

Estudo teórico Químico-Quântico da interação da Si⁴⁺-Porfirina e Si²⁺-Porfirina com a molécula de O₂ utilizando mecanismo direto

Cleuton de Souza Silva¹ (PG)*, Elson A. Souza² (PG), Treyce R. M. Alves¹ (IC), Âdria V. Cortez¹ (IC), Kelson M. T. Oliveira² (PQ), Raimundo R. Passos² (PQ). *cleutonsouza@ufam.edu.br

1-Instituto de Ciências exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Amazonas, Rua Nossa Senhora do Rosário, 3863, 69100-000, Itacoatiara-Am.

2-Departamento de Química, Universidade Federal do Amazonas, Av. Gen. Rodrigo Octávio Jordão Ramos, 3000, Campus Universitário, Bairro Coroado I. CEP 69077-000. Manaus/AM.

Palavras Chave: Porfirina, PEM, DFT.

Introdução

Uma das reações mais importantes em uma Célula Combustível de Membrana Trocadora de Prótons (PEM) é a Reação de Redução de oxigênio (R.R.O.). A reação de redução de oxigênio é considerada como uma das reações eletrocatalíticas mais importantes por causa da sua função em conversores eletroquímicos de energia.

Collman¹ demonstrou que dímeros de porfirina podem atuar na reação de redução do oxigênio, porém não há estudos teóricos de monômeros para atuação em células do tipo PEM.

Esse trabalho tem intuito de demonstra como acontece a interação da Si⁴⁺-Porfirina e Si²⁺-Porfirina com a molécula O₂ através do mecanismo direto ou mecanismo de 4-elétrons

A molécula de O₂ após a interação com Si⁴⁺-porfirina, os átomos de oxigênio passaram de carga 0.0497 (OI) e -0.0960 (OII) para -0,588 e -0,359, respectivamente, o que indica mais facilidade no processo de eletrocatalise, pois houve uma absorção da carga negativa pelo O₂. O NBO (Nature bond Orbital) revela que não há nenhuma ligação entre O₂ é o Si, porém o efeito doador-receptor indica uma forte interação $\eta\text{O} \rightarrow \pi^*\text{N-Si}$, o que facilitaria o transporte de massa, pois o O₂ fica próximo a porfirina e é transportado com mais facilidade ao catalisador, o que aumentaria o desempenho de uma célula PEM.

No caso da interação entre o O₂ é Si²⁺-porfirina, o NBO indica que existe uma ligação química entre o átomo de silício e de oxigênio. Demonstrado que Si²⁺-porfirina têm a tendência de forma óxido de silício, o que dificultaria o processo eletroquímico.

Resultados e Discussão

Os cálculos foram realizados pelo método DFT utilizando o programa Gaussian 2003, foi utilizado o funcional *b3lyp*, foi usada a base *lanl2dz* para o metal e as base 6-31G⁺ para os átomos de oxigênio e 6-31G para os átomos de carbono, nitrogênio e Hidrogênio, utilizado o método para simular o solvente o método PCM com temperatura de 85 °C a pressão de 1 Atm condições de funcionamento de uma célula PEM. Assim como mostra a figura 1.

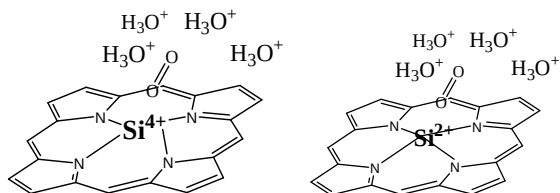


Figura 1 – Si⁴⁺-porfirina e Si²⁺-porfirina com a molécula de O₂, íons H₃O⁺ e quatro elétrons.

Conclusões

Os resultados demonstram que a Si⁴⁺-porfirina pode atuar em células do tipo PEM, uma vez que essa porfirina é capaz de enfraquecer o O₂ e também de transportar o O₂ até o catalisador. Porém a Si²⁺-porfirina demonstra a tendência para forma óxido de silício o que dificultaria o processo eletroquímico.

Agradecimentos

Fapeam, CNPq e CAPES

¹ Collman J. P., *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6027.