

ADSORÇÃO DE METANO E SEUS DERIVADOS SOBRE NANOCLUSTERS DE ÓXIDO DE ZIRCÔNIA

Isabelle L. Gomes*, Priscilla Felício-Sousa, Juarez L. F. Da Silva

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, P.O. Box 780, 13560 970, São Carlos, SP, Brasil

paraabelle@usp.br

Motivação

O Gás Natural é composto por aproximadamente 90% de metano e, mesmo sendo a principal fonte energética atualmente¹, devido à dificuldade de armazenamento, toneladas de CH₄ são queimadas contribuindo com o agravamento do efeito estufa. Dessa forma, a conversão do CH₄ em novas substâncias de maior valor agregado e sustentável se tornou uma alternativa potencial, porém que apresenta desafios. Uma vez que o CH₄ é uma molécula estável devido sua simetria tetraédrica, alta energia de dissociação e alto pK_a, é indispensável a utilização de catalisadores nesta reação. Assim, o uso de nanopartículas de óxido de zircônia (ZrO₂) como catalisador para esta reação se tornou uma opção promissora, por apresentar características mecânicas e catalíticas que favorecem essa reação.

Objetivos

Este trabalho tem como objetivo avaliar a adsorção de CH₄, e da sua desidrogenação (CH₃, CH₂, CH, C) sobre nanoclusters de óxido de zircônio (ZrO₂)₁₆,² empregando uma abordagem teórica baseada na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), com a perspectiva de investigar a conversão desses em outros compostos de maior valor agregado, avaliando a interação das moléculas com o cluster em cada sistema.

Métodos e Procedimentos

Para os cálculos, foi empregado a DFT utilizando o funcional de troca proposto por Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), para correções

de van-der-Waals de Tkatchenko-Scheffler (TS) e funções base do tipo Light-tiet2 implementado no programa Fritz Harber Institute – ab initio molecular simulations (FHI-aims). Com os sistemas CH_n/(ZrO₂)₁₆ sendo $n = 0, 1, 2, 3, 4$; em que, por meio da técnica de agrupamento baseada no k-means, obteve-se 30 configurações para as quais foram calculadas e analisadas as propriedades eletrônicas, energéticas e estruturais de todos os sistemas.

Resultados

Para as moléculas de CH₄, CH₃, CH₂, CH, C, foram analisadas as seguintes propriedades: ângulos de ligação, comprimento da ligação (d_0), frequência vibracional, a energia de ligação (E_b), dos orbitais HOMO, LUMO e o HOMO-LUMO gap (E_g). Dessa forma, temos que: para o CH₄, $d_0 = 1,10 \text{ \AA}$, $E_b = -3,65 \text{ eV}$; $E_g = 9,78 \text{ eV}$; para o CH₃, $d_0 = 1,09 \text{ \AA}$, $E_b = -3,36 \text{ eV}$; $E_g = 2,51 \text{ eV}$; para o CH₂, $d_0 = 1,08 \text{ \AA}$, $E_b = -2,81 \text{ eV}$; $E_g = 2,49 \text{ eV}$; e para o CH, $d_0 = 1,10 \text{ \AA}$, $E_b = -1,52 \text{ eV}$; $E_g = 0,96 \text{ eV}$. Todos os dados obtidos são comparáveis aos encontrados na literatura.

Para o cluster (ZrO₂)₁₆, foram calculados: número de coordenação efetiva (ECN), número médio de coordenações que um átomo faz dentro do cluster, sendo 3,93 NNN; comprimento médio de ligação $E_b = 2,09 \text{ \AA}$; número total de ligações dentro do cluster $N_b = 131$; grau de homogeneidade do sistema, formação de ligações homo-atômicas (O-O) e hétero-atômicas (Zr-O), $\sigma = -0,31$, estando longe da distribuição de ligações ideal $\sigma = -1$, sendo que quando este valor σ está mais próximo de -1 significa que as interações são

predominantemente heterogenias, enquanto que quando este valor está longe de -1 , significa que não está formando óxido de zircônia. Assim, esse sistema está longe da distribuição homogênea de ligações ideal.

Considerando os parâmetros eletrônicos, é notado que para os sistemas adsorvidos $\text{CH}_n/(\text{ZrO}_2)_{16}$, quanto menor o valor de n , mais instável é o sistema, consequentemente maior é a energia dos orbitais HOMO e LUMO e menor é a diferença HOMO-LUMO gap. Para os parâmetros energéticos, conforme a diminuição de n , há um decréscimo na energia de adsorção, além da diminuição das distâncias dos átomos da molécula CH_n com os átomos do cluster, tendendo à aproximação e deformação do mesmo devido à busca de estabilidade do sistema. Considerando os parâmetros estruturais, notou-se que para os sistemas $\text{CH}_4/(\text{ZrO}_2)_{16}$ - $\text{CH}_2/(\text{ZrO}_2)_{16}$, o comprimento da ligação C-H apresenta um aumento conforme a retirada de átomos de hidrogênio. Porém, dentro de cada sistema a variação dessa magnitude é pequena, exceto para o sistema $\text{CH}/(\text{ZrO}_2)_{16}$, que por ser um sistema mais instável que os demais, o comprimento da ligação C-H apresenta uma grande variação na magnitude (entre $1,09 \text{ \AA}$ a $4,21 \text{ \AA}$). Contudo, os sistemas apresentaram uma variação acentuada dos ângulos H-C-H em relação ao aumento da energia.

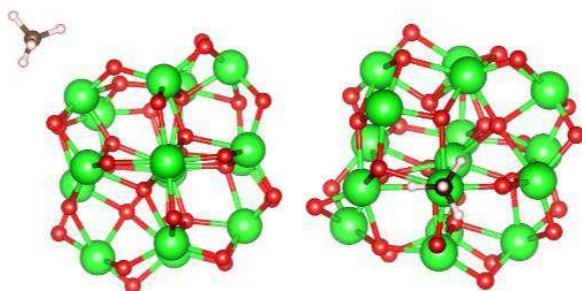


Figura 1: Estrutura de menor energia do sistema $\text{CH}_4/(\text{ZrO}_2)_{16}$

Conclusões

Portanto, pode-se afirmar que a interação do CH_4 com o cluster $(\text{ZrO}_2)_{16}$ é mais forte do que em nanopartículas de metal de transição,³

indicando que o nanocluster de óxido de zircônia $(\text{ZrO}_2)_{16}$ apresenta propriedades promissoras para a ativação e conversão de CH_4 .

Assim, como perspectiva deste trabalho, após a finalização desse estudo com as moléculas CH_n , iniciaram-se os cálculos de outros sistemas com moléculas como CH_3OH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, O_2 , H_2O , H_2O_2 , H_2 , CO e CO_2 com o propósito de investigar o comportamento da interação dessas moléculas com o nosso cluster e assim estabelecer os sites e módulos de adsorção para o nanocluster, comparando os resultados com a literatura.⁴

Referências Bibliográficas

- [1] E. M. dos Santos.; et al. *Estud. Av.* 2007, 21, 67.
- [2] Puigdollers, A. R.; Illas, F.; Pacchioni, *Phys. Chem. C.* 2016, 120, 4392.
- [3] Andriani, K. F.; et al. *Fuel* 2020, 275, 117790.
- [4] Priscilla Felício-Sousa.; et al. *Phys. Chem.* 2021, 23, 8739.