

Efeito estufa: dissociação do co na superfície do cu(100) com promotores alcalinos coadsorvidos. Um mecanismo generalizado.**Greenhouse effect: dissociation of the cu surface (100) with coadsorbed alkaline promoters. A generalized mechanism.**

DOI: 10.34115/basrv3n3-004

Recebimento dos originais: 12/04/2019

Aceitação para publicação: 21/05/2019

Tereza Cristina de Farias Guimarães

Doutora em Química Quântica pela Universidade Federal de Pernambuco

Instituição: Departamento de Ciências Exatas e da Terra, Universidade do Estado da Bahia

Endereço: Avenida Silveira Martins, 255, 41195-001, Cabula – Salvador – Bahia - Brasil.

E-mail: tcfg@uneb.br

Arles Victor Gil Rebaza

Doutor em Física Quântica pela Facultad de Ciencias Exactas, Instituto de Física La Plata.

Instituição: Facultad de Ciencias Exactas, Instituto de Física La Plata.

Endereço:., alle 51 entre 124 - C1925 - La Plata - Buenos Aires - Argentina

E-mail: arvifis@gmail.com

RESUMO

Nosso modelo de mecanismo baseado na Teoria da Ressonância Não Sincronizada das Ligações Covalentes de Pauling foi anteriormente testado para sistemas não-promovidos, sistemas bimetalícos, sistemas com promotores adicionados a rede do catalisador e para materiais semicondutores. Nesse trabalho avaliamos a influência dos promotores alcalinos na dissociação do CO sobre a superfície do Cu(100) através de cálculos *ab-initio* Hartree-Fock com Potencial Efetivo do Carvão (ECP) e conjuntos de base land1 dz em nível Self Consistent Field (SCF) e MP2. Para efeito comparativo realizamos também outros cálculos com o código VASP onde o uso de Pseudopotencias PAWPBE, com uma energia de corte de 500 eV, para o espaço recíproco usamos uma rede de 5x5x1 em um esquema de MonkhorstPack. Outro objetivo desse trabalho é fazer uma homenagem ao mestre L.Pauling que após 25 anos, com seu legado, continua contribuindo com todos nós pesquisadores para que possamos alcançar a meta tão almejada do equilíbrio do ciclo de carbono através de diversas reações com recursos reutilizáveis. Isso implica a princípio nas reações de dissociação ou oxidação do CO, captura do CO₂, e sua redução fotocatalítica ou eletrocatalítica.

Palavras-chave: mecanismo, promotores, coadsorvidos.**ABSTRACT**

Our model of mechanism based on the Non-Synchronized Resonance Theory of Pauling Covalent Bonds was previously tested for non-promoted systems, bimetallic systems, systems with promoters added to the catalyst network and for semiconductor materials. In this work we evaluated the influence of the alkaline promoters on CO dissociation on the Cu (100) surface by Hartree-Fock calculations with Effective Core Potential (ECP) and land-based base1 dz sets in the

Self Consistent Field (SCF) and MP2. For comparative purposes we also perform other calculations with the VASP code, where the use of PAWPBE Pseudopotentials, with a cut-off energy of 500 eV, for the reciprocal space we use a 5x5x1 network in a Monkhorst Pack scheme. Another objective of this work is to pay tribute to Master L. Pauling who, after 25 years of his legacy, continues to contribute to all of us researchers so that we can reach the desired goal of balancing the carbon cycle through various reactions with reusable resources. This implies at first the reactions of dissociation or oxidation of CO, capture of CO₂, and its reduction of photocatalytic or electrocatalytic.

Key word: mechanism, promoters, coadsorbed.

1 INTRODUÇÃO

Nossa tentativa para modelar a coadsorção do CO com átomos de metais alcalinos, uma hipótese baseada em estudos experimentais, foi de fundamental importância: o efeito dominante de um átomo alcalino na adsorção de uma molécula de CO parece ser de natureza local -**BONZEL** [1].

Foi constatado por **ERTL, WEISS e LEE** que a taxa de dissociação do nitrogênio no Fe(100) cresce de duas ordens de magnitude com a adição de 10% de uma camada de K na superfície [2]. Além dessa equipe, **CROWELL, GARFUNKEL e SOMORJAI** também mostraram que o K pré-adsorvido aumenta a taxa de adsorção dissociativa de ambos CO e N₂ de várias ordens de magnitude [3-4]. Esse acréscimo na taxa de dissociação foi interpretado pelos pesquisadores **CAMPBELL, GOODMAN e KISKINOVA**, como um decréscimo na probabilidade de dessorção relativa à probabilidade de dissociação [5,6].

O catalisador utilizado na reação de oxidação do benzeno a anidrido maléico deve conter, em sua composição, uma razão V/Mo ≥ 4 , e a adição do Na ou Ca, além de aumentar a atividade catalítica, diminui a temperatura de trabalho, prolongando, conseqüentemente, o tempo de vida útil do catalisador [7].

Uma das mais drásticas mudanças induzidas pela coadsorção dos átomos alcalinos é o decréscimo da frequência vibracional do CO, que, em alguns casos, é reduzida para faixa de 1200-1400 cm⁻¹ segundo **URAM, NG E e YATES** [8]. Em uma superfície alcalina livre, os valores normais estão na faixa de 1900-2100 cm⁻¹ e, por comparação, a frequência vibracional do CO livre é de 2143 cm⁻¹ [9]. Resultados de ambos os estudos em cristal simples [4, 8, e 10, 11 e 12] e metais suportados [13-14] sugeriram que promotores alcalinos enfraquecem a ligação C-O, via interações eletrônicas mediadas através do metal. A deposição de metais alcalinos sobre cristais do metal de transição, geralmente, abaixa a função trabalho do metal. **HERZBERG, LUFTMAN e WHITE** [9-10], decresce a energia de ligação eletrônica do nível do caroço **De PAOLA, HRBECK E e HOFFMANN** [12] e resulta no aumento do calor de adsorção do CO **BRODEN, GAFNER, BONZEL, BENZINGER e MADIX** [15-16].

Devemos observar que, nas reações onde a dissociação é a etapa determinante da taxa, como na síntese da amônia sobre catalisadores de ferro, K é um promotor como era de se esperar **ERTL** e col. [3]. Mas, na metanação do CO sobre o níquel, **CAMPBELL e GOODMAN** [5] mostraram que o K também aumenta a taxa de dissociação do CO. Contudo, como essa etapa não é determinante da taxa, isso resulta na formação de uma superfície de carbono que retarda a adsorção do outro reagente H₂. Logo, o K atua como um veneno para essa reação.

Vários mecanismos têm sido sugeridos para explicar o decréscimo observado na frequência vibracional e o aumento na atividade catalítica na reação de dissociação do CO coadsorvido com promotores, em particular átomos do metal alcalino, na superfície dos metais de transição [1]. Dentre estes, os mais discutidos na literatura estão incluídos basicamente em cinco grupos: (i) O conhecido efeito *through-metal* assume que a doação de elétron ocorre do átomo alcalino para a superfície; essa doação resulta na elevação do nível de Fermi, conseqüentemente, no acréscimo da capacidade do metal para retrodoação de carga no orbital molecular antiligante 2π do CO, com conseqüente enfraquecimento da ligação C-O e frequência vibracional **LUFTMAN e WHITE** [10]; (ii) Outra explicação muito freqüente é baseada na interação eletrostática entre o campo elétrico criado pelos íons positivamente carregados dos metais alcalinos ou alcalinos terrosos e o momento dipolo do CO adsorvido, efeito *Stark*, **GÖRLING, ROSCH, KNAPPE, LAMBER, PACCHIONI, BAGUS e col.** [17, 18 e 19]; (iii) A interação direta entre o orbital s do metal alcalino e o orbital molecular 2π antiligante do CO tem sido bastante sugerida para coadsorção da molécula de CO com o átomo de K; **MIYOSHI, EBERHARDT, LANG, e col.** [20, 21 e 22], e a transferência de carga direta do K para o CO leva à formação do complexo de superfície K⁺ CO⁻ e para uma dramática mudança vibracional; (iv) Um modelo mais simples sugere a existência de uma rehibridização da ligação metal - CO de sp para sp², com redução do caráter triplo da ligação C-O **WEIMER e col.** [23 e 24]; (v) Finalmente, o efeito geométrico, é o mais preferido de todos os efeitos, **J. PAUL, KO, MANDIX, MOON, GLAND e DWYER** [25, 26, 27].

Neste trabalho, procuramos esclarecer que todos os mecanismos acima citados estão implícitos em nosso “Modelo Generalizado”, e como eles podem atuar simultaneamente. As mudanças observadas nas frequências de estiramento das moléculas adsorvidas são geralmente, o resultado de um efeito sinérgico com importâncias relativas diferentes para cada sistema. Uma ação conjunta de dois desses mecanismos foi identificada no trabalho realizado com a coadsorção do CO e K na superfície do Cu(100) [1], a interação eletrostática prevalecendo a grandes distâncias, e o acréscimo da doação de retorno proveniente dos elétrons polarizados do Cu prevalecendo a pequenas distâncias. Cargas do espectro de desorção de uma cobertura de S no Fe(100) indicaram que a interação entre o S e CO adsorvidos no Fe(100) são interações locais a curtas-distâncias.

Adátomos de S reduzem a dissociação do CO pelo bloqueio dos sítios para os átomos de carbono e oxigênio dissociados e não foi obtida nenhuma evidência de efeitos eletrônicos a longas-distâncias por **KISKINOVA** [28]. A interação direta devido ao *overlap* entre orbitais em diferentes adsorbatos foi também estudado por **PACCHIONI e BAGUS** [29]. A distâncias muito curtas, isso é dominado através do custo da energia cinética para ortogonalização dos orbitais um com outro. Finalmente, a interação eletrostática direta foi discutida por **MOON, DWYER e BERNASEK** [30]. Para distâncias intermediárias na ordem de uma rede de superfície constante (2-3 Å), essa interação pode ter uma energia de interação substancial (≥ 0.1 eV) quando ambos os adsorbatos em questão induzem transferência de elétron para superfície **MUDA e HANAWA** [31]. Temos visto que os efeitos “curta-distância” e “longa-distância” de uma força vêm sendo estudados há mais de duas décadas. Sabe-se que, a energia de *van der Waals* de duas moléculas vizinhas é, no mínimo, 64 vezes mais forte do que entre a mais próxima vizinha ($1/\sigma^6$ comparada com $1/(2\sigma)^6$). Essa interação efetua-se a curtas distâncias, usualmente muito próxima do contato molecular (< 10 Å). Somente a interação de Coulomb é efetivamente *long range* ($\geq 10^3$ Å). Nesta, a energia decai lentamente, como $1/r$, e permanece forte a longas distâncias.

Excetuando-se os cristais iônicos, as propriedades dos sólidos e líquidos são determinadas, principalmente, pelas forças de ligação moleculares, isto é, *short range* e a natureza *long range* da interação (a dependência exata da lei da força) desenvolve uma função muito menor.

Apesar de todos os estudos desenvolvidos para regeneração de catalisadores, a solução mais viável e econômica resulta em tentar prevenir sua desativação, evitando quando possível, condições agressivas ou qualquer processo irreversível que afete a rede cristalina do catalisador, didaticamente esclarecido por **JACOB ISRAELACHVILI e CHARLES KITTEL** [32 e 33]. Através de nosso modelo de mecanismo baseado na Teoria da Ressonância Não-Sincronizada das Ligações Covalentes de **PAULING** [34], podemos avaliar qualquer efeito (ativador ou desativador) que interfira no fluxo dos elétrons ou ciclo catalítico. Nosso modelo também permite uma visualização perfeita da etapa limitante da taxa, facilitando, assim, o estudo da otimização do processo catalítico [35-40].

2 MODELO

Nosso modelo para a dissociação de moléculas diatômicas sobre superfícies de metais de transição é muito simples e mostra a reação de dissociação em toda sua extensão, o que nos permite visualizar as idéias divergentes de diversas equipes como estudos complementares que convergem para um único mecanismo, o da ressonância não-sincronizada das ligações covalentes, e consiste em um processo de transferência de elétron $M \rightarrow X_2$ e $X_2 \rightarrow M$ (onde M é o metal e X a molécula

diatômica) via estados ressonantes. Esse mecanismo é baseado na Teoria da Ressonância Não Sincronizada das Ligações Covalentes de **PAULING** [34], usada para explicar o movimento da carga negativa no metal como uma ressonância das ligações covalentes de uma posição a outra, através de sucessivas mudanças da ligação simples: $M-M \rightleftharpoons M^+ M^-$. Os estados ressonantes podem ser esquematizados como:

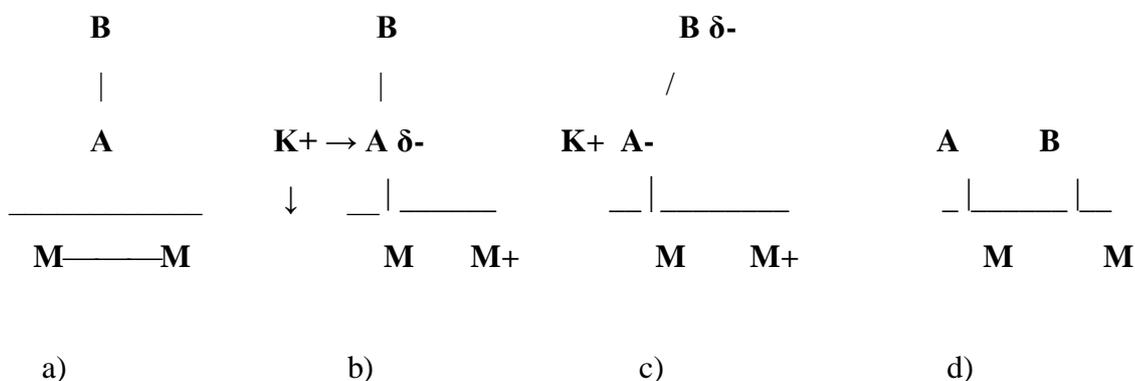


Figura.1- Estados Ressonantes da dissociação de AB, com introdução de promotores coadsorvidos.

De acordo com **PAULING**, a ressonância não-sincronizada requer que o átomo, recebendo a ligação (M^+ ou M^-) tenha um orbital disponível para sua recepção (ocupado em M^+). É a existência desse orbital desocupado no metal (orbital metálico), em adição aos outros orbitais requeridos para os pares de elétrons não-compartilhados e elétrons de ligação, que permite a ressonância não-sincronizada da ligação covalente e o surgimento de propriedades metálicas. A doação da superfície para a molécula adsorvida requer que a molécula disponha de um orbital vazio com energia e simetria apropriadas para a recepção do elétron **PAULING** [34],

Na primeira etapa do modelo (Figura.1b), a ligação $M-M$ (onde M indica átomo do metal de transição) é transferida para o átomo A com o preenchimento do orbital vazio (antiligante nos casos aqui investigados) da molécula AB . Porém, no processo catalítico, esse elétron deve retornar à superfície a fim de restaurar a eletroneutralidade do catalisador. Na segunda etapa, a ligação $A-B$ é transferida para o metal (Figura. 1d). A inclinação resulta numa configuração mais favorável para a doação da ligação devido ao aumento gradual da carga negativa do átomo B , tornando-o mais atraído pelos átomos do substrato, que possui uma carga formal positiva. O elétron, então, retorna para a superfície, restaurando a eletroneutralidade do catalisador.

3 DETALHES COMPUTACIONAIS

Os cálculos realizados com o programa Gaussian [41], usando Hartree-Fock com potencial efetivo do caroço (ECP) e conjuntos base lanl 1mb e lanl 1dz de **HAY e WADT** [42]. O conjunto

de bases utilizado para os cálculos foi considerado satisfatório para obtenção do nosso objetivo. Todos os átomos foram definidos geometricamente em coordenadas cartesianas para a entrada dos cálculos.

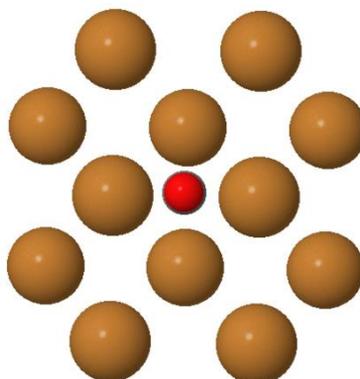
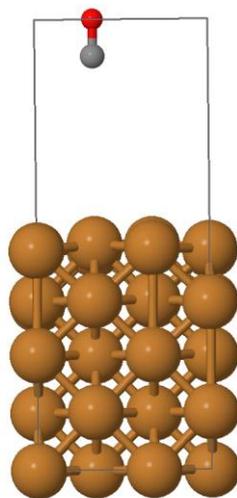


Figura 2. COCu (6,6) em coordenadas cartesianas.

Resumindo, os cálculos de CO sobre Cu (100) no programa VASP. Se considero uma superfície Cu (100) com 5 (cinco) camadas atômicas, na qual foi adsorveu uma molécula de CO na posição *on top*:

A relação do CO teve início a uma distância de 5Å a cima do átomo de Cu.



Jmol

Figura 3. Realizou-se uma dinâmica molecular a uma velocidade constante, aproximando-se CO até a superfície de Cu(100), assim foi encontrada a distância da ligação do CO no Cu(100).

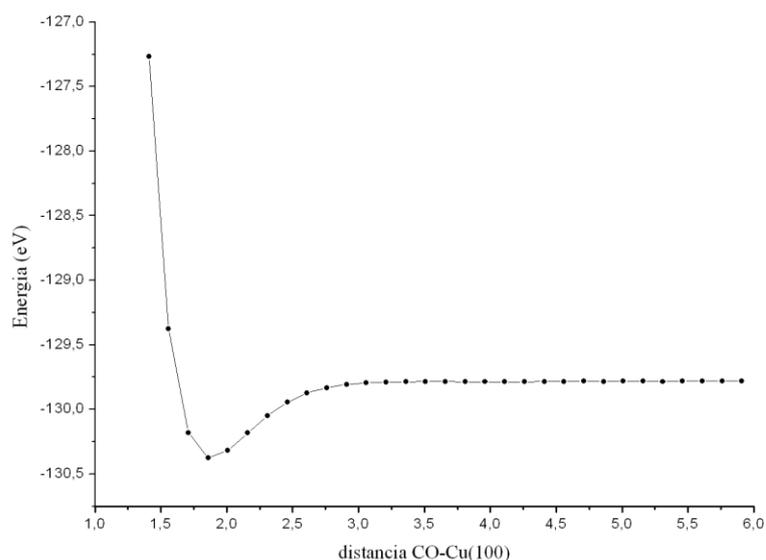
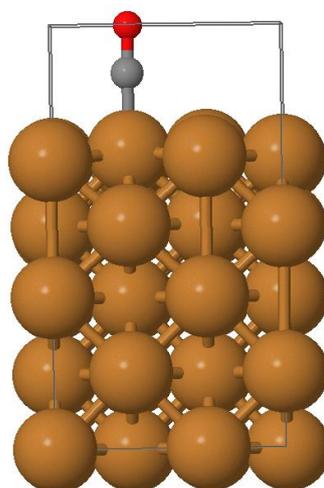
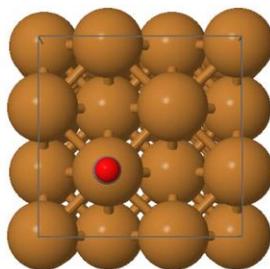


Figura 4. Sabendo a distância da ligação do CO no Cu(100) realizou-se um relaxamento do CO nas duas camadas superiores e do Cu(100), para encontrar a energia mínima



Jmol

Figura 5. Tendo a configuração da ligação do CO sobre o Cu(100), realizou-se o cálculo vibracional da molécula de CO para poder encontrar a frequência vibracional.



Jmol

Figura 6. CO adsorvido no Cu_{20} com relaxamento do CO e das duas camadas superiores sobre o Cu(100) *on top* (código VASP).

Conhecendo esses valores foi calculado a energia de adsorção do CO sobre Cu(100).

$$E_{\text{ads}} = E_2 - E_1 = 0.06 \text{ eV}$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente, constatamos que a molécula de CO na superfície do Cu(100), é adsorvida sobre o átomo de Cu (posição *on top*) preferencialmente à posição em ponte (Tabela 1). Mas, quando a molécula de CO é coadsorvida com átomos de metais alcalinos, admitimos a conclusão de **PIRUG e BONZEL [43]**, de que o CO prefere ligar-se em ponte, sendo essa a configuração aqui adotada.

Tabela1 Geometria otimizada, energia total, energia de Fermi, energia de LUMO e frequência de estiramento para os sistemas Cu_{12}CO na configuração perpendicular, com CO adsorvido *on top* e em ponte Cu(100) no Gaussian e no VASP.

Sistema	d(C-O) (Å)	d(Cu-C) (Å)	E_F (eV)	$\nu(\text{cm}^{-1})$
$\text{Cu}_{12}\text{CO}(6,6)$ (on top)	1.148	1.915	-4.368	2400
$\text{CuCO}(6,6)$ (em ponte)	1.148	1.917	-4.361	2411
$\text{Cu}_{12}\text{CO}(6,6)$ (on top MP2)	1.17	1.900	-4.01	2119
Cu_{20}CO (on top - código)	1.154	1.841	-3.75	2.032

VASP)

$d(\text{C-O})$ - indica distância interatômica do CO

$d(\text{Cu-C})$ - indica distância do átomo de carbono ao plano da superfície.

E_F - indica energia de Fermi

$\nu(\text{cm}^{-1})$ - indica frequência de estiramento C-O

Apesar da pequena diferença entre as duas configurações (on top e em ponte), a adsorção do CO *on top* parece ser um pouco mais estável, devido à redução na energia do sistema de 0.007 eV, e na distância entre um átomo de carbono e a superfície de 0.002 Å. A frequência de estiramento também foi reduzida de 2411 cm^{-1} na adsorção em ponte, para 2400 cm^{-1} na adsorção *on top*.

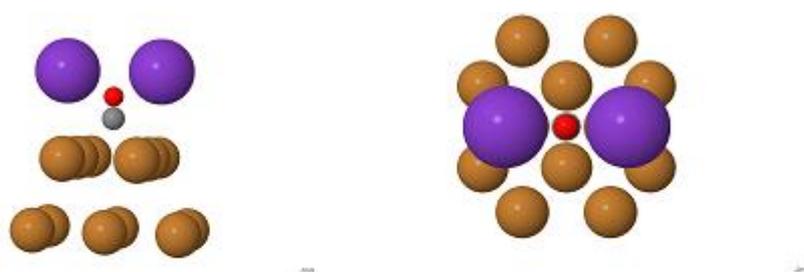


Figura 7 e 8. CO coadsorvido com átomos de Li, Na ou K na posição em ponte e orientação perpendicular à superfície do Cu (100) modelada com o cluster $\text{Cu}_{12}(6,6)$.

Tabela 2. Geometria otimizada e frequência de estiramento do CO nas orientações perpendicular e paralela dos sistemas Cu_{12}CO , $\text{Cu}_{12}\text{K}_2\text{CO}$, $\text{Cu}_{12}\text{Li}_2\text{CO}$ e $\text{Cu}_{12}\text{Na}_2\text{CO}$ na superfície do Cu(100) e do CO livre. Nossos resultados em nível MP2 (em negrito), e os dados experimentais da literatura foram colocados para fins comparativos.

Sistema	Perpendicular (calculada)		Paralela (calculada)		Perpendicular (experimental)		Inclinada (experimental)	
	$d(\text{C-O})$ Å	$\nu_{\text{CO}}(\text{cm}^{-1})$	$d(\text{C-O})$ Å	$\nu_{\text{CO}}(\text{cm}^{-1})$	$d(\text{C-O})$ Å	$\nu_{\text{CO}}(\text{cm}^{-1})$	$d(\text{C-O})$ Å	$\nu_{\text{CO}}(\text{cm}^{-1})$
CO	1.14	2457	-	-	1.13 ^a	2170 ^a	-	-
	1.13	2161				2144 ^a		
Cu_{12}CO	1.149	2400	1.1	1699	1.148 ^b	2090 ^f	-	-
	1.17	2119				2070 ^e e 2000 ^d		
$\text{Cu}_{12}\text{Li}_2\text{CO}$	1.17	1705	1.2	1.631	-	1950-1870 ^g	-	-
			0					
$\text{Cu}_{12}\text{Na}_2\text{CO}$	1.17	1690	1.2	1630	-	-	-	-
			2					
$\text{Cu}_{12}\text{K}_2\text{CO}$	1.18	1685	1.2	1611	$\Delta d=0.12$ ^c	1500-1400 ^{e, i, j}	-	1500-
	1.21		2		^d	1500-1520 ^f		1400 ^h

a- referência [44]	e- referência [48]	i- referência [52]
b- referência [45]	f- referência [49]	j- referência [53]
c- referência [46]	g- referência [50]	
d- referência [47]	h- referência [51]	

Nas Tabelas 1 e 2, podemos constatar a eficiência dos promotores coadsorvidos no processo dissociativo da molécula de CO (Figuras 3 e 4).

Verificamos que nossos resultados sem correlação e Tabela 2, os valores da geometria de adsorção para o sistema Cu_{12}CO , aproximaram-se mais dos resultados experimentais do que nossos cálculos com correlação eletrônica e os valores obtidos pelos autores citados na Tabela 3 e dados de **BAUSCHLICHER** e col. [54]. Esse ligeiro acréscimo na distância interatômica do CO no sistema Cu_{12}CO , em relação aos dados experimentais, para todos os métodos com inclusão da correlação eletrônica, é refletido na redução da frequência de estiramento para valores relativamente baixos comparados com os resultados experimentais. Por exemplo, os valores das frequências de estiramento **MIYOSHI** e col. [20] e **SIEGBAHN** e col.[59] para o sistema de $\text{Cu}_{12}(6,6)\text{CO}$ com CO adsorvido na configuração perpendicular foram de 1877 e 1700 cm^{-1} respectivamente, um pouco abaixo dos valores experimentais de 2000, 2090, 2070 e 1950-1870 cm^{-1} obtidos por **PAOLUCCI** e col.[47], **DUBOIS** e col. [49], **HESKETTE** e col. [48] e **HOFFMAN** [50] respectivamente.

Nosso cálculo, em nível MP2 para o sistema $\text{Cu}_{12}(6,6)\text{CO}$, apresentou um resultado para frequência de estiramento de CO de 2119 cm^{-1} , valor próximo ao relatado por **DUBOIS** e col. [49] (2090 cm^{-1}), apesar da distância C-O (1.175 Å) estar igualmente acima do valor experimental (1.148 Å). Na literatura citada, não foram encontrados estudos do sistema Cu_{12}CO na orientação paralela. Entretanto, segundo nosso modelo (Figura1) observamos que quando a molécula inclina, a energia de Fermi passa para um nível mais baixo, diminuindo a barreira de ativação e aumentando a capacidade do metal para retrodoação no orbital antiligante 2π do CO. Logo a distância C-O é aumentada e a frequência de estiramento reduzida.

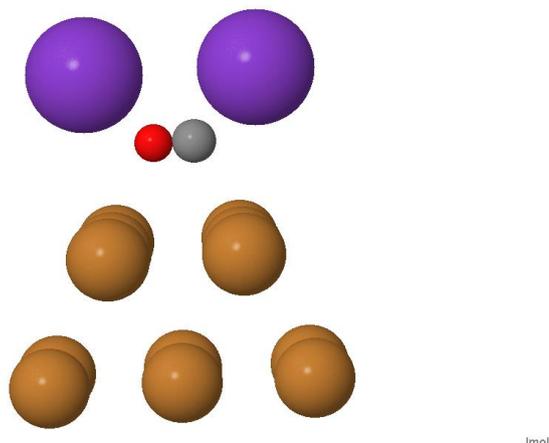


Figura 9. CO coadsorvido com átomos de Li, Na ou K na orientação paralela à superfície do Cu(100) modelada com o *cluster* Cu₁₂(6,6).

Tabela 3. Alguns resultados teóricos da literatura apresentando: orientação do CO em relação à superfície, distância C-O, frequência de estiramento C-O, método de cálculo utilizado e autor correspondente.

Sistema	Orientaçã o	d(C-O) Å	ν (CO) (cm ⁻¹)	Método	Autor
CO	Perp.	1.127	2240	HF (MP)	Miyoshi e col. [20]
CO	Perp.	1.13	2143	LCGTO-LDF	Görling e col. [17]
Cu ₁₂ (6,6)CO	Perp.	1.171	1877	HF (MP)	Miyoshi e col. [20]
Cu ₁₆ (6,6)CO	Perp.	1.16	1700	HF, ECP(CPP)	Siegbahn e col. [55]
Cu ₁₂ (6,6)CO	Perp. (em ponte)	1.116	2342	HF(SCF)	Pachioni e Bagus [29]
Cu ₃₂ (20,12)CO	Perp. (em ponte)	1.124	2227	HF(SCF)	Pachioni e Bagus [35]
Ni ₁₄ (10,4)CO	Perp.	1.18	1827	LCGTO-LDF	Görling e col. [17]
Ag ₁₂ (6,6)CO	Perp.	1.13	2238	HF (MP)	Miyoshi e col. [20]
Cu ₁₂ (6,6)Li ₂ C O	Perp.	1.21	1630	HF,ECP (CPP)	Siegbahn e col. [55]
Cu ₁₂ (6,6)K ₂ CO	Perp.	1.24	1574	HF (MP)	Miyoshi e col. [20]
Cu ₃₂ (20,12)K ₂	Perp.	1.18	1639	HF (SCF)	Pachioni e Bagus

CO					[29]
Ni ₁₄ (10,4)K ₂ C	Perp.	1.23	1589	LCGTO-LDF	Görling e col. [27]
O					
Ag ₁₂ (6,6)K ₂ CO	Perp.	1.23	1723	HF (MP)	Miyoshi e col. [20]
Cu ₁₂ (6,6)CO	Paralela	1.22	1510	HF, ECP (CPP)	Siegbahn e col. [55]
Cu ₁₂ (6,6)Li ₂ C	Paralela	1.3	1190	HF, ECP (CCP)	Siegbahn e col. [55]
O					

Orientação - orientação da molécula do CO em relação à superfície.

d(C-O) – distância entre os átomos de carbono e oxigênio em angstrom..

ν (CO) – frequência de estiramento entre os átomos de carbono e oxigênio em cm^{-1} .

Para o sistema Cu₁₂K₂CO, onde o CO é coadsorvido com os átomos de K na configuração perpendicular, nossos resultados em nível SCF (Tabela 2) referentes à geometria de adsorção (1.18 Å) e à frequência de estiramento (1645 cm^{-1}), aproximaram-se dos resultados de **PACHIONI e BAGUS [29]** para o mesmo tipo de cálculo (Tabela 3).

Estudos de **SETTE e col. [46]** e **PAOLUCCI e col. [47]** com NEXAFS (*Near-edge-X-ray-absorption fine-structure*) dos sistemas CO/Na/Pt(111) e CO/K/Cu(100), respectivamente com CO adsorvido na configuração perpendicular, relataram uma distância C-O de 0.12 ± 0.03 Å acima dos valores referentes à adsorção do CO na Pt(111) e Cu(110) na ausência de promotores (1.15 ± 0.03 Å e 1.148 ± 0.1 Å respectivamente). Assim, nos sistemas promovidos, teríamos para a distância C-O, 1.27 ± 0.06 Å e 1.268 ± 0.13 Å respectivamente. Contudo, **SETTE e col. [46]** e **PAOLUCCI e col [47]** admitiram um ângulo $\approx 15^\circ$ em relação ao plano normal à superfície para adsorção do CO, o que representa um valor significativo para sistemas promovidos, onde a influência de dois ou mais efeitos (eletrostáticos eletrônicos, geométricos e doação direta dos orbitais s dos metais alcalinos para o orbital antiligante da molécula) provavelmente devem estar presentes.

. Os resultados de **SETTE e col. [46]** e **PAOLUCCI e col. [47]** foram referenciados por **MIYOSHI e col. [31]** para adsorção perpendicular do CO com K no Cu(100). Esses autores [20] interpretaram a diferença encontrada por **SETTE e col. [46]** e **PAOLUCCI e col. [47]** como sendo a diferença entre as distâncias referentes ao CO livre e o CO coadsorvido com K na orientação perpendicular na superfície do Cu(100) o que implicaria o valor de 1.25 ± 0.03 Å. Assim, para **MIYOSHI e col. [20]**, o valor encontrado para a distância C-O de 1.241 Å com cálculos HF (MP) estavam em concordância com os dados experimentais (Tabela 3).

Na Tabela 2, temos as frequências de estiramento experimentais correspondentes ao sistema Cu₁₂(6,6)K₂CO com CO adsorvido na orientação perpendicular na faixa de 1500-1400 cm^{-1}

relatadas por **HESKETTE** e col. [48], **WALLDEN** e col. [52] e **LACKEY** e col. [53]. Convém salientar que os autores [56, 48, 50] analisaram a adsorção do CO na orientação perpendicular, admitindo que o eixo internuclear do CO estava inclinado $\approx 15^\circ$ da superfície normal. Na mesma Tabela 2, temos a faixa de frequência de 1500-1400 cm^{-1} atribuída à adsorção do CO no estado inclinado por **dePAOLA** e col. [51].

Uma análise detalhada do sistema Cu(100)/K/CO foi realizada por **DUBOIS** e col. [49]. Esses estudos de **DUBOIS** com EELS (*high-resolution electron-energy-loss spectroscopy*) mostraram uma forte dependência da frequência de estiramento do CO com o grau de cobertura do K (θ_K). Sete diferentes modos vibracionais do C-O foram observados, numa faixa de frequência de 900 a 2090 cm^{-1} , geralmente com cinco desses modos apresentados simultaneamente. Segundo **DUBOIS** e col. [49], o modo a 2090 cm^{-1} corresponde à frequência do CO em superfície Cu(100) na ausência de K (Tabela 2). Resultados com maior precisão podem ser obtidos das medidas TDS (thermal desorption spectroscopy). Contudo, o uso das áreas relativas dos picos para determinação das populações relativas dos estados também é suspeita, devido à variação das orientações da ligação CO. Os modos vistos a 1960 e 1500-1520 cm^{-1} aparecem com a primeira adição de potássio a $\theta_K=0.12$. Ambos os picos TDS e alta resolução EELS aumentam em intensidade com o grau de cobertura do K, θ_K até $\theta_K=0.19$ (\approx metade de saturação) com o aparecimento de três novos picos, 1700, 1420 e 1200 cm^{-1} . Para $\theta_K=0.27$ os picos a 1410 e 1200 cm^{-1} dominam o espectro. Para mais alta cobertura de K, os picos desaparecem com o surgimento de um novo pico a 900 cm^{-1} . O estado correspondente à faixa de 1500-1520 cm^{-1} foi observado por **HESKETT** e col.[48] através de um único pico EELS no Cu(100) (apesar deles terem utilizado $\theta_K=0.3$ no seu experimento) e também por **dePAOLA** e col. [51] no Ru(001) com $\theta_K=0.1$. No trabalho de **dePAOLA** esse pico foi associado ao CO paralelo ou inclinado em relação à superfície do substrato. Além dessas dificuldades, foi constatado que a variação dos picos a altas frequências é de $\approx 30\text{-}50\text{cm}^{-1}$ como acréscimo da dosagem do CO[49].

Para os sistemas não promovidos, os resultados obtidos com cálculos introduzindo correlação eletrônica por **MIYOSHI** e col. [20], **SIEGBAHM** e col. [55] e **GÖRLING** e col. [17] apresentaram valores um pouco elevados para a distância C-O e frequências de estiramento ligeiramente abaixo dos resultados experimentais (Tabela 3). Nossos resultados para distância C-O em nível MP2 estão de acordo com os demais cálculos com correlação eletrônica (Tabela 3) com exceção das frequências de estiramento que se aproximaram mais dos resultados experimentais.

Enquanto que nossos resultados, em nível SCF, correlacionaram bem com os resultados experimentais no que se refere à geometria de adsorção, porém as frequências de estiramento apresentaram valores um pouco elevados, conforme esperado.

Nos estados moleculares do mecanismo proposto (Figura 1), nossas análises estão baseadas principalmente nas geometrias de adsorção e nos processos de transferência de carga. Os valores relativos para as frequências de estiramento e energia de **FERMI**, em nível SCF foram bastante satisfatórios para nossos objetivos. A análise dos sistemas coadsorvidos através de nossos resultados e dados teóricos e experimentais da literatura, levaram-nos a supor que o estado pré-dissociativo corresponde à configuração inclinada, com o CO formando um ângulo de $\approx 15^\circ$ com a superfície normal para os sistemas estudados.

Admitimos também a possibilidade da existência de uma pequena barreira de potencial na orientação de $\approx 10^\circ$ da superfície normal, e uma segunda barreira de potencial que provavelmente seria vencida com maiores coberturas de K (\geq metade de saturação), ocasionando o aparecimento de novos picos a 1420 e 1200 cm^{-1} relatados por **DUBOIS** e col. [49].

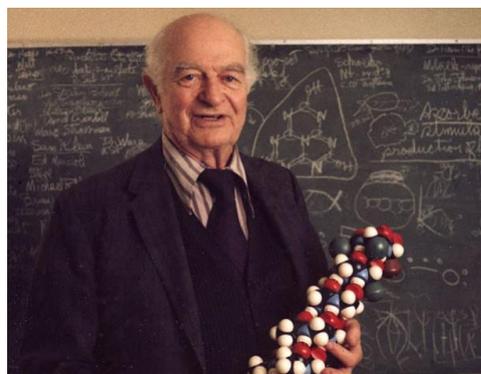
Ainda sobre os estudos de **DUBOIS** e col. [49], a primeira adição de K a $\theta=0.12$ corresponde a frequências de estiramento na faixa de 1500-1520 cm^{-1} , os valores apresentados na Tabela 3.6.9, para a adsorção perpendicular do CO, não correspondem ao estado pré-dissociativo, uma vez que o CO foi forçado a permanecer na orientação perpendicular, e os valores das frequências de estiramento são muito elevadas (1574-2238 cm^{-1}). E, por comparação com a adsorção do CO na superfície do Cu(100) não-promovida, os valores da distância C-O podem estar igualmente elevados e, conseqüentemente, as frequências de estiramento mais reduzidas do valor real. Uma conclusão definitiva para nossas suposições poderia ser obtida com cálculos dos sistemas promovidos com a otimização global do CO e, com *clusters* maiores, incluindo uma terceira camada para verificação dos efeitos a longas distâncias e polarização dos elétrons de valência. Porém, é um cálculo bastante custoso computacionalmente.

A grande influência dos promotores reduz significativamente a barreira de ativação, permitindo a dissociação do CO a $\approx 15^\circ$ da superfície normal, aproximando-se da dissociação do O_2 (energia de ligação de 118,9 Kcal/mol) com sistemas não-promovidos [56]. Outros sistemas analisados da quimissorção do CO [57, 58 e 59] apresentaram frequências equivalentes a do CO adsorvido no estado inclinado nos sistemas coadsorvidos [51]. O CO adsorvido em sítio-degrau por na Pt [6(111) x (111)] por **HOSPSTER** [60] e no Ni [5(111) x (110)] **ERLEY** e col [57] e em sítios semelhantes à vacâncias na superfície aberta do Fe(111) por **SEIP** e col. [59], exibiram frequências de estiramento de 1400, 1520 e 1570 cm^{-1} respectivamente. **THANH HAI PHAM** e col. [61] sugeriram o mecanismo direto de dissociação do CO pelo caminho de ativação, o que poderá lançar uma nova luz sobre a otimização do desempenho de catalisadores de $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ alterando as facetas de cristal. E **XINXIN TIAN** e col., trabalhando em cobertura de saturação, encontrou várias frequências do CO para cada sítios de adsorção [62].

Tabela 4 cargas atômicas totais dos sistemas: $\text{Cu}_{12}\text{Li}_2\text{CO}$, $\text{Cu}_{12}\text{Na}_2\text{CO}$ e $\text{Cu}_{12}\text{K}_2\text{CO}$ na configuração paralela.

Átomos	$\text{Cu}_{12}\text{Li}_2\text{CO}$	$\text{Cu}_{12}\text{Na}_2\text{CO}$	$\text{Cu}_{12}\text{K}_2\text{CO}$
Cu1	0.157	0.112	0.040
Cu2	0.157	0.112	0.040
Cu3	-0.387	-0.228	-0.211
Cu4	-0.387	-0.228	-0.211
Cu5	-0.206	-0.163	-0.226
Cu6	-0.206	-0.163	-0.226
Cu7	-0.083	-0.190	-0.122
Cu8	0.072	0.087	0.077
Cu9	-0.083	-0.190	-0.122
Cu10	-0.190	-0.170	-0.153
Cu11	0.097	0.112	0.166
Cu12	-0.190	-0.170	-0.153
Li1, Na1, K1	0.550	0.502	0.474
Li2, Na2, K2	0.544	0.468	0.625
Soma dos elétrons	1.094	0.970	1.099
C	0.319	0.268	0.306
O	-0.163	-0.159	-0.223

Analisando as cargas atômicas totais dos sistemas $\text{Cu}_{12}\text{Li}_2\text{CO}$, $\text{Cu}_{12}\text{Na}_2\text{CO}$ e $\text{Cu}_{12}\text{K}_2\text{CO}$, adsorvidos na orientação paralela à superfície (Tabela 4), podemos observar que os átomos dos metais alcalinos, Li, Na e K, eles permaneceram com cargas formais positivas de 1.194, 0.970 e 1.018 respectivamente. Isso significa que, apesar de cada átomo do metal alcalino possuir um elétron no orbital de valência, os dois átomos de Li doaram 0.906 elétrons para a superfície, os dois átomos de Na 1.030 elétrons e os dois átomos de K 0.982 elétrons. A transferência de carga de $\approx 1e^-$ foi bastante discutida no estudo do Cr_5N_2 [36] e ligas bimetálicas [37] ressaltando que, segundo o princípio da eletroneutralidade de **PAULING**, em um cristal ou molécula somente é permitido M^+ , M^0 e M^- , mas não cargas superiores a ± 1 [34].



YAOYAO SHEN e col. [63] estudando a teoria do funcional da densidade no mecanismo de detecção de CO em superfície de Cu_2O (1 1 1) verificaram que a maior transferência de carga de (0,619 e^-) ocorreu com a adsorção de CO no O pré-adsorvido nessa superfície. Totalmente compreensível segundo o princípio da eletroneutralidade de PAULING a cima citado [34]. Ainda usando cálculos dos primeiros princípios, foi estudado o papel dos defeitos no ajuste da adsorção da molécula de CO sobre o *cluster* Co13 suportado por grafeno, com foco nas geometrias, estabilidades de adsorção, e propriedades eletrônicas. Verificou-se que as interfaces de Co13-grafeno exibem caracteres de ligação covalente mais estável no suporte de vacâncias C. Os suportes estabilizam a adsorção da molécula de CO intacta e dissociativa sobre compósitos Co13 / grafeno, especialmente nas vacâncias e os suportes dopados com N superam os demais. Além disso, a molécula de CO intacta foi energeticamente mais favorável do que a sua adsorção dissociativa sobre todos os compósitos analisados por WANG e WANGS [64]. Neste trabalho e em outros grupos de pesquisa foi verificado que preferencialmente o CO é adsorvido na superfície pelo átomo de carbono. A reação de dissociação ocorrerá sob condições favoráveis, por exemplo os orbitais metálicos constatados por PAULING [34], para uma maior transferência de carga, além do efeito geométrico citado neste trabalho, e em outros anteriores de J. PAUL, KO, MANDIX, MOON, GLAND e DWYER [25-27, 36, 37].

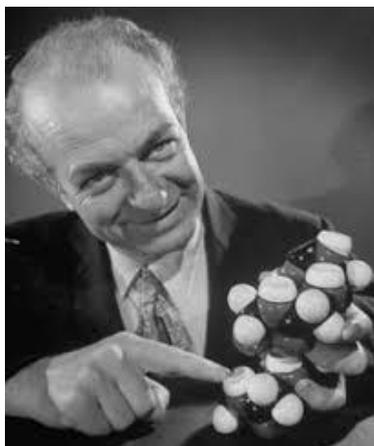
As adsorções de moléculas de CO no grafeno puro, defeituoso, e dopado com Sb foram também investigadas através dos cálculos da teoria do funcional de densidade (DFT). As geometrias estáveis, as propriedades eletrônicas e as transferências de carga dos sistemas baseados em grafeno foram calculadas para estudar a interação entre a molécula de CO adsorvida e o material construído. Verificou-se que apenas uma fraca adsorção física ocorreu quando o CO foi colocado no grafeno puro e no grafeno dopado. Ao contrário, o grafeno defeituoso exibiu uma alta afinidade à molécula de CO, atuando como um potencial de detecção do CO através de uma forte quimissorção com a alta energia de adsorção de ~ 1.996 eV, que foi pouco afetada pelo aumento do efeito de cobertura. Além disso, essa energia de adsorção foi calculada para ser aumentada em $\sim 62,6\%$ e houve carga extra de 0,31 elétrons transferida da molécula de CO adsorvida para o grafeno defeituoso sob o campo elétrico negativo. A equipe de pesquisa formada por SHULINYANG, GUILI, HUOXIXU, BOXU, HUIPENGLI, ZHIGAOLAN e ZHAOWANG, revelou que o campo elétrico aplicado poderia ser um método eficaz para melhorar o desempenho de detecção de gás do grafeno defeituoso [65]. O aumento significativo da densidade eletrônica em defeitos de superfície e conseqüentemente na atividade catalítica devido ao acréscimo de transferências de carga, foi calculado em trabalhos anteriores [36, 37]. A

possibilidade da viabilidade econômica da aplicação de um campo elétrico será sem dúvida uma solução bastante eficaz.

Catalisadores à base de Cu modificados com metais alcalinos são também bastante importantes na síntese de metanol à baixa temperatura e álcoois superiores a partir de *syngas*. Cálculos de teoria do funcional da densidade spin-polarizada com modelos periódicos foram realizados para um modelo de catalisador $K_2O / Cu (111)$ para investigar as interações entre K_2O e $Cu (111)$ e ativação de CO. Os resultados mostraram que K_2O interage fortemente com a superfície do $Cu (111)$ via transferência eletrônica entre o K_2O e a superfície do $Cu (111)$. Isso altera a ativação de CO e modula o mecanismo de formação dos oxigenados iniciais de C2. Embora o K_2O promova significativamente a dissociação direta de CO, a dissociação de CO assistida por H ainda é a via mais energeticamente favorável para esse tipo de reação. A via de reação ideal para a formação de oxigenado C2 é proposta com base em um cálculo de elástico da imagem de escalada. Estes resultados esclarecem os efeitos do K_2O em catalisadores à base de Cu elucidam o mecanismo de formação de oxigênio C2 durante a síntese do álcool a partir de *syngas* **TAOZHANG, JUNFENGZHANG, QINGDEZHANG, GUOHUIYANG, NORITATSUTSUBAKI, e YISHENGTAN** [66]. Provavelmente os resultados obtidos com a substituição do K pelo Li ou Na, seriam insignificantes conforme verificamos neste trabalho.

Outras linhas de pesquisa têm destaque na solução do EFEITO ESTUFA como a oxidação do CO.

OXIDAÇÃO DO CO



O desenvolvimento de catalisadores altamente eficientes, estáveis e de baixo custo é geralmente considerado a chave para resolver o aumento drástico da emissão de monóxido de carbono (CO).

Os *clusters* bimetálicos $Cu_{13-m}Ni_m$ ($m = 0, 1, 13$) têm sido propostos para simulação de novos catalisadores, e suas propriedades eletrônicas, químicas e reação de oxidação catalítica de CO são sistematicamente calculadas por cálculo *ab initio* de DFT. Quando uma molécula de O_2 é adsorvida no sítio ativo de $Cu_{13-m}Ni_m$ do *cluster*, a reação de decomposição da molécula de O_2 ocorre

primeiramente, ao invés da coadsorção da molécula de O_2 e CO, que é modificada pelo mecanismo tradicional de **LANGMUIR-HINSHAW** (LH). Ao analisar a barreira de energia de reação de cada etapa no *clusters* de Cu_{13} -mNim, **T.T.LI, HE, ZHANG e CHENG [67]**, constataram que a etapa determinante da taxa é a reação de oxidação entre um átomo de oxigênio dissociado e monóxido de carbono, que é impedida por uma barreira de ativação significativa. Além disso, simulações microquímicas prevêem que a liga $Cu_{12}Ni$ é extremamente eficiente na catalisação da oxidação de CO.

Tendo em vista que a molécula de O_2 tem uma energia de ligação de $118,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$, sua dissociação ocorre mais facilmente para uma mesma superfície do que a de CO com $256,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Essa dependência da Energia de Ligação molecular com o processo dissociativo foi analisada em um trabalho que está sendo submetido também em comemoração aos 25 anos da eterna presente ausência do nosso grande mestre **LINUS PAULING desde agosto de 1994**.

Nos estudos das reações de oxidação do CO, **APANEE** e colaboradores realizaram uma pesquisa com o objetivo de comparar seus catalisadores de Pt/CeO₂, Au/CeO₂ e Au/Fe₂O₃ que exibem alta atividade em reações de oxidação seletiva de CO e WGS à baixas temperaturas na faixa de 200-250° C como catalisadores de referência [68].

A reatividade intrínseca dos catalisadores de ouro dispersos atômica para a oxidação de CO a baixas temperaturas (L-T) permanece uma questão elusiva. Aqui, dois tipos de ouro atômica dispersos com diferentes cargas suportadas em nanocérios preparadas através de um método de precipitação por deposição foram avaliados por **XIU-LING WANG, XIN-PU FU, WEI-WEI WANG, CHAO MA, RUI SI e CHUN-JIANG JIA [69]**. Diferentes comportamentos na reação catalítica de oxidação de CO foram exibidos nos dois tipos de catalisadores de ouro. Estas espécies de ouro fracamente ancoradas no catalisador 1% Au / CeO₂ (1% em peso de ouro) revelaram reatividade crescente sob a condição de reação, enquanto aquelas fortemente ancoradas no catalisador 0,5% Au / CeO₂ (0,5% peso de ouro) foram inativas.

Até então, várias tecnologias de pós-tratamento de gases de escape foram desenvolvidas para reduzir as emissões de saída do motor. As fontes continuam sendo os principais poluentes atmosféricos externos, isto é, compostos orgânicos voláteis (VOCs), óxidos de nitrogênio (NO_x) e materiais particulados (MP), compostos de carbono sólido (fuligem) e compostos carbonados não queimados. Portanto, os catalisadores de oxidação serão sempre necessários para aumentar a taxa da reação à baixas temperaturas. Entre os muitos catalisadores de oxidação desenvolvidos desde a década de 1980, os catalisadores baseados em Cério ainda parecem ser os candidatos mais promissores para os DPFs, uma vez que exibem excelentes propriedades redox e são menos caros que os metais nobres. Além disso, tanto a atividade quanto a estabilidade do Cério podem ser

melhoradas com a adição de metais (por exemplo, metais de terras raras, metais de transição, metais alcalinos e metais alcalino-terrosos) à rede do cristalina.

Então, esse cenário de catalisadores de oxidação de fuligem foi revisado por **DEBORA FINO** e col. [70]. Os principais fatores que afetam a atividade de catalisadores em pó foram por eles destacados, como também examinados todos os modelos cinéticos de oxidação numa revisão crítica dos avanços nas abordagens de modelagem. Concluindo que, como os DPFs exibem uma complexidade intrínseca, seu comportamento catalítico geralmente resulta em uma combinação não-linear de fenômenos em multi-escala.

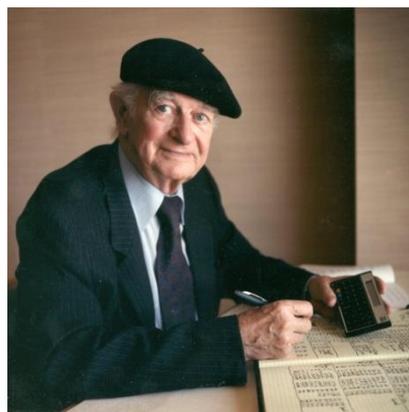
Trabalhos anteriores utilizando cálculos *ab-initio* Hartree-Fock com Potencial Efetivo do Carço (ECP) com promotores alcalinos e alcalinos terrosos introduzidos na rede dos catalisadores mostraram um aumento considerável na atividade de reações de dissociação de acordo com nosso modelo de mecanismo baseado na Ressonância não Sincronizada das Ligações Covalentes de **L. PAULING** [34, 36 e 37].

Sabe-se também que a estabilidade do catalisador heterogêneo é crítica para sua vida útil. E para melhorar a estabilidade térmica de Pt/TiO₂, **WEIBI, YANJIEHU, HAOJIANG, HUIYU, WENGELI, e CHUNZHONGLI** [71] adotaram um processo de *doping* de superfície *in situ* e com esse método prepararam um catalisador resistente a altas temperaturas e aplicado à oxidação catalítica do CO. Os resultados mostraram que o Pt/TiO₂ dopado com N exibiu melhor estabilidade, e sua temperatura de conversão CO total foi controlada dentro de 10 ° C a 500 ° C ($\Delta T_{100} = 10 \text{ }^\circ \text{C}$), que é mais estável que 70 ° C do Pt puro /TiO₂ ($\Delta T_{100} = 70 \text{ }^\circ \text{C}$). Vários são os trabalhos que utilizam o cobre em catálise heterogênea.

LUKIYANCHUK, RUDNEV, SEROV, KRIT, LUKIYANCHUK e NEDOZOROV demonstraram que a atividade catalítica na reação de oxidação de CO nas superfícies com fibras feitas de liga de FeCrAl na morfologia e revestidas de cobre, é superior à das fibras de cobre puro [72].

Estudos de Dinâmica Molecular baseados em teoria *ab initio* foram realizados por **YANG-GANG WANG, YEOHOON YOON, VASSILIKI-ALEXANDRA, GLEZAKOU, JUN LI, e ROUSSEAU** para analisar a transferência de carga de óxido redutível-metal em processos catalíticos fornecendo maiores detalhes para o entendimento sobre o mecanismo catalítico de oxidação de CO em Au / TiO₂ [73].

A princípio a carga/descarga do *cluster* durante o ciclo catalítico de oxidação de CO aumenta e controla a quantidade de O₂ adsorvido na interface óxido /*cluster* influenciando fortemente a energia de todos os passos redox nas conversões catalíticas. E a Teoria de Pauling contribui significativamente para compreensão dos ciclos catalíticos, **L. PAULING** [39].



5 REAÇÕES FOTOCATALÍTICAS

Dos gases predominantes para o EFEITO ESTUFA o CO₂ é o principal contribuinte para o aquecimento global. Nos últimos anos a pesquisa em ciência e tecnologia dos materiais tem convergido atenções para reações fotocatalíticas. A fotossíntese natural é um processo conduzido pela luz solar utilizado pelas plantas para converter CO₂ e água em moléculas de carboidratos. O objetivo da fotossíntese artificial é a redução do CO₂ diretamente do ar para produtos de valor agregado de alta pureza à pressão atmosférica.

Para essas reações geralmente tem sido usado materiais semicondutores com potenciais suficientes para a redução de CO₂ conduzindo preferencialmente para uma maior eficiência e rendimento em produtos químicos valiosos, ou diretamente para a obtenção do CO. Os semicondutores ao contrário dos condutores utilizados para dissociação das moléculas diatômicas, apesar de menos ativos são também seletivos. Diversos resultados têm mostrado que a redução fotocatalítica solar pode ser aplicada com sucesso para reduzir o CO₂ da atmosfera.

A conversão fotocatalítica de CO₂ no M_{0.33}WO₃ (M = K, Rb, Cs), diretamente do ar com alta seletividade foi estudada por XIAOYONG WU e col. O Mecanismo completo de reação foi analisado por cálculos teóricos e experimentos através de Espectros Induzidos. Os resultados revelaram que o átomo de metal alcalino introduzido ocupava o túnel de estrutura hexagonal e doava mais elétrons livres para reconstruir a estrutura eletrônica do M_{0.33}WO₃ que pode melhorar a transição polar, modificar a estrutura da banda de energia, seletivamente adsorver CO₂ mais do que o O₂ do ar, diminua a energia de ativação da reação do CO₂, e finalmente faça a efetiva redução de CO₂ no ar uma realidade [74]. Aqui mais uma vez foi demonstrada teórica e experimentalmente as propriedades promotoras bastante eficientes dos metais alcalinos que influenciam no mecanismo e cinética das reações salientadas neste nosso trabalho.

Conversão fotocatalítica de CO₂ e H₂O em combustíveis úteis por catálise com composições nanoestruturadas foi também investigada. A nano-catálise de Cu-TiO₂ foi preparada com sucesso pelo método sol-gel e utilizada para foto-redução solar de CO₂ em fase gasosa e líquida. A adição

de Cu à matriz de TiO₂ modifica sua estrutura cristalina, melhora sua propriedade ótica e aumenta a atividade fotocatalítica na redução de CO₂ [75].

Na tentativa de desvendar o mecanismo, uma investigação com cálculos *ab initio* da Teoria do Funcional da Densidade conseguiu explicar razoavelmente a observação experimental sobre o aumento significativo da atividade da reação de separação fotocatalítica da água em α -Ga₂O₃ carregado com um cocatalisador de óxido de níquel altamente ativo na região UV. Cálculos de densidade de estados demonstraram que a adsorção em *clusters* de NiO na superfície (012) é mais favorável à separação e transferência de elétrons em orifícios fotogerados [76]. No entanto, o mecanismo de trabalho dos cocatalisadores ainda não é totalmente compreendido.

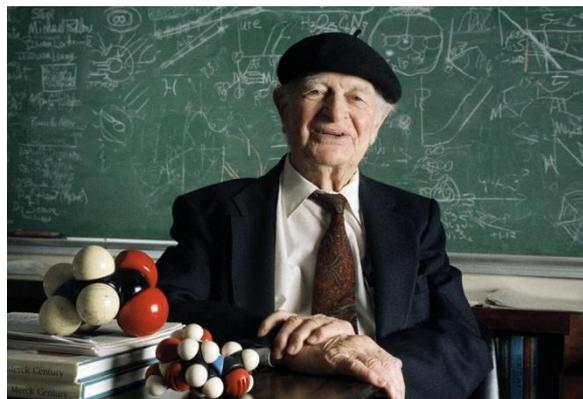
YANGLIZHI e col. [77], sintetizaram uma série de materiais CdS /CdWO₄ heteroestruturados depositando seletivamente nanopartículas de CdS nas bordas das nanoplacas de CdWO₄. Resultados de investigações mostraram que os materiais CdS/CdWO₄ exibem maior atividade fotocatalítica do que CdS e CdWO₄ puros. Sugeriram então que a atividade de aprimoramento da fotoredução de CO₂ pode ser atribuída ao mecanismo de transferência de carga do esquema Z, baseado nas análises dos produtos de redução de CO₂ e na estrutura da banda de CdS e CdWO₄. Provavelmente a deposição seletiva de nanopartículas de CdS nas bordas das nanoplacas de CdWO₄ formou sítios semelhantes a degraus intensificando a transferência de carga devido à formação de estruturas de bandas já discutida em trabalhos anteriores [36-37] sendo mais uma consequência do efeito do efeito geométrico sobre o mecanismo da reação.

Uma arquitetura composta única de nanotubos de TiO envolto por óxido de grafeno para a redução fotocatalítica de CO₂ com taxa de formação de CO cerca de uma ordem de magnitude mais elevada do que a partir de grafeno suportado TiO₂ nanocristais foi desenvolvida por YALAVARTHI RAMBABU, e col. [78].

As propriedades da superfície da triazina e da g-C₃N₄ (001) à base de heptazina foram diferenciadas para melhor compreensão da função básica de cada arcabouço na redução catalítica do CO₂ para o CO via DFT-D por FANGWANG e colaboradores. Descobriram que o g-C₃N₄ (hg-C₃N₄) (001) baseado em heptazina possui menor intervalo de bandas e distribuição eletrônica mais deslocada em comparação com a superfície de g-C₃N₄ (tg-C₃N₄) triazina, o que leva a maior absorção de luz visível e mobilidade de elétrons que favorece seu desempenho catalítico. Além disso, a barreira de energia da conversão de CO₂ é significativamente reduzida, conduzindo a uma maior atividade de redução, e o intermediário COOH é o produto preferido [79].

A eficiência dos processos dissociativos nas superfícies irregulares tem sido exemplificado desde as décadas de 80 como nos trabalhos de PACCHIONI E BAGUS [25], RÖSCH, GÖRLING, KNAPPE E LAMBER [26] os quais tentamos incorporá-los neste trabalho através

da generalização do nosso modelo e de mecanismo baseado na Teoria de LINUS PAULING [39].



6 REAÇÕES DE ELETRORREDUÇÃO

Entretanto, Energia Renováveis como a Solar e a Eólica têm sido consideradas Fontes Intermitentes. E a reação de eletrorredução de CO_2 (CO_2RR) é considerada um caminho promissor para converter gases de efeito estufa em combustíveis e produtos químicos de alto valor agregado, além de ser um método eficaz para armazenar energia renovável intermitente.

Embora as superfícies de Cu policristalinos sejam conhecidas há muito tempo como únicas em suas capacidades de catalisar a conversão de CO_2 em combustíveis C1 e C2 de ordem superior, como hidrocarbonetos (CH_4 , C_2H_4 , etc.) e álcoois (CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), a seletividade do produto continua sendo um desafio para uma compreensão mecanicista satisfatória.

A redução eletrocatalítica de dióxido de carbono (CO_2RR) para recursos de carbono reutilizáveis é também um passo significativo para equilibrar o ciclo do carbono. Assim, exemplos de avanços recentes no desenvolvimento de catalisadores nanoestruturados e compreensão mecanicista da eletrorredução de CO_2 (CO_2RR) têm sido discutida como: a estrutura de um catalisador (orientação do cristal, estado de oxidação, disposição atômica, defeitos, tamanho, composição da superfície, segregação, etc.), assim como os eletrólitos desempenham papéis determinantes na atividade e seletividade da reação, além da importância dos métodos de caracterização *in situ* operando para compreender a CO_2RR .

Diversas modelagens microquímicas baseadas em primeiros princípios da redução de CO_2 (CO_2RR) foram realizadas para melhor compreensão dos mecanismos por **ROSA M.** e col.[80]. Apesar da redução eletroquímica de CO_2 (CO_2RR) para oxigênio e hidrocarbonetos de alta densidade de energia, além do CO ser importante para o armazenamento de energia renovável em larga escala e de longo prazo, o passo chave da formação da ligação C-C necessária para a geração de produtos C2 induz uma barreira adicional na reação. Isso inevitavelmente cria maiores superpotenciais e maior variedade de produtos em comparação com a conversão de produtos de

CO₂ para C1 e foi analisado detalhadamente por **YAO ZHENG** e col. [81]. Portanto, é necessária uma compreensão profunda do mecanismo catalítico para avançar o projeto de eletrocatalisadores eficientes para controlar a via de reação aos produtos desejados. Uma discussão aprofundada dos aspectos mecanicistas de várias vias de reação C2 em catalisadores à base de cobre será um passo promissor para próximas pesquisas.

Espectroscopia de reflexão total *in situ* no infravermelho (ATR-IR) tem sido também adotada com sucesso para estudar a interface eletroquímica da reação de redução do CO₂ (CO₂RR) e avançou significativamente nosso entendimento desta reação. Nesta perspectiva, são discutidos esses avanços, assim como os desafios e oportunidades enfrentados para o estudo adicional de CO₂RR por essa técnica [82]. E **XINTONG YUAN** e col. [83] descrevem essa comunicação com um método de crescimento mediado por sementes para sintetizar nanoconchas de liga de Pd-Au ultrafinas com grau de liga controlável em nanocubos de Pd. Sítios de Pd-Au apropriadamente proporcionais e doação eletrônica retroativa de Au para Pd. Espectros de infravermelho de reflexão total atenuado e os cálculos da teoria do funcional da densidade esclarecem o mecanismo de reação.

No cátodo Ni / SDC de uma célula de eletrólise de óxido sólido (SOEC) observou-se as etapas de transferência de carga possíveis, incluindo transferência de carga de um ou dois elétrons. Verificou-se que a vacância de oxigênio na interface pode aumentar notavelmente a absorção e redução de CO₂ e a dessorção de CO é a etapa de controle de taxa, independentemente do excesso de potencial do eletrodo [84].

O mecanismo eletrocatalítico de reação de redução de CO₂ (CO₂RR) em superfícies de eletrodos de prata tem sido investigado utilizando a teoria do funcional de densidade baseada nas estruturas geométricas e eletrônicas do reagente, estados de transição, intermediários e produtos. Os resultados calculados mostraram que o hidrogênio adsorvido na superfície pode promover a conversão de CO₂ para os intermediários COOH e monodentado HCOO (HCOO M), e a H₂O pode ajudar a promover a formação de CO. Esta descoberta mostra que a seletividade de CO₂RR para CO sobre HCOOH é um efeito sinérgico do controle termodinâmico e cinético, que depende fortemente das estruturas geométricas e eletrônicas das superfícies dos eletrodos de prata [85]. Ainda sobre estruturas geométricas trabalhos experimentais, na hidrogenação de CO₂ a olefinas leves, o efeito do tamanho dos poros nas propriedades físico-químicas de catalisadores de Fe-Co / K-Al₂O₃ e na sua atividade catalítica é determinante, atingindo o rendimento máximo com tamanho de poro de 49,7 nm [86].

Recentemente, numerosas estruturas metal-orgânicas (MOF) e seus materiais derivados têm sido amplamente desenvolvidos como eletrocatalisadores para redução de CO₂ devido à sua estrutura

única, incluindo porosidade, grande área superficial específica e estruturas químicas sintonizáveis. Uma revisão foi realizada agora em abril de 2019 por SHAO PING e col. discutindo principalmente suas sínteses e mecanismos [87]. **Outros** avanços em redução eletroquímica de CO₂(ECR) dos últimos três anos foram revisados por FENGTAO ZHANG, HONGYE ZHANG e ZHIMIN LIU com foco nos desenvolvimentos de eletrólitos, eletrocatalisadores e novas estratégias para ECR [88].

CAPTURA DE CO₂

A tecnologia de captura e armazenamento (CCS) é considerada por vários pesquisadores a opção mais eficaz para aliviar o problema do EFEITO ESTUFA a curto prazo. Diante das alternativas mencionadas para um fim sustentável das moléculas de CO₂, recentemente outros grupos de pesquisa vêm desenvolvendo materiais para a otimização da sua “**Captura**”.

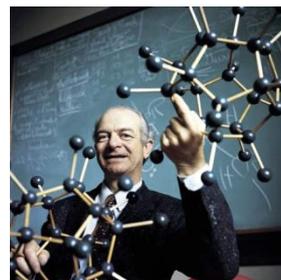
Visando a captura de CO₂ a baixa pressão devido à pressão parcial de CO₂ nos gases de combustão (0,01 MPa-0,02MPa), um método fácil foi efetivado para construir a estrutura funcional da UiO-66 através da mistura de ligantes de ácido tereftálico e ácido 1,2,4-benzenetricarboxílico. Solventes eutéticos profundos acrescentados às estruturas orgânicas de metal do tipo UiO-66 são indicados como locais de metal aberto preservados e de adsorção extra para captura de CO₂ [89].

CHANGCHUNJI, YUDONGWANG, e NINGZHAO [90], sintetizaram compostos de hidrotalcite-SBA-15-Cu-Al para captura de CO₂. As capacidades de adsorção do compósito são obviamente melhoradas em comparação com o SBA-15 puro ou a hidrotalcite. As previsões do modelo de desativação correspondem a curvas de ruptura desses compósitos.

Recentemente, os polímeros orgânicos porosos iônicos também foram tomados como uma espécie de material candidato promissor para abordar a questão da captura e conversão de CO₂. Segundo os pesquisadores **ZHI-WEI LIU e BAO-HANG HAN [91]**, em comparação com a maioria dos materiais porosos neutros, os polímeros orgânicos porosos iônicos exibem geralmente melhor capacidade de captura de CO₂ e de conversão em carbonatos cíclicos via reação com epóxidos devido à existência de sítios iônicos na estrutura porosa. Os autores apresentaram uma revisão com os recentes progressos no emprego desses polímeros. Dentre esses vários materiais adsorventes para CCS, a sílica modificada por amina também tem tido seu destaque. E uma revisão sobre essa linha de pesquisa foi realizada por **SIQIAN ZHANG e WHA-SEUNG AHN [92]**.

7 CONCLUSÃO

A condição de estado estacionário (homogeneidade do ciclo de transferência de carga) e estabilidade da rede (tempo de vida útil do catalisador), estão intimamente relacionados com o princípio da eletroneutralidade de **PAULING**. Logo, as moléculas, quando adsorvidas nas superfícies catalíticas, devem formar um sistema metálico que provavelmente conservará todas as características metálicas analisadas detalhadamente por **PAULING** [34] e trabalhos anteriores da nossa equipe [35- 40].



Neste trabalho, observamos que, apesar de cada átomo do metal alcalino possuir um elétron no orbital de valência, os dois átomos de Li doaram 0.906 elétrons para a superfície, os dois átomos de Na 1.030 elétrons, e os dois átomos de K 0.982 elétrons. A transferência de carga de $\approx 1e^-$ foi bastante discutida no estudo do Cr_5N_2 [36] e ligas bimetálicas [37] ressaltando que, segundo o princípio da eletroneutralidade de **PAULING**, em um cristal ou molécula somente é permitido M^+ , M^0 e M^- , mas não cargas superiores a ± 1 [34].

Como os promotores interferem em uma ou várias etapas do mecanismo, a otimização do processo consiste na eliminação não apenas da barreira de potencial existente na quebra da ligação C-O, já observada por alguns autores, mas de todos os bloqueios que interferem no ciclo catalítico, a fim de obtermos uma corrente contínua com tempo máximo de vida útil do catalisador. Isso ocorre porque as barreiras de potenciais existentes entre algumas ou todas as etapas, oferecem resistência à corrente cíclica gerada pela transferência de elétrons de átomo para átomo através de mudanças sucessivas e não-sincronizadas das ligações covalentes. Assim sendo, os sistemas coadsorvidos com metais alcalinos apresentam certa desvantagem com respeito à eletroneutralidade do catalisador e conseqüentemente ao tempo de vida útil em relação aos sistemas bimetálicos já analisados.

Contudo, os sistemas CO coadsorvido com metais alcalinos apresentaram resultados de frequência de estiramento semelhantes aos sistemas com CO adsorvido em sítio-degrau no Ni[5(111) x (110)] [57] e Pt [6(111) x (111)] [60] e em sítios de vacâncias na superfície aberta do Fe(111) [59], ou seja de 1400 à 1570 cm^{-1} , o que confirma o estado inclinado precursor da dissociação do nosso modelo de mecanismo discutido em trabalhos anteriores de promotores na

rede e sistemas bimetálicos quanto à influência do efeito geométrico com acréscimo da densidade eletrônica..

A presença de estados inclinados em sistemas coadsorvidos demonstrados por várias equipes teóricas e experimentais neste trabalho, é mais um suporte do nosso modelo de mecanismo baseado na Teoria da Ressonância Não-Sincronizada das Ligações Covalentes de **PAULING**. Neste modelo está incluído os mecanismos específicos mais citados na literatura, ou seja, efeito *stark*, *through-metal*, geométrico, transferência de carga direta promotor-molécula e rehibridação da ligação metal-molécula para sp^2 . Esses mecanismos procuram explicar a influência dos promotores na dissociação das moléculas diatômicas nas superfícies dos metais de transição. Contudo, as mudanças observadas nas frequências de estiramento das moléculas adsorvidas são geralmente o resultado de efeitos sinérgicos com importâncias relativas diferentes para cada sistema. Por exemplo, a interação eletrostática prevalecendo a grandes distâncias, e o acréscimo da doação de retorno proveniente dos elétrons polarizados do Cu prevalecendo a pequenas distâncias.

Nos sistemas $Cu_{12}Li_2CO$, $Cu_{12}Na_2CO$ e $Cu_{12}K_2CO$, as energias de Fermi correspondentes às configurações paralelas foi de - 4,183 eV, -3,824 eV e -3,436 eV respectivamente, indicando um acréscimo na ordem inversa dos seus potenciais de ionização. Esse tipo de efeito *through-metal*, bastante comentado na literatura está indicado no nosso mecanismo.

Um maior grau de cobertura do metal alcalino levaria a um acréscimo do efeito, transferência de carga direta promotor-molécula. Sugerimos aqui um estudo detalhado das condições do processo no sentido de viabilizar um possível efeito sinérgico do metal alcalino ou alcalino terroso também utilizado como “ânodo de sacrifício” em chaminés de fábricas ou exaustores automotivos.

A análise dos sistemas $Cu_{12}Li_2CO$, $Cu_{12}Na_2CO$ e $Cu_{12}K_2CO$ levaram-nos a concluir que o efeito promotor dos metais Li, Na e K são quase equivalentes, e que nossos cálculos em nível SCF e MP2 permitiram boa visão do processo dissociativo interpretado segundo o mecanismo baseado na Teoria da Ressonância Não-Sincronizada das Ligações Covalentes de **PAULING**.

A verificação da precisão dos métodos teóricos assim como a avaliação conclusiva do nosso estudo do mecanismo, são dificultadas pelas diferenças entre os dados experimentais obtidos por algumas equipes de pesquisa, assim como pela larga faixa de medidas para um mesmo equipamento observada claramente nos resultados acima discutidos.

Os cálculos teóricos, principalmente os de Primeiros Princípios e com DFT, têm evoluído significativamente a cada ano, e apresentam-se como excelentes ferramentas para simulação de catalisadores heterogêneos com grande precisão. Todo mecanismo e cinética das reações catalíticas

podem ser detalhadamente analisados colaborando significativamente com os trabalhos experimentais para redução de custos, tempo operacional e trabalho dos pesquisadores.

Cálculos *ab initio* enfatizando a importância da compreensão do ciclo catalítico completo das transferências de cargas e distâncias interatômicas das dissociações catalíticas do CO, NO, O₂, N₂ e H₂ sobre superfícies de vários metais de transição foi realizado pelo nosso grupo de pesquisa baseado no Modelo de Mecanismo segundo teoria de PAULING [39], está sendo submetido.

Nos últimos anos a pesquisa em ciência e tecnologia dos materiais tem convergido atenções para reações fotocatalíticas geralmente usando materiais semicondutores com potenciais suficientes para a redução de CO₂ conduzindo a uma maior eficiência e rendimento dos produtos químicos sendo eles valiosos, ou diretamente para a obtenção do CO.

Acreditamos que este estudo sobre o mecanismo de dissociação da molécula de CO, contribua para o projeto de catalisadores mais seletivos via reações de redução do CO₂ por eletrorredução ou fotocatalítica, pela compreensão mecanicista da conversão complexa, multiproton e multieletrônica do CO₂, uma vez que o CO mesmo involuntariamente, aparece como produto ou subproduto da reação.

Melhores otimizações de catalisadores ativos e seletivos são facilitadas por estudos mecanicistas teóricos e experimentais onde além do projeto da estrutura eletrônica leva-se em consideração por exemplo as interações eletrólito-intermediários em alguns casos, além de uma série de ajustes das condições experimentais aparentemente simples operações unitárias.

Verifica-se a utilização do cobre em diversos processos de reduções catalíticas, tanto devido à grande atividade dos seus elétrons condutores quanto na sua contribuição em efeitos geométricos e baixo custo em relação aos outros metais com funções equivalentes. E os metais alcalinos e alcalinos terrosos são geralmente utilizados como promotores ativos quando puros, ou pouco seletivos como óxidos, devido aos custos reduzidos, baixos potenciais de ionização e raios relativamente grandes causando desalinhamento nos retículos e conseqüentemente contribuindo para os efeitos geométricos e formação de bandas de energia.

REFERÊNCIAS

- 1-BONZEL, Surf. Sci., Rep. 8,43 (1987).
- 2- G. ERTL, M. WEISS E S.B. LEE, Chem. Phys. Letters 60, 391(1979)
- 3- G. ERTL, S.B. LEE E M. WEISS, Surf. Sci. 114, 527 (1982)
- 4- J.E. CROWELL, E.L. GARFUNKEL E G.A. SOMORJAI, Surf. Sci. 121, 303 (1982)
- 5- C.T. CAMPBELL E D.W. GOODMAN, Surf. Sci. 123, 413 (1982).

- 6- M.P. KISKINOVA, Surf. Sci. 111,584 (1981).
- 7- T.C. GUIMARÃES, TESE MESTRADO UFBA - UNICAMP (1991).
- 8- K.J. URAM, L. NG e J.T. YATES JR. Surf. Sci. 177, 253 (1986).
- 9- G. HERZBERG, Molecular spectra and molecular structure, Vol.1 (Van Nostrand, Princeton, (1950)
- 10- H.S. LUFTMAN E J.M. WHITE, Surf. Sci. 139, 369 (1984).
- 11- J.E. CROWELL W.T. TUSOE E G.A. SAMORJAI, J. Phys. Chem. 89, 1598 (1985).
- 12- R.A. DE PAOLA, J. HRBECK E F.M. HOFFMANN, J. Chem. Phys., 82,5, 2484,-2498 (1005).
- 13- T. OKUHARA, H. TAMURA E M.J. MISONO, J. Catal. 95, 41 (1985).
- 14- S. KESRAOUI, R. OUKACI E D.G. BLACKMOND, J. Catal. 105,432 (1987).
- 15- G. BRODEN, G. GAFNER E H.P. BONZEL, Surf. Sci. 84, 295 (1979).**
- 16- J. BENZINGER E R.J. MADIX, Surf. Sci. 94, 119 (1980).
- 17- A. GÖRLING, L. ACKERMANN, J. LAUBER, P. KNAPPE E N. RÖSCH, Surf. Sci. 286, 26 (1993).
- 18- N. ROSCH, A. GORLING, P. KNAPPE E J. LAMBER, Vacuum 41, 150 (1990).**
- 19- G. PACCHIONI E P.S. BAGUS, Phys. Rev. B 40, 6003 (1989).**
- 20- E. MIYOSHI, Y. SAKAI E S. KATSUKI, Surf. Sci. 242, 531 (1991).**
- 21- W. EBERHARDT, F.M. HOFFMANN, R. de PAOLA, D. HESKETT, I. STRATHY, E.W. PLUMMER e H.R. Moser, Phys. Rev. Letters, 54, 1856-1858 (1985).
- 22- N.D. LANG, E S. HOLLOWAY, Surf. Sci. 137, 65, (1084).
- 23- J.J. WEIMER E E. UMBACH, Phys. Rev. B. 30, 4863 (1984).
- 24- J.J. WEIMER, E. UMBACH E D. MENZEL, Surf. Sci. 155, 133 (1985).
- 25- J. PAUL, NATURE 323, 701 (1986)
- 26 – E.I. KO e R.J. MANDIX, Surf. Sci. 109, 221-238 (1981).
- 27- D.W. MOON, S.L. GLAND e D.J. DWYER, Surf, Sci. 184, 90-108 (1987).
- 28- M.P. KISKINOVA, Surf. Sci., REP. 8, 43 (1987).
- 29- G. PACCHIONI E P.S. BAGUS, Chem. Phys. 177,373 (1993)
- 30- D.W. MOON, D.J. DWYER E S.L. BERNASEK, Surf. Sci. 163,215 (1985).
- 31- Y. MUDA E T. HANAWA, Japan. J. Appl. Phys. 13, 930 (1974)
- 32- JACOB ISRAELACHVILI; Intermolecular & Surface Forces. Academic Press. *Harcourt Brace & Company Publishers*. Printed in Great Britain. 1991.
- 33- CHARLES KITTEL. Introdução à Física do Estado Sólido. Oitava Edição , LTC Livros Técnicos e Científicos Editora. 2006.

- 34- L. PAULING, *Journal of Solid State Chemistry*, **54**, 297-307 (1984).
- 35- A.C. PAVÃO, C.A. TAFT, T.C.F. GUIMARÃES E W.A. LESTER, JR., *Trends in Chemical Physics*, **3**, 109-128 (1994).
- 36- T.C.F. GUIMARÃES, A. E. PAVÃO, C.A. TAFT E W.A. LESTER, Jr. *Physical Review B*, **56**, 7001-7010 (1997).
- 37- T.C.F. GUIMARÃES, A.C. PAVÃO, C.A. TAFT e W.A. LESTER, *Physical Review B*, vol.60, n. 16 p 11789 -11794, (1999).
- 38- C.A. TAFT ,T.C.F. GUIMARÃES, A.C. PAVÃO, e W.A. LESTER JR., *International Reviews in Physical Chemistry*, vol. **18**, No. **2**, 163-233 (1999).
- 39- A.C. PAVÃO, T.C.F. GUIMARÃES, S. K. Lie, C.A. TAFT, and W.A. LESTER, *Journal of Molecular Structure (Theochem)* **458**, (1999) 99-121.
- 40- A.C. PAVÃO, C.A. TAFT, T.C.F. GUIMARÃES, M.B. C. LEÃO, J. R. MOHALLEM, and W.A. LESTER, *The Journal of Physical Chemistry A*, Vol. **105**, n. **1**, pag 5-11, (2001).
- 41- M.J. FRISCH ET AL, *Gaussian 92*, Ganssian Inc., Pittsburg Pa.1992.
- 42- J. HAY, E W.R WADT, *Journal Chemical Physics*, **82**,270-284 (1985).
- 43- G. PIRUG E H. BONZEL, *Surf. Sci.* **199**, 371 (1988).
- 44- K. P. HUBER E G. HERZBERG, *Constants of Diatomic Molecules (Van Nostrand Reinhold, New York, 1979)*.
- 45- S. ANDERSSON E J.B. PENDRY, *Phys. Rev. Lett.* **43**, **3**, 363-366 (1979)
- 46- F. SETTE, I. STÖHR, E.B. KOLLIN, DJ. DWYER, J.L. GLAND, J.L. ROBBINS E A.L., JOHNSON, *Phys. Rev. Lett.*, **54**, **9**, 935-942 (1985)
- 47- G. PAOLUCCI, M. SURMAN, K.C. PRINCE, A.M. BRADSHAW, C.F. MCCONVILLE E D.P. WOODRUFF, *Phys. Rev. B*, **34**, **2**, 1340-1342 (1986).
- 48- D. HESKETT,I. STRATHY,E.W.PLUMMER E R.A. DEPAOLA,*Phys. Rev.B* **32**, 6222-6237 (1985).
- 49- L.H. DUBOIS, B.R. ZEGARSKI E H.F. LUFTMAN, *J. Chem. Phys.* **87**, **2**, 1367-1375 (1987).
- 50- F.M. HOFFMANN, *Surf. Sci. Rep.* **3**, 107-109, (1981).
- 51- R.A. DE PAOLA, J. HRBECK EF.M. HOFFMANN; *J. Chem Phys.*, **82**, 2484 (1985).
- 52- L. WALLDEN, *Surf. Sci.* **134**, L513-L515 (1983).
- 53- D. LACKEY, M. SURMAN, S. JACOB, D.E. GRIDER E D.A. KING, *Surf. Sci.* **513**, 152-153 (1985).
- 54- C. W. BAUSCHLICHER, Jr., *J. Chem. Phys.* **101**,4,3250-3254 (1994).
- 55- E.M. SIEGBAHN, *Surf. Sci.* **269/270**, 276-287 (1992).

- 56- Tese doutorado T.C.F. Guimarães, UFPE, 1998.
- 57- W. ERLEY, H. IBACH, S. LEHWALD E H. WAGNER, Surf. Sci. 83, 585-598 (1979).
- [58]- H. HOPSTER E H. IBACH, Surf. Sci. 77, 109-117 (1978).
- [59]- U. SEIP, M. C. TSAI, K. CHRITMANN, J. KUPPERS, E G. ERTL, Surf. Sci. 139, 29-42 (1984).
- [60]- H. HOSPSTER E H. IBACH, Surf. Sci. 77, 109-117 (1978)
- [61]-THANH HAI PHAM, XUEZHI DUAN,, GANG QIAN, XINGGUI ZHOU, AND DE CHEN, J. Phys. Chem. C 2014, 118, 10170–10176. 2014.
- [62] - XINXIN TIAN, TAO WANG, YONG YANG, YONG-WANG LI, JIANGUO WANG, AND HAIJUN JIAO; J. Phys. Chem., 118, 20472–20480, 2014.**
- [63] YAOYAOSHEN, FENG HUITIAN, SHOUGANGCHEN, ZHENQINGMA, LINGHUANZHAO, XIANGFENGJIA, Applied Surface Science, Volume 288, 1 January 2014, Pages 452-457.
- [64] Y.R.WANGL.F.WANGS.H.MA; Applied Surface Science, Volume 481, 1 July 2019, Pages 1080-1088.
- [65] SHULINYANG, GUILI , HUOXIXU , BOXU, HUIPENGLI, ZHIGAOLAN, ZHAOWANG , HAOSHUANGGU. Applied Surface Science, Volume 480, 30 June 2019, Pages 205-211.
- [66] TAOZHANG, JUNFENGZHANG, QINGDEZHANG, GUOHUIYANG, NORITATSUTSUBAKI, AND YISHENGTAN; Applied Surface Science, Volume 479, 15 June 2019, Pages 55-63.
- [67] T.T.LI, C.HE, W.X.ZHANG, M.CHENG, Applied Surface Science, , 15 June 2019, Pages 39-46.
- [68] APANEE LUENGNARUEMITCHAI, SOMCHAI OSUWAN, ERDOGAN GULARI; Catalysis Communications 4 (2003) 215–221.
- [69] XIU-LING WANG, XIN-PU FU, WEI-WEI WANG, CHAO MA , RUI SI AND CHUN-JIANG JIA. J. Phys. Chem. C, 2019, 123 (14), pp 9001–9012.
- [70] DEBORA FINO, SAMIR BENSAD, MARCO PIUMETTI E NUNZIO RUSSO; Applied Catalysis A: General 509 (2016) 75–96.
- [71] WEIBI, YANJIEHU, HAOJIANG, HUIYU, WENGELI, and CHUNZHONGLI ; Applied Surface Science. Volume 481, 1 July 2019, Pages 360-368.
- [72] I.V.LUKIYANCHUK, V.S.RUDNEV, M.M.SEROV, B.L.KRIT, G.D.LUKIYANCHUK, AND P.M.NEDOZOROV. Applied Surface Science, Volume 436, 1 April 2018, Pages 1-10.

- [73] YANG-GANG WANG, YEOHOON YOON, VASSILIKI-ALEXANDRA, GLEZAKOU, JUN LI, AND ROGER ROUSSEAU; *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135 (29), pp 10673–10683.
- [74] XIAOYONG WU, YUAN LI, GAOKE ZHANG HONG CHEN, JUN LI, KAI WANG, YANG PAN, YAN ZHAO, YONGFU SUN, AND YI XIE. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, 141 (13), pp 5267–5274.
- [75] FARESALMOMANIARAHULBHOSALEAMAJEDAKHRAISHEHAANANDKUMARAMUHA MMADTAWALBEHB. *Applied Surface Science*, Volume 483, 31 July 2019, Pages 363-372.
- [76] YIDAN WANG, PING ZHUANG, HAIYING YUE, HAO DONG, AND XIN ZHOU. *J. Phys. Chem. C*, 2019, 123 (14), pp 8990–9000.
- [77] YAN, YANGLIZHI, HEWEIJIN, BINFANZHONG, JUNLIHONG-CHANGYAO, *Applied Surface Science*, Volume 483, 31 July 2019, Pages 442-452.
- [78] YALAVARTHI RAMBABU, NIKITA SINGHAL, MANU JAISWAL, SUMAN L. JAIN, E; *Applied Surface Science*, Disponível online 6 de abril de 2019, In Press, Manuscrito Aceito .
- [79] FANGWANG, YINGHAOYE, YUEHANCAO, AND YINGZHOU; *Applied Surface Science*, Volume 481, 1 July 2019, Pages 604-610.
- [80] ROSA M., ARÁN-AIS, DUNFENG GAO AND BEATRIZ ROLDAN CUENYA. *Acc. Chem. Res.*, 2018, 51 (11), pp 2906–2917.
- [81] YAO ZHENG, ANTHONY VASILEFF, XIANLONG ZHOU, YAN JIAO, MIETEK JARONIEC E SHI-ZHANG QIAO. *Geléia. Chem. Soc. Artigo ASAP*.
- [82] SHANGOIAN ZHU, TIEHUAI LI, WEN-BIN CAI, E MINHUA SHAO. *CS Energy Lett.*, 2019, 4 (3), págs. 682–689.
- [83] XINTONG YUAN, LEI ZHANG, LULU LI, HAO DONG, SAI CHEN, WENJIN ZHU, CONFRONTO HU, WANYU DENG, ZHI-JIAN ZHAOE JINLONG GONG. *Geléia. Chem. Soc.*, 2019, 141 (12), pp 4791-4794
- [84] BOHUA REN, JINGDE LI, GUOBIN WEN, LUIS RICARDEZ-SANDOVAL, AND ERIC CROISET. *Phys. Chem. C*, 2018, 122 (37), pp 21151–21161.
- [85] XIA-GUANG ZHANG, XI JIN, DE-YIN WU, AND ZHONG-QUN TIAN. *J. Phys. Chem. C*, 2018, 122 (44), pp 25447–25455.
- [86] THANAPHANUMPILAI, NARONGCHANLEK, YINGYOTPOO-ARPORN, SUTTIPONGWANNAPAIBOON, CHIN KUICHENG, NUCHANARTSIRI-NGUAN, THANASORNCHAMNI, PAISANKONGKACHUICHAY, METTACHAREONPANICH, GÜNTHERUPPRECHTER, JUMRASLIMTRAKUL, THONGTHAIWITON. *Applied Surface Science*, Volume 483, 31 July 2019, Pages 581-592.

- [87] SHAO PING, YILUOCAI, CHEN SHUMEI, ZHOU TIANHUA, AND ZHANG JIAN; Revista de Química Energética; Disponível online 13 de abril de 2019.
- [88] FENGTAO ZHANG, HONGYE ZHANG, ZHIMIN LIU, Opinião atual em Química Verde e Sustentável. Volume 16 , abril de 2019 , páginas 77-84.
- [89] Zhong LiWenzhe, SunChong, ChenQirui, GuoXue , LiMengwei, GuNengjie, FengJing, DingHui e WanGuofengGuan. Applied Surface Science, Volume 480, 30 June 2019, Pages 770-778.
- [90] CHANGCHUNJI, YUDONGWANG, NINGZHAO, Applied Surface Science, Volume 481, 1 July 2019, Pages 337-343.
- [91] ZHI-WEI LIU e BAO-HANG HAN . Opinião atual em Química Verde e Sustentável. Volume 16 , abril de 2019 , páginas 20-25
- [92] SIQIAN ZHANG e WHA-SEUNG AHN , Opinião atual em Química Verde e Sustentável, Volume 16 , abril de 2019 , páginas 26 a 32.