

Estudo teórico sobre os primeiros eventos químicos de nucleação na formação do óxido de cobre em solução aquosa

Douglas Giardini (IC)¹, Fabricio R. Sensato (PQ)^{1*}, Diogo Volanti (PG)², Elson Longo (PQ)² e Juan Andres (PQ)³

1- Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas, Departamento de Ciências Exatas, Universidade Federal de São Paulo, UNIFESP, R. Artur Riedel 275, 09972-270, Diadema. e-mail fabricio.sensato@unifesp.br

2- Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, 14800-900, Araraquara, São Paulo

3- Departament de Química Física, Universitat Jaume I, Castelló, 12080, Espanha

Palavras Chave: Cálculo de estrutura eletrônica, CuO, Nucleação, Efeitos de solvente.

Introdução

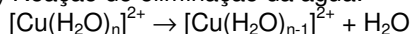
O óxido de cobre, CuO, é um importante material empregado em uma ampla variedade de sistemas como, por exemplo, pigmentos, baterias, sensores de gás e catalisadores. As propriedades físico-químicas deste óxido dependem marcadamente de sua morfologia que, por seu turno, é dependente dos primeiros eventos químicos que conduzem à formação e precipitação do óxido de cobre em solução. Neste trabalho, tais eventos predecessores à precipitação do óxido foram investigados teoricamente por cálculos de estrutura eletrônica em nível *ab initio*.

Resultados e Discussão

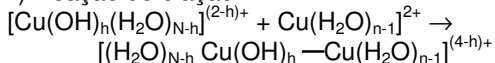
Um plausível mecanismo para a condensação e precipitação dos íons Cu²⁺ (em solução aquosa) se dá pela interveniência inicial do aquo-hidroxo complexo [Cu(OH)_n(H₂O)_{N-h}]^{(2-h)+} que, então, pode atacar um outro aquo-complexo via um mecanismo SN₁ dissociativo. Neste processo, o grupo OH do aquo-hidroxo complexo age como nucleófilo levando à formação do correspondente aduto. O processo é, assim, controlado cineticamente pela labilidade da ligação Cu-OH₂.

De forma geral, os caminhos reacionais associados a estes processos e investigados neste estudo são sumariados, como segue:

i) Reação de eliminação da água:



ii) Reação de olação



Os cálculos foram realizados em nível DFT/B3LYP empregando-se o conjunto de base 6-31G(d,p) para todos os átomos. Efeitos de solvente foram também introduzidos dentro da aproximação SCRF/PCM. Geometrias de equilíbrio foram caracterizadas pela análise de frequências vibracionais. A conexão entre reagentes, estados de transição e produtos foi verificada por cálculos de IRC.

O número e a conformação das moléculas de água coordenadas ao íon cobre em solução são

controversos (e.g. [1,2]). Dentre outros, nossos resultados indicam que a espécie pentacoordenada [Cu(H₂O)₅]²⁺ de conformação bipirâmide trigonal distorcida é apenas 0,5 kcal/mol (0,6 kcal/mol em solução) mais estável que o isômero de conformação pirâmide quadrada.

A energia livre de hidratação do cátion Cu²⁺ ($\Delta G_{\text{solv}}(\text{Cu}^{2+})$) calculada no âmbito de nosso modelo de solvatação misto (contínuo + discreto, $n = 5$) e do ciclo termodinâmico como descrito em [1] é de -496,1 kcal/mol, enquanto o valor experimental ($\Delta G_{\text{solv}}; n \rightarrow \infty$) é de -509,0 kcal/mol.

Os parâmetros de ativação calculados para a reação (i) para a fase gasosa são: $\Delta H^\ddagger = 4,8$ kcal/mol; $-\Delta \Delta S^\ddagger = 1,4$ kcal/mol e $\Delta G^\ddagger = 6,2$ kcal/mol. Para a fase aquosa, os correspondentes parâmetros de ativação são: $\Delta H^\ddagger = 5,2$ kcal/mol; $-\Delta \Delta S^\ddagger = 0$ kcal/mol e $\Delta G^\ddagger = 5,2$ kcal/mol.

Os parâmetros termodinâmicos calculados para a reação de olação (reação ii) mostram que a formação do aduto é endotérmica e endergônica para a fase aquosa. Os correspondentes parâmetros termodinâmicos são: $\Delta_r H = 53,6$ kcal/mol; $-\Delta_r S = 13,8$ kcal/mol e $\Delta_r G = 67,4$ kcal/mol). No entanto, o processo é exotérmico e exergônico em meio aquoso, a saber, $\Delta_r H = -33,4$ kcal/mol; $-\Delta_r S = 13,7$ kcal/mol e $\Delta_r G = -19,7$ kcal/mol. Para o aduto (produto da olação), o estado de spin mais estável corresponde ao tripleto e a densidade de spin sobre cada átomo de cobre é de cerca de 0,80.

Conclusões

Os primeiros eventos químicos que concorrem para a formação do CuO em solução foram investigados. Parâmetros cinéticos e termodinâmicos, bem como as propriedades eletrônicas e estruturais das espécies químicas envolvidas são reportados.

Agradecimentos

FAPESP, CNPQ, CENAPAD/SP

¹ Bryantsev, V. S.; Diallo, M. S.; Goddard III, W. A. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 9559.

² Liu, X.; Lu, X.; Meijer, E. J.; Wang, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 10801.