

Estudo teórico de adsorção de CO₂ em ZnO(10 $\bar{1}$ 0)

Ítalo Pimentel de Lima^a (PG), João B. L. Martins^a (PQ)

^aInstituto de Química, Universidade de Brasília, CP 4478, Brasília, DF, CEP 70904-970
italoplima@gmail.com

Palavras chave: óxido de zinco, dióxido de carbono, ZnO, adsorção

INTRODUÇÃO

O estudo de catalisadores sempre foi de interesse, e esse interesse vem crescendo gradativamente na área de química ambiental e sustentável devido ao aquecimento global. Uma das potenciais fontes de energia para a substituição de combustíveis fósseis¹ e provavelmente a de utilização mais facilitada é o metanol. Sua produção é majoritariamente feita através de catalisadores contendo óxido de zinco (ZnO), sendo este a fase ativa do primeiro catalisador utilizado nessa síntese. Assim, análise de interações de moléculas precursoras envolvidas na síntese com o ZnO foi bastante estudado, havendo hoje um certo consenso² sobre como a síntese ocorre, mas nenhum mecanismo é completamente aceito. Neste trabalho é feita uma análise da interação da molécula de CO₂ com ZnO(10 $\bar{1}$ 0) em diversas conformações.

MÉTODOS

Este estudo foi realizado utilizando o software VASP³ (ver. 4.6.36) com pseudo-potenciais PAW utilizando o funcional PW91. A energia foi minimizada com convergência da ordem de 10⁻⁵ eV. A energia de interação, E_b, foi utilizada como:

$$E_b = E_{m+s} - E_m - E_s$$

Onde E_b é a energia de interação, E_{m+s} é a energia do sistema com a molécula adsorvida, E_m é a energia da molécula e E_s é a energia da superfície. Estas duas últimas energias são calculadas como “single point” utilizando a geometria de adsorção.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As energias de interação obtidas para as quatro conformações resultaram em três modos de interação distintos (Tabela 1). Duas das estruturas iniciais convergiram para uma mesma estrutura final. A interação ponte (Zn-Zn) indica que o CO₂ realiza uma interação por cada um dos oxigênios com zínco próximo. O monodentado (oxigênio) indica a interação com o zinco feita por um dos oxigênios. O carbonato é a interação do CO₂ com a

superfície, interagindo tanto pelos oxigênios quanto pelo carbono (Figura 1).

Tabela 1. Energias de interação (E_b) para as adsorções de CO₂.

Conformação	E _b (eV)	E _b (kJ.mol ⁻¹)
Ponte (Zn-Zn)	-0,3149	-30,4
Monodentado (oxigênio)	-0,3736	-36,1
Carbonato	-4,7335	-456,8

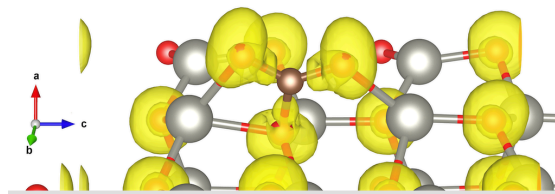


Figura 1. Electron localization function (ELF) para a interação de CO₂ com a superfície de ZnO(10 $\bar{1}$ 0) em isosuperfície de 0.75. O ELF mostra que os três átomos de oxigênio mais próximos ao carbono interagem de maneira similar. Átomos de oxigênio em vermelho, zinco em cinza e carbono em marrom.

A interação de CO₂ formando carbonato já foi observada por infravermelho². Acredita-se que, durante a síntese de metanol, esse intermediário não seja ativo por estar muito ligado à superfície.

CONCLUSÕES

Os resultados teóricos obtidos apresentam correlação com os dados experimentais disponíveis.

AGRADECIMENTOS

CNPq, FAPDF, DPP/UnB e Finatec.

¹ Olah, G. A., Angew. Chem. Int. Ed., 44, 2636, (2005).

² Wöll, C., Prog. Surf. Sci. 2007, 82, 55, (2007).

³ Kresse, G.; Hafner, J., Phys. Rev. B, 47, 558, (1993).