

Escaneamento de potenciais sítios catalíticos em nanopartículas de Pt_{13-n}Ni_n (n = 3, 6, e 9) para a reação de deslocamento gás-d'água.

Palavras-Chave: WGSR, Catálise, Nanopartículas, Modelagem Computacional, xTB

Autores:

Gustavo Henrique de Faria Candido [UNICAMP]

Manoel Victor Frutuoso Barrionuevo [UNICAMP]

Prof. Dr. Miguel A. San-Miguel (orientador/a) [UNICAMP]

INTRODUÇÃO

A reação de deslocamento gás-d'água (WGSR), como ilustrado na Eq. 1, é um processo termoquímico de relevância ambiental e alto interesse industrial, já que utiliza CO, um gás asfixiante e comumente associado a problemas como a produção de ozônio troposférico.^{1,2}



O emprego da WGSR é de grande interesse para a indústria, pois seus produtos podem ser reinseridos em outros processos. Exemplos dessas reutilizações podem ser tanto na queima do H₂ para geração de energia limpa ou na síntese de NH₃^{1,3} – precursor fundamental para a indústria de fertilizantes –, quanto na conversão de CO em CO₂, o qual é reinserido na cadeia produtiva de outros compostos orgânicos como ácido acético.¹

Em função da polivalência da WGSR, é de grande interesse compreender a natureza química dessa reação. Devido seu caráter exotérmico, a constante de equilíbrio decai rapidamente conforme se aumenta a temperatura^{1,2,6}. Mais ainda, a reação não é favorecida termodinamicamente, já que esta não é exergônica. Por isso, o uso de catalisadores é fundamental para que a reação ocorra. Quanto a utilização de catalisadores pela indústria, é essencial entender que a catálise possui duas categorias difundidas: homogênea e heterogênea. Na catálise homogênea, o catalisador está na mesma fase que os reagentes e produtos⁷, isso torna o processo de separação ao final de uma batelada mais difícil, gerando processos complexos e onerosos para a purificação do produto. Por outro lado, na catálise heterogênea, o catalisador está em fase diferente daquela dos reagentes e produtos. O catalisador, nesse caso, normalmente, está no estado sólido e os reagentes no estado líquido ou então gasoso, isso facilita a separação do catalisador do meio reacional e torna a separação dos produtos mais eficiente, além disso, o custo para tal fracionamento em relação à catálise homogênea costuma ser menor.⁷

Em consequência da facilidade na separação dos produtos, a catálise heterogênea é mais utilizada pela indústria. Os catalisadores heterogêneos mais empregados na rotina da WGSR são os catalisadores de Fe-Cr e os baseados em Cu. Esses formam as duas vertentes catalíticas

empregadas: o processo catalítico em alta temperatura (HTS) – com Fe-Cr como catalisador – ocorre em faixas térmicas entre 310-450° C e tem sua operação em escala industrial de maneira adiabática^{1,2,3}; e o processo catalítico em baixas temperaturas (LTS) – com Cu como catalisador – operando entre 150-250° C.^{1,2}

O uso de tais catalisadores para a WGSR apresenta algumas limitações. Por exemplo, os catalisadores de liga Fe-Cr podem levar à formação de coque, quando há excesso de reagentes no reformador, o que pode acarretar em outros problemas como a desativação catalítica^{1,2,8}. Já os catalisadores de Cu estão sujeitos tanto à sinterização térmica, quanto ao envenenamento químico – normalmente compostos de cloro e enxofre são contaminantes conhecidos desse catalisador. Além disso, o catalisador de Cu ainda é sensível à oxidação devido a sua relativa piroforicidade na presença de água.^{2,8}

Em razão das desvantagens dos catalisadores de Fe-Cr e Cu, faz-se necessário a busca por novos materiais catalíticos, principalmente visando maior segurança e capacidade em tolerar as circunstâncias adversas durante o processo reacional. Assim, a procura por catalisadores baseados em metais nobres destaca-se devido suas características como: resistência à oxidação e à sinterização. Por exemplo, a Pt apresenta alta taxa de conversão de CO em relação aos demais metais de transição e não sofre oxidação quando em presença de água⁹. Entretanto, esse metal é sensível ao envenenamento de CO, o que diminui sua atividade catalítica ao longo do tempo.

Como alternativa para a suscetibilidade ao envenenamento por CO da Pt, a busca por materiais alternativos, como ligas metálicas foi estimulada, sendo que o uso de nanopartículas bimetálicas de PtM (M = metais do bloco *d*) apresentam propriedades interessantes, como alta atividade química e especificidade de interação, além de poderem ter suas propriedades físico-químicas moduladas de acordo com o regime nanométrico de operação¹⁰. Nesse sentido, pesquisas que empregam métodos computacionais e permitem ampla varredura de propriedades eletrônicas dos materiais configuram ferramentas interessantes para o auxílio na busca de novos catalisadores *in silico* de forma a acelerar a descoberta de materiais promissores, possibilitando através da modelagem teórica destes sistemas compreender quais fatores eletrônicos governam os processos catalíticos.

Ainda, como alternativa de reduzir o custo do uso de Pt e buscando-se atenuar suas características indesejadas, sugere-se no presente estudo o uso de Ni para formação de uma liga bimetálica em regime nanométrico sob a fórmula Pt_{13-n}Ni_n (*n* = 3, 6, e 9). O interesse nessas ligas reside no fato de que elas podem apresentar propriedades distintas devido à modificação da estrutura eletrônica dada pela dopagem de Ni, promovendo assim comportamentos reacionais diferentes para cada valor de *n*. No que diz respeito ao perfil energético do mecanismo catalítico da WGSR, das composições analisadas destacam-se as de *n* = 3 e 6 como eventuais nanopartículas promissoras para a catálise. Entretanto, observou-se que a nanopartícula cujo *n* = 3 expressou maior deformação em sua estrutura a medida que o regime catalítico foi sendo executado e, portanto, a liga bimetálica de *n* = 6 exibiu melhor conjunto de dados no tocante ao perfil energético reacional e deformação estrutural da nanopartícula.

MATERIAIS E MÉTODOS

No presente trabalho foi empregado métodos computacionais semiempíricos como os da família GFN-xTB⁵, em particular o terceiro nível deste método. Para que o mecanismo reacional fosse estudado, primeiramente conduziu-se análises dos possíveis sítios de adsorção das moléculas reagentes CO e H₂O à superfície das nanopartículas, pois tais etapas compreendem o

início do trajetória reacional. Selecionou-se apenas os sítios que apresentaram menor energia de adsorção – quanto menor este valor, mais bem adsorvido está o adsorbato. Seguidamente, os mecanismos reacionais que compreendem todo o ciclo catalítico da WGSR sob catálise das nanopartículas de $Pt_{13-n}Ni_n$ ($n = 3, 6, \text{ e } 9$) foram construídos empregando uma combinação dos algoritmos de NEB-IDPP (do inglês, *Nudged Elastic Band – Image Dependent Pair Potential*)⁴, o qual interpola polarmente os estados inicial e final de um sistema reacional. Para os casos considerados patológicos, cuja determinação do estado de transição (TS) é mais difícil, o algoritmo PES (do inglês, *Potential Energy Scan*) foi utilizado. Ambos algoritmos NEB-IDPP e PES foram utilizados como implementado pelo grupo de pesquisa. Análises estruturais foram realizadas através do alinhamento estrutural pela superposição de pares de átomos, sendo o erro da superposição RMSD (do inglês, *root-mean square deviation*) atribuído de forma que quanto maior o seu valor, mais diferente uma estrutura é da outra.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Uma vez determinado os sítios de adsorção, os perfis energéticos reacionais foram calculados para cada nanopartícula como: (i) lise da molécula da água, (ii) formação do carboxilato e (iii) desprotonação do carboxilato; gerando assim um gráfico que representa estas três etapas do mecanismo, como ilustrado na Fig. 1 para as nanopartículas $Pt_{10}Ni_3$ (A), Pt_7Ni_6 (B) e Pt_4Ni_9 (C).

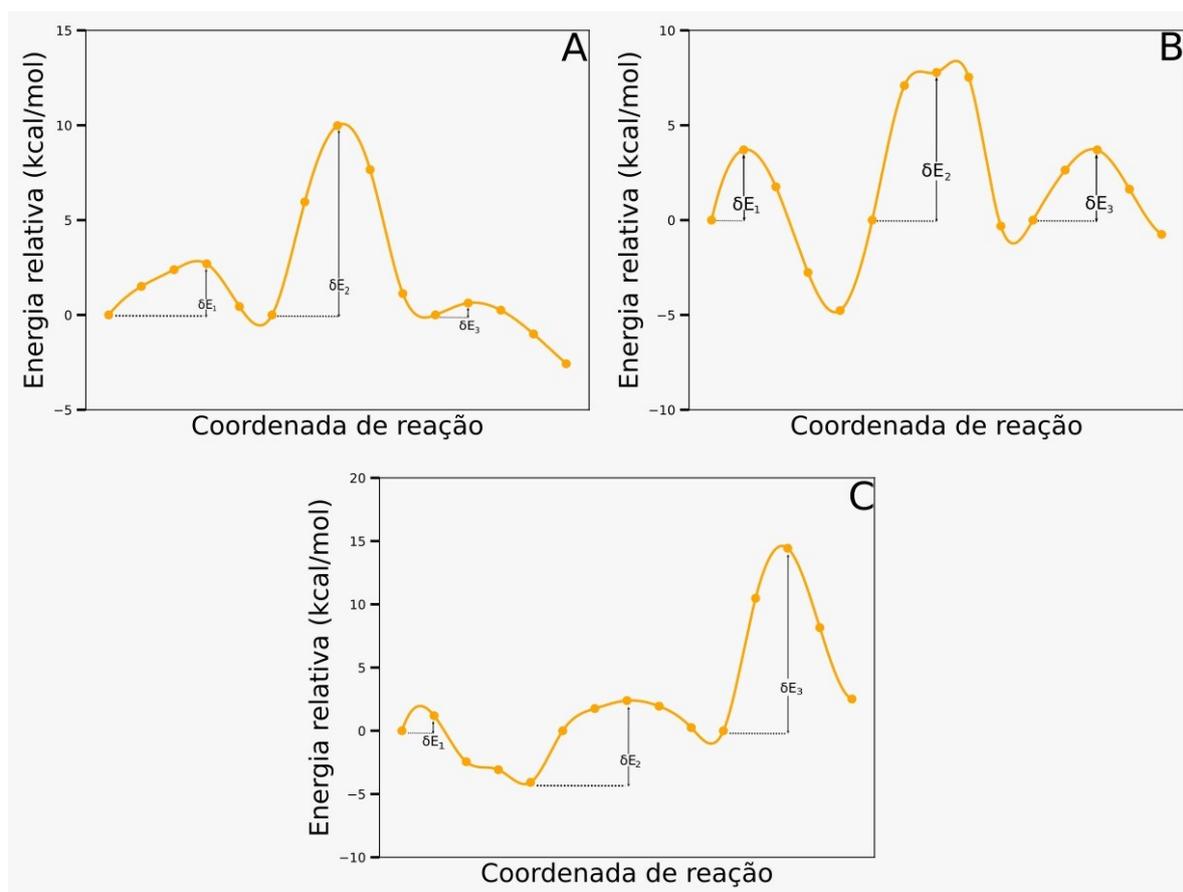


Figura 1: Perfis energéticos das nanopartículas $Pt_{10}Ni_3$ (A), Pt_7Ni_6 (B) e Pt_4Ni_9 (C); omite-se para fins de clareza os pontos iniciais (adsorções dos reagentes) e os pontos finais (desorções dos produtos) para todos os perfis energéticos aqui representados.

Ainda, como observado na Fig. 1, para cada nanopartícula obteve-se três pontos de máximo, os quais foram considerados candidatos a TS, um para cada ponto reacional. A

validação dos TS's foi realizada após o cálculo de frequências retornar um único modo normal vibracional negativo. Os casos mais difíceis foram determinados mediante exploração do PES de forma que a segunda derivada da energia máxima do PES corresponderia a um ponto de sela na qual a otimização dos extremos conduz somente aos estados iniciais (reagentes) e finais (produtos) do mecanismo em questão.

Uma visão geral das energias de cada estágio, incluindo as adsorções e dessorções está presente na Fig. 2. Esperava-se que os TS's apresentassem energia maior do que os intermediários entre eles, tal padrão foi confirmado observando-se a Fig. 2. Além disso, o perfil energético também reforça e confirma a natureza exotérmica da WGSR. É importante ressaltar que o valor de entalpia de reação sugerido pela Fig. 2 diverge daquele apresentado na Eq. 1, essa divergência deve ser atribuído ao nível de cálculo aqui empregado, não correspondendo este a um método correlacional que permite maior precisão na determinação deste valor e portanto, sendo apenas interessante uma observação qualitativa do resultado, o que está convergente com o esperado experimentalmente, isto é, espera-se um sistema exotérmico e o mesmo é confirmado aqui (vide Fig. 2).

Ainda, ao observar os perfis energéticos relativos, pode-se sugerir que o melhor mecanismo reacional, isto é, aquele que será energeticamente mais favorável, apresentará um menor número de etapas onerosas, ou seja ainda, as energias de ativação (E_a) dos TS's são menores, representando assim um gargalo energético menor à realização daquela etapa reacional. Neste caso, todas as composições analisadas apresentam ao menos um passo de maior custo energético como apresentado na Tabela 1, sendo interessante notar que TS₂ corresponde ao passo determinante para $n = 3$ e 6, mas não para $n = 9$, no qual TS₃ se destaca. Assim, sob essa perspectiva, a nanopartícula de Pt₇Ni₆ apresentou o melhor comportamento, seguido das nanopartículas de Pt₁₀Ni₃ e Pt₄Ni₉, sendo esta última descartada por apresentar uma barreira de E_a para a etapa determinante de aproximadamente duas vezes o valor observado para Pt₇Ni₆.

Entretanto, outro ponto essencial na escolha do melhor candidato à catalisador é a capacidade deste de manter sua estrutura após a execução de um ciclo catalítico. Assim, foi comparado as estruturas inicial e final para $n = 3$ e 6. Foi possível identificar que a nanopartícula de Pt₁₀Ni₃ apresentou RMSD em sua estrutura da ordem de 0,24 Å. Já a nanopartícula Pt₇Ni₆ apresentou RSMD de 0,17 Å, um valor menor que o observado para Pt₁₀Ni₃. Desse modo, sugere-se que Pt₁₀Ni₃ é ligeiramente mais desvantajoso tanto sob uma perspectiva energética quanto estrutural frente à catálise de WGSR.

Devido a tal desvantagem de Pt₁₀Ni₃, a nanopartícula de Pt₇Ni₆ é indicada como a melhor candidata, já que a mesma apresenta uma barreira energética menor e uma melhor conservação estrutural ao fim de um ciclo catalítico.

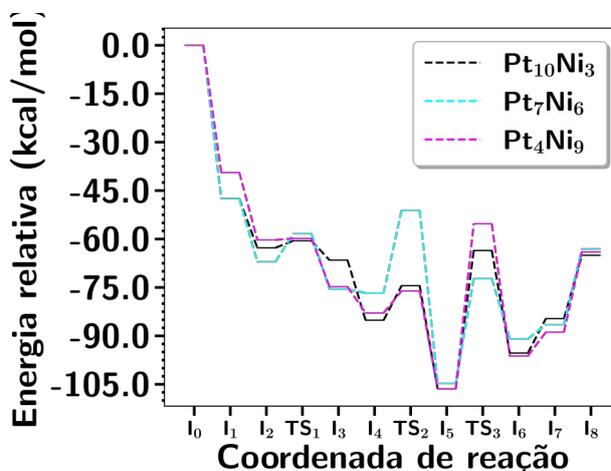


Figura 2: Energia relativa do mecanismo reacional para cada composição.

Tabela 1: E_a dos TS's para $n = 3, 6$ e 9 . Valores dados em kcal/mol.

Composição	TS ₁	TS ₂	TS ₃
Pt ₁₀ Ni ₃	2,70	9,98	0,63
Pt ₇ Ni ₆	3,70	7,78	3,70
Pt ₄ Ni ₉	1,19	2,38	14,43

CONCLUSÃO

Foi possível determinar os TS's para as estruturas de $n = 3$, 6 e 9, sendo que para $n = 3$ e 6, verificou-se melhores resultados no que diz respeito ao perfil energético da ciclo catalítico, isto é, ambos apresentaram apenas uma etapa energeticamente onerosa, com valores de 9,98 kcal/mol e 7,78 kcal/mol, respectivamente. Destaca-se, ainda, que para $n = 3$ e 6 a etapa determinante corresponde ao TS₂, ao passo que para $n = 9$ este corresponde ao TS₃.

Ainda, a análise das estruturas de cada uma das candidatas supracitadas após o ciclo catalítico sugere que Pt₁₀Ni₃ apresentaria uma deformação mais acentuada em sua estrutura, frente àquela observada para Pt₇Ni₆. Portanto, a nanopartícula de Pt₇Ni₆ é a melhor candidata à catalisador dentre todas as estruturas analisadas neste estudo, já que possui somente uma etapa limitante de baixo valor energético e sua estrutura não apresenta distorção expressiva após um ciclo catalítico, sugerindo que esta poderá sobreviver a mais ciclos catalíticos mantendo sua atividade catalítica por mais tempo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Reddy, G. K.; Smirniotis, P. G. *Water Gas Shift Reaction*; Elsevier, **2015**.
- [2] Védrine, J. *Heterogeneous Catalysis on Metal Oxides*. *Catalysts* **2017**, 7, 341.
- [3] Ross, J. R. *Heterogeneous Catalysis*; Elsevier, **2012**.
- [4] Smidstrup, S.; Pedersen, A.; Jónsson, H. *Improved initial guess for minimum energy path calculations*. *Journal of Chemical Physics* **2014**, 140, 214106.
- [5] Bannwarth, C, Caldeweyher, E, Ehlert, S, et al. *Extended tight-binding quantum chemistry methods*. *WIREs Comput Mol Sci*. **2021**;11:e1493
- [6] Chen, W.-H.; Chen, C.-Y. *Water–gas shift reaction for hydrogen production and carbon dioxide capture: A review*. *Applied Energy* **2020**, 258, 114078.
- [7] Church, T. L.; Andersson, P. G. *Iridium catalysts for the asymmetric hydrogenation of olefins with nontraditional functional substituents*. *Coordination Chemistry Reviews* **2008**, 252, 513–531.
- [8] Baraj, E.; Ciahotný, K.; Hlinčík, T. *The water–gas shift reaction: Catalysts and reaction mechanism*. *Fuel* **2021**, 288, 119817.
- [9] Ammal, S. C.; Heyden, A. *Origin of the unique activity of Pt/TiO₂ catalysts for the water–gas shift reaction*. *Journal of Catalysis* **2013**, 306, 78–90.
- [10] Junges, A. *Estudo da Síntese de nanopartículas metálicas de paládio para uso em catálise heterogênea*. M.Sc. thesis, **2011**.