

Estudo computacional da adsorção do etanol sobre *clusters* de PtSn

Gabriel Gadelha de Oliveira (PIBIC/CNPq/FA/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 a vapor do etanol, *cluster* de PtSn, química computacional.

Resumo:

Encontrar uma fonte de energia que seja limpa e sustentável é um dos grandes desafios científicos e tecnológicos da atualidade. Porém, o hidrogênio utilizado deve vir de uma fonte renovável para termos um processo de produção de energia de fato ecologicamente sustentável. Partindo deste ideal, a reforma a vapor do etanol se apresenta como uma boa forma sustentável de se obter hidrogênio. O resultado final da reforma depende crucialmente do catalisador utilizado, o que, por sua vez, depende das características da interação entre a molécula de etanol e o metal que compõe a fase ativa. No presente trabalho, utilizamos métodos computacionais baseados na mecânica quântica para analisar o processo de adsorção do etanol sobre *clusters* bimetálicos de PtSn.

Introdução

Obter novas fontes de energia que possam substituir os combustíveis fósseis e que não agridam o meio ambiente é um dos grandes objetivos do século XXI. Segundo o Balanço Energético Nacional publicado em 2022, mais da metade da energia produzida no Brasil no ano de 2021 vem de fontes não renováveis.

As células de combustível são sistemas eletroquímicos capazes de converter a energia química de uma grande variedade de combustíveis diretamente em energia elétrica (Ticianelli e Gonzalez, 1989). Um combustível, como o hidrogênio por exemplo, é continuamente oxidado no ânodo negativo, enquanto um oxidante, como por exemplo o oxigênio, é continuamente reduzido no catodo oposto. O uso do hidrogênio como combustível resulta apenas na formação de vapor d'água, o que significa uma produção de energia limpa. Porém, a forma como esse hidrogênio é obtido também precisa ser levada em conta para considerar todo esse processo ambientalmente correto.

O etanol apresenta-se como uma boa fonte de hidrogênio por tratar-se de um composto de baixa toxicidade, facilidade de ser transportado e estocado. Além disso, ele pode ser produzido em grande escala a partir de biomassa, o que significa que pode ser obtido de uma fonte renovável, ao contrário da gasolina, por exemplo. Em um país tropical como o Brasil, com condições de desenvolver um grande plantio de cana-de-açúcar, o uso de etanol como fonte de hidrogênio é bem vantajoso (Vaidya *et al.*, 2006).

A eficiência do processo de reforma, levando-se em conta a conversão do etanol e a seletividade para o produto de interesse (H_2), depende crucialmente do catalisador empregado. Neste sentido, as últimas décadas têm testemunhado grandes esforços com vistas a desenvolver melhores catalisadores.

O modo como a molécula de etanol interage com a superfície do catalisador é determinante para o estabelecimento do mecanismo reacional favorecido sobre determinada superfície metálica.

No presente trabalho, investigamos a interação do etanol com *clusters* de Pt, Sn e PtSn buscando entender como a combinação dos dois metais afeta a adsorção do etanol. Para isso, foram realizados cálculos computacionais com a teoria do funcional de densidade, dos quais se obtêm informações detalhadas em nível molecular a respeito do processo de interação.

Materiais e Métodos

Inicialmente, utilizou-se o programa ABCluster para uma busca configuracional visando encontrar os possíveis candidatos a mínimos de energia para um *cluster* de 8 átomos. Para esse processo, 2000 estruturas foram otimizadas para cada *cluster* com o método GFN1-xTB. Na sequência, tomou-se as 10 estruturas de menor energia para cada *cluster* e realizou-se uma outra otimização de geometria mais sofisticada utilizando-se o nível de teoria B97-3c com o programa ORCA. As estruturas escolhidas como mínimos putativos foram então utilizadas para construção de superfícies de potencial eletrostático, das quais se obteve os pontos de máximo (regiões mais positivas) sobre os quais a complexação com a molécula de etanol é mais provável. Construiu-se complexos com o átomo de oxigênio da molécula de etanol orientado sobre esses máximos e procedeu-se a nova otimização de geometria com B97-3c, obtendo-se, assim, as estruturas finais para os complexos entre etanol e Pt_8 , Sn_8 e Pt_4Sn_4 . O programa Multiwfn foi utilizado para a construção de superfícies de gradiente reduzido com o objetivo de caracterizar as interações entre etanol e os referidos *clusters*.

Resultados e Discussão

Os mínimos putativos para cada *cluster* são apresentados na Figura 1.

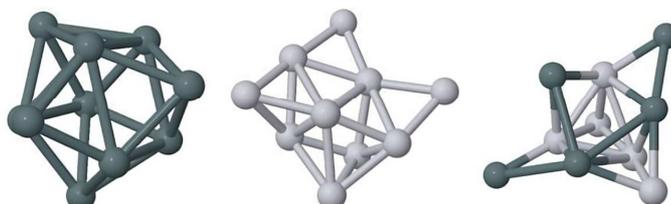


Figura 1 – Mínimos globais putativos encontrados para os *clusters* de Pt_8 , Sn_8 e Pt_4Sn_4 . As esferas em branco representam átomos de Pt, enquanto as esferas em cinza representam átomos de Sn.

Com base nas superfícies de potencial eletrostático, Figura 2, foram identificadas as regiões mais positivas, que são mais propensas a aceitar carga a partir do par de elétrons do oxigênio do etanol. Moléculas de etanol foram então

acrescentadas com os átomos de oxigênio posicionados sobre as regiões dos máximos.

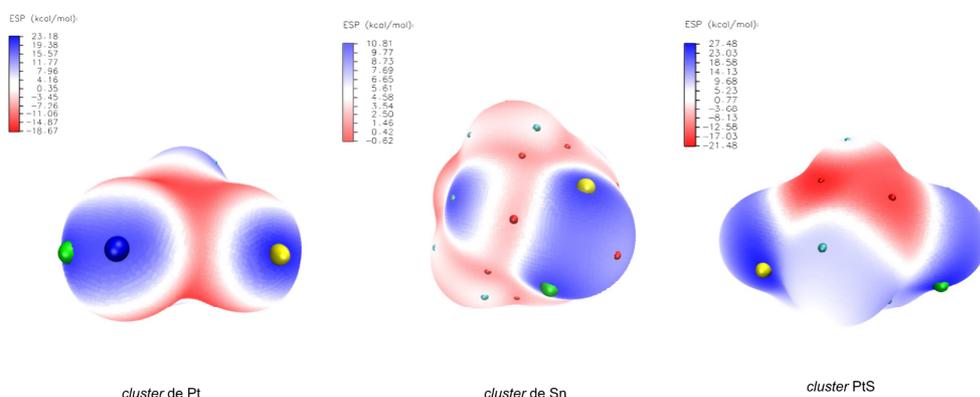


Figura 2 – superfícies de potencial eletrostático para cada um dos *clusters* metálicos. As esferas em amarelo representam os pontos de máximo absoluto. As esferas em verde representam os segundos maiores máximos.

A Figura 3 apresenta os gráficos NCI (*noncovalent interactions*) do etanol com os *clusters* metálicos. Nos interessam apenas as interações entre *cluster* e etanol, e não aquelas no interior do próprio *cluster*. Há dois pontos de contato importantes. Nos *clusters* em que o oxigênio do etanol posiciona-se sobre um átomo de Sn, a interação é identificada por um disco de coloração azul, que caracteriza uma interação forte, de força similar a uma ligação de hidrogênio. Essa interação é mais forte para o complexo com Pt_4Sn_4 (azul mais intenso). Entre os *clusters* e a região do fragmento CH_3CH_2 , há uma superfície em verde que caracteriza interações de van der Waals.

Nos complexos em que o oxigênio localiza-se sobre a Pt, aparece apenas um anel. Isso indica que a interação entre O e Pt é bastante forte, ficando fora do domínio do que pode ser classificado como uma interação intermolecular não covalente. Com base nisso, devemos esperar que a energia de adsorção siga a ordem: etanol- Pt_8 > etanol Pt_4Sn_4 > etanol- Sn_8 . Essa tendência, de fato, é verificada quando se calculam as energias de complexação, Tabela 1.

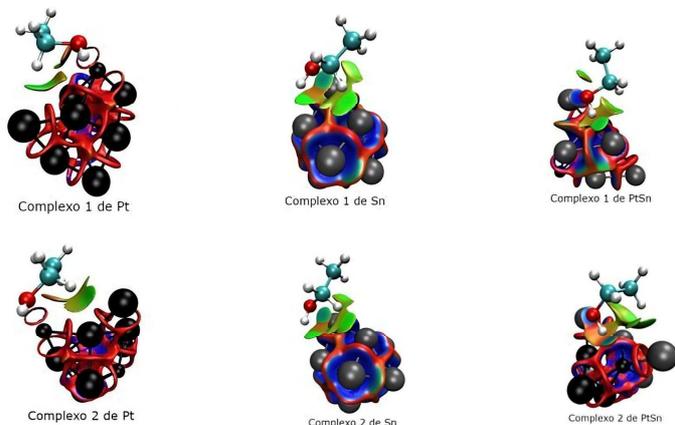


Figura 3 – interação entre os *clusters* metálicos e a molécula de etanol. Os átomos em preto indicam a Pt, enquanto os átomos em cinza indicam o Sn.

Tabela 1 – Energias de adsorção para o etanol sobre *clusters* metálicos (kcal/mol)

Pt – complexo 1	-33,46
Pt – complexo 2	-24,47
Sn - complexo 1	-7,35
Sn - complexo 2	-7,84
PtSn – complexo 1	-15,02
PtSn – complexo 2	-33,24

Entretanto, a estrutura identificada como complexo 2 para PtSn possui apresenta uma energia de complexação quase tão grande quanto a do complexo 1 com Pt. Isso pode estar relacionado a uma mudança de configuração do *cluster* durante o processo de complexação, convergindo para um mínimo mais estável. Esse ponto precisa de mais estudos para ser esclarecido.

Conclusões

A interação entre etanol e os *clusters* metálicos é caracterizada por duas regiões, uma de van der Waals e outra sendo uma interação O-metal forte. Essa última segue a ordem O-Pt > O-SnPt > O-Sn, indicando que as propriedades do *cluster* bimetálico são intermediárias entre aquelas dos *clusters* puros. Esse é um resultado interessante, tendo em vista que permite controlar as propriedades de um catalisador por meio da combinação dos metais apropriados.

Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica concedida, e a PPG-UEM pelo programa PIBIC, que tornaram possível a realização deste trabalho.

Referências

1. VAIDYA, P. D.; RODRIGUES, A. E. **Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells.** *Chem. Eng. J.*, v. 117, n. 1, p. 39–49, mar 2006.
2. TICIANELLI, Edson A.; GONZALEZ, Ernesto R. Células a combustível: uma alternativa promissora para a geração de eletricidade. *Química Nova*, v. 12, n. 3, p. 268-272, 1989. ESTÃO DE ACORDO COM AS NORMAS DO CONGRESSO? REVISE AS NORMAS. TEM NO SITE