



Resumo do Trabalho em português:



**Investigação *Ab initio* dos Mecanismos de Adsorção de CO<sub>2</sub> sobre Clusters de TM<sub>8</sub> (TM = Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Au)**

**Matheus N. Collacique\*, Vivianne K. Ocampo-Restrepo, Juarez L. F. Da Silva**

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo

\*matheus.collacique@usp.br

### Objetivos

Atualmente, sabe-se que as emissões de dióxido de carbono da ação antropogênica têm gerado diversos efeitos colaterais na biosfera terrestre, apresentando-se como um dos principais agravantes do efeito estufa devido à sua elevada concentração na atmosfera e estabilidade termodinâmica, dificultando sua captura e conversão. Catalisadores de metais de transição (TM) têm sido alvo importante de estudos neste tema devido às suas propriedades únicas.<sup>[1]</sup> Neste trabalho, foi estudada a ativação de CO<sub>2</sub> em clusters metálicos das séries 3d, 4d e 5d dentro do contexto da teoria do funcional da densidade (DFT), analisando os sítios de adsorção mais ativos e o papel da transferência de carga em cada sistema.

### Métodos e Procedimentos

Empregaram-se cálculos *ab initio* por meio do código Fritz Haber Institute *ab initio* molecular simulations package (FHI-aims) com o funcional de troca e correlação PBE e correções Tkatchenko-Scheffler para as interações de van der Waals. Para a resolução dos orbitais de Kohn-Sham, o FHI-aims faz uso funções de base do tipo Numerical Atom-Centered Orbital com precisão light-tier 2 (rcut = 5Å).<sup>[2]</sup>

### Resultados

Os cálculos apontam que o CO<sub>2</sub> interage mais fortemente em sítios de adsorção *bridge*, reduzindo o ângulo e aumentando as distâncias de ligação do CO<sub>2</sub> quando adsorvido em clusters dos grupos 8, 9 e 10. As configurações de adsorção calculadas para o CO<sub>2</sub> em clusters do 11º grupo (Cu<sub>8</sub>, Ag<sub>8</sub> e Au<sub>8</sub>) apresentam um CO<sub>2</sub> fracamente adsorvido, indicando uma baixa capacidade de transferência de carga e, portanto, sistemas de adsorção instáveis. As análises vibracionais indicam que as moléculas adsorvidas em *bridge* atuam como bons aceptores de carga, refletindo na presença de bandas na região do IV em números de onda similares aos do espectro do CO<sub>2</sub><sup>δ-</sup>, em concordância com os resultados de análise de cargas.

### Conclusões

Os resultados indicam que os clusters de Os<sub>8</sub> e Ru<sub>8</sub> possuem as estruturas de adsorção mais estáveis, com valores de energia de adsorção de -1,40 e -1,19 eV, respectivamente. Ademais, os clusters do grupo 11 são incapazes de ativar a molécula de CO<sub>2</sub>, gerando estruturas de adsorção mais fracas, regidas principalmente por interações de van der Waals.

### Referências

- [1] Mendes P.; Ocampo-Restrepo, V. and Da Silva J. L. F. Phys. Chem. Chem. Phys. 2020, 22(16):8998-9008.
- [2] Blum V.; Gehrke R.; Hanke F.; Havu P.; Havu V.; Ren X.; Reuter K.; and Scheffler M. Comp. Ph. Comm. 2009, 180(11):2175 – 2196.