

## **RESULTADOS PRELIMINARES DA ADSORÇÃO MOLECULAR DE CO<sub>2</sub> EM SUPERFÍCIES METÁLICAS**

**FABIANO PEREIRA DE OLIVEIRA<sup>1</sup>; CELSO RICARDO CALDEIRA RÊGO<sup>2</sup>;**  
**MAURÍCIO JEOMAR PIOTROWSKI<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Universidade Federal de Pelotas – fabiano.oliveira@ufpel.edu.br*

<sup>2</sup>*Karlsruhe Institute of Technology – celso.rego@kit.edu*

<sup>3</sup>*Universidade Federal da Pelotas – mauriciomjp@gmail.com*

### **1. INTRODUÇÃO**

O efeito estufa, embora fundamental para processos como a fotossíntese, tem sido intensificado pelas atividades humanas, especialmente pela queima de combustíveis fósseis e pelo desmatamento, resultando em níveis alarmantes de emissões de CO<sub>2</sub>. Projeções indicam que, se esse cenário persistir, a Antártica poderá contribuir para um aumento significativo no nível do mar, ultrapassando um metro até 2100 e mais de 15 metros até 2500 (DeConto & Pollard, 2016). Diante dessa situação, estratégias inovadoras para mitigar o impacto ambiental dessas emissões têm sido propostas. Entre elas, destaca-se a conversão de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> em grafeno e água, utilizando catalisadores à base de metais de transição (MTs), conforme sugerido por Molina-Jirón et al. (2019). Esse processo, operando a altas temperaturas (cerca de 1000 °C), representa uma abordagem potencialmente sustentável.

O grafeno, uma estrutura cristalina bidimensional composta por átomos de carbono, destaca-se por suas notáveis propriedades físicas, incluindo elevada condutividade elétrica e térmica, robustez mecânica e alta transparência óptica (Allen, Tung & Kaner, 2010). As técnicas tradicionais de produção de grafeno, como a esfoliação mecânica do grafite, embora eficientes, muitas vezes resultam em defeitos estruturais que podem comprometer suas propriedades. A metodologia proposta por Molina-Jirón et al. (2019), que envolve a conversão de CO<sub>2</sub> em grafeno por meio de catálise em substratos de Cu-Pd, oferece uma alternativa promissora e alinhada aos princípios da química verde, visando tanto a redução de CO<sub>2</sub> quanto a produção sustentável de grafeno. Este processo ocorre em reatores de deposição química de vapor à pressão atmosférica, apresentando uma solução em etapa única para a síntese do material.

Compreender profundamente os mecanismos que regem a conversão de CO<sub>2</sub> em grafeno e otimizar esse processo são passos essenciais para enfrentar o desafio ambiental das emissões excessivas de CO<sub>2</sub>, ao mesmo tempo em que se viabiliza a produção de um material tecnologicamente valioso. De acordo com Molina-Jirón et al. (2019), a eficácia da superfície de Cu-Pd como catalisador depende da proporção específica entre cobre e paládio.

Assim, estudos teóricos baseados em simulações computacionais são fundamentais para elucidar o papel dos metais de transição e a influência do H<sub>2</sub>, utilizado como agente redutor, sob condições de alta temperatura. O presente trabalho emprega a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para investigar o comportamento da adsorção de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> em superfícies de Cu e Cu-Pd, visando reproduzir o processo de conversão observado experimentalmente. Dessa forma, almeja-se contribuir para o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes, aprimorando a captura e reutilização de CO<sub>2</sub> para a produção de grafeno.

## 2. METODOLOGIA

Neste estudo, adotamos uma abordagem teórica utilizando a DFT (Hohenberg & Kohn, 1964; Kohn & Sham, 1965), que nos permitiu analisar as propriedades físicas e químicas dos sistemas investigados em nível atômico. Utilizamos o funcional de troca e correlação PBE (Perdew et al., 1996), adequado para descrever os sistemas de interesse. Além disso, foram incluídas correções de van der Waals do tipo D3 para capturar interações fracas de longo alcance (Grimme et al., 2010). As equações de Kohn-Sham foram resolvidas utilizando o método do Projeto de Ondas Aumentadas (PAW) (Blöchl, 1994), que permite mapear a função de onda real do sistema a partir de funções auxiliares mais suaves, oferecendo uma eficiência computacional superior. O pacote VASP (*Vienna Ab Initio Simulation Package*) (Kresse et al., 1993 e 1996) foi empregado para executar os cálculos de primeiros princípios.

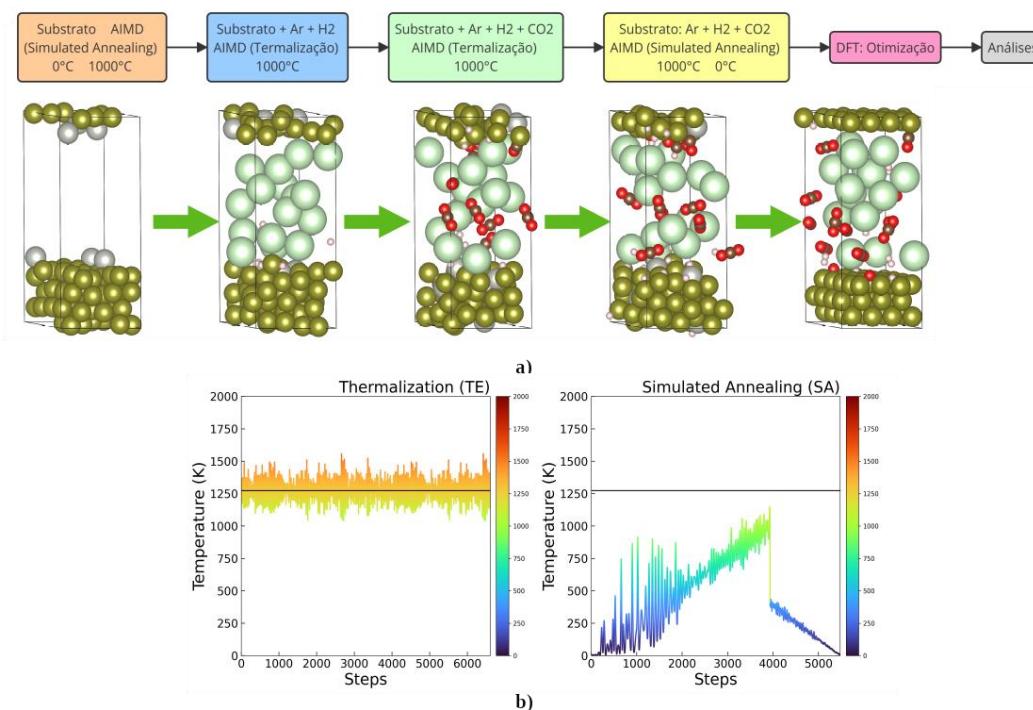


Figura 1: a) Representação esquemática do protocolo computacional que envolve simulações de dinâmica molecular quântica (AIMD). b) Exemplos de algumas das simulações AIMD de termalização a 1000°C (1273,15 K) e *simulated annealing* de 0°C (273,15 K) a 1000°C (1273,15 K). Para ambos os casos mostra-se o comportamento da temperatura em relação ao número de passos da simulação.

Para simular computacionalmente o procedimento experimental de crescimento do grafeno, adotamos um protocolo de cálculo baseado em Dinâmica Molecular *Ab Initio* (AIMD) para reproduzir o comportamento do sistema sob variação de temperatura (de 0 °C a 1000 °C e de 1000 °C de volta a 0 °C), utilizando técnicas de *simulated annealing* e termalização.

Na modelagem da superfície catalítica, utilizamos um modelo de *slab* contendo 4 camadas de Cu, com adátomos de Pd incorporados para formar o substrato Cu-Pd. Para acomodar as moléculas adsorvidas, implementamos uma supercélula de 4x4 células unitárias no plano xy, totalizando 64 átomos de cobre. No eixo z, a separação entre as supercélulas foi definida em 20 Å, prevenindo interações entre as imagens periódicas. As moléculas individuais de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>

foram simuladas em uma caixa cúbica com dimensões de 20 Å em cada direção, evitando interações indesejadas com suas imagens periódicas. Todos os parâmetros de cálculo foram obtidos via testes de convergência e as propriedades fundamentais dos sistemas isolados foram comparadas com dados da literatura.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 a) ilustra quatro modelos de substratos metálicos utilizados nos estudos de adsorção molecular, com a supercélula replicada para facilitar a visualização. As moléculas  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , CO e  $\text{H}_2$ , que participam das reações químicas envolvidas na síntese, também estão representadas. Os substratos são constituídos por uma superfície de Cu(111), que corresponde à face mais estável deste metal de transição. Na Figura 2 b), apresentamos seis configurações moleculares associadas aos substratos descritos. A primeira configuração envolve o substrato Cu(111) com a adsorção de  $2\text{H}_2 + \text{CO}_2$ . As segunda e terceira configurações correspondem a superfícies de  $1\text{Pd}/\text{Cu}(111)$  com diferentes orientações moleculares e uma composição de 94% de Cu. As três últimas configurações apresentam o substrato  $3\text{Pd}/\text{Cu}(111)$ , com variações moleculares e três átomos de Pd adsorvidos, correspondendo a 81% de Cu. Essas proporções seguem os resultados de Molina-Jirón et al. (2019), que identificaram comportamentos distintos para diferentes composições de Cu e Pd.

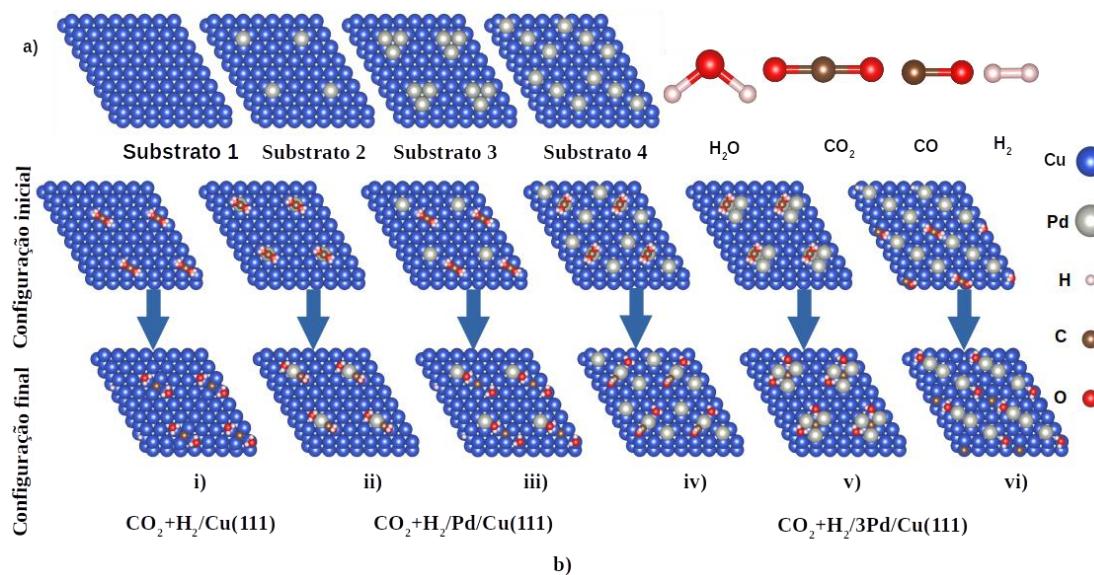


Figura 2: a) Vista superior dos substratos metálicos: Cu(111) (Substrato 1), Pd/Cu(111) (Substrato 2) Pd<sub>3</sub>/Cu(111) (Substratos 3 e 4). Na sequência as representações geométricas das moléculas envolvidas nas reações de síntese. b) Configurações iniciais e finais (após otimização) de i) a vi) da adsorção de  $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2$  sobre os substratos em questão.

Após a otimização estrutural dos sistemas, observou-se uma variação nas energias de ligação ( $E_b$ ) por átomo, seguindo a ordem crescente: Cu(111) (-3,62 eV), Pd/Cu(111) (-3,63 eV) e Pd<sub>3</sub>/Cu(111) (-3,64 eV). Esses resultados indicam que a presença de átomos de Pd na superfície aumenta a estabilidade energética do sistema. A otimização realizada por DFT-PBE+D3 revelou diferenças significativas nas geometrias das moléculas adsorvidas.

No sistema Cu(111)+ $2\text{H}_2+\text{CO}_2$ , representado em (i), a molécula de  $\text{CO}_2$  se dissociou em duas moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  e um carbono adsorvido no substrato, resultando em uma energia de adsorção ( $E_{ad}$ ) de -12,83 eV, sugerindo o início da

formação de estruturas derivadas do grafeno. Nos sistemas  $\text{Pd/Cu(111)} + 2\text{H}_2 + \text{CO}_2$ , a configuração (ii) resultou na adsorção de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$  e monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ), com  $E_{ad}$  de -14,72 eV, indicando a presença de  $\text{CO}$ , que pode levar ao envenenamento catalítico, um efeito indesejado para a reatividade do sistema. Por outro lado, a configuração (iii) levou à formação de duas moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  e carbono adsorvido no substrato, com  $E_{ad}$  de -13,41 eV.

Na configuração (iv), envolvendo  $3\text{Pd/Cu(111)} + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$ , verificou-se a adsorção de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  no  $\text{Pd}$ , com  $E_{ad}$  de -14,52 eV, confirmando o efeito de envenenamento catalítico por  $\text{CO}$ . A configuração (v) denota ilhas de  $\text{Pd}$ , com 3 adátomos de  $\text{Pd}$ , resultando na adsorção do carbono entre esses átomos e na formação de duas moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ , com  $E_{ad}$  de -13,99 eV. Por fim, a configuração (vi) de  $3\text{Pd/Cu(111)}$  apresentou a formação de duas moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  e um carbono adsorvido, com  $E_{ad}$  de -13,12 eV.

De acordo com o princípio de Sabatier, um catalisador eficiente deve equilibrar a fisssorção e a quimissorção para garantir sua reatividade. Entre as configurações estudadas, a configuração (vi) de  $3\text{Pd/Cu(111)}$  mostrou-se a mais promissora, oferecendo um bom equilíbrio entre estabilidade e reatividade, posicionando-se como uma alternativa viável para aplicações catalíticas sem os indesejáveis efeitos de envenenamento por  $\text{CO}$ .

#### **4. CONCLUSÕES**

Este trabalho investigou a adsorção de  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}_2$  em superfícies de  $\text{Cu}$  e  $\text{Cu-Pd}$  por meio de cálculos baseados na DFT. Os resultados obtidos indicaram a viabilidade da dissociação do  $\text{CO}_2$ , levando à formação de  $\text{H}_2\text{O}$  e à deposição de carbono. A adição de átomos de  $\text{Pd}$  ao sistema  $\text{Cu(111)}$  demonstrou ser eficaz para aprimorar a eficiência catalítica na conversão de  $\text{CO}_2$  em grafeno, resultando em maior estabilidade e reatividade, ao mesmo tempo em que minimiza o envenenamento por  $\text{CO}$ . Assim, o uso de superfícies  $\text{Cu-Pd}$  apresenta-se como uma alternativa promissora para o desenvolvimento de catalisadores eficientes na captura de  $\text{CO}_2$  e sua conversão em grafeno.

#### **5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- DECONTO, R. M.; POLLARD, D. Contribution of Antarctica to past and future sea-level rise. **Nature**, v. 531, n. 7596, p. 591-597, 2016.
- MOLINA-JIRÓN, C. et al. Direct Conversion of  $\text{CO}_2$  to Multi-Layer Graphene using Cu-Pd Alloys. **ChemSusChem**, v. 12, n. 15, p. 3509-3514, 2019.
- ALLEN, M. J.; TUNG, V. C.; KANER, R. B. Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. **Chem. Rev.**, v. 110, n. 1, p. 132-145, 2010.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Phys. Rev.**, v. 140, n. 4A, p. A1133-A1138, 1965.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Phys. Rev. Lett.**, v. 77, n. 18, p. 3865-3868, 1996.
- GRIMME, S. et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. **J. Chem. Phys.**, v. 132, n. 15, p. 154104, 2010.
- BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. **Phys. Rev. B**, v. 50, n. 24, p. 17953-17979, 1994.
- KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. **Phys. Rev. B**, v. 54, n. 16, p. 11169-11186, 1996.