

ESTUDO AB-INITIO DA INTERAÇÃO ENTRE MOLÉCULAS DE CH₄ E NANOCLUSTERS DE (CeO₂)₁₀

CARINA S. T. PERAÇA¹; KARLA F. ANDRIANI²; JUAREZ L. F. DA SILVA²;
MAURÍCIO J. PIOTROWSKI¹

¹Departamento de Física - Universidade Federal de Pelotas –
carinastperaca@gmail.com

²Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo

1. INTRODUÇÃO

A iminente escassez de recursos naturais, nos coloca diante de um cenário de transição para o uso de energias renováveis em substituição as energias de combustíveis fósseis. Neste contexto, o gás natural (GN) vem sendo cotado pela indústria de produção de energia, como principal energético de transição, uma vez que é uma fonte primária de grande disponibilidade e baixo custo comercial. O principal componente do GN, o gás metano (CH₄), é um dos mais abundantes materiais a base de carbono disponível na natureza (ARAKAWA *et al.*, 2001). Sua conversão em diferentes químicos pode gerar de forma econômica e limpa, produtos com potencial de substituir os derivados do petróleo (GUNSAULUS *et al.*, 2017). A exemplo destes produtos, encontra-se o metanol (CH₃OH), matéria-prima para a produção de diversos químicos industriais, sobretudo aditivos para combustíveis. No entanto, para que a conversão de gás metano em metanol ocorra, a ativação da molécula de CH₄ torna-se necessária, criando um grande desafio, dada a alta simetria, que resulta em um alto valor para a energia de ativação deste material (PERIANA *et al.*, 1999).

Em busca de uma solução para esta questão, investigações em torno de bons materiais catalíticos para a ativação de CH₄ vêm sendo desenvolvidas através do uso de compostos metálicos (ANDRIANI; MUCELINI; DA SILVA, 2020), materiais orgânicos (LEE *et al.*, 2013), complexos e óxidos (BAI *et al.*, 2019). O óxido de cério (CeO_{2-x}, 0 < x < 1/2), destaca-se entre estes materiais, em virtude da possibilidade de variação dos estados de oxidação do Ce (Ce⁴⁺ + 1e⁻ → Ce³⁺), que permite a modulação das propriedades catalíticas a partir da dopagem ou inserção de defeitos estruturais, devido ao aumento de sua reducibilidade (KRCHA; MAYERNICK; JANIK, 2012). A mudança nos estados de oxidação, leva a duas prováveis rotas para a conversão do metano em metanol: (i) via formação de gás de síntese, que resulta em metanol após processos catalíticos e (ii) a formação direta de metanol. Por esta razão, estudos acerca da ativação da molécula de metano sobre estruturas compostas por CeO₂ apresentam grande relevância na literatura, sobretudo os que envolvem a adsorção em superfícies (KRCHA; DOOLEY; JANIK, 2015). No entanto, o uso de nanoclusters e nanopartículas compostos por este material, são pouco estudados neste contexto. Suas propriedades catalíticas e as possibilidades de sítios de adsorção, fazem dos nanoclusters de CeO₂ bons candidatos para o estudo da ativação da molécula de metano. Logo, neste trabalho, investigamos a interação entre moléculas de CH₄ e nanoclusters de óxido de cério, contendo dez átomos de Ce, (CeO₂)₁₀, objetivando verificar possíveis sítios de adsorção para a ativação da molécula de CH₄, no processo de conversão de gás metano em metanol.

2. METODOLOGIA

Os resultados deste trabalho foram obtidos via cálculos computacionais com base na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), conforme implementada no código *Vienna Ab-initio Simulation Package* (VASP) (KRESSE; FURTHMÜLLER, 1996). Para a descrição do funcional de troca e correlção, a formulação proposta por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) foi adotada (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996). Este funcional, somente, não descreve os estados *f* altamente localizados, presentes em sistemas compostos por CeO_x . Por este motivo, foi incluído o termo de correção de Hubbard (PBE+U) (Dudarev et al., 1998). Ainda, buscando corrigir as flutuações presentes em interações de longo alcance, foram adicionadas correções de van der Waals conforme, propostas por Grimme (PBE+U+D3) (GRIMME et al., 2010).

As configurações estudadas foram obtidas a partir da otimização da molécula de CH_4 e um conjunto de cinco nanoclusters $(\text{CeO}_2)_{10}$, reportados em trabalhos anteriores como os mais estáveis para o grupo de configurações $(\text{CeO}_2)_n$ ($n=1-15$) (ZIBORDI-BESSE et al., 2018). Com o uso de um algoritmo, a molécula de CH_4 foi adsorvida sobre o nanocluster mais estável entre as estruturas de $(\text{CeO}_2)_{10}$, gerando um grupo de 10^6 configurações do tipo $\text{CH}_4/(\text{CeO}_2)_{10}$. Este conjunto foi reduzido através do uso de um algoritmo de clusterização, denominado K-means, resultando em um segundo grupo composto por quinze estruturas representativas. As mesmas foram otimizadas, obtendo as propriedades de interesse para a realização de análises dos resultados.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para o estudo dos efeitos da interação entre moléculas de CH_4 e nanoclusters de $(\text{CeO}_2)_{10}$, realizamos análises das propriedades estruturais dos dois sistemas, após a adsorção, e comparamos com os valores dos mesmos não adsorvidos em fase gasosa. Os resultados obtidos apontam variações na ordem de $0,1^\circ$ no ângulo de ligação, HCH, da molécula em relação a mesma em fase gasosa. Ao mesmo tempo, os comprimentos de ligação C-H, apresentam variações na ordem de 10^{-3} Å. A partir da observação das propriedades estruturais do nanocluster, verificamos valores próximos a zero para o número de coordenação efetivo, ΔECN , e para o comprimento médio de ligação, Δd_{av} , indicando que a adsorção gerou pequenas distorções na configuração. Assim, as estruturas $(\text{CeO}_2)_{10}$ e CH_4 mostraram-se fracamente interagentes, fator que pode ser atribuído a alta estabilidade e valor de energia de ativação (4,35 KJ/mol) da molécula de metano. No entanto, as variações na configuração da molécula, ainda que baixas, indicam a tendência de ativação.

A Figura 1 apresenta a energia relativa, ΔE_{tot} , das cinco estruturas de mais baixa energia do conjunto estudado, bem como a energia de adsorção, E_{ad} , e as distâncias entre os átomos da molécula e do nanocluster. A energia E_{ad} indica a magnitude da interação entre o nanocluster e a molécula adsorvida e é dada pela diferença entre a energia total do sistema $\text{CH}_4/(\text{CeO}_2)_{10}$ e a soma das energias de CH_4 e $(\text{CeO}_2)_{10}$, não adsorvidos. Valores negativos de E_{ad} apontam a tendência em ocorrer a adsorção da molécula sobre o nanocluster. Logo, todos os casos estudados mostraram-se propícios a esta interação, podendo-se observar um aumento na magnitude de E_{ad} conforme ocorre o aumento da estabilidade do sistema.

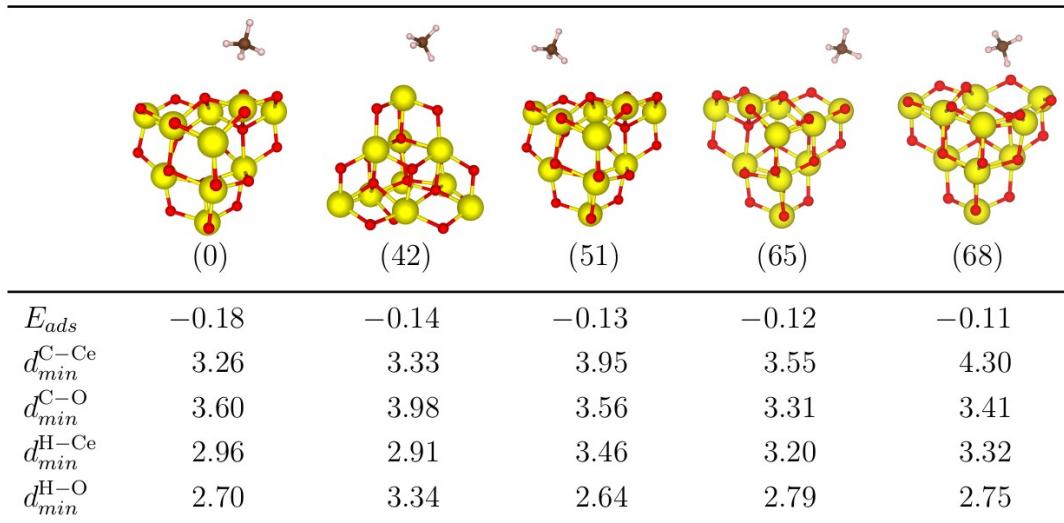


Figura 1: Propriedades estruturais e energéticas de configurações $CH_4/(CeO_2)_{10}$ de maior estabilidade. O valor entre parênteses indica a energia relativa, ΔE_{tot} , seguido de energia de adsorção, E_{ads} , e as distâncias mínimas C - Ce/O; e H-Ce/O.

Analizando as distâncias mínimas entre os átomos de H/C da molécula e Ce/O do nanocluster é possível verificar a tendência de interação entre as duas estruturas no processo de ativação da molécula. A adsorção de moléculas sobre nanoclusters pode ocorrer em três configurações: *top*, *bridge* ou *hollow*. Entre os casos estudados neste trabalho, pode-se observar a preferência por interações do tipo *top* entre os pares H-O, dada a orientação dos átomos de H na direção dos átomos de O. Esta tendência é explicada pela localização externa dos átomos de hidrogênio no sistema e, principalmente, pela eletronegatividade dos átomos de oxigênio. Quando comparados, os sistemas de CeO_2 , com nanoclusters de metais de transição (MT), observa-se a diferença na orientação da molécula, onde de modo geral, dois átomos de H são orientados para um único átomo de MT (ANDRIANI; MUCELINI; DA SILVA, 2020). Desta forma, verifica-se que a posição dos átomos de oxigênio, na estrutura de $(CeO_2)_{10}$, coordena a orientação da molécula de CH_4 sobre o nanocluster.

4. CONCLUSÕES

Objetivando investigar a adsorção de moléculas de CH_4 sobre nanoclusters de $(CeO_2)_{10}$, realizamos um estudo computacional da interação entre as duas estruturas. Os resultados obtidos apontam para a fraca interação entre os dois sistemas, nesta fase da adsorção. Contudo, os valores de E_{ad} , indicam o aumento da estabilidade dos sistemas adsorvidos. A interação entre a molécula e o nanocluster ocorre preferencialmente na configuração *top*, entre os pares H-O, de modo que a coordenação dos átomos de oxigênio do nanocluster define a orientação da molécula adsorvida.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARAKAWA, H. *et al.* Catalysis research of relevance to carbon management: Progress, challenges, and opportunities. **Chemical Reviews**, v. 101, n. 4, p. 953–996, 2001.
- GUNSALUS, N. J. *et al.* Homogeneous Functionalization of Methane. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 13, p. 8521–8573, 2017.
- PERIANA, R. A. *et al.* Platinum catalysts for the high-yield oxidation of methane to a methanol derivative. **Chemtracts**, v. 12, n. 2, p. 130–134, 1999.
- LEE, S. J. *et al.* Control of substrate access to the active site in methane monooxygenase. **Nature**, v. 494, n. 7437, p. 380–384, 2013.
- ANDRIANI, K.; MUCELINI, J.; DA SILVA, J. L. F. Methane dehydrogenation on 3d 13-atom transition-metal clusters: A density functional theory investigation combined with Spearman rank correlation analysis. **Fuel**, v. 275, 2020.
- BAI, S. *et al.* Activating and Converting CH₄ to CH₃OH via the CuPdO₂/CuO Nanointerface. **ACS Catalysis**, v. 9, n. 8, p. 6938–6944, 2019.
- KRCHA, M. D.; MAYERNICK, A. D.; JANIK, M. J. Periodic trends of oxygen vacancy formation and C-H bond activation over transition metal-doped CeO₂ (111) surfaces. **Journal of Catalysis**, v. 293, p. 103–115, 2012.
- KRCHA, M. D.; DOOLEY, K. M.; JANIK, M. J. Alkane reforming on partially sulfided CeO₂ (111) surfaces. **Journal of Catalysis**, v. 330, p. 167–176, 2015.
- KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 54, n. 16, p. 11169–11186, 1996.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, 1996.
- DUDAREV, S.; BOTTON, G. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 57, n. 3, p. 1505–1509, 1998.
- GRIMME, Stefan *et al.* A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. **Journal of Chemical Physics**, v. 132, n. 15, 2010.
- ZIBORDI-BESSE, L. *et al.* Physical and Chemical Properties of Unsupported (MO₂)_n Clusters for M = Ti, Zr, or Ce and n = 1-15: A Density Functional Theory Study Combined with the Tree-Growth Scheme and Euclidean Similarity Distance Algorithm. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, n. 48, p. 27702–27712, 2018.