

ESTUDO DO MECANISMO PARA OXIDAÇÃO DO CO A CO₂ SOBRE UM *CLUSTER* DE MO COM UM ÁTOMO ISOLADO DE PT (MO₁₁PT)

Luana Marques Bussolo (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Rafael Carvalho Santi (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Rodrigo Meneghetti Pontes (Orientador). E-mail: rmpon-tes@uem.br

Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Química, Maringá, PR.

Área e subárea do conhecimento: Química / Química Teórica

Palavras-chave: Catálise Heterogênea; *Clusters* bimetálicos; Mecanismo Reacional;

RESUMO

A emissão de monóxido de carbono (CO) devido à combustão incompleta de combustíveis fósseis é um problema grave para a saúde e o meio ambiente. O CO, além de tóxico, contribui para o aquecimento global como precursor do ozônio troposférico. Converter CO em CO₂ por catálise é uma estratégia fundamental, sendo catalisadores de platina (Pt) muito eficientes, apesar de sofrerem envenenamento por CO, que ocupa seus sítios ativos. Neste trabalho, investigamos o mecanismo de oxidação do CO sobre um *cluster* bimetálico de Pt₁Mo₁₁. Para isso, foi empregado o método ABC (*Artificial Bee Colony*) para uma varredura sobre o espaço configuracional das espécies químicas envolvidas quando interagindo com o *cluster*. Otimizações de geometrias foram realizadas utilizando-se cálculos da Teoria do Funcional de Densidade (DFT), permitindo a determinação das energias de ativação e energias de reação.

INTRODUÇÃO

A emissão de monóxido de carbono (CO) proveniente da combustão incompleta de hidrocarbonetos demonstra um grave problema ambiental e de saúde pública. Caracterizado como incolor, inodoro e não irritante, dificultando sua detecção e seu potencial de risco. Sua toxicidade deve-se principalmente à formação de carboxiemoglobina (CO-Hb), com afinidade 230 a 270 vezes maior que o oxigênio pela hemoglobina, resultando em hipóxia química e afetando múltiplos sistemas orgânicos, especialmente cérebro, coração e pulmões (KINOSHITA et al., 2020).

Este trabalho tem como objetivo estudar, por meio de métodos da teoria funcional da densidade (DFT), o mecanismo reacional para oxidação do CO a CO₂ sobre um *cluster* bimetálico de Mo₁₁Pt. A pesquisa delimita-se à investigação computacional de caminhos reacionais a análises de função de onda, visando compreender as intera-

ções atômicas que reagem a atividade catalítica e contribuir para o desenvolvimento de materiais mais eficientes na redução das emissões de CO.

MATERIAIS E MÉTODOS

A configuração mais estável do *cluster* foi determinada por meio da rotina ABC (*Artificial Bee Colony*) implementada no programa ABCcluster, responsável por gerar múltiplas geometrias priorizando as de menor energia (Zhang & Dolg, 2015). Para o pré-selecionamento das estruturas, foi utilizado o método GFN1-xTB. As 10 estruturas de menor energia geradas nesta etapa, foram posteriormente otimizadas com o método da Teoria do Funcional de Densidade (DFT) B97-3c, que incorpora correções para energia de dispersão, sobreposição de conjuntos de funções de base e geometrias. Esses cálculos foram realizados com o programa Orca (Neese, 2012). A partir da estrutura de menor energia, foram considerados dois mecanismos possíveis para a oxidação do CO: (i) adsorção e dissociação prévia do O₂ seguida pela adsorção do CO e formação de CO₂, e (ii) coadsorção de CO e O₂, caracterizando um mecanismo do tipo Langmuir–Hinshelwood. Para a localização das estruturas dos estados de transição, foram realizadas varreduras (*scans*) sobre as ligações envolvidas em cada etapa. Os pontos de máximo de energia foram submetidos a otimizações para estados de transição, utilizando o método híbrido para o cálculo da matriz Hessiana.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Antes de iniciar o mecanismo reacional, é necessário determinar a configuração mais estável do *cluster*. Para isso, foi utilizada uma rotina de cálculo (*artificial bee colony*, ABC) que gerou 2000 configurações candidatas. As mais estáveis dessas configurações foram otimizadas com o método B97-3c, que permitiu a identificação do mínimo global putativo, Fig. 1.

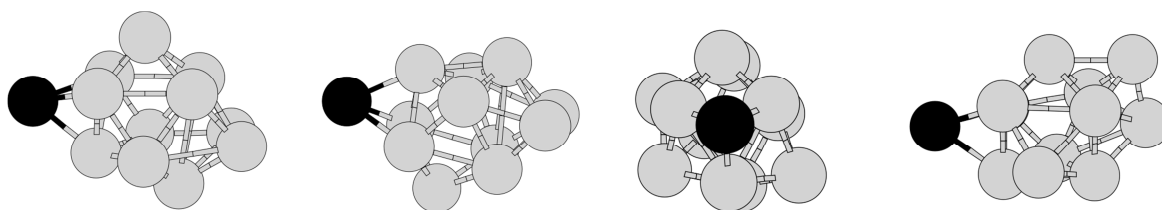


Figura 1 – Estrutura otimizada para a configuração espacial mais estável do *cluster* de Pt₁Mo₁₁. Pt: preto; Mo: cinza.

A partir dessa estrutura, é possível seguir dois caminhos reacionais, a saber, *sequencial* e *coadsorção*. O caminho sequencial envolve primeiramente a adsorção de O₂ e sua dissociação. Somente após, isso, a primeira molécula de CO é adsorvida para iniciar a reação. No caminho de coadsorção, ambas as moléculas, CO e O₂, são primeiramente adsorvidas antes que se inicie a reação. Abordaremos aqui o caminho sequencial.

A molécula de O_2 pode ser adsorvida em diversas configurações ao redor do *cluster*. Para localizar o mínimo de energia correto, fez-se, novamente, uma pesquisa pelo espaço de configurações utilizando a rotina ABC. Essa parte do trabalho analisou o complexo *cluster* + O_2 em dois estados de spin, tripleto e singleto. A molécula de O_2 adota o estado tripleto em sua configuração mais estável. Entretanto, ao complexar-se com o *cluster*, o sistema como um todo é mais estável no estado singleto.

A Fig. 2 apresenta o diagrama de energia para a formação da primeira molécula de CO₂ no mecanismo sequencial. A primeira etapa corresponde à adsorção do O₂. A energia de adsorção é considerável, -83,09 kcal/mol. Segue-se a isso a dissociação da molécula de O₂ sobre o *cluster*, o que ocorre com uma energia de ativação de apenas 3,31 kcal/mol e torna o produto (O₂ dissociado sobre o *cluster*) -79,07 mais estável do que o complexo de O₂ com o *cluster*. A dissociação do O₂ é, assim, altamente favorecida, tanto do ponto de vista cinético como termodinâmico. Pode-se dizer que a adsorção do O₂ sobre o *cluster* se dá de forma dissociativa (quimissorção). O fato do O₂ sofrer quimissorção fala a favor do mecanismo sequencial, tendo em vista que, uma vez na superfície do *cluster*, a molécula de O₂ iniciaria o processo antes que uma molécula de CO pudesse ser adsorvida.

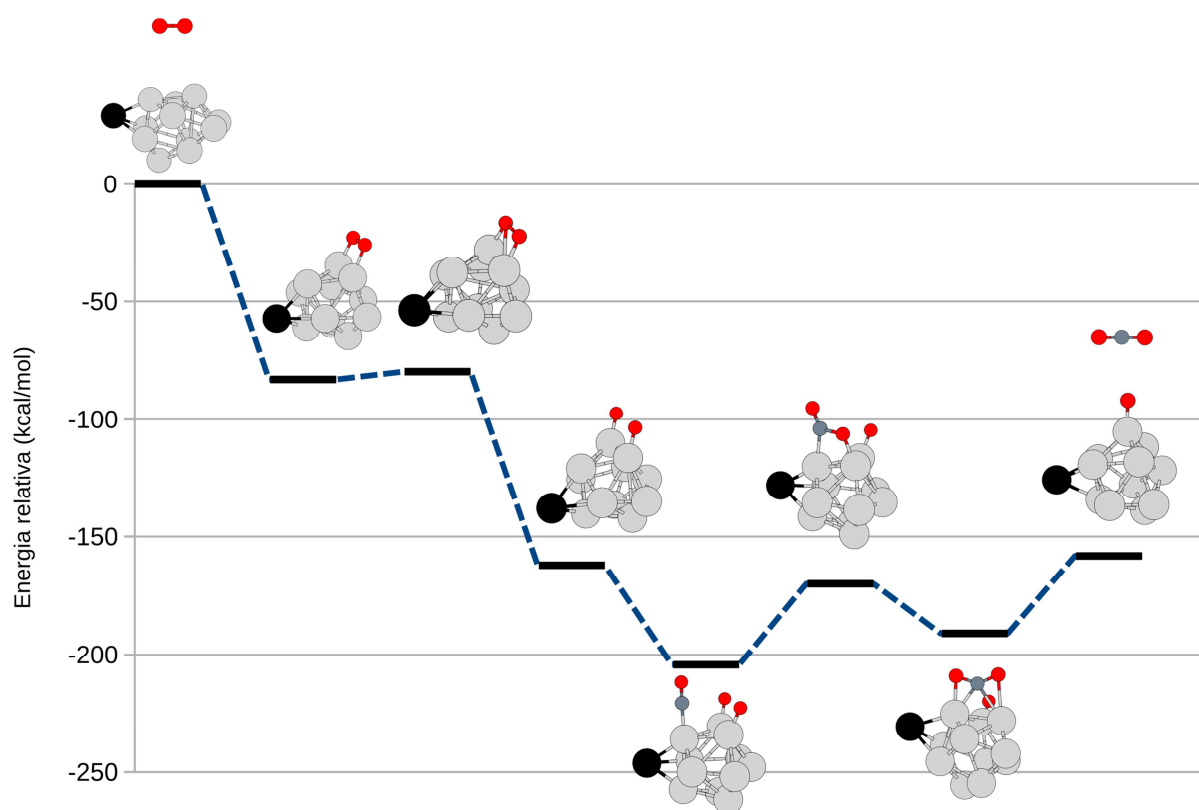


Figura 1 – Diagrama de energia para a formação de uma molécula de CO₂ a partir do CO sobre o *cluster* de Pt₁Mo₁₁.

Uma vez que o O_2 se encontre dissociado sobre o *cluster*, há a adsorção de uma molécula de CO. Novamente, aqui, foi preciso fazer um estudo das configurações mais estáveis para a adsorção do CO. A interação do CO com o *cluster* também é bastante intensa, -42,15 kcal/mol.

A aproximação do CO a um dos átomos de O leva ao estado de transição para esta etapa, com uma energia de ativação E_a de 34,30 kcal/mol. A formação do CO_2 é um processo endotérmico, por 13,32 kcal/mol. O fato dessa estrutura se menos estável do que sua antecessora, com CO e dois átomos de O ligados diretamente ao *cluster*, revela a forte natureza da interação envolvendo a molécula de CO. A molécula de CO_2 formada também interage de forma expressiva com o *cluster*, uma vez que sua estrutura encontra-se distorcida.

Para a dessorção da molécula de CO_2 formada, são necessários 32,78 kcal/mol. Considerando o processo como um todo, os produtos encontram-se abaixo dos reagentes em energia, sendo a reação, portanto, termodinamicamente favorável. O mecanismo de coadsorção será discutido na apresentação.

CONCLUSÕES

Observa-se interações bastante fortes entre o *cluster* e as espécies envolvidas só longo da reação, interações estas responsáveis pela ação catalítica do *cluster*. A reação é termodinamicamente favorável, embora apresente duas etapas de energia de ativação elevadas. A molécula de O_2 sofre quimissorção, o que possivelmente favorece o mecanismo sequencial.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Universidade Estadual de Maringá (UEM), pelo suporte institucional e pela infraestrutura disponibilizada para a realização deste trabalho, e ao CNPq pela bolsa PIBIC.

REFERÊNCIAS

KINOSHITA, Hiroshi et al. Carbon monoxide poisoning. **Toxicology reports**, v. 7, p. 169-173, 2020.

ZHANG, J.; DOLG, M. ABCcluster: the artificial bee colony algorithm for cluster global optimization. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 17, p. 24173–24181, 2015.

NEESE, F. The ORCA program system. *WIREs Comput. Mol. Sci.*, v. 2, n. 1, p. 73–78, 2012