

## ESTUDO COMPUTACIONAL DAS PRIMEIRAS ETAPAS DO MECANISMO REACIONAL PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA REFORMA DO ETANOL SOBRE Rh-Pt

Gabriel Gadelha de Oliveira (PIBIC/CNPq/Uem), Graziela Nayara Radael (PIBIC/CNPq/Uem), Rodrigo Meneghetti Pontes (Orientador), e-mail: rmpontes@uem.br

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

**Química, Química Teórica**

**Palavras-chave:** Reforma do etanol, *cluster* de RhPt, Teoria do Funcional de Densidade

### Resumo:

A busca por fontes de energias alternativas e limpas é um dos grandes desafios científicos e tecnológicos do nosso tempo. As células de combustível, que funcionam utilizando hidrogênio, representam um caminho promissor. Porém, o hidrogênio deve ter origem renovável para que o processo seja ecologicamente viável. Neste sentido, a obtenção de hidrogênio a partir da reforma do etanol tem recebido bastante destaque. Neste trabalho, analisamos as etapas iniciais para a reação de decomposição do etanol sobre um catalisador bimetálico de RhPt, utilizando cálculos computacionais, e comparamos o comportamento com o dos metais Rh e Pt isolados.

### Introdução

Com o aumento da demanda por combustíveis fósseis, a busca por fontes de energia alternativas tem se intensificado nos últimos anos (CONTRERAS *et al.*, 2014). As células de combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem energia química de um dado combustível, como o hidrogênio, em eletricidade e calor em uma base contínua. O uso de hidrogênio resulta unicamente na formação de vapor d'água, o que significa obtenção de energia limpa. Mas para que o processo todo seja considerado ambientalmente correto, é preciso que o hidrogênio seja obtido de uma fonte renovável. Neste sentido, a produção de hidrogênio a partir da reforma do etanol tem-se mostrado bastante promissora.

A reforma a vapor do etanol é realizada utilizando-se catalisadores metálicos, como Ni, Cu, Pd, Pt e Rh (Mattos *et al.*, 2012). Esses metais são depositados sobre suportes de óxidos, podendo ser usados puros ou em combinações. O objetivo dos diferentes preparos é a obtenção de catalisadores mais ativos, seletivos e que inibam a formação de coque.

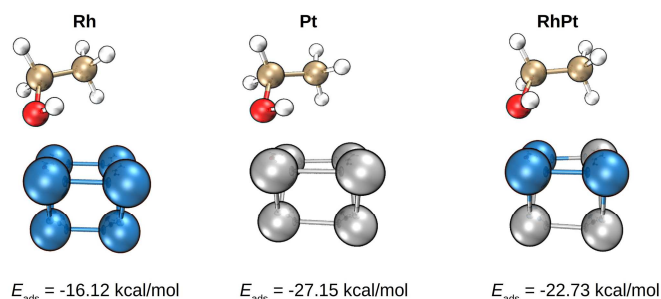
Para que se possa avançar no desenvolvimento de melhores catalisadores, é crucial que se compreenda o mecanismo reacional para a degradação do etanol e formação de hidrogênio molecular. Neste sentido, cálculos computacionais baseados em química quântica têm sido amplamente empregados (TORMENA & PONTES, 2020; GUO *et al.*, 2010). No presente trabalho, estudamos as primeiras etapas da decomposição do etanol sobre *clusters* dos metais isolados Pt e Rh e também de um *cluster* misto de RhPt.

## Materiais e métodos

Para o presente estudo, foram utilizados *clusters* de 6 átomos metálicos. A escolha desse número segue um balanço entre tempo de cálculo e representatividade. Todos os cálculos foram realizados com o programa GAMESS. As estruturas foram otimizadas no nível de teoria B3LYP-D3/6-31+G(d,p) utilizando-se potenciais efetivos do tipo SBKJC no caso dos metais de transição. As estruturas otimizadas foram utilizadas para análises de decomposição de energia e de densidade eletrônica.

## Resultados e Discussão

A Fig. 1 apresenta as estruturas otimizadas para os complexos entre etanol e os *clusters* de Rh, Pt e RhPt. Para o *cluster* bimetalítico, há diversas configurações possíveis para a complexação. Na Fig. 1, está apresentada apenas a configuração mais estável.



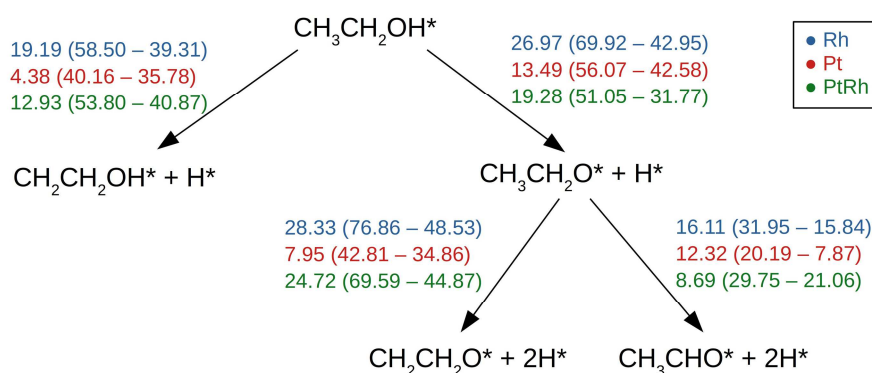
**Figura 1** – Estruturas otimizadas e energias de adsorção para os complexos de etanol com *clusters* metálicos.

A energia de complexação para a Pt é substancialmente maior do que para o Rh. Quando se passa para o *cluster* bimetalítico, obtém-se uma energia de complexação intermediária. As razões para essas diferenças foram investigadas por meio de métodos de análises de funções de ondas.

As estruturas otimizadas para os complexos foram utilizadas para a localização dos estados de transição para diferentes tipos de desidrogenação, Fig. 2. Na Fig. 3, apresentamos as estruturas dos estados fundamentais e estados de transição otimizados apenas para o *cluster* de Pt, como exemplo.

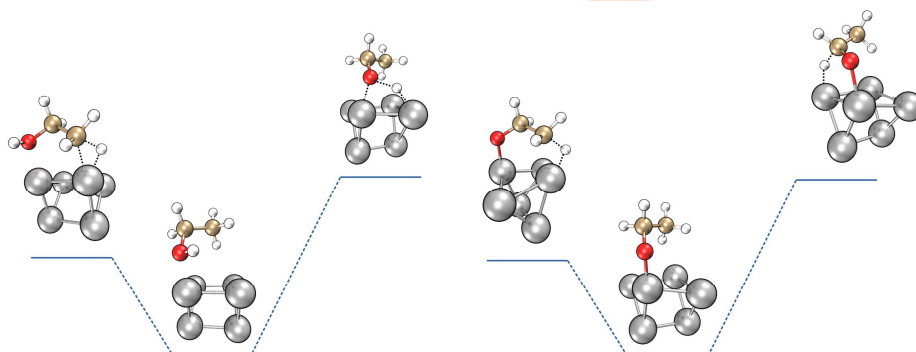
A primeira etapa de desidrogenação pode seguir dois caminhos, sendo eles a quebra da ligação O-H e a da ligação C-H do grupo CH<sub>3</sub>. Para os três *clusters*, o caminho para o rompimento da ligação C-H apresenta menor energia de ativação. Porém, para se determinar qual caminho seguirá até o fim, as etapas seguintes de cada um precisam ser também consideradas e serão determinadas em estudos futuros. Para o presente trabalho, optamos por iniciar pelo caminho que passa pelo rompimento da ligação O-H uma vez que o mesmo leva à formação de acetaldeído, um intermediário conhecido experimentalmente para este processo.

Quanto à desidrogenação do etoxi, há novamente dois caminhos, um levando à formação de um oxametalacido (rompimento de uma ligação C-H do CH<sub>3</sub>) e o outro levando a acetaldeído (rompimento da ligação C-H do CH<sub>2</sub>). Isoladamente, Rh e Pt possuem comportamentos opostos. O *cluster* bimetalico segue o mesmo comportamento do de Rh, o que é de certa forma esperado uma vez que a face de complexação preferida possui mais átomos de Rh do que de Pt, Fig. 1.



**Figura 2** – Energias de ativação para diferentes etapas de desidrogenação do etanol sobre *clusters* metálicos. Entre parêntesis são apresentadas as correspondentes energias de distorção e de interação para cada estado de transição.

As diferenças entre energias de ativação podem ser compreendidas com base no modelo de distorção-interação, no qual assume-se que a barreira de energia seja formada por um componente relativo à distorção da geometria dos reagentes até a do estado de transição, além de uma parte relativa à interação dos reagentes em sua geometria distorcida com o *cluster* metálico. Como exemplo, para a desidrogenação do etanol, ambos os caminhos possuem energias de distorção parecidas, Fig. 2. Porém, o caminho da desidrogenação do CH<sub>3</sub> possui maior energia de interação. No caso da ligação O-H, seu rompimento favorece a interação O-Pt. No caso da ligação C-H, seu rompimento favorece a interação C-Pt. Os valores de energia de interação da Fig. 2 sugerem que a interação C-Pt, no estado de transição, seja mais forte do que a O-Pt.



**Figura 3** – Estruturas otimizadas para os estados fundamentais e de transição para o *cluster* de Pt.

## Conclusões

A combinação de metais em um catalisador bimetálico leva a propriedades intermediárias entre aquelas dos dois metais isolados. A característica dominante será determinada pelo contato dos sítios reacionais com cada tipo de metal no *cluster* bimetálico. No caso do *cluster* de RhPt, há maior número de átomos de Rh na face de contato com o etanol, o que leva esse *cluster* a exibir um comportamento mais semelhante ao do Rh puro.

## Agradecimentos

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

## Referências

CONTRERAS, J.; SALMONES, J.; COLÍN-LUNA, J.; NUÑO, L.; QUINTANA, B.; CÓRDOVA, I.; ZEIFERT, B.; TAPIA, C.; FUENTES, G., Catalysts for H<sub>2</sub> production using ethanol steam reforming (a review). **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 39, p. 18835-18853, 2014.

MATTOS, L. V.; JACOBS, G.; DAVIS, B. H.; NORONHA, F. B., Production of hydrogen from ethanol: Review of reaction mechanism and catalyst deactivation. **Chemical Reviews**, vol. 112, p. 4094-4123, 2012.

TORMENA, M. M.; PONTES, R. M., A DFT/EDA study of ethanol decomposition over Pt, Cu and Rh metal clusters. **Molecular Catalysis**, vol. 482, p. 110694, 2020.

LI, M.; GUO, W.; JIANG, R.; ZHAO, L.; LU, X.; ZHU, H.; FU, D.; SHAN, H., Density functional study of ethanol decomposition on Rh(111). **Journal of Physical Chemistry C**, vol. 114, p. 21493-21503, 2010.