

Estudo Teórico da Conversão Fotocatalítica de Dióxido de Carbono a Metanol Utilizando Dióxido de Titânio

Maria Júlia de Freitas Mendonça Barbosa(IC), Tamires Silva Almeida , Leonardo Baptista (PQ)*, Jacques Fernandes Dias (PQ)

leobap@gmail.com

Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Faculdade de Tecnologia, Departamento de Química e Ambiental, Rodovia Presidente Dutra Km 298, Resende - RJ

Palavras Chave: fotocatalise, dft, conversão de CO₂, dióxido de titânio

Introdução

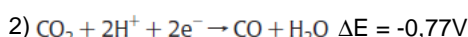
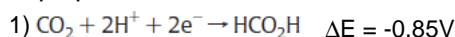
Nos últimos anos vem se discutindo formas de mitigação do dióxido de carbono emitido na atmosfera. Atualmente encontra-se na literatura diversas propostas para esta finalidade. Uma proposta que se mostra muito promissora é a conversão fotocatalítica de CO₂ em metanol.

O presente trabalho tem como objetivo realizar um estudo teórico da conversão fotocatalítica de CO₂ em metanol utilizando dióxido de titânio como catalisador. Este trabalho se divide em duas grandes partes: 1) Cálculo do potencial de redução do CO₂; 2) Estudo da interação do CO₂ com a superfície do TiO₂.

Detalhes Computacionais

Primeira etapa:

O potencial de redução foi calculado considerando as duas reações abaixo[1] utilizando os métodos HF, B3LYP e MP2 com as bases 6-31G**, 6-311G**, cc-pvtz e cc-pvqz.



O potencial de redução foi calculado em fase gasosa e em solução aquosa utilizando o método IEFPCM. O potencial de redução em solução foi calculado segundo um ciclo termodinâmico.

Segunda etapa:

A interação do CO₂ com a superfície do TiO₂ foi estudado através da interação de uma molécula de CO₂ com a célula unitária do TiO₂. As várias geometrias obtidas foram otimizadas com algumas restrições geométricas em nível PBE1PBE/6-31G(d,p)

Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta o valores teóricos calculados par o potencial de redução das reações (1) e (2). Como pode ser observado os resultados em nível HF e MP2 em fase gasosa são similares, mas apresentam m erro considerável em relação aos dados experimentais. A inclusão do solvente e da correlação eletrônica se mostram importantes para a

melhoria dos resultados calculados, entretanto ainda se observa um desvio considerável em relação aos dados experimentais.

Tabela 1. potencial de redução calculado para as reações (1) e (2). Valores em volts.

	HF/6-31G**	MP2/6-31G**
Reação 1 (fase gasosa)	0,22	-0,14
Reação 1 (solução aquosa)	0,45	-0,21
Reação 2 (fase gasosa)	0,11	-0,12
Reação 2 (solução aquosa)	0,11	-0,23

A Figura 1 apresenta a interação entre o CO₂ e a célula unitária do TiO₂. De acordo com a estrutura, a geometria do CO₂ se distorce a medida que interage com a célula unitária.

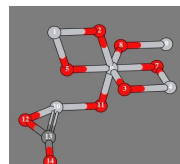


Figura 1: Geometria otimizada em nível PBE1PBE/6-31G(d,p) para a interação do CO₂ com a célula unitária do TiO₂.

Conclusões

Foi calculado o potencial de redução do CO₂ para a formação de metanol e outros produtos. Precisa-se avaliar a consistência do modelo utilizado para que os valores calculados reproduzam os dados experimentais. Foi estudado a interação do CO₂ com a célula unitária do TiO₂. As estruturas otimizadas indicam uma preferência pela interação com os átomos da borda da célula do TiO₂.

Agradecimentos

CAPES, CNPq e FAPERJ.

¹ Morris, A. J. *et al. Accounts of Chemical Research* **2009**, *42*, 1983.