

MECANISMOS DE ADSORÇÃO DE CO₂ EM METAIS DE TRANSIÇÃO: UMA ABORDAGEM DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS

FABIANO PEREIRA DE OLIVEIRA¹; CELSO RICARDO CALDEIRA RÊGO²;
MAURÍCIO JEOMAR PIOTROWSKI³

¹Universidade Federal de Pelotas - fabiano.oliveira@ufpel.edu.br

²Karlsruhe Institute of Technology – celso.rego@kit.edu

³Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Física – mauriciomjp@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

A conversão do dióxido de carbono (CO₂) em grafeno, um material de elevado valor tecnológico, representa uma estratégia promissora no contexto da mitigação das emissões de carbono. Contudo, trata-se de um processo multietapa complexo, envolvendo redução profunda, acoplamento C-C, migração superficial, crescimento epitaxial e organização em rede hexagonal. O aumento contínuo das concentrações atmosféricas de CO₂, decorrente da queima de combustíveis fósseis e do desmatamento, contribui para o aquecimento global e a elevação do nível dos oceanos [1], ressaltando a necessidade de rotas inovadoras e sustentáveis para reduzir essas emissões.

O grafeno, uma estrutura bidimensional de carbono com propriedades excepcionais, como elevada resistência mecânica e excelente condutividade elétrica e térmica, apresenta um vasto potencial para aplicações tecnológicas [2]. Atualmente, sua obtenção experimental inclui métodos como esfoliação mecânica de grafite, processo no qual as forças de van der Waals são vencidas para isolar folhas individuais. Contudo, tal abordagem tende a gerar defeitos estruturais [3, 4]. Alternativamente, rotas sintéticas a partir de precursores de carbono, combinando agentes redutores e substratos catalíticos, têm sido exploradas, destacando-se a deposição química em fase de vapor (CVD). Molina-Jirón et al. [5] investigaram experimentalmente a conversão de CO₂ em grafeno utilizando H₂ como agente redutor sob temperaturas elevadas (~800–1000 K), condições que favorecem a dissociação molecular e o acoplamento de intermediários reativos em superfícies catalíticas metálicas. A eficácia do processo depende fortemente da proporção Cu/Pd, que influencia a cinética de redução e nucleação.

Neste contexto, o presente estudo investiga computacionalmente as etapas fundamentais envolvidas na conversão de CO₂ em grafeno. Foram realizados cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), com correções de van der Waals do tipo D3, para analisar a adsorção de CO₂ e H₂ sobre superfícies de Cu(111) e Pd/Cu(111). Os resultados revelam que a adsorção induz processos de dissociação do CO₂, formação de H₂O e geração de espécies carbonáceas, fornecendo novos *insights* para otimizar a conversão sustentável de CO₂ em grafeno.

2. METODOLOGIA

A metodologia empregada fundamenta-se em cálculos computacionais de primeiros princípios baseados na DFT [6, 7]. Essa abordagem foi aplicada para otimizar as geometrias iniciais e calcular as propriedades eletrônicas, considerando diferentes configurações de adsorção para cada substrato. O funcional de troca e correlação utilizado foi o PBE [8], reconhecido por sua consistência na descrição de sistemas com características similares. Correções de van der Waals do tipo D3 [9] foram incorporadas para tratar interações fracas de longo alcance de forma mais precisa. As equações de Kohn-Sham foram resolvidas utilizando o método do Projetor de Ondas Aumentadas (PAW) [10], que permite mapear funções de onda reais para funções auxiliares mais suaves, otimizando a eficiência computacional. Os cálculos foram realizados com o pacote VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package) [11, 12].

Para simular o processo experimental de crescimento do grafeno, foi empregado um protocolo de Dinâmica Molecular *Ab Initio* (AIMD), abrangendo a variação de temperatura de 0 a 1000 °C e o resfriamento subsequente até 0 °C, utilizando técnicas de *simulated annealing* e termalização. A superfície catalítica foi modelada como um *slab* contendo quatro camadas de cobre, com adátomos de paládio incorporados para formar o substrato Cu-Pd. Este foi representado em uma supercélula 4x4 no plano xy , enquanto no eixo z foi adotado um espaçamento de 20 Å para evitar interações entre imagens periódicas. Para as moléculas isoladas de CO₂ e H₂, utilizou-se uma caixa cúbica de 20 Å em cada direção, garantindo a eliminação de interações espúrias entre imagens periódicas.

Todos os parâmetros computacionais foram definidos a partir de rigorosos testes de convergência, e as propriedades fundamentais dos sistemas isolados foram validadas mediante comparação com valores reportados na literatura. Assim, este estudo combina cálculos de DFT com correções de dispersão D3 e simulações AIMD para investigar os mecanismos de adsorção e ativação de CO₂ e H₂ sobre Cu(111) e Pd/Cu(111), conforme ilustrado na Figura 1. Os resultados fornecem *insights* fundamentais para o desenvolvimento de estratégias catalíticas eficientes e sustentáveis visando a conversão de CO₂ em grafeno.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram investigadas as superfícies metálicas relaxadas de Cu(111) e com Pd/Cu(111), com foco nas modificações estruturais e energéticas decorrentes da adsorção molecular de CO₂ e H₂. Os cálculos abrangeram energias de ligação por átomo dos substratos, bem como energias de adsorção para diferentes configurações contendo concentrações variadas de Pd ($n = 1$ e $n = 3$). O objetivo principal foi avaliar o impacto da presença de Pd na estabilidade estrutural do sistema, na força de adsorção molecular e na formação de produtos como H₂O e carbono adsorvido. As geometrias iniciais e otimizadas para os sistemas modelados são apresentadas na Figura 1. As propriedades estruturais e eletrônicas calculadas, energia de ligação por átomo do substrato (E_b), energia de adsorção (E_{ads}), comprimento médio de ligação (d_{av}) e número de coordenação efetivo (ECN), estão resumidas na Tabela 1.

A análise dos resultados mostra que a adição de Pd aumenta levemente o

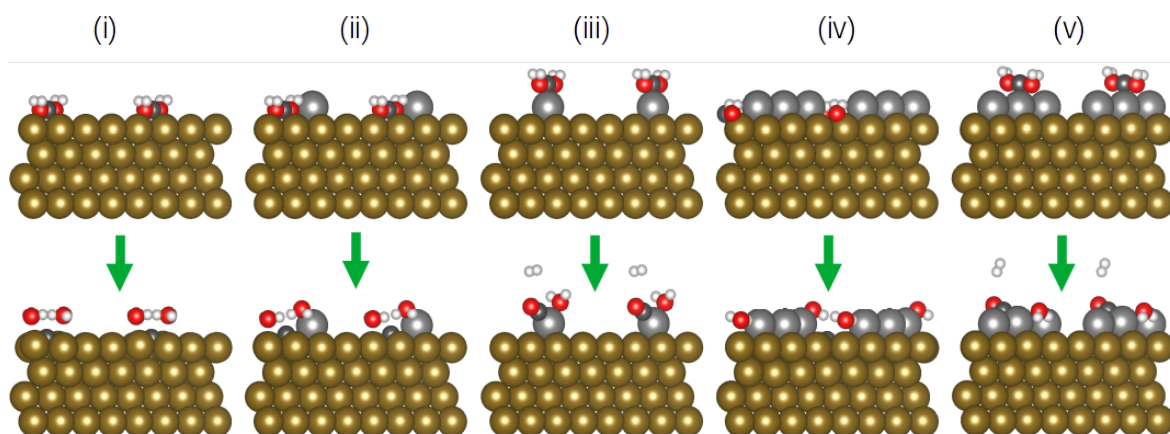


Figura 1: Vistas laterais das configurações iniciais e após otimização estrutural da adsorção de $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ em substratos de Cu e $\text{Pd}_n/\text{Cu}(111)$, com $n = 1$ e $n = 3$, utilizando correções de vdW do tipo D3.

Tabela 1: Propriedades estruturais e eletrônicas obtidas com o protocolo de cálculo PBE+D3 para os sistemas $\text{CO}_2/\text{Cu}(111)$, considerando os substratos de Cu(111) e com Pd ($n = 1$ e $n = 3$).

$\text{Pd}_n/\text{Cu}(111)$	Substrato E_b (eV/átomo)	$\text{CO}_2/\text{Substrato}$ E_{ads} (eV)	d_{av} (Å)	ECN
Cu(111) (i)	-3,626	-12,834	2,381	9,413
Pd/Cu(111) (ii)	-3,629	-13,418	2,376	9,292
Pd/Cu(111) (iii)	-3,629	-14,723	2,380	9,464
$\text{Pd}_3/\text{Cu}(111)$ (iv)	-3,641	-13,123	2,377	9,242
$\text{Pd}_3/\text{Cu}(111)$ (v)	-3,641	-14,520	2,381	9,399

módulo da energia de ligação por átomo do substrato, indicando maior estabilidade energética das superfícies bimetálicas. Além disso, a presença de Pd intensifica a interação entre o substrato e as moléculas adsorvidas, resultando em valores de energia de adsorção mais negativos. Por exemplo, a configuração (i), correspondente ao Cu(111) puro, apresentou E_{ads} de $-12,834$ eV, enquanto a configuração (iii), com Pd/Cu(111), alcançou $-14,723$ eV, evidenciando maior reatividade induzida pela dopagem metálica.

Os resultados também indicam que a adsorção de CO_2 e H_2 favorece a formação de produtos como H_2O e carbono adsorvido, com variações significativas conforme a quantidade de Pd incorporada. Em particular, nas configurações $\text{Pd}_3/\text{Cu}(111)$, comportamentos distintos foram observados. Na configuração (iv), observou-se adsorção preferencial de CO nos átomos de Pd, possivelmente caracterizando um início de envenenamento catalítico. Já a configuração (v) apresentou maior estabilidade, com carbono adsorvido entre sítios metálicos e formação de duas moléculas de H_2O , sugerindo interação mais equilibrada entre substrato e espécies reativas. Tais resultados reforçam que superfícies bimetálicas Cu–Pd exibem maior eficiência catalítica para processos de redução de CO_2 , alinhando-se ao princípio de Sabatier, que estabelece a necessidade de equilíbrio entre fisisorção e quimissorção para otimizar a reatividade catalítica.

4. CONCLUSÃO

Os resultados deste estudo demonstram o potencial dos substratos Cu-Pd como catalisadores promissores para a conversão de CO₂ em grafeno. A introdução de átomos de Pd na superfície Cu(111) aumentou a estabilidade energética do sistema e favoreceu a adsorção e ativação de CO₂ e H₂. Observou-se que esses processos levam à formação de espécies intermediárias reativas, como H₂O e carbono adsorvido, etapas essenciais para a nucleação e crescimento do grafeno. Assim, este trabalho fornece *insights* teóricos relevantes sobre os mecanismos fundamentais de adsorção e dissociação do CO₂, contribuindo para o desenvolvimento de estratégias catalíticas sustentáveis destinadas à captura e conversão de gases de efeito estufa em materiais de alto valor agregado.

REFERÊNCIAS

- [1] R. M. DeConto e D. Pollard. **Contribution of Antarctica to past and future sea-level rise**. Em: **Nature** 531 (2016), pp. 591–597. DOI: 10.1038/nature17145.
- [2] M. J. Allen, V. C. Tung e R. B. Kaner. **Honeycomb Carbon: A Review of Graphene**. Em: **Chem. Rev.** 110 (2010), pp. 132–145.
- [3] M. S. A. Bhuyan et al. **Synthesis of graphene**. Em: **Int. Nano Letters** 6 (2016), pp. 65–83. DOI: 10.1007/s40089-015-0176-1.
- [4] W. Liu et al. **Synthesis of high-quality monolayer and bilayer graphene on copper using chemical vapor deposition**. Em: **Carbon** 49 (2011), pp. 4122–4130. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.05.047.
- [5] C. Molina-Jirón et al. **Direct Conversion of CO₂ to Multi-Layer Graphene using Cu-Pd Alloys**. Em: **ChemSusChem** 12 (2019), pp. 3509–3514. DOI: 10.1002/cssc.201901404.
- [6] P. Hohenberg e W. Kohn. **Inhomogeneous electron gas**. Em: **Phys. Rev.** 136 (1964), B864.
- [7] W. Kohn e L. J. Sham. **Self-consistent equations including exchange and correlation effects**. Em: **Phys. Rev.** 140 (1965), A1133.
- [8] J. P. Perdew, M. Ernzerhof e S. Burke. **Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations PBE0 reference**. Em: **J. Chem. Phys.** 105 (1996), p. 9982.
- [9] S. Grimme et al. **A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu**. Em: **J. Chem. Phys.** 132 (2010), p. 154104. DOI: 10.1063/1.3382344.
- [10] P. E. Blöchl. **Projector augmented-wave method**. Em: **Phys. Rev. B** 50 (1994), p. 17953.
- [11] G. Kresse e J. Hafner. **Ab initio molecular dynamics for liquid metals**. Em: **Physical Review B** 47.1 (1993), pp. 558–561. DOI: 10.1103/PhysRevB.47.558.
- [12] G. Kresse e J. Furthmüller. **Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set**. Em: **Physical Review B** 54.16 (1996), pp. 11169–11186. DOI: 10.1103/PhysRevB.54.11169.