



ESTUDO TEÓRICO-COMPUTACIONAL DE NANOESTRUTURAS BIMETÁLICAS PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VERDE A PARTIR DO GLICEROL

Vitor L. C. D. Silva¹; Marine A. dos Santos¹; Augusto C. A. da Silva¹

¹Universidade Estadual do Maranhão (UEMA)

vitorleonardo19gym@gmail.com

Palavras-Chave: DFT; Catálise heterogênea; Ligas Ni-Mo.

Introdução

Dado o contemporâneo contexto de mudanças climáticas e suas implicações nas mais variadas esferas da vida humana, a busca pela substituição de combustíveis fósseis por energias renováveis torna-se a cada dia mais urgente. Assim, o hidrogênio verde, produzido pela eletrólise da água a partir de eletricidade renovável, desponta como um vetor energético limpo e versátil. Ele possui potencial para descarbonizar setores de difícil eletrificação, sendo promissor para a siderurgia e a indústria química pesada (REDA et al., 2025; FERNÁNDEZ-ARIAS et al., 2026). Contudo, a viabilidade econômica dessa rota depende de catalisadores eficientes e de custo acessível, capazes de otimizar a cinética das reações envolvidas na produção do gás.

Nesse contexto, ligas bimetálicas, como as ligas de níquel e molibdênio (NiMo_n) surgem como alternativas promissoras aos catalisadores de metais nobres, como platina e paládio (PARK; TO; MYUNG, 2023). A sinergia entre os átomos de Ni e Mo favorece a transferência de carga, a ativação de ligações químicas e a formação de sítios ativos. Adicionalmente, o uso de nano-clusters metálicos proporciona maior área superficial e permite modular as propriedades eletrônicas de acordo com o número de átomos. Estudos indicam que determinados tamanhos de cluster, os chamados "números mágicos", exibem estabilidade estrutural e eletrônica superior à de seus vizinhos imediatos, tornando-se candidatos privilegiados para aplicações catalíticas (MORATO-MÁRQUEZ; TORRES-TORRES; ORTÍZ-CHI, 2025).

Ademais, como substrato dessa catálise, o protagonismo do glicerol advém de fatores como ele ser o principal subproduto da produção de biodiesel (cerca de 10% da massa gerada), possuir baixa toxicidade e elevada densidade de hidrogênio em sua estrutura, o que viabiliza sua conversão em H₂ via reforma catalítica, integrando geração de energia limpa ao modelo de economia circular (DOS SANTOS et al., 2021; RASO et al., 2023).

Logo, este trabalho objetiva a investigação, sob a perspectiva da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), a estabilidade estrutural e eletrônica de clusters NiMo ($n = 1-16$), e a identificação de números mágicos da série e avaliar, para os sistemas mais estáveis, as etapas iniciais do mecanismo de ativação do glicerol sobre esses clusters, com ênfase nos perfis energéticos de reação dos isômeros mais promissores.

Material e Métodos

As nanoestruturas bimetálicas NiMo ($n = 1-16$) foram investigadas por meio da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), tratando os clusters como sistemas finitos e não periódicos, com um átomo central de molibdênio e número crescente de átomos de níquel. As geometrias iniciais foram obtidas por busca global estocástica com o código PyAR, baseado em algoritmos genéticos em nível GFN1-xTB. O refinamento geométrico e os cálculos eletrônicos foram realizados no software ORCA 5.0, empregando o funcional híbrido PBE0 e a base def2-TZVP, combinação validada na literatura como robusta para propriedades geométricas e eletrônicas de nanoclusters de metais de transição 3d (HAVENRIDGE; LIU, 2024), com correção de dispersão de Grimme (D4) e aproximação RIJCOSX. As otimizações seguiram critérios rigorosos de convergência (com limite máximo de até 2500 iterações de SCF), seguidas de cálculo de frequências vibracionais para confirmação de mínimos reais de energia.

Para o estudo da adsorção, a molécula de glicerol foi posicionada nas proximidades dos clusters mais estáveis, correspondentes aos números mágicos ($n = 3, 6, 10, 14$ e 16), sem restrições geométricas, permitindo a relaxação livre do sistema até a determinação do sítio de interação mais estável. A partir dos isômeros de maior interesse catalítico ($n = 14$ e 16), foram mapeados os perfis energéticos das etapas iniciais de desidrogenação do glicerol ao longo da coordenada de reação, identificando estados de transição (TS) e intermediários (INTER), com as energias relativas (ΔE , kcal/mol) referenciadas ao estado inicial de cada sistema. O pós-processamento eletrônico (*gap HOMO-LUMO* e cargas parciais de Loewdin) foi realizado no software Multiwfn.

Resultados e Discussão

A análise da segunda diferença de energia ($\Delta 2E$) dos clusters $NiMo_n$ revelou picos de estabilidade nos tamanhos $n = 3, 6, 10, 14$ e 16 , os chamados números mágicos, nos quais o molibdênio ocupa preferencialmente posições internas enquanto o níquel forma uma blindagem estrutural ao seu redor, em concordância com estudos de nanoligas metálicas

(FERRANDO; JELLINEK; JOHNSTON, 2008; ORTEGA-FLORES; RODRÍGUEZ-KESSLER, 2025). Esses sistemas apresentaram os maiores gaps HOMO-LUMO relativos aos vizinhos imediatos, sendo o isômero 16 uma exceção notável: seu gap ($\approx 1,15$ eV) é o menor de toda a série, acompanhado da maior redistribuição de carga (Loewdin $\approx -0,25$ u.a.), indicando forte polarização eletrônica. Os cálculos de adsorção do glicerol (Tabela 1) confirmaram processo exotérmico e espontâneo para todos os sistemas avaliados, com destaque para o isômero 16 ($E_a = -0,3761$ eV), seguido pelos isômeros 3 ($-0,2050$ eV) e 6 ($-0,1771$ eV), evidenciando que a maior polarização eletrônica favorece a interação com o glicerol, tendência qualitativamente consistente com estudos de DFT recentes sobre quimissorção de glicerol em compostos bimetálicos de níquel (RAMOS-CASTILLO et al., 2025) e com revisões sobre eletrocatalisadores $NiMo$ para evolução de hidrogênio (PARK; TO; MYUNG, 2023). Complementarmente, a análise termodinâmica ao longo da série (ΔH , TS e ΔG) revelou tendência decrescente quase linear com o aumento do cluster, com ΔG evoluindo de aproximadamente $-0,2$ eV para valores próximos a $-4,8$ eV nos isômeros maiores, confirmando formação exotérmica e espontânea e reforçando a robustez estrutural do isômero 16. Essa energia de adsorção é comparável a valores reportados para adsorção não dissociativa de glicerol em superfícies de Ni e Pt (CALDERÓN et al., 2019), sustentando a viabilidade das ligas $NiMo_n$ como substitutas de metais nobres nessa etapa de ativação.

Sistema	Energia de Adsorção E_a (eV)
$NiMo_3$ + glicerol	-0,2050
$NiMo_6$ + glicerol	-0,1771
$NiMo_{10}$ + glicerol	-0,1081
$NiMo_{14}$ + glicerol	-0,0765
$NiMo_{16}$ + glicerol	-0,3761

Tabela 1. Energias de adsorção do glicerol sobre os clusters $NiMo_n$ mais estáveis. Fonte: elaborada pelo autor (2026).

Para aprofundar essa análise, foram mapeados os perfis completos de energia potencial (ΔE , kcal/mol) das etapas iniciais de desidrogenação do glicerol sobre os isômeros 16 e 14, os dois sistemas mais estáveis da série.

No isômero 16 (Figura 1), a coordenada de reação revela um mecanismo com nove estados de transição e oito intermediários. A primeira barreira ($TS1 = 235,17$ kcal/mol) é a mais alta do perfil, associada à ativação inicial da ligação O-H do glicerol adsorvido. Ao longo da sequência, sucessivas etapas de quebra de ligações C-H, C-C e O-H liberam progressivamente fragmentos menores (água, hidrogênio molecular e espécies carboniladas), como evidenciado pelas estruturas otimizadas (Figura 2), padrão esse de fragmentação amplamente relatado na literatura para a reforma catalítica do glicerol sobre as superfícies metálicas (CORTRIGHT; DAVDA; DUMESIC, 2002)

Destaca-se o intermediário INTER4 ($\Delta E = -278,96$ kcal/mol), consideravelmente mais estável que os demais pontos do perfil, sugerindo um rearranjo estrutural particularmente favorável nessa etapa. O estado final, contudo, aproxima-se da energia do estado inicial ($\Delta E = -6,35$ kcal/mol), indicando que o processo global é próximo do termoneutro, embora percorrendo um caminho reacional profundamente estabilizado em etapas intermediárias.

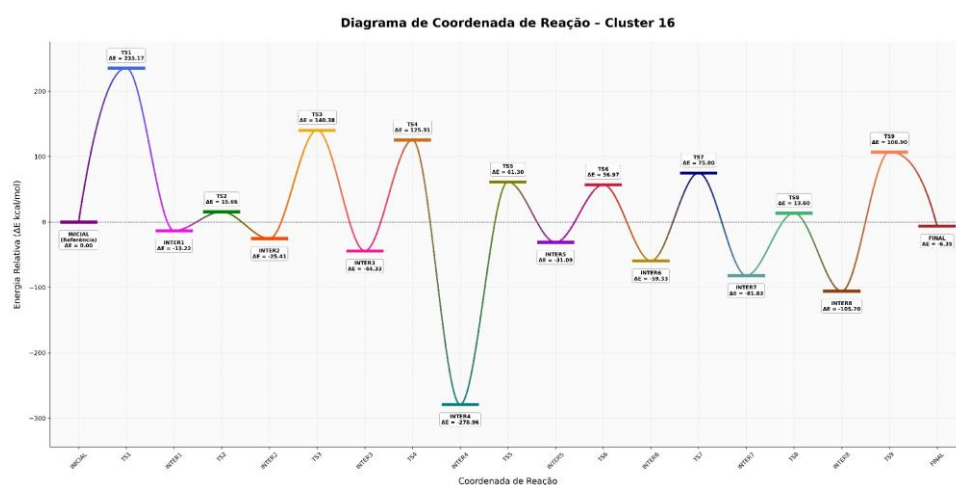


Figura 1. Diagrama de coordenada de reação da desidrogenação do glicerol sobre o isômero NiMo16. Fonte: elaborada pelo autor (2026).

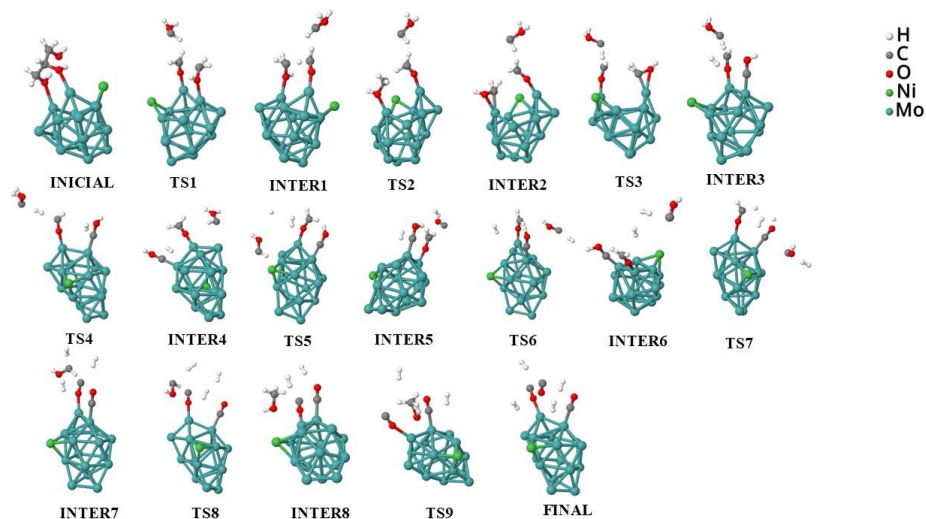


Figura 2. Estruturas otimizadas ao longo da coordenada de reação para o isômero NiMo16. Fonte: elaborada pelo autor (2026).

Já o isômero 14 (Figura 3) apresenta um mecanismo consideravelmente mais simples, com apenas três estados de transição e dois intermediários. As barreiras decrescem ao longo da coordenada de reação (TS1 = 206,13; TS2 = 157,53; TS3 = 131,04 kcal/mol), indicando que, uma vez superada a barreira inicial — menor que a do isômero 16 —, as etapas subsequentes tornam-se progressivamente mais acessíveis. O estado final é fortemente exotérmico ($\Delta E = -202,36$ kcal/mol), consideravelmente mais estável que o produto final do isômero 16, como ilustrado pelas estruturas otimizadas (Figura 4).

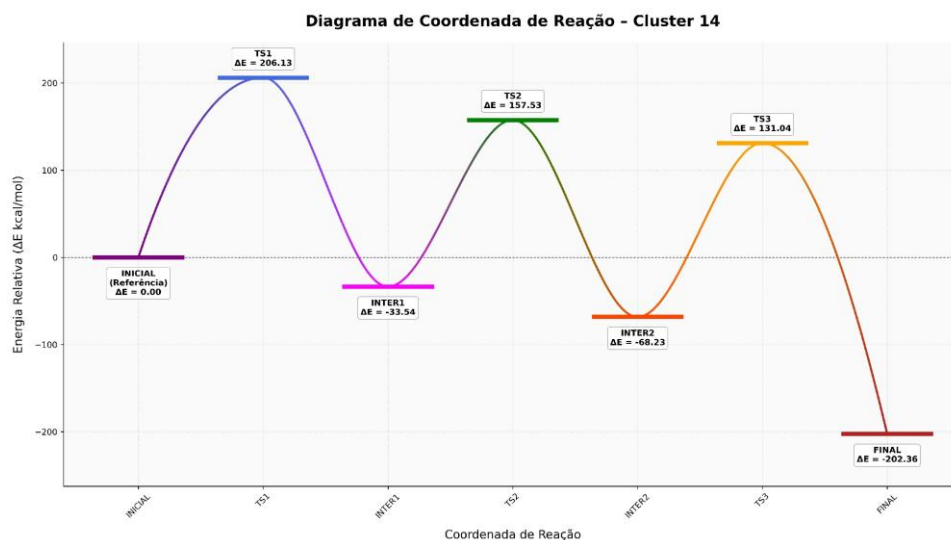


Figura 3. Diagrama de coordenada de reação da desidrogenação do glicerol sobre o isômero NiMo14. Fonte: elaborada pelo autor (2026).

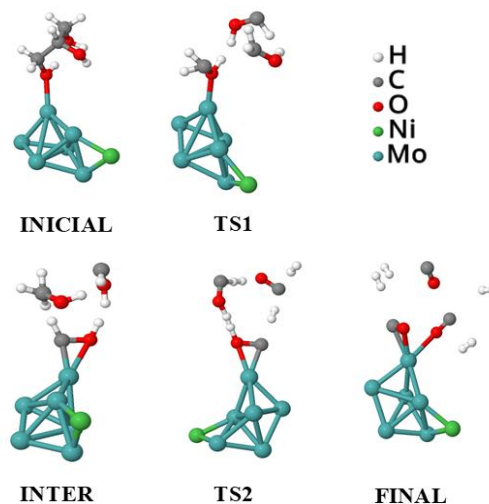


Figura 4. Estruturas otimizadas ao longo da coordenada de reação para o isômero NiMo14. Fonte: elaborada pelo autor (2026).

Essa comparação apresenta de maneira notória a diferença entre os dois sistemas mais estáveis da série: enquanto o isômero 16 apresenta a maior energia de adsorção estática e a maior polarização eletrônica, seu mecanismo de desidrogenação é mais longo e globalmente próximo do termoneutro. Já o isômero 14, mesmo possuindo a adsorção estática menos favorável ($E_a = -0,0765$ eV) e do maior gap HOMO-LUMO, conduz a um mecanismo mais direto, com barreira inicial mais baixa e produto final substancialmente mais estável. Isso indica que a reatividade estática (adsorção, gap, carga) não necessariamente irá antecipar o comportamento cinético e termodinâmico completo do mecanismo de reforma, reforçando a importância de mapear o perfil de reação completo para uma avaliação catalítica mais robusta. Ambos os resultados, em conjunto, sustentam o potencial das ligas NiMo_n como alternativa viável e de baixo custo aos catalisadores de metais nobres na produção de hidrogênio verde a partir do glicerol.

Conclusões

O estudo teórico-computacional das nanoestruturas bimetálicas NiMo_n permitiu identificar os números mágicos da série ($n = 3, 6, 10, 14$ e 16), associados a maior estabilidade estrutural e eletrônica, com o molibdênio atuando como núcleo estrutural e o níquel formando a blindagem externa do cluster. Entre esses sistemas, o isômero 16 destacou-se pela maior energia de adsorção do glicerol e pelo menor gap HOMO-LUMO, evidenciando forte polarização eletrônica e afinidade química com o substrato.

O mapeamento do mecanismo de desidrogenação do glicerol para os isômeros 16 e 14 revelou perfis energéticos distintos: o isômero 16 segue um caminho reacional mais longo e globalmente próximo do termoneutro, ao passo que o isômero 14 apresenta uma barreira inicial mais baixa e um produto final consideravelmente mais exotérmico. Esse contraste indica que os descritores estáticos de reatividade não capturam isoladamente o comportamento cinético completo do sistema, reforçando a necessidade de análises mecanísticas para a seleção racional de catalisadores. Em conjunto, os resultados sustentam as ligas NiMo_n como alternativa promissora e economicamente viável aos catalisadores de metais nobres na produção sustentável de hidrogênio verde a partir do glicerol.

Referências

- CALDERÓN, L. A. et al. Non-dissociative adsorption of glycerol on the (111) surface of Ni and Pt-based metallic systems: Hints on reforming activity from d-band center. *Molecular Catalysis*, v. 474, p. 110412, 1 set. 2019.
DOI: 10.1016/j.mcat.2019.110412
- CORTRIGHT, R. D.; DAVDA, R. R.; DUMESIC, J. A. Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. *Nature*, v. 418, n. 6892, p. 964–967, 2002.
DOI: 10.1038/nature01009
- DOS SANTOS, E. C. et al. Efficient Screening of Bi–Metallic Electrocatalysts for Glycerol Valorization. *Electrochimica Acta*, v. 398, p. 139283, 1 dez. 2021.
DOI: 10.1016/j.electacta.2021.139283
- FERNÁNDEZ-ARIAS, P. et al. Green Hydrogen and Its Contribution to Environmental Sustainability: A Review. *Resources*, v. 15, n. 1, 13 jan. 2026.
DOI: 10.3390/resources15010015
- FERRANDO, R.; JELLINEK, J.; JOHNSTON, R. L. Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles. *ChemInform*, v. 39, n. 24, 2008.
DOI: 10.1021/cr040090g
- HAVENRIDGE, S.; LIU, C. A Theoretical Benchmark of the Geometric and Optical Properties for 3d Transition Metal Nanoclusters via Density Functional Theory. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 128, n. 20, p. 3947–3956, 2024.
DOI: 10.1021/acs.jpca.4c00408
- MORATO-MÁRQUEZ, J. A.; TORRES-TORRES, J. G.; ORTÍZ-CHI, F. DFT Study of Structural, Chemical, and Optical Properties in Cu_n and PdCu_{n-1} Clusters ($n = 3–20$). *Journal of Computational Chemistry*, v. 46, n. 20, e70183, 2025.
DOI: 10.1002/jcc.70183
- ORTEGA-FLORES, S.; RODRÍGUEZ-KESSLER, P. L. Size-Dependent Structural Motifs in Ag_nMo (n) Clusters: From Planar to Icosahedral Architectures. *arXiv*, 3 set. 2025.
DOI: 10.48550/arXiv.2509.02984
- PARK, S. H.; TO, D. T.; MYUNG, N. V. A review of nickel-molybdenum based hydrogen evolution electrocatalysts from theory to experiment. *Applied Catalysis A: General*, v. 651, p. 119013, 5 fev. 2023
DOI: 10.1016/j.apcata.2022.119013.
- RAMOS-CASTILLO, C. M. et al. Tuning the d-Band Center of Nickel Bimetallic Compounds for Glycerol Chemisorption: A Density Functional Study. *Molecules*, v. 30, n. 3, p. 744, 2025.
DOI: 10.3390/molecules30030744
- RASO, R. et al. Renewable Hydrogen Production by Aqueous Phase Reforming of Pure/Refined Crude Glycerol over Ni/Al-Ca Catalysts. *Molecules*, v. 28, n. 18, 18 set. 2023.
DOI: 10.3390/molecules28186695
- REDA, B. et al. Green hydrogen as a source of renewable energy: a step towards sustainability, an overview. *Environment, Development and Sustainability*, v. 27, n. 12, p. 29213–29233, 1 dez. 2025.
DOI: 10.1007/s10668-024-04892-z