valores em kcal mol-1 se referem à Figura 2).

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Etapa** | **DFT** | **ReaxFF** |
| **Síto** | Zr-O-Zr | Zr-O-C | Zr-O-Zr | Zr-O-C |
| **Eads** | -10,9 | -10,9 | -10,1 | -5,7 |
| **EA** | 59,4 | 78,2 | 56,3 | 61,8 |
| **Ereac** | 17,4 | 17,4 | 17,4 | 17,6 |

Assim como no mecanismo anterior, a segunda variação também envolve a saída simultânea ou concertada dos grupos OH e Hα. Entretanto, o róton do carbono α é removido por um grupo Zr-OH da forma hidroxilada da MOF, ao mesmo tempo em que o grupo hidroxila do álcool é removido por um átomo de Zr. A etapa de desidratação é seguida pela dessorção de etileno e água e o ciclo catalítico se reinicia. A formação do sítio Zr-OH é possível, na medida em que o pré-tratamento do material, realizado em temperaturas elevadas, altera o equilíbrio entre os sítios ácidos de Lewis e os grupos hidroxilados presentes nos vértices inorgânicos. Essa reação corresponde ao processo inverso de desidroxilação/desidratação e envolve uma barreira de energia de energia relativamente baixa (5.3 kcal mol-1).

A Tabela 3 mostra os dados cinéticos e termodinâmicos referentes à etapa de desidratação. Os valores nessa tabela se referem à superfície de energia potencial (SEP) mostrada na Figura 3, em que foram consideradas apenas as etapas que envolvem a molécula de etanol. No cálculo da barreira de energia (EA) foi considerada a diferença de energia entre o estado de transição e o álcool adsorvido (barreira de energia intrínseca).

**Tabela 3.** Parâmetros cinéticos e termodinâmicos do mecanismo concertado (valores em kcal mol-1 se referem à Figura 3).

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Etapa** | **DFT** | **ReaxFF** |
| **Eads** | -13,3 | -8,1 |
| **EA** | 41.6 | 35.7 |
| **Ereac** | 17,4 | 16,8 |

A entalpia de adsorção (Eads) é ligeiramente maior que àquela calculada no mecanismo anterior, em razão de interações entre a molécula de etanol e o grupo OH, formado a partir da adsorção prévia de H2O. Consequentemente, a barreira de energia aparente (EA) é cerca de 20 kcal mol-1 menor que o valor encontrado para a desidratação de etanol em fase gasosa (64,8 kcal mol-1). Essa diferença se justifica, em princípio, pela maior basicidade do sítio Z-O-H, quando comparado ao sítio Zr-O-Zr. O desempenho do campo de força ReaxFF é equivalente ao observado no mecanismo anterior



**Figura 3.** Superfície de Energia Potencial (SEP) para s desidratação de etanol (mecanismo concertado) catalisada por UiO-66(Zr).

A superfície de energia potencial (SEP) referente ao terceiro mecanismo é mostrada na Figura 4 e os parâmetros cinéticos e termodinâmicos na Tabela 4. As barreiras de energia (EA1 e EA2) foram calculadas, respectivamente, em relação ao álcool adsorvido (EA1) e ao segundo intermediário Zr-etóxido (EA2), espécie mais estável.



**Figura 4.** Superfície de Energia Potencial (SEP) para a desidratação de etanol catalisada por UiO-66(Zr) envolvendo a formação de alcóxido.

De acordo com os valores mostrados na Tabela 4, a barreira de energia relativa à quebra da ligação EtO-H para formar o intermediário Zr-etóxido é relativamente baixa (cerca de 5,0 kcal mol-1). Como esperado, esse valor é bastante similar àquele encontrado para a quebra da ligação HO-H, uma vez que o estado de transição também envolve a quebra de uma ligação O-H.

**Tabela 4.** Parâmetros cinéticos e termodinâmicos do mecanismo concertado (valores em kcal mol-1 se referem à Figura 4).

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Etapa** | **DFT** | **ReaxFF** |
| **Eads** | -10,9 | -5.1 |
| **EA1** | 5,3 | 5.0 |
| **EA2** | 46,2 | 45.1 |
| **Ereac** | 17,4 | 18.2 |

Assim, é possível concluir que a formação dessa espécie na reação de desidratação de etanol catalisada por UiO-66(Zr) é bastante razoável do ponto de vista cinético, pois envolve uma barreira de energia relativamente pequena. A segunda barreira de energia (EA2) corresponde à etapa em que um próton é abstraído do segundo intermediário Zr-etóxido, para dar origem ao etileno. A barreira de energia associada à essa etapa é semelhante àquela encontrada na segunda variação, pois o sítio envolvido na abstração do próton é o mesmo (Zr-O-H). No entanto, as barreiras calculadas para o mecanismo em duas etapas são ligeiramente maiores, possivelmente em razão do menor grau de liberdade do estado de transição. O mecanismo em em que ocorre a saída concomitante dos grupos OH e H da molécula de etanol catalisada por grupos Zr-O-H presentes na superfície da MOF é o mais factível, pois apresenta a menor barreira de energia aparente. Os valores calculados com o campo de força ReaxFF não apresentaram grandes variações em relação aos dados DFT, de modo que seu desempenho na descrição das propriedades catalíticas da MOF UiO-66(Zr) foi bastante satisfatório.

## Conclusões

Metal Organic Frameworks (MOFs) constituem uma nova classe de sólidos híbridos porosos, formados por subunidades inorgânicas conectadas por ligantes orgânicos. Devido à sua flexibilidade estrutural e química, as MOFs têm sido consideradas os catalisadores do futuro, pois apresentam uma estrutura porosa com densidade de sítios catalíticos superior e propriedades ácidas ajustáveis. A UiO-66(Zr) é uma das MOFs que se destacam em catálise, principalmente em razão de sua elevada estabilidade térmica e química. Neste trabalho, nós utilizamos o método ReaxFF para investigar a reação de desidratação do etanol catalisada por UiO-66(Zr).

Os resultados mostram que o o campo de força ReaxFF, cujos parâmetros foram otimizados com base em dados obtidos a partir de cálculos DFT, é capaz de reproduzir com bastante precisão a estrutura cristalina do UiO-66(Zr), sendo o erro associado à diferença entre os volumes teórico e experimental inferior a 1%. As simulações também indicam que a estabilidade térmica do MOF é reproduzida com bastante acurácia pelo campo de força, com a variação de volume ocorrendo de forma mais significativa entre 600 e 800 K, o que é consistente com dados experimentais.

O campo de força foi utilizado para investigar o mecanismo de desidroxilação do etanol catalisada por UiO-66(Zr). Em todos os casos, os parâmetros cinéticos e termodinâmicos calculados com o campo de força ReaxFF são equivalentes ao valores obtidos a partir de cálculos DFT. A reação ocorre em defeitos na rede cristalina e pode envolver a saída concomitante dos grupos OH e H da molécula de etanol (mecanismo concertado) ou a formação de um intermediário alcóxido em um mecanismo em duas etapas.

## Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio da ANP, CNPq, CAPES, FAPERJ, NACAD e CENAPAD e NRJ agradece ao CNPq pela bolsa de pós-doutorado durante sua estadia no grupo do Professor Adri C. T. van Duin .

## Referências

1. (a) G. Férey et al., *Science.* **2005**, 309, 2040; (b) *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1201; (c) *Chem. Rev.* **2012**, 112, 673; (d) A. Corma et al., *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 110, 4606
2. L. Hamon et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 8775.
3. J.H. Cavka et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 13850.
4. J. Hou et al., *J. Mol. Catal. A.*, **2015**, 407, 53-59.
5. F. Vermoortele et al., *Chem. Communications.* **2011**, 47, 1521-1523.
6. A.C.T. Duin et al., *J. Phys. Chem. A.* **2008**, 112, 3133-3140.
7. T.P. Senftle et al., *npj Computational Materials.* **2016**, 2, 15011.
8. A.C.T. Duin et al., *J. Phys. Chem. A.* **2008**, 112, 3133-3140.
9. O. Rahaman et al., *J. Phys. Chem. B.* **2011**, 115, 249–261.
10. (a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648. (b) R. G. Parr et al, *Phys. Rev. B.* **1988**, 37, 785.
11. P. J. Hay; W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 270.