

## ESTUDO COMPUTACIONAL DO MECANISMO DE REAÇÃO PARA A DESIDROGENAÇÃO DO ETANOL A ACETALDEÍDO UTILIZANDO O CATALISADOR Pd<sub>1</sub>Cu.

Graziela Nayara Radael (PIBIC/CNPq/UEM), Rodrigo Meneghetti Pontes  
(Orientador), e-mail: [rmpontes@uem.br](mailto:rmpontes@uem.br).

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Exatas /Maringá,  
PR.

### Química, Físico-Química

**Palavras-chave:** *Single atom alloy*, desidrogenação do etanol, Teoria do Funcional de Densidade.

### Resumo:

Neste trabalho, exploramos o mecanismo reacional para a desidrogenação do etanol a acetaldeído por meio de cálculos computacionais baseados na Teoria do Funcional de Densidade (DFT). Os resultados sugerem que a utilização de um catalisador baseado em uma liga de átomo único (*single atom alloy*, SAA), ou seja, átomos de paládio atômicaamente dispersos em cobre, pode melhorar a atividade catalítica.

### Introdução

O acetaldeído é um aldeído alifático empregado em larga escala na produção de vários outros produtos tais como acetato de etila, piridina, ácido acético e anidrido acético. Segundo Ob-eye (2019), uma das formas mais atrativas de sintetizar esse produto, tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental, é através da desidrogenação do etanol utilizando metais de transição como catalisador. Esses catalisadores são formados a partir de partículas depositadas em suportes. Metais como Pt e Au, apesar de apresentarem ótimos resultados quanto às suas seletividades para a obtenção do acetaldeído, possuem elevado custo. Metais com custos mais baixos também podem ser utilizados, enfrentando, porém, uma perda significativa de atividade com o progresso da reação.

Atualmente, catalisadores do tipo liga de átomo único (*single atom alloys*, SAA) têm ganhado destaque nessa área por apresentarem uma maior atividade reacional. Trata-se de um metal mais ativo atômicaamente disperso sobre um metal mais inerte.

Neste trabalho, temos como objetivo estudar o mecanismo reacional da desidrogenação do etanol a acetaldeído sobre a liga Pd<sub>1</sub>Cu, empregando-se cálculos DFT e representando as propriedades da liga por meio de um

*cluster* com 5 átomos, Pd<sub>1</sub>Cu<sub>4</sub>. Para comparação, estudou-se também as reações sobre um *cluster* de Cu<sub>5</sub>.

## Materiais e métodos

Todos os cálculos foram realizados com o programa GAMESS (Schmidt *et al.*, 1993). As estruturas dos *clusters*, bem como de todos os intermediários e moléculas adsorvidas, foram otimizadas com o nível de teoria B3LYP-D3/6-31+G(d,p) (SBKJC para os metais), que inclui correção empírica de dispersão de Grimme (2010). As geometrias otimizadas foram então submetidas a cálculos de ponto único utilizando o nível B3LYP-D3/6-311++G(2d,2p) (SBKJC para os metais). Por fim, empregou-se o método de análise de decomposição de energia utilizando orbitais moleculares canônicos (CMOEDA) de Su & Li (2009) sobre as estruturas otimizadas para analisar as energias de adsorção de cada espécie sobre os *clusters* metálicos.

## Resultados e Discussão

A energia de interação total entre os dois fragmentos pode ser dividida em cinco componentes, isto é, energia eletrostática ( $\Delta E^{\text{el}}$ ), energia de troca ( $\Delta E^{\text{ex}}$ ), energia de repulsão ( $\Delta E^{\text{rep}}$ ), energia de polarização ( $\Delta E^{\text{pol}}$ ) e energia de dispersão ( $\Delta E^{\text{dis}}$ ) (Su & Li, 2009). As energias de troca e repulsão são normalmente agrupadas em um único termo chamado troca-repulsão ( $\Delta E^{\text{ex-rep}}$ ). Além disso há a necessidade de se incluir a *energia de preparação* ( $\Delta E^{\text{prep}}$ ) que se refere à energia necessária para levar os fragmentos de suas geometrias otimizadas quando isolados às suas geometrias quando ocorre a interação. Dessa forma, podemos escrever energia de interação total de uma molécula [ $\Delta E^{\text{ads}}(\text{EDA})$ ] com o *cluster* metálico como:

$$\Delta E^{\text{ads}}(\text{EDA}) = \Delta E^{\text{el}} + \Delta E^{\text{ex-rep}} + \Delta E^{\text{pol}} + \Delta E^{\text{dis}} + \Delta E^{\text{prep}} \quad (1)$$

Tabela 1 – Resultados do método CMOEDA (todos os valores em kcal/mol).

| Fragmentos                                                                 | $\Delta E^{\text{el}}$ | $\Delta E^{\text{ex-rep}}$ | $\Delta E^{\text{pol}}$ | $\Delta E^{\text{dis,a}}$ | $\Delta E^{\text{prep}}$ | $\Delta E^{\text{ads}}(\text{EDA})$ | $\Delta E^{\text{ads,b}}$ |
|----------------------------------------------------------------------------|------------------------|----------------------------|-------------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------------------------|---------------------------|
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH   Cu <sub>5</sub>                       | -41.66                 | 65.03                      | -21.61                  | -13.67                    | 1.21                     | -10.70                              | -10.50                    |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH   Pd <sub>1</sub> Cu <sub>4</sub>       | -27.26                 | 38.92                      | -15.76                  | -10.87                    | 0.37                     | -14.60                              | -13.93                    |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH   Cu <sub>5</sub> (ET1)                 | -94.15                 | 187.69                     | -130.88                 | -22.49                    | 81.83                    | 22.00                               | 22.23                     |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH   Pd <sub>1</sub> Cu <sub>4</sub> (ET1) | -76.16                 | 154.84                     | -116.65                 | -19.34                    | 75.84                    | 18.53                               | 19.00                     |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O   Cu <sub>5</sub>                        | -135.08                | 239.05                     | -164.76                 | -26.38                    | 3.69                     | -83.03                              | -83.04                    |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O   Pd <sub>1</sub> Cu <sub>4</sub>        | -91.24                 | 173.15                     | -127.08                 | -20.59                    | 7.27                     | -58.49                              | -58.16                    |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O   Cu <sub>5</sub> (ET2)                  | -91.04                 | 150.04                     | -115.41                 | -32.48                    | 34.57                    | -53.61                              | -53.62                    |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O   Pd <sub>1</sub> Cu <sub>4</sub> (ET2)  | -81.89                 | 134.95                     | -107.17                 | -26.03                    | 38.05                    | -42.09                              | -39.44                    |
| CH <sub>3</sub> CHO   Cu <sub>5</sub>                                      | -120.39                | 221.56                     | -120.03                 | -24.54                    | 28.29                    | -15.11                              | -15.20                    |
| CH <sub>3</sub> CHO   Pd <sub>1</sub> Cu <sub>4</sub>                      | -115.95                | 201.76                     | -110.62                 | -26.12                    | 22.34                    | -28.59                              | -27.26                    |

<sup>a</sup>Inclui também a correção empírica de Grimme. <sup>b</sup>Calculada a partir das diferenças de energias totais.

A adsorção do etanol ocorre de forma mais efetiva no *cluster* metálico  $\text{Pd}_1\text{Cu}_4$ , quando comparado com  $\text{Cu}_5$ . Isso fica evidente na Fig. 1 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}^*$ ). Ao analisar os dados da Tabela 1, é possível identificar que  $\Delta E^{\text{el}}$  contribui de forma mais significativa em  $\text{Cu}_5$ , estabilizando o complexo com uma energia de  $-41.66 \text{ kcal/mol}$ . Por outro lado,  $\Delta E^{\text{ex-rep}}$  para  $\text{Cu}_5$  é praticamente o dobro que para  $\text{Pd}_1\text{Cu}_4$ . Como o Pd é um átomo maior do que o Cu, a molécula de etanol é capaz de interagir com o mesmo sem ter que se aproximar tanto do restante do *cluster* [ $r(\text{O}\cdots\text{Pd})=2,32 \text{ \AA}$ ]. No caso do  $\text{Cu}_5$ , a interação precisa de uma maior aproximação [ $r(\text{O}\cdots\text{Cu})=2,14 \text{ \AA}$ ], o que aumenta a energia de interação eletrostática, mas também eleva as repulsões. Levando-se em conta os demais termos, podemos dizer que o etanol adsorve melhor no *cluster* de  $\text{Cu}_1\text{Pd}_4$  por conseguir boa interação com o Pd sem que haja repulsão significativa com o restante do *cluster*.

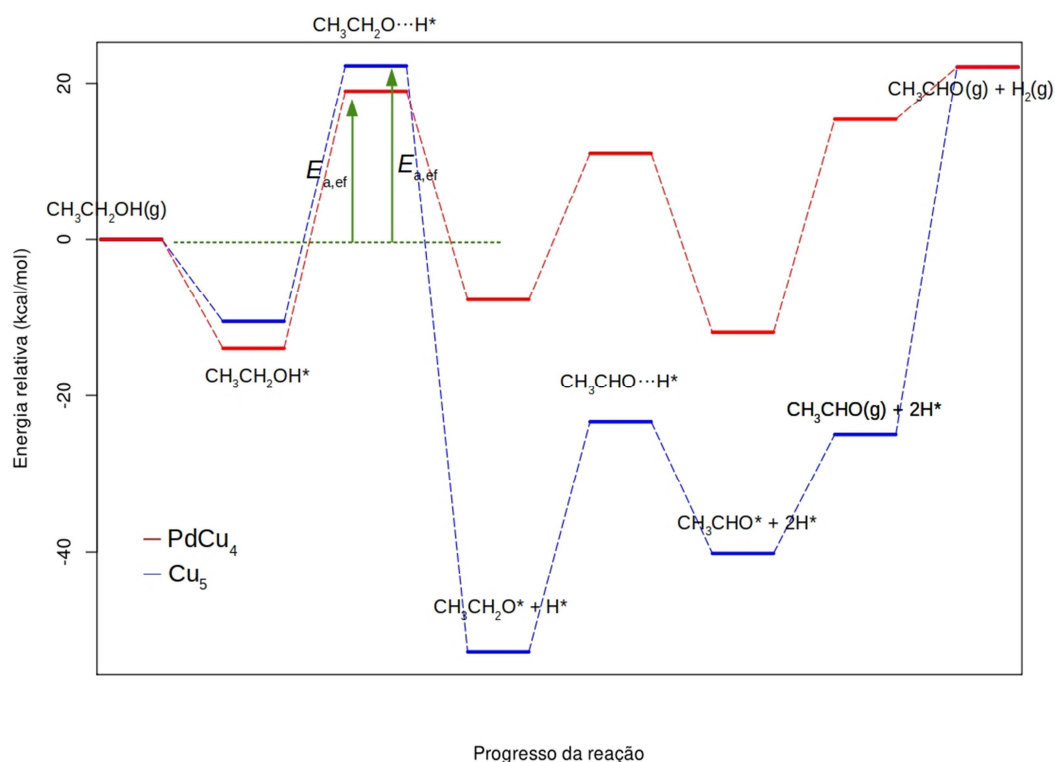


Figura 1 – Diagrama de energia para a formação do acetaldeído a partir do etanol obtido com o nível de teoria B3LYP-D3/6-311++G(2d,2p)//B3LYP-D3/6-31+(d,p) (SBKJC).

A partir do etanol adsorvido, podemos analisar a energia de ativação para a dissociação da ligação O-H ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}\cdots\text{H}^*$ , Fig. 1). Para  $\text{Cu}_5$ , obtemos uma  $E_a$  de  $32.73 \text{ kcal/mol}$  contra  $32.93 \text{ kcal/mol}$  para  $\text{Pd}_1\text{Cu}_4$ . Sendo assim, a inserção do átomo de Pd não altera significativamente a  $E_a$  para esta etapa. Contudo, uma vez que a energia de adsorção para o  $\text{Pd}_1\text{Cu}_4$  é maior, sua energia de ativação efetiva ( $E_{a,\text{ef}}$ ) acaba sendo menor (Fig. 1), facilitando a quebra da ligação O-H em relação ao *cluster* de  $\text{Cu}_5$ .

Nas etapas seguintes observamos uma grande diferença entre as energias relativas de cada espécie química formada, ficando ainda mais evidente o papel do catalisador. Como exemplo, a formação do etoxi sobre o *cluster* de

Cu<sub>5</sub> é termodinamicamente mais favorável (Fig. 1). Os dados da Tabela 1 mostram uma maior energia de adsorção para o etoxi sobre Cu<sub>5</sub>, o que contribui para o resultado referido. Neste caso, apesar da maior energia de troca-repulsão ( $\Delta E^{\text{ex-rep}}$ ), os termos estabilizantes acabam sendo mais significativos quando comparados aos do Pd<sub>1</sub>Cu<sub>4</sub>. Isso pode ser explicado, pelo menos em parte, pelo fato do Cu<sub>5</sub> ser um sistema de camada aberta que pode interagir melhor com o radical etoxi. Para esta etapa, a energia de ativação sobre Pd<sub>1</sub>Cu<sub>4</sub> é menor (Fig. 1).

As etapas seguintes dizem respeito à dessorção do acetaldeído do *cluster* – o que ocorre de forma mais fácil para Cu<sub>5</sub> – seguida da combinação de átomos de H para formar H<sub>2</sub>(g) – o que é mais fácil para Pd<sub>1</sub>Cu<sub>4</sub>. Levando-se em consideração os estados iniciais e finais, pode-se dizer que a desidrogenação do etanol sobre Pd<sub>1</sub>Cu<sub>4</sub> ocorre de forma um pouco mais rápida do que em Cu<sub>5</sub> por apresentar uma menor energia de ativação efetiva,  $E_{a,ef}$ .

## Conclusões

Os resultados sugerem que a presença do átomo de paládio atômicamente disperso em cobre pode melhorar a atividade catalítica. Isso se deve, principalmente, à maior energia de adsorção do etanol em Pd<sub>1</sub>Cu<sub>4</sub>, o que leva a uma energia de ativação efetiva menor para o processo global.

## Agradecimentos

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de Iniciação Científica, e à PPG-UEM, pelo programa PIBIC, que possibilitaram a realização deste trabalho.

## Referências

GRIMME, Stefan et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. **The Journal of chemical physics**, v. 132, n. 15, p. 154104, 2010.

OB-EYE, Jeerati; PRASERTHDAM, Piyasan; JONGSOMJIT, Bunjerd. Dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde over different metals supported on carbon catalysts. **Catalysts**, v. 9, n. 1, p. 66, 2019.

SCHMIDT, Michael W. et al. General atomic and molecular electronic structure system. **Journal of computational chemistry**, v. 14, n. 11, p. 1347-1363, 1993.

SU, Peifeng; LI, Hui. Energy decomposition analysis of covalent bonds and intermolecular interactions. **The Journal of chemical physics**, v. 131, n. 1, p. 014102, 2009.