

Interação de gases em nanotubos de ZnO

Marco Aurélio Costa Amaral (IC)*, João B. L. Martins (PQ) macae_621@yahoo.com.br

UnB, IQ, Laboratório de Química Computacional, CP 4478, Brasília-DF, 70904970.

Palavras Chave: PM5, Nanotubos, ZnO, Metanol.

Introdução

Óxidos metálicos têm sido largamente empregados para sensores de gases [1]. Em geral, obter sistemas de menor tamanho levaria a melhores sensores. Desta forma, a literatura apresenta uma série de estudos a cerca de nanomateriais aplicados tanto como sensores, quanto em catalise [1-2]. Nanotubos de ZnO foram sintetizados utilizando uma rota em duas etapas [2]. A posição do pico de UV de materiais nanoestruturados de ZnO apresenta-se entre 383 e 386 nm [3].

Neste estudo, foram realizados cálculos semiempírico PM5, para a otimização de CO, H₂, CO₂, H₂O e CH₃OH em nanotubos de ZnO. O valor experimental da reação (fase gás) é de -49,6kJ/mol, partindo de CO₂, enquanto que partindo de CO é de -90,8kJ/mol. Estes gases têm importância industrial na síntese de metanol, por outro lado são gases de impacto ambiental. O conhecimento da interação dos gases em nanotubos de ZnO em nível fundamental é importante para contribuir com o desenvolvimento deste novo material. Estudos de aglomerados foram realizados com bons resultados utilizando o Hamiltoniano AM1, assim o uso do PM5 responderá também pela performance desta parametrização.

Os modelos de aglomerado utilizados para o nanotubo de parede simples (Figura 1) contêm (ZnO)₇₂. Uma vez que, cobre é largamente utilizado como parte de catalisador industrial, a dopagem com cobre também foi estudada. Os cálculos foram realizados com o programa CAChe.

Resultados e Discussão

As adsorções dos gases CO, H₂, CO₂, H₂O e CH₃OH com o nanotubo de ZnO/Cu apresentaram energias de interação de -8.6, -12.7, 0.1, -6.1 e -1.9 kcal/mol, respectivamente. Portanto, o CO₂ foi o único a não apresentar uma interação favorável, o que provavelmente pode estar relacionado à parametrização, mas requer estudo com mais configurações de partida. A substituição por cobre melhora a energia de adsorção, aumentando a estabilidade, como esperado.

A energia da reação de síntese de metanol partindo do CO₂ e CO não apresentaram valores compatíveis com os valores experimentais, tanto

para a fase gás quanto o adsorvido. Isto provavelmente deve-se a parametrização PM5, uma vez que a parametrização AM1 apresenta valores compatíveis com o experimental.

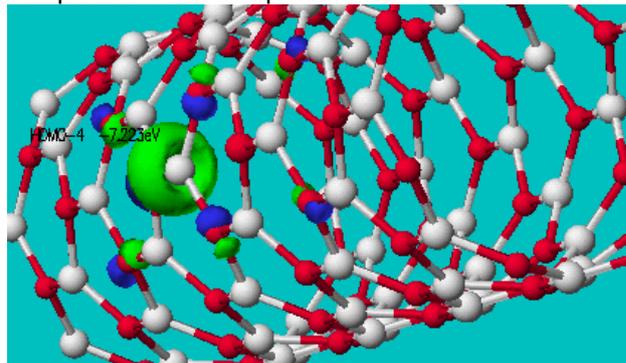


Figura 1. Orbital HOMO-4 do nanotubo de ZnO.

Em geral, a energia dos orbitais HOMO e LUMO não variam (Tabela 1), o que pode indicar uma reatividade similar destes gases. Entretanto, níveis ocupados devido à substituição por cobre, aparecem próximos à região de interação das moléculas adsorvidas (Figura 1). Somente a interação com a molécula de água apresenta uma carga negativa, ou seja, poderia ser relacionado a uma doação de carga para a molécula.

Tabela 1. Propriedades das moléculas adsorvidas em ZnO dopado com cobre.

	E (HOMO) (eV)	E (LUMO) (eV)	Qab
H ₂	-6.56	-5.79	0.10
H ₂ O	-6.54	-5.82	-0.21
CO	-6.50	-5.82	0.02
CO ₂	-6.55	-5.80	0.10
CH ₃ OH	-6.53	-5.82	0.09

Conclusões

Diferentemente da parametrização AM1, a parametrização PM5 não descreve bem as reações de síntese de metanol em superfície com cobre. Entretanto, descreve as adsorções de cada molécula.

Agradecimentos

INCTMN, CAPES, CNPq, UnB

¹ J. Huang, Q. Wan, Sensors 2009, 9, 9903-9924.

² B. Liu, H. Chun Zeng, Nano Res 2009, 2, 201-209.

³ L.-Y. Fan, S.-H. Yu, Physical Chemistry Chemical Physics 2009, 11, 19, 3593-3788.