

# Efeito Sinérgico do Pb em Catalisadores para a Oxidação de Ácido Fórmico: Um Estudo Teórico.

Ana Carolina G. Lopes (IC), Hugo B. Suffredini (PQ), Paula Homem-de-Mello (PQ)\*.

\*e-mail: paula.mello@ufabc.edu.br

Centro de Ciências Naturais e Humanas (CCNH), Universidade Federal do ABC, Santo André/SP – Brasil

Palavras Chave: DFT, mecanismo de oxidação, eletrodo PtPb, cluster.

## Introdução

Estudos eletroquímicos utilizando ânodos de Pt e Pb suportados em carbono demonstraram que o Pb apresenta um importante efeito sinérgico em relação à oxidação do ácido fórmico, quando o catalisador é composto por Pt e Pb na proporção de 1:1 de cada metal [1].

Buscando entender este efeito e otimizar a síntese de novos materiais, este trabalho teve como objetivo o estudo da oxidação do ácido fórmico em modelos de catalisadores usando a Teoria Funcional da Densidade. (DFT).

## Resultados e Discussão

Foi utilizado o *dipped adcluster model* (DAM) [2] para estudar o mecanismo de oxidação do ácido fórmico. Os eletrodos foram modelados como *clusters* com 4 átomos de metal e 7 átomos de carbono saturados com hidrogênio. Uma vez que o objetivo era esclarecer o efeito sinérgico, foram propostos três modelos: um primeiro apenas com átomos de Pt (Pt<sub>4</sub>/C<sub>7</sub>), um com apenas um átomo de Pb e outro com dois átomos de Pb intercalados a átomos de Pt (PtPb<sub>int</sub>).

Todos os cálculos foram realizados com o programa Gaussian03, usando o funcional M05-2X (escolhido por calcular alturas de barreira de reações com um desempenho melhor do que o B3LYP [3]) e a base LANL2DZ. As geometrias dos *clusters* e dos *adclusters* (uma molécula de ácido fórmico adsorvida no *cluster*) foram totalmente otimizadas. A ausência de frequências imaginárias foi utilizada como critério para assegurar que a estrutura obtida representasse um mínimo.

Dentre as conformações obtidas, foram selecionadas aquelas com menor energia total. A Tabela 1 apresenta alguns resultados para os *adclusters*. A energia de interação do ácido fórmico com a Pt foi calculada em 11,9 kcal/mol (de acordo com cálculos de onda plana [4]) e com PtPb<sub>int</sub> a energia é maior cerca de 2,4 kcal/mol. A distância entre o adsorbato e o catalisador é quase a mesma, porém, a posição do ácido fórmico é completamente diferente. Na Pt, o oxigênio é o átomo mais próximo do metal (*vide* Fig. 1). Para o PtPb<sub>int</sub>, o hidrogênio é o átomo mais próximo da Pt.

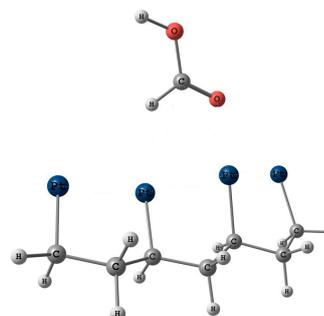


Figura 1. Estrutura selecionada do *adcluster* de menor energia para o catalisador Pt/C.

Tabela 1. Resultados obtidos com M05-2X/LANL2DZ para os *adclusters*

	Pt <sub>4</sub>	PbPt <sub>3</sub>	PbPt <sub>alt</sub>
E de interação (kcal/mol)	11,93	14,09	14,26
E <sub>HOMO</sub> (ua)	-0,250	-0,234	-0,215
E <sub>LUMO</sub> (ua)	-0,080	-0,066	-0,060
Gap HOMO-LUMO (kcal/mol)	106,61	105,35	97,2

Para o entendimento do mecanismo de oxidação é importante também avaliar o HOMO pois é o orbital de mais alta energia. Sobre a Pt, o HOMO tem contribuição principalmente dos átomos de oxigênio do ácido fórmico, enquanto no PtPb<sub>int</sub> há uma contribuição do carbono do ácido. A energia do HOMO do ácido fórmico sobre a Pt é maior (em valor absoluto) do que a calculada sobre o PtPb<sub>int</sub>, indicando que a remoção de um elétron é mais difícil.

## Conclusões

Outras conformações e o caminho da reação ainda estão sendo estudados, mas os resultados obtidos já forneceram esclarecimentos sobre a ação sinérgica do Pb no mecanismo de oxidação de ácido fórmico.

## Agradecimentos

À Fapesp, ao CNPq e à UFABC.

[1] G.S. Buzzo et al. *J. Braz. Chem Soc.* **21** (2010) 185-190.

[2] T. Watanabe et al. *Surface Science* **603** (2009) 641-646.

[3] Y. Zhou, D.G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **112** (2008) 1095-1099.

[4] C. Hartnig et al., *J. Electroanal. Chem.* **607** (2007) 133-139.