

Efeito do Cu na superfície de ZnO

Aline Braga Lakiss Gusmão (IC)^{1*}, João Batista Lopes Martins (PQ)¹, Júlio Ricardo Sambrano (PQ)²

1-Universidade de Brasília, Instituto de Química, CP 4478 Brasília, DF, CEP 70919-970, Brasil.

2-Universidade Estadual Paulista, Departamento de Matemática, CP 473, Bauru, São Paulo, CEP 17033 – 360, Brasil.

e-mail: lopes@unb.br <http://www.unb.br/iq/lqc/Joao>

Palavras Chave: Química Teórica, Catálise Heterogênea, Hidrogenação

Introdução

O óxido de Zinco possui várias aplicações e dentre elas pode ser citada a catálise do metanol e a hidrogenação de oleofinas. A dopagem desse óxido com cobre vem sendo estudada principalmente no que se refere ao aumento da eficiência desse catalisador em reações como a síntese do metanol entretanto, permanecem várias controvérsias a cerca da função e natureza do cobre no ZnO. Foram observadas superfícies contendo diferentes proporções de Cu⁰ e Cu¹⁺. Esses são importantes sítios ativos envolvidos na síntese do metanol [1]. Choi e colaboradores [1] mostraram que a atividade catalítica do Cu/ZnO depende da proporção relativa do Cu⁰ e Cu¹⁺.

Fujitani e Nakamura [2] escreveram uma revisão referente ao catalisador Cu/ZnO para o metanol, mostrando algumas das principais controvérsias referentes à formação do metanol. Chinchén [3] concluiu que o metanol é formado em uma superfície de Cu metálico. Klier [6] relatou que o sítio ativo é um íon de Cu substitucional dissolvido na superfície da matriz do ZnO.

Dessa forma, foram efetuados cálculos semi-empíricos com o hamiltoniano PM3 para estudar a influência do cobre na superfície de óxido de zinco. Nesse caso foi utilizado o método de modelagem através de um aglomerado de óxido de zinco apresentando as superfícies termodinamicamente estáveis do ZnO.

Resultados e Discussão

O método semi-empírico PM3 foi utilizado através do programa TITAN [5], com os parâmetros padrões do PM3D para o cobre. Os cálculos semi-empíricos foram realizados para o estudo dos diversos sítios de substituição de zinco por cobre. Foi utilizado um modelo de aglomerado contendo 114 unidades de ZnO (Figura 1) sendo que a superfície (10 1 0) foi modelada com hidrogênios dissociados, uma vez que um dos precursores da síntese do metanol e da hidrogenação de oleofinas é o hidrogênio superficial.

Os parâmetros geométricos do cobre foram mantidos constantes. A energia total, as cargas nos

átomos de hidrogênio e a energia do orbital HOMO foram utilizadas para a análise da substituição do cobre.

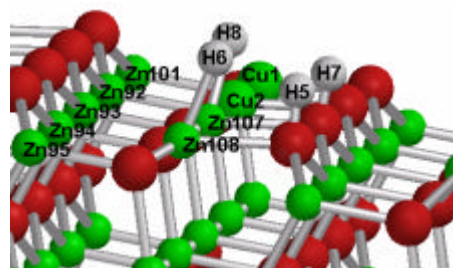


Figura 1. Modelo de aglomerado visto parcialmente.

As estruturas em que as substituições de Zn por Cu apresentaram os menores valores de energia total e do orbital HOMO são aquelas demonstradas na Tabela 1. A estrutura mais estável para a substituição do zinco está portanto em zinco com menor número de coordenação. Os hidrogênios mais ácidos (maior valor da carga de Mulliken) segundo o estudo são os que se encontram ligados aos oxigênios (H5 e H7).

Tabela 1. Energia total (eV), energia do orbital HOMO (eV), carga de Mulliken do átomo de hidrogênio ácido das duas estruturas mais estáveis.

	Cu1-Zn101/ Cu2-Zn92	Cu1Zn92/ Cu2-Zn93
Energia (eV)	-38729,882	-38728,779
Homo(eV)	-8,292	-7,802
H5 (ua)	0,32	0,32

Conclusões

O estudo da substituição do zinco por cobre, utilizando método semi-empírico PM3 e um aglomerado de (ZnO)₁₁₄ mostrou que a estrutura mais estável é a de menor coordenação.

Agradecimentos

FINATEC, CNPq, CENAPAD/SP, LNCC.

¹ Y.Choi, K. Futagami, T. Fujitani, J. Nakamura, *Appl. Catal. A*, 208, **2001**, 163.

² T. Fujitani, J. Nakamura, *Appl. Catal. A*, **2000**, 111.

³ G.C. Chinchén, K.C. Waugh, D.A. Whan, *Appl. Catal.* 25, **1986**, 101.

⁶ R.G. Herman, K. Klier, G. W. Simmons, BP.Finn, J.B. Bulko, T.P. Kobylinsky, *J. Catal.* 56, **1979**, 407.

⁸ Titan, Wavefunction Inc., **1999**.