



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul



Análise do envenenamento de superfícies de Pt e SnO₂/Pt por monóxido de carbono na presença de combustível: uma abordagem teórica

Sarah Fonseca da Silva

Orientador: Leandro Moreira de Campos Pinto

Campo Grande/MS

2025

Análise do envenenamento de superfícies de Pt e SnO₂/Pt por monóxido de carbono na presença de combustível: uma abordagem teórica

Sarah Fonseca da Silva

Trabalho aprovado. Campo Grande/MS, 31 Março de 2025:

Professor Leandro Moreira de Campos Pinto
Orientador

Professor Cauê Alves Martins
INFI/UFMS

Professor Eduardo dos Santos Freitas
Cardoso
IQSC/USP

Professora Adriana Evaristo de Carvalho
FACET/UFMG

Professora Patricia Hatsue Suegama
FACET/UFMG

Campo Grande/MS

2025

Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus, sem o Qual acredito que nada disso seria possível.

Agradeço também aos meus amigos, familiares e ao meu marido, pelo apoio, incentivo e companhia durante toda esta jornada. Agradeço especialmente ao meu pai, que, apesar de não estar mais entre nós, sempre me apoiou e torceu por mim.

Agradeço ao professor Leandro pela paciência e disposição em me ensinar.

Resumo

A crescente demanda por energia renovável tem impulsionado o desenvolvimento de diversas alternativas para a produção de energia limpa, como os eletrolisadores e as células a combustível. Esses dispositivos utilizam catalisadores metálicos para promover reações de oxidação no ânodo e redução no cátodo, permitindo a produção direta de energia (nas células a combustível) ou de hidrogênio (nos eletrolisadores), que pode ser usado como combustível em outros dispositivos. Entretanto, a perda de atividade e estabilidade dos catalisadores, causada principalmente pelo envenenamento das superfícies devido ao acúmulo de monóxido de carbono (CO), compromete a eficiência desses dispositivos. O CO adsorvido dificulta a interação das espécies de interesse com a superfície do catalisador, reduzindo seu desempenho. Neste trabalho, empregou-se a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para investigar a adsorção de CO nas superfícies de platina com diferentes orientações cristalográficas – Pt(111), Pt(100) e Pt(110) –, buscando identificar qual estrutura apresenta maior suscetibilidade ao envenenamento. Também foi analisado o efeito do recobrimento dessas superfícies com SnO₂, visando avaliar a capacidade do óxido em reduzir a adsorção de CO e, conseqüentemente, o envenenamento. Para avaliar o impacto do envenenamento, moléculas como glicerol e etanol, combustíveis anódicos, foram adsorvidas nas superfícies com diferentes graus de recobrimento por CO. Os resultados demonstram que a adsorção do CO é energeticamente favorável em todas as superfícies de Pt, com maior afinidade pela estrutura menos empacotada, Pt(110). A presença de CO reduz significativamente a adsorção das espécies combustíveis. Por outro lado, nas superfícies recobertas com SnO₂, a adsorção de CO é diminuída, enquanto a adsorção das demais espécies é favorecida pelo efeito de terceiro corpo. Assim, conclui-se que tanto a orientação cristalográfica quanto o recobrimento com óxido de estanho influenciam diretamente a atividade catalítica e a resistência ao envenenamento por CO.

Palavras-chave: DFT; adsorção; célula a combustível; catalisador; envenenamento por CO

Abstract

The growing demand for renewable energy has driven the development of various alternatives for clean energy production, such as electrolyzers and fuel cells. These devices employ metallic catalysts to promote oxidation reactions at the anode and reduction at the cathode, enabling the direct production of energy (in fuel cells) or hydrogen (in electrolyzers), which can be used as fuel in other applications. However, the loss of catalytic activity and stability, mainly caused by surface poisoning due to the accumulation of carbon monoxide (CO), compromises the efficiency of these devices. Adsorbed CO hinders the interaction of reactant species with the catalyst surface, reducing its performance. In this work, density functional theory (DFT) was employed to investigate the adsorption of CO on platinum surfaces with different crystallographic orientations – Pt(111), Pt(100), and Pt(110) – aiming to identify which structure is more susceptible to poisoning. The effect of coating these surfaces with SnO₂ was also analyzed to evaluate the oxide's ability to reduce CO adsorption and, consequently, mitigate poisoning. To assess the impact of poisoning, molecules such as glycerol and ethanol, commonly used as anodic fuels, were adsorbed on the surfaces at different levels of CO coverage. The results show that CO adsorption is energetically favorable on all Pt surfaces, with greater affinity for the less packed structure, Pt(110). The presence of CO significantly reduces the adsorption of fuel species. On the other hand, on surfaces coated with SnO₂, CO adsorption is reduced, while the adsorption of other species is enhanced due to the third-body effect. Thus, both the crystallographic orientation and the tin oxide coating directly influence the catalytic activity and resistance to CO poisoning.

Keywords: DFT; adsorption; fuel cell; catalyst; CO poisoning

Lista de ilustrações

Figura 1 – Representação esquemática dos modelos de oxidação de Langmuir-Hinshelwood e Eley-Rideal	18
Figura 2 – Estrutura cristalográfica dos planos Pt(111), Pt(100) e Pt(110), destacando as diferenças no empacotamento atômico	22
Figura 3 – Sítios de adsorção para monóxido de carbono em Pt(111), Pt(100) e Pt(110)	23
Figura 4 – Posições finais de adsorção de SnO ₂ em Pt(111), Pt(100) e Pt(110)	30
Figura 5 – Configuração final do SnO ₂ adsorvido em Pt(111), Pt(100) e Pt(110)	32
Figura 6 – Curva de definição de pontos- <i>k</i> em função dos valores de energia	35
Figura 7 – Rearranjo das moléculas de CO em Pt(111) sob diferentes graus de recobrimento (55,5%, 66,6% e 77%)	38
Figura 8 – Reorganização estrutural das moléculas de CO em Pt(110) sob alto recobrimento (88,8% e 100%)	39
Figura 9 – Variação da posição de adsorção do glicerol em Pt(110) com 66,6% e 77% de recobrimento	42
Figura 10 – Adsorção de etanol em Pt(111), Pt(100) e Pt(110) com 44,4% de CO	44
Figura 11 – Posições atômicas finais da adsorção de CO em Pt(110) recoberta com SnO ₂	49
Figura 12 – Projeção da densidade de estados (DOS) para Pt(111): (A) superfície pura, (B) com 11,1% de recobrimento e (C) com 100% de CO adsorvido	52
Figura 13 – Projeção de densidade de estados (DOS) para Pt(100): (A) superfície pura, (B) com 11,1% de recobrimento e (C) com 100% de CO adsorvido	53
Figura 14 – Projeção da densidade de estados (DOS) para Pt(110): (A) superfície pura, (B) com 11,1% de recobrimento e (C) com 100% de CO adsorvido	54
Figura 15 – Projeção da densidade de estados (DOS) para a adsorção de glicerol em (A) Pt(111), (B) Pt(100) e (C) Pt(110)	55
Figura 16 – Projeção da densidade de estados (DOS) para a adsorção de glicerol em Pt(111) na presença de (A) uma molécula de CO e (B) 9 moléculas de CO	56
Figura 17 – Projeção da densidade de estados (DOS) para a adsorção de glicerol em Pt(100) na presença de (A) uma molécula de CO e (B) 9 moléculas de CO	57
Figura 18 – Projeção da densidade de estados (DOS) para a adsorção de glicerol em Pt(110) na presença de (A) uma molécula de CO e (B) 9 moléculas de CO	58

Figura 19 – Projeção da densidade de estados (DOS) para a adsorção de uma molécula de CO em (A) Pt(111), (B) Pt(100) e (C) Pt(110)	59
Figura A.1–Valores de energia de adsorção de CO em Pt(111), Pt(100) e Pt(110) com diferentes graus de recobrimento (1 a 9 moléculas de CO)	73
Figura A.2–Valores de energia de adsorção de glicerol em Pt(111), Pt(100) e Pt(110) com diferentes graus de recobrimento (1 a 9 moléculas de CO)	73
Figura A.3–Valores de energia de adsorção de etanol em Pt(111), Pt(100) e Pt(110) com diferentes graus de recobrimento (1 a 9 moléculas de CO)	74
Figura A.4–Valores de energia de adsorção de H ₂ em Pt(111), Pt(100) e Pt(110) com diferentes graus de recobrimento (1 a 9 moléculas de CO)	74

Lista de tabelas

Tabela 1 – Valores de energia de adsorção de CO (eV) em Pt(111), Pt(100) e Pt(110) com diferentes graus de recobrimento (1 a 9 moléculas de CO)	37
Tabela 2 – Valores de energia de adsorção de glicerol, etanol e H ₂ em Pt(111), Pt(100) e Pt(110) (eV)	40
Tabela 3 – Valores de energia de adsorção de glicerol (eV) em Pt(111), Pt(100) e Pt(110) com diferentes graus de recobrimento (1 a 9 moléculas de CO)	41
Tabela 4 – Valores de energia de adsorção de etanol (eV) em Pt(111), Pt(100) e Pt(110) com diferentes graus de recobrimento (1 a 9 moléculas de CO)	44
Tabela 5 – Valores de energia de adsorção de H ₂ (eV) em Pt(111), Pt(100) e Pt(110) com diferentes graus de recobrimento (1 a 9 moléculas de CO)	45
Tabela 6 – Valores de energia de adsorção do CO (eV) em Pt(111), Pt(100) e Pt(110) recobertas com SnO ₂ , com 1 a 4 moléculas de CO	49
Tabela 7 – Valores de energia de adsorção de glicerol, etanol e H ₂ em SnO ₂ /Pt(111), SnO ₂ /Pt(100) e SnO ₂ /Pt(110) (eV)	50

Lista de abreviaturas e siglas

DOS – do inglês *density of states* (densidade de estados)

DFT – do inglês *density functional theory* (teoria do funcional da densidade)

BFGS – Broyden Fletcher Goldfarb Shanno (algoritmo de otimização)

SciDAVis – *Scientific Data Analysis and Visualization* (*software* para a construção de gráficos e tratamento de dados)

ASE – *Atomic Simulation environment* (*software* usado para as coordenadas cartesianas e realizar os cálculos)

pw – do inglês *plane waves* (parâmetro de ondas planas)

Sumário

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	Adsorções oxidativas	17
1.1.1	As células a combustível	18
1.1.2	Eletrolisadores	19
1.1.3	O envenenamento dos catalisadores	19
1.2	O adsorvato	20
1.3	A orientação cristalográfica das superfícies	21
1.4	A influência do tamanho da molécula na sua adsorção	22
1.5	O uso da teoria do funcional da densidade na análise das interações	24
2	OBJETIVOS	25
2.1	Objetivos gerais	25
2.2	Objetivos específicos	25
3	METODOLOGIA	27
3.1	Infraestrutura e pacotes computacionais	27
3.2	Otimização dos parâmetros de cálculo	27
3.3	Preparação da superfície	28
3.3.1	Superfície de Pt	28
3.3.2	Recobrimento	29
3.4	Adsorção do monóxido de carbono nas superfícies de Pt pura	29
3.5	Adsorção das espécies em superfície pura e envenenada com monóxido de carbono	31
3.6	Adsorções em superfície de Pt recoberta com SnO₂	32
3.7	Densidade dos estados	33
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1	Definição dos parâmetros de cálculo	35
4.2	Adsorção das moléculas nas superfícies de Pt pura	36
4.2.1	Adsorção de CO	36
4.2.2	Adsorção das espécies	39
4.3	Adsorção das espécies em superfície envenenada com monóxido de carbono	40
4.3.1	Adsorção do glicerol	41
4.3.2	Adsorção do etanol	43
4.3.3	Adsorção do H ₂	45

4.3.4	Diferenças de adsorção, relação entre tamanho e energia	46
4.3.5	A superfície pura e a superfície envenenada, impedimento ou efeito de terceiro corpo	47
4.4	Adsorções em superfície de Pt recoberta com SnO₂	47
4.4.1	Adsorção de CO	48
4.4.2	Adsorção das espécies	50
4.5	Análise das interações por gráficos de densidade de estados	50
4.5.1	Adsorção em superfície de Pt pura	50
4.5.1.1	Adsorção de monóxido de carbono	50
4.5.2	Adsorção de glicerol	51
4.5.3	Adsorção em superfície recoberta	53
5	CONCLUSÃO	61
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63
	Referências	63
	ANEXOS	71
A	GRÁFICOS DOS DADOS FORNECIDOS NAS TABELAS	73
B	A TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE	75
B.1	Contribuições de Kohn-Sham	76
C	ESTRUTURAS DE CÉLULAS UNITÁRIAS	79
D	PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA	81

1 Introdução

1.1 Adsorções oxidativas

A interação entre diferentes moléculas existentes é essencial para as reações químicas, conduzindo a transformações e mudanças. Entre essas interações, destaca-se a adsorção, que desempenha um papel fundamental na eletroquímica, a oxidação, na qual uma determinada substância perde elétrons. Esse tipo de reação, dentre diversas outras formas, pode ocorrer pela adsorção de uma espécie específica na superfície de um catalisador. O processo de adsorção pode seguir diferentes formas, considerando diversos mecanismos, rotas reacionais, fragmentos e produtos distintos [1, 2].

Para compreender esse fenômeno, vários modelos têm sido propostos, entre eles, os modelos de Langmuir-Hinshelwood e Eley-Rideal, ilustrados na Figura 1. No modelo Langmuir-Hinshelwood as reações ocorrem entre espécies adsorvidas nos sítios ativos da superfície, ou seja, a reação é catalisada pela estrutura sólida metálica por meio da capacidade de adsorver e reduzir a energia de ativação. Este modelo é classificado em dois tipos: (i) o mecanismo de sítio simples: apenas o sítio em que o reagente foi adsorvido participa da reação; (ii) o mecanismo de sítio duplo, onde o reagente adsorvido interage com outro sítio, vazio ou ocupado, para formar o produto, em que os produtos obtidos podem permanecer no mesmo sítio ou migrar para um sítio desocupado do metal [3].

Já o mecanismo Eley-Rideal considera a reação entre duas espécies, em que uma está adsorvida e a outra não. Para todas essas situações haverá uma certa energia de adsorção [3–5].

A teoria do funcional da densidade, DFT, do inglês *density functional theory*, é uma ferramenta fundamental para a estimativa de energias de adsorção em diferentes sistemas, permitindo identificar o quão favorável é um processo [4, 6]. Assim, energia negativa indica interações estáveis e favoráveis, enquanto valores de energia de adsorção positivos sugerem uma adesão desfavorável. Além dessa caracterização, em interações favoráveis e desfavoráveis, os resultados obtidos por meio do uso da teoria DFT, possibilitam a análise de fatores que influenciam a adsorção, auxiliando na escolha de parâmetros para redução de energia de sistema, ou seja, os fatores que contribuem para melhorar a oxidação das espécies na superfície do catalisador [6, 7].

Dessa forma, a teoria DFT desempenha um papel crucial na compreensão das adsorções e interações necessárias para as reações de oxidação em superfície metálica. Esses estudos são aplicáveis tanto para fenômenos naturais, como a corrosão de materiais expostos ao ambiente, quanto para sistemas controlados, como células a combustível e

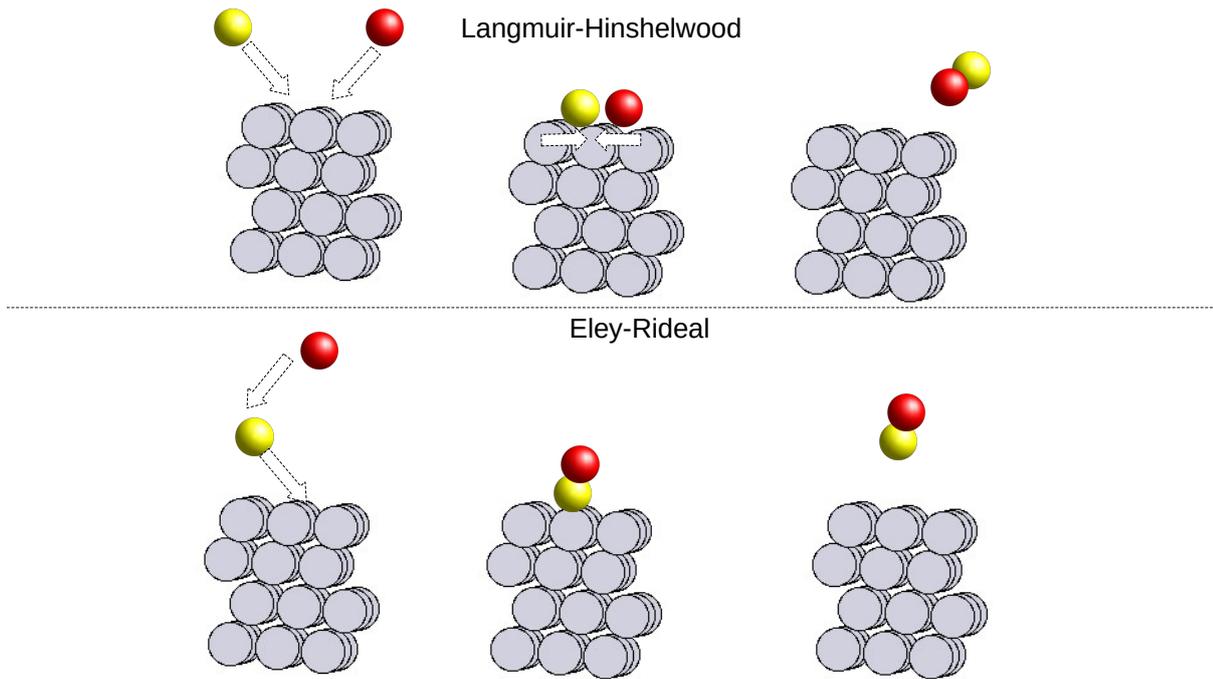


Figura 1 – Representação esquemática dos modelos de oxidação de Langmuir-Hinshelwood e Eley-Rideal

eletrolisadores destinados à conversão e armazenamento de energia. A simulação computacional, empregando a teoria DFT, permite explorar os mecanismos fundamentais envolvidos, possibilitando avanços no design de materiais mais eficientes [8].

1.1.1 As células a combustível

O crescimento populacional e a degradação dos recursos naturais intensificam a busca por fontes de energia limpa e renovável. Como uma das alternativas para essa necessidade, surgem as células a combustível, dispositivos capazes de converter energia química em trabalho elétrico, oxidando combustível no ânodo e reduzindo oxigênio no cátodo [9–12].

Para que essas reações de oxidação e redução ocorram de forma eficiente, é necessário o uso de um catalisador metálico nanoparticulado. Os catalisadores à base de platina são mais amplamente empregados por sua atividade e estabilidade eletroquímica [13, 14]. No entanto, ao longo do tempo, esses materiais sofrem degradação e tendem a perder sua atividade e estabilidade ao longo do seu período de utilização. Uma das principais causas deste problema é o envenenamento da superfície do catalisador por monóxido de carbono [15], o que exige limpezas frequentes e interrupções no funcionamento do dispositivo para a realização de voltametrias cíclicas [16–19].

Desse modo, faz-se necessário entender as interações entre o monóxido de carbono e a superfície metálica do catalisador, bem como os fatores que influenciam a oxidação das espécies de interesse. Esse entendimento pode proporcionar avanços na otimização

dos catalisadores, melhorando sua eficiência e viabilizando o uso contínuo das células a combustível sem necessidade de paradas frequentes para manutenção, o que tem sido amplamente estudado ao longo dos anos [10, 20–23].

1.1.2 Eletrolisadores

Considerando a demanda por energia limpa mencionada na Seção 1.1.1, além do aumento do efeito estufa causado pela queima de combustíveis fósseis, o hidrogênio se tornou uma das alternativas mais promissoras para a transição energética. Com aplicações que contemplam desde motores de combustão interna à células a combustível [24].

Uma das formas de produzir essa molécula é por meio de eletrolisadores, que promovem a oxidação da água ou espécies orgânicas como etanol ou glicerol no ânodo, formando hidrogênio molecular por meio da redução de H^+ em seu cátodo [24–26].

No entanto, da mesma forma que as células a combustível, os eletrolisadores precisam de um catalisador metálico tanto em seu ânodo como em seu cátodo para realizar as reações de oxidação e redução necessárias. Durante a oxidação de hidrocarbonetos no ânodo o catalisador dos eletrolisadores também é suscetível à adsorção de CO, o que pode dificultar a adsorção das espécies dificultando a produção de hidrogênio após longos períodos de operação [24, 25].

1.1.3 O envenenamento dos catalisadores

O envenenamento por monóxido de carbono compromete a eficiência dos catalisadores ao dificultar a adsorção de novas espécies na superfície, pois o CO se liga fortemente à Pt, ocupando os sítios disponíveis para adsorção [27]. Para reduzir esse efeito, é possível adicionar outro metal sobre a superfície [28–30], cuja interação com o monóxido de carbono será menor [31–33]. Além disso, alterações na estrutura cristalográfica do material podem modificar [34, 35], a interação do monóxido com a estrutura do catalisador, já que a organização atômica influencia diretamente a disposição dos sítios de adsorção e, conseqüentemente, a forma, posição e intensidade da interação dessa espécie com a superfície [36–39].

Nesse contexto, o óxido de estanho é candidato promissor para recobrir as superfícies de Pt de catalisadores anódicos de eletrolisadores e células a combustível [8]. Já tendo sido utilizado como suporte em catalisadores a base de Pt, demonstrou potencial para melhorar a atividade eletroquímica do material. Além disso, em combinação com SiO_2 , SnO_2 foi empregado na oxidação de etanol, reduzindo significativamente o efeito do envenenamento por CO ao recobrir nanopartículas de Pt [40]. Acredita-se que essa espécie interaja mais fracamente com SnO_2 do que com Pt, reduzindo a intensidade da adsorção e favorecendo a regeneração dos sítios ativos [41–43].

Dessa forma, a modificação da composição, por meio da adição SnO_2 , e da estrutura dos catalisadores, por meio da variação da configuração cristalográfica da estrutura, apresenta grande potencial para aprimorar a resistência ao envenenamento por CO do material e garantir maior eficiência nos processos de oxidação [8, 40].

1.2 O adsorvato

Diversas espécies podem ser empregadas na oxidação que ocorre no ânodo das células e na produção de hidrogênio nos eletrolisadores [10, 44], o próprio hidrogênio gerado em um eletrolisador, é um excelente combustível para as células a combustível, resultando na formação de água como único subproduto [10]. No entanto seu armazenamento é um desafio por se tratar de um gás extremamente inflamável [45–47].

Além do H_2 , hidrocarbonetos de cadeia curta também são empregados em ambos os dispositivos [48]. Esses compostos apresentam diversas vantagens, já que além de menor custo, são mais fáceis de armazenar e mais acessíveis para uso prático, em uma infraestrutura já existente. Sua disponibilidade em postos de abastecimento torna a implementação de células a combustível e eletrolisadores mais viáveis do ponto de vista logístico [49–51].

Dentro desse contexto, o etanol [52], que já é amplamente utilizado em automóveis, sendo produzido em grande escala no Brasil, tem ganhado espaço na geração de energia nas células a combustível e na produção de hidrogênio em eletrolisadores. Além de sua ampla disponibilidade, esta espécie possui baixa toxicidade se comparada a outras como o metanol [34].

Outro composto relevante é o glicerol, cuja produção de glicerol aumentou significativamente devido à expansão da indústria de biodiesel, da qual essa espécie é um subproduto. Seu amplo uso em células a combustível mostra resultados promissores em termos de produção de energia, apesar de sua estrutura complexa, o que torna sua oxidação mais lenta [53–55].

Vale ressaltar que todas as espécies orgânicas mencionadas são moléculas grandes e que tem certa dificuldade de se aproximar e se ligar a superfície. Entretanto, quando adsorvidas, quebram gerando outras espécies menores que podem se adsorver mais fortemente e com mais facilidade ao metal [4].

Como mencionado anteriormente, na Seção 1.1.1, o monóxido de carbono adsorvido na superfície do catalisador pode comprometer o desempenho do sistema ao longo do tempo [56]. A presença do CO pode dificultar a aproximação e adsorção da espécie a ser oxidada, em que as moléculas de monóxido de carbono podem não só oferecer impedimento estérico, ocupando espaço e dificultando a passagem e o encaixe da molécula, como também

repulsão intermolecular [57]. Além disso, ainda é possível que haja competição pelos sítios de adsorção, caso as espécies que sofrem oxidação ou o CO adsorvam em locais similares, ou muito próximos [4, 58].

Portanto, compreender as interações dessas moléculas com o catalisador do ânodo, e os impactos causados pelo envenenamento por CO, é essencial para a compreensão dos fenômenos relacionados a oxidação das espécies, bem como o aprimoramento do catalisador empregado em ânodo de eletrolisadores e células a combustível. Esse tipo de abordagem pode fornecer *insights* importantes para o desenvolvimento de materiais mais resistentes e otimizados para processos de conversão de energia [40].

1.3 A orientação cristalográfica das superfícies

As superfícies de Pt podem apresentar diferentes orientações cristalográficas, ou seja, variações na organização dos átomos dentro da estrutura sólida [59]. Essas configurações determinam o arranjo espacial entre os átomos do metal, resultando em diferentes densidades de empacotamento [60]. Como consequência, a interação com determinadas espécies pode ser favorecida ou dificultada, tornando a orientação cristalográfica um fator relevante na energia necessária para a adsorção das moléculas.

Na formação de estruturas cristalinas há um padrão que se repete, essas subdivisões são chamadas de células unitárias, sendo as células unitárias mais comuns em metais: cúbica de face centrada (CFC), cúbica de corpo centrado (CCC) e hexagonal compacta (HC) [59]. Mais informações sobre essas estruturas no Anexo C.

Com exceção do sistema cristalino hexagonal, as orientações dos planos na estrutura cristalina são representadas por três índices de Miller (hkl), em que quaisquer planos paralelos entre si são equivalentes e possuem os mesmos índices. Dentre as estruturas mais utilizadas estão as configurações de Pt (111), (100), e (110), sendo a superfície (111) mais empacotada e a (110) a mais aberta, ou seja, com o menor empacotamento e com a maior distância entre os átomos [59, 61].

Esses índices de Miller, referentes à estrutura na célula unitária, ou seja, a unidade mínima de repetição, são definidos pelos seguintes planos respectivamente: (i) interceptam os três eixos nos vértices para a estrutura (111) ($X = Y = Z = 1$); (ii) toca o eixo X, mas é paralelo aos eixos Y e Z, para a estrutura (100) ($X = 1; Y = Z = 0$); (iii) intercepta os eixos X e Y nos vértices, sendo paralelo ao eixo Z, ($X = Y = 1, Z = 0$), o que pode ser visto na Figura 2.

É importante mencionar que essas diferentes orientações cristalográficas influenciam diretamente na interação e adsorção das espécies com a superfície da Pt. Com a variação da distância entre os átomos conforme a configuração, aspectos como energia,

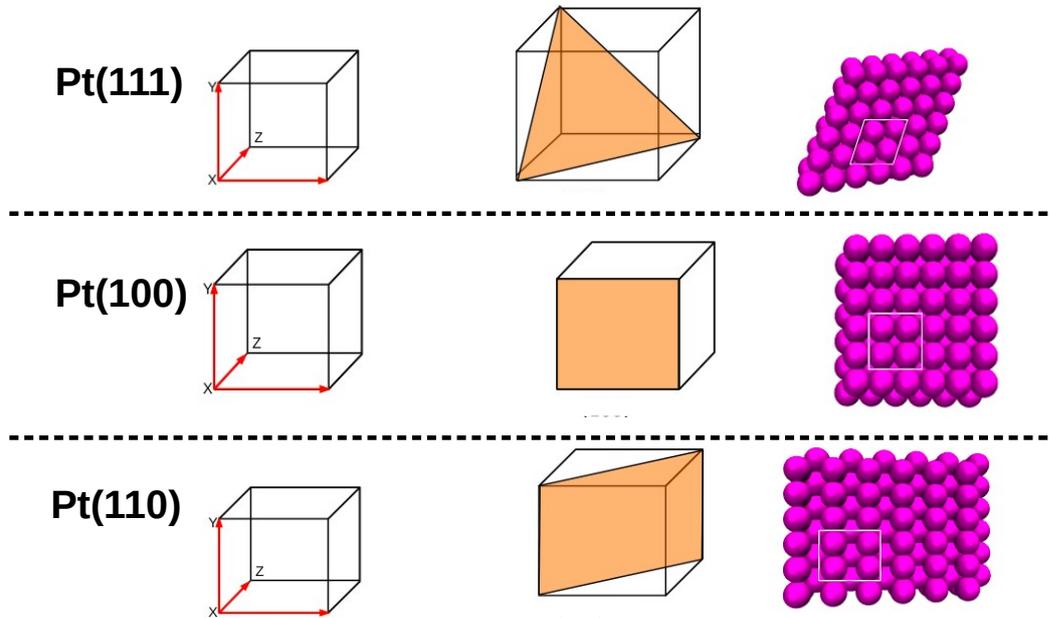


Figura 2 – Estrutura cristalográfica dos planos Pt(111), Pt(100) e Pt(110), destacando as diferenças no empacotamento atômico

localização e forma da adsorção também são alterados. Isso significa que a interação entre a espécie adsorvida e o metal pode ser favorecida ou prejudicada dependendo da estrutura cristalográfica da superfície [4].

1.4 A influência do tamanho da molécula na sua adsorção

De modo geral, as moléculas tendem a se acomodar melhor em superfícies mais abertas, em que os sítios de adsorção variam conforme o tamanho da molécula e o número de átomos do metal com os quais a espécie interage durante o processo de adsorção [62]. Além disso, o número de coordenação da molécula, isto é, a disponibilidade de orbitais de valência para formar ligações com os átomos do metal, também influencia sua capacidade de adsorção [4, 61, 63].

As moléculas menores apresentam maior facilidade para se adsorver no metal, independentemente da estrutura, o que resulta em valores menores de energia de adsorção, pois seu tamanho favorece o encaixe próximo aos sítios de adsorção [1, 64]. Para as estruturas de Pt (111), (100) e (110) tem-se os sítios disponíveis: (i) *on top*, localizado bem no topo de um átomo do metal na primeira camada da superfície; (ii) *bridge*, entre dois átomos da primeira camada e (iii) *hollow*, nas cavidades da estrutura, nas superfícies (110) e (100).

É importante destacar que na superfície de Pt(111) são os mesmos sítios, com a diferença de que esta estrutura possui dois sítios do tipo *hollow*, *hollow fcc*, que seriam as

cavidades da estrutura, mas que permitem a interação com um átomo da terceira camada, e o *hollow hcp*, nas cavidades que levam a um interação com um átomo localizado na segunda camada da estrutura (mostrados na Figura 3), [14].

Apesar da maior proximidade com a superfície, moléculas menores podem sofrer com a repulsão interatômica, especialmente em estruturas mais abertas. Para algumas dessas espécies, sítios *hollow*, por exemplo, com muitos átomos vizinhos, aumenta a densidade eletrônica no local, dificultando a adsorção e favorecendo a ocupação de sítios menos congestionados, como o *bridge*, que possui menor influência dos átomos do metal [14, 23]. Por outro lado, em superfícies mais compactas, onde os espaços nos sítios *hollow* são menores, o que pode aumentar a distância de adsorção, de forma que a repulsão é reduzida, permitindo uma adsorção mais eficiente dessas moléculas menores [4].

Por outro lado, as moléculas maiores têm mais dificuldades em se encaixar na superfície, adsorvendo a uma distância maior, e conseqüentemente, em valores de energia superiores. Contudo, essas espécies podem se adsorver mais facilmente em sítios *hollow* em estruturas mais abertas, uma vez que a molécula não sofre com a repulsão interatômica, sendo menos influenciada por esta [23]. Em superfícies mais compactas, onde as cavidades são menores, o encaixe se torna mais desafiador, dificultando a adsorção [14].

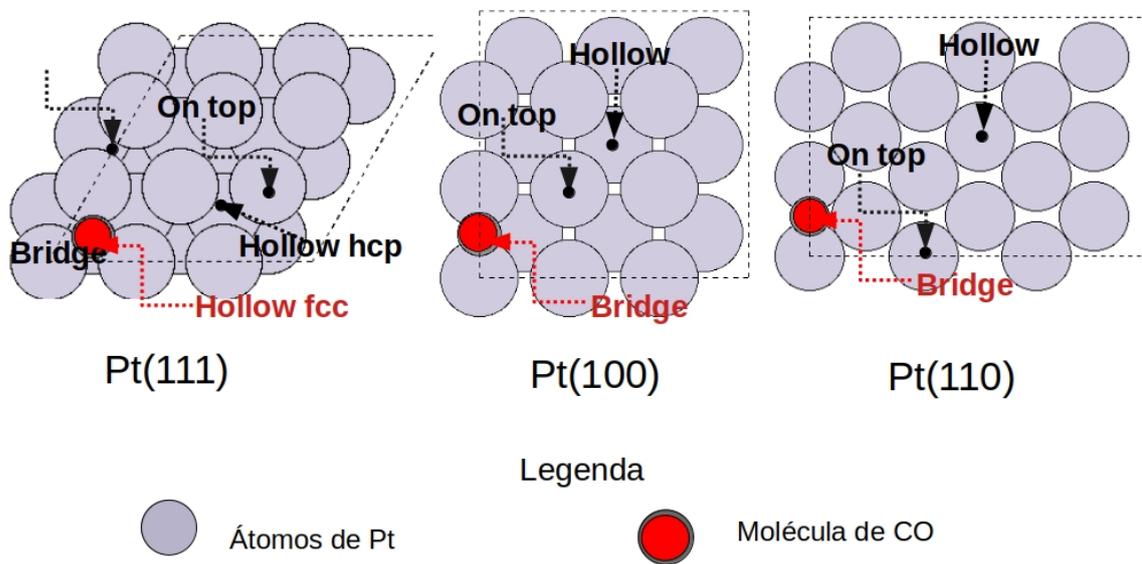


Figura 3 – Sítios de adsorção para monóxido de carbono em Pt(111), Pt(100) e Pt(110)

Portanto, tanto moléculas grandes quanto pequenas tendem a adsorver com mais facilidade em estruturas de menor empacotamento, que oferecem sítios mais acessíveis. No entanto, as espécies maiores enfrentam maior dificuldade, pois apresentam energias de adsorção mais elevadas e menos favoráveis, devido a sua dificuldade de encaixe na estrutura, em comparação às moléculas menores [4, 65].

1.5 O uso da teoria do funcional da densidade na análise das interações

A teoria do funcional da densidade, DFT, do inglês *density functional theory*, é uma ferramenta essencial para investigar as interações entre espécies e seus orbitais [66]. Uma vez que, por meio da teoria DFT é possível não só estimar as energias de adsorção, indicando quão favorável ou preferencial é uma interação em relação à outra, a teoria DFT possibilita a análise da combinação e sobreposição de orbitais, auxiliando na identificação de sítios mais favoráveis para adsorção. Dessa forma, é possível prever obstáculos causados por determinadas espécies, assim como potenciais competições entre reações [67, 68].

Tais fatores, apesar de serem fundamentais para a compreensão de diversos fenômenos, não podem ser observados diretamente em estudos práticos [69, 70]. Contudo, com a teoria DFT pode-se observar tais fenômenos utilizando ferramentas como a projeção de gráficos de densidade de estados, DOS, do inglês *density of states*, que permite uma compreensão mais ampla do quão forte as interações entre espécies podem ser pela sobreposição e alteração dos orbitais de espécies no sistema [8]. Mais sobre a teoria DFT, seus princípios e funcionamento, no Anexo B.

Dessa forma, o uso de cálculos e simulações teóricas pode contribuir não só para a compressão dos fenômenos químicos complexos, mas também contribui significativamente para a previsão de comportamentos observáveis em experimentos práticos. Esses estudos ajudam a avaliar a viabilidade de determinadas reações, orientando a escolha dos melhores cenários e combinações para diferentes processos, sem a necessidade de consumo de reagentes [69].

2 Objetivos

2.1 Objetivos gerais

Investigar a influência da configuração cristalográfica da superfície na adsorção e interação do CO, do etanol, do glicerol e do H₂. Avaliando o impacto da adição de SnO₂ nesses sistemas. De modo adicional, também compreender como o CO adsorvido pode afetar a adsorção de diferentes espécies, e a atividade do catalisador.

2.2 Objetivos específicos

Analisar o efeito da configuração cristalográfica na adsorção do monóxido de carbono e seu impacto no envenenamento da superfície em diferentes orientações de Pt: (111), (100) e (110).

Investigar a influência da presença de CO na adsorção de etanol, glicerol e H₂, avaliando possíveis competições e modificações na interação com o catalisador e oxidação dessas espécies.

Avaliar o papel do SnO₂ na redução do envenenamento por CO, verificando se sua presença enfraquece a ligação do monóxido de carbono com a Pt e melhora a adsorção das espécies destinadas à oxidação.

Estudar a combinação de variáveis como configuração cristalográfica, adição de SnO₂, e presença/ausência de CO adsorvido, explorando sua influência no desempenho do catalisador e na eficiência das reações de oxidação.

3 Metodologia

3.1 Infraestrutura e pacotes computacionais

Os cálculos são majoritariamente realizados no Centro Nacional de Alto Desempenho de São Paulo, CENAPAD-SP, em Campinas, que conta com diversos ambientes, utilizando o sistema Unix. O ambiente mais utilizado, o Lovelace, inaugurado em 2021, conta 65 nós de processamento. Seu sistema de filas permite utilizar de 128 a 2560 processadores para a realização dos cálculos.

Para a realização dos cálculos são necessários alguns pacotes computacionais, que devem ser instalados e utilizados no sistema operacional Linux. Assim foram empregados os seguintes softwares: (i) o Avogadro, possui diversas funções, sendo, nesse caso, utilizado para visualizar estruturas, e para obter as coordenadas cartesianas dos átomos que compõe as moléculas a serem utilizadas, ou seja, para ter as posições dos átomos em cada uma delas [71]; (ii) o software VMD, *Visual Molecular Dynamics*, foi empregado para visualizar estruturas e confeccionar figuras [72]; (iii) o programa ASE, *Atomic Simulation Environment*, foi usado para gerar as coordenadas no plano cartesiano para os átomos de Pt nas diferentes configurações cristalográficas nas superfícies, além de fazer parte dos pacotes necessários para executar os cálculos [73], e por fim (iv) o Gpaw foi a calculadora, uma ferramenta usada dentro do ASE, para realizar os cálculos de otimização de adsorção [74].

3.2 Otimização dos parâmetros de cálculo

Antes da realização dos cálculos, certos parâmetros precisaram ser definidos, tais como: pw , que indica a quantidade de ondas planas empregadas para definir o sistema; e o parâmetro pontos- k , relacionado à repetição das estruturas.

Os valores desses parâmetros alteram a precisão e o custo computacional, eles foram obtidos a partir de uma curva, construída com a variação de seus valores em função da energia do sistema, onde o valor do parâmetro foi selecionado no ponto onde a curva estabiliza, não sendo necessariamente aquele que resulta na menor energia do sistema, uma vez que, a energia tende a diminuir continuamente à medida que os parâmetros aumentam, e o cálculo torna-se mais refinado e preciso, porém com o custo computacional mais elevado, uma vez que, o mesmo é maior quando atribuídos valores altos de pw e pontos- k .

Dessa forma, foram usados valores de pw de 150 a 550, aumentando a cada 50 e

observando as alterações nos valores de energia, depois são alternados, a cada dois, os valores de pontos- k de 2 a 16.

3.3 Preparação da superfície

Com os parâmetros de cálculo definidos é necessário determinar o parâmetro cristalográfico a , relacionado ao volume da célula unitária, necessário para a construção da estrutura da superfície, esse parâmetro pode ser determinado por meio da otimização do *bulk*, sendo essa uma estrutura básica maciça, em que o *bulk* de Pt é uma estrutura cúbica de face centrada (FCC). Essa otimização é feita utilizando o algoritmo BFGS (vide lista de abreviações), que é chamado no arquivo de entrada do GPAW.

Com o valor de a e os vetores das células unitárias definidos, são geradas as coordenadas dos átomos na superfície, determinando suas posições no plano cartesiano, nos eixos X, Y e Z, dos átomos da superfície. Essas coordenadas são otimizadas, inicialmente, utilizando uma estrutura 1×1 , de um átomo por camada, com três camadas, para reduzir o custo computacional.

Com as posições otimizadas obtidas, essa estrutura é replicada três vezes nos eixos X e Y, formando uma estrutura 3×3 , com nove átomos por camada, ou 2×2 com quatro átomos por camada. Essas configurações servem como base para o estudo da adsorção das espécies, possibilitando uma análise mais detalhada das interações no sistema.

Essa replicação se faz necessária para evitar problemas de interação lateral e sobreposição de átomos, ou seja, para evitar que os átomos fiquem muito próximos, e até em posições coincidentes, o que causaria interferências e problemas nos resultados dos cálculos. Para se ter o valor de energia para essa estrutura replicada, é realizado um cálculo de *single point*, que visa apenas calcular o valor da energia do sistema como ele está, sem alterar as posições dos átomos, o que pode ser empregado, uma vez que, a replicação é feita a partir de uma estrutura já otimizada, ou seja, com as distâncias e as posições dos átomos corretas, e no sistema de menor energia.

3.3.1 Superfície de Pt

Após a otimização e replicação da superfície, são adicionadas as espécies ao sistema. Durante esse processo, na estrutura de Pt é mantida fixa, ou seja, os átomos de Pt não se movem em nenhuma direção, de modo a reduzir o custo computacional [4].

Por outro lado, a espécie adsorvida foi deixada completamente livre para se deslocar em todas as direções, permitindo que encontre espontaneamente o sítio de adsorção mais favorável e a configuração que resulta na menor energia do sistema. Dessa forma, a abordagem garante uma representação eficiente das interações entre o catalisador e as

espécies adsorvidas, considerando a otimização da posição e local de adsorção, obtendo a estrutura de menor energia, sendo a está a mais próxima da estrutura real [4].

3.3.2 Recobrimento

Para o recobrimento o SnO_2 foi posicionado sobre os átomos de Pt nas superfícies (111), (100) e (110) replicadas para gerar uma estrutura 2×2 , com quatro átomos por camada, para evitar problemas de interação lateral, em que as moléculas adsorvidas nessa superfície poderiam ficar próximas demais ou com posições coincidentes o que causaria alterações de energia no cálculo. Apesar da superfície 3×3 ser utilizada para os cálculos em Pt pura, essa superfície contendo nove átomos por camada, somada ao óxido de estanho resultaria em uma estrutura demasiadamente grande, o que resulta em cálculos mais pesados e difíceis de serem realizados, com alto tempo de processamento, assim, a superfície 2×2 é a mais indicada, diminuindo o tempo e o processamento necessários para os cálculos, sendo o seu tamanho suficiente para evitar a interação lateral.

Dessa forma, o SnO_2 foi deixado livre, inicialmente, para se adaptar ao substrato, sendo esta a estrutura de Pt, adquirindo um formato diferente conforme a configuração cristalográfica do material, conforme mostra a Figura 4. Após a otimização das posições do SnO_2 , seus átomos são deixados fixos com o restante da superfície para adsorção das demais espécies, reduzindo assim o custo computacional.

Verifica-se que, embora os átomos se movimentem e alterem a estrutura durante as execuções dos experimentos práticos, a abordagem mantendo a estrutura de Pt fixa tem se mostrado eficaz na representação dos experimentos reais. Essa abordagem simplificada permite reduzir o custo computacional sem comprometer a precisão dos resultados, garantindo uma boa correspondência entre teoria e prática [4, 23].

Além disso, a consideração de diferentes configurações cristalográficas contribui para a representação dessas variações estruturais, já que aborda algumas das estruturas que podem surgir das mudanças de configuração que podem ocorrer durante a oxidação, contemplando também um cenário com estrutura multifacetada. Esse aspecto é essencial para capturar efeitos estruturais reais que influenciam a adsorção e a reatividade das espécies envolvidas [8, 23, 40].

3.4 Adsorção do monóxido de carbono nas superfícies de Pt pura

O monóxido de carbono foi adsorvido nas superfícies otimizadas de Pt (111), (100) e (110), em estrutura 3×3 com 9 átomos por camada. O que não apenas evita que as moléculas a serem adsorvidas fiquem muito próximas ou em posições conflitantes, o que poderia resultar em sobreposição indesejada podendo até impedir a realização do cálculo,

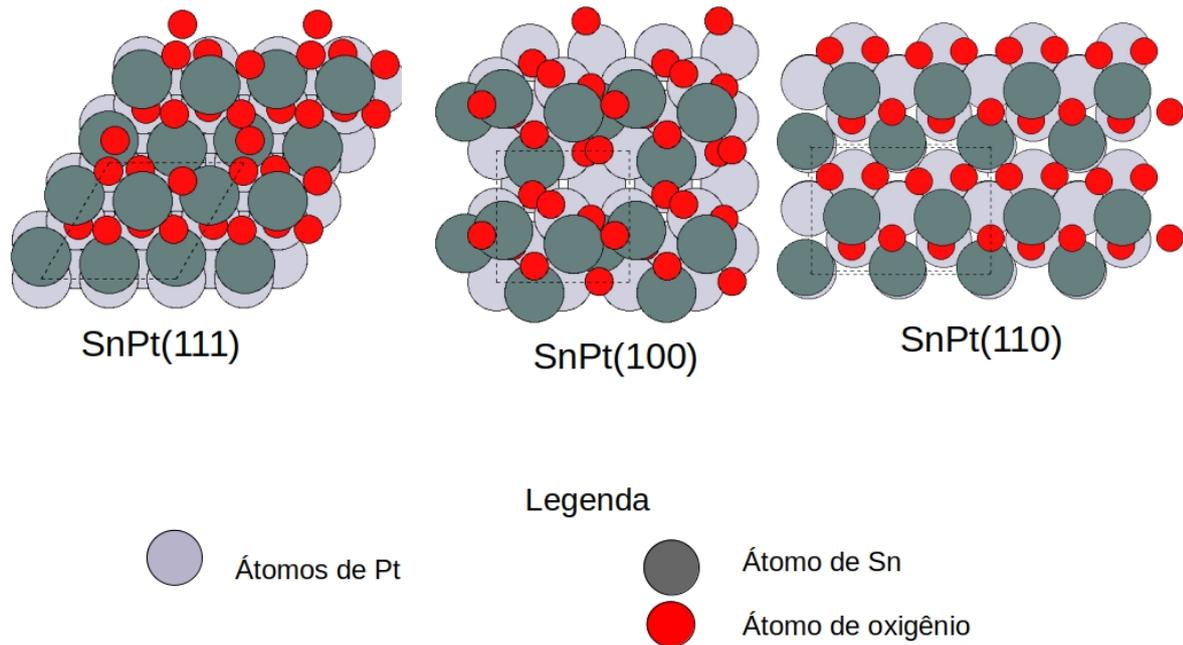


Figura 4 – Posições finais de adsorção de SnO_2 em Pt(111), Pt(100) e Pt(110)

mas também, para permitir uma ampla variedade no número de moléculas de CO que podem ser adicionadas[4].

A escolha da estrutura 3×3 se justifica pelo maior número de sítios disponíveis, possibilitando a adsorção de diferentes quantidades de monóxido de carbono. Isso amplia a capacidade de análise da influência da quantidade de CO adsorvido sobre as propriedades da superfície, permitindo investigar como variações na concentração de CO afetam a adsorção de outras espécies e a atividade catalítica do sistema [23].

Assim, foi adicionada uma molécula de monóxido de carbono por vez, mantendo a superfície fixa, e as moléculas ficam livres para se adsorver no local mais favorável e se adaptar ou mudar de posição para melhor acomodar mais CO, à medida que esse é adicionado. A energia de adsorção, $E_{CO\ 1^{\circ}ads}$, para uma molécula de monóxido de carbono pode ser calculada conforme a equação 3.1, e para cada molécula de CO adsorvida após a primeira, o cálculo da energia de adsorção, $E_{CO\ ads}$, é mostrado na equação 3.2 a seguir:

$$E_{CO\ 1^{\circ}ads} = E_{sistema} - E_{superfície} - E_{molécula} \quad (3.1)$$

$$E_{CO\ ads} = \frac{E_{sistema} - E_{superfície} - (E_{molécula} * n)}{n} \quad (3.2)$$

Sendo a energia do sistema, $E_{sistema}$, a estrutura de platina com o CO adsorvido, e n o número de moléculas adsorvidas; $E_{molécula}$ a energia da molécula sozinha e $E_{superfície}$ a energia da superfície de Pt na configuração cristalográfica utilizada.

3.5 Adsorção das espécies em superfície pura e envenenada com monóxido de carbono

Inicialmente, as espécies foram dispostas na superfície pura, na ausência do CO, posicionadas sobre a superfície fixa e deixadas livres. Observa-se que a estrutura metálica foi mantida fixa, e as espécies a serem adsorvidas foram deixadas livres para se adsorverem, em seus respectivos sítios preferenciais. Considerando esse processo, é possível determinar a energia de adsorção das moléculas utilizando a equação 3.3.

$$E_{ads} = E_{sistema} - E_{superfície} - E_{molécula} \quad (3.3)$$

Sendo energia do sistema, $E_{sistema}$ a energia da superfície mais a espécie a ser oxidada, $E_{molécula}$ a energia da molécula sozinha e $E_{superfície}$ a energia da superfície na configuração cristalográfica utilizada.

Para que as espécies a serem oxidadas possam interagir de forma eficiente com a superfície catalítica, é necessário que sejam adsorvidas separadamente, levando em consideração as coordenadas otimizadas do CO em Pt pura nos diferentes graus de recobrimento. Esse procedimento garante que a adsorção ocorra na presença do CO, que ocorra no sítio ativo mais favorável para a quantidade específica de monóxido de carbono já adsorvido. Além de diminuir o tempo de cálculo, já que as moléculas estarão mais próximas de sua posição final de menor energia.

Esse método é crucial para simular as condições reais de interação no sistema, permitindo que o adsorvato se adapte ao ambiente eletrônico e estrutural influenciado pela presença do CO.

Dessa forma, as moléculas de glicerol, etanol ou H₂, foram deixadas livres para encontrarem um espaço disponível para adsorver na superfície, assumindo a melhor posição possível durante o cálculo de otimização. Já as moléculas de monóxido de carbono foram mantidas fixas para diminuir o custo computacional, e por fim, a energia de adsorção foi calculada conforme a equação 3.4, permitindo a análise do impacto da presença de CO na interação entre o catalisador e as espécies adsorvidas.

$$E_{adsesp} = E_{sistema} - E_{superfície\ envenenada} - E_{molécula} \quad (3.4)$$

Sendo energia do sistema $E_{sistema}$ que consiste na energia da superfície envenenada como a espécie a ser oxidada adsorvida; $E_{molécula}$ a energia da molécula sozinha, e $E_{superfície\ envenenada}$ composto pelo valor da superfície com o monóxido de carbono adsorvido em um determinado grau de recobrimento, por exemplo, se na superfície onde foi adsorvida a espécie houver duas moléculas de CO, na equação é considerado o valor da

energia da superfície recoberta com duas moléculas de CO. É importante destacar que a equação 3.4 se refere ao cálculo da energia de adsorção das espécies em uma superfície já envenenada, ou seja, com CO adsorvido previamente. Este cálculo é distinto do cálculo de adsorção do próprio CO, o qual é descrito pela equação 3.2, que foca exclusivamente na interação inicial entre o CO e a superfície.

3.6 Adsorções em superfície de Pt recoberta com SnO₂

É importante mencionar que a adsorção em superfície recoberta foi realizada com o recobrimento de óxido de estanho já sobre a superfície. Nesse cenário, as posições dos átomos de SnO₂ já estavam ajustadas à geometria do substrato, ou seja, adaptadas à configuração cristalográfica da Pt. A Figura 5 mostra essa adaptação estrutural, indicando como o óxido de estanho se acomoda na superfície metálica.

Com as coordenadas de Pt da superfície e do recobrimento mantidas fixas, ou seja, sem movimentação dos átomos da superfície, o CO e as espécies a serem oxidadas: H₂; etanol e glicerol, foram adsorvidas sobre a superfície livres para se adaptarem e se adsorverem em Sn ou em Pt, nesse momento, a superfície foi reduzida de 3 × 3 (com nove átomos por camada), para 2 × 2 (quatro átomos por camada) buscando reduzir o custo computacional e reduzir o tempo de cálculo, de forma que o recobrimento com CO será de uma a quatro moléculas por célula unitária, resultando nos graus de recobrimento 25%, 50%, 75% e 100%.

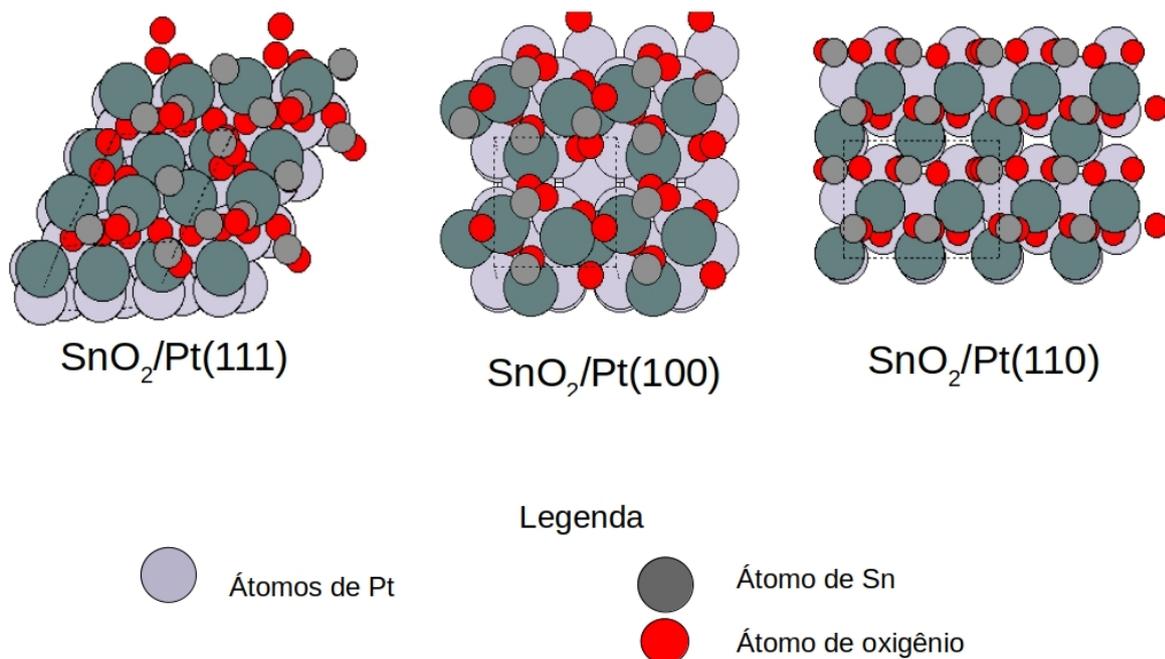


Figura 5 – Configuração final do SnO₂ adsorvido em Pt(111), Pt(100) e Pt(110)

3.7 Densidade dos estados

Os gráficos de densidade de estado foram gerados com base nas posições otimizadas. Para isso foi criado um arquivo de entrada específico que permitiu projetar as bandas e orbitais selecionadas a partir do arquivo *.gpw*, um dos arquivos de saída gerado no final de cada cálculo de otimização.

As informações obtidas foram projetadas graficamente e normalizadas utilizando o programa SciDAVis, *Scientific Data Analysis and Visualization*. As imagens obtidas servem para indicar a intensidade das interações entre as espécies, por meio da alteração no formato, deslocamento e a sobreposição dos orbitais e bandas durante essas interações.

4 Resultados e discussão

4.1 Definição dos parâmetros de cálculo

Os parâmetros de cálculo foram definidos com base na curva exibida na Figura 6, que representa a energia em função dos pontos- k . A curva equivalente para a energia em função pw foi omitida, pois apresenta as mesmas características. Na análise, foi considerada a região onde a curva se estabiliza, ao invés de utilizar diretamente o ponto de menor energia.

Embora o aumento dos valores de pontos- k e pw resulte em uma redução na energia do sistema, essa melhoria é acompanhada por um aumento significativo no custo computacional, como discutido em [4].

Dessa forma, a escolha dos valores 4 e 350 para pontos- k e pw , respectivamente, foi baseada em sua localização em uma região de baixa energia e estabilidade na curva, garantindo um equilíbrio entre precisão dos cálculos e eficiência computacional. Essa abordagem otimiza a simulação sem comprometer significativamente o desempenho ou demandar recursos excessivos.

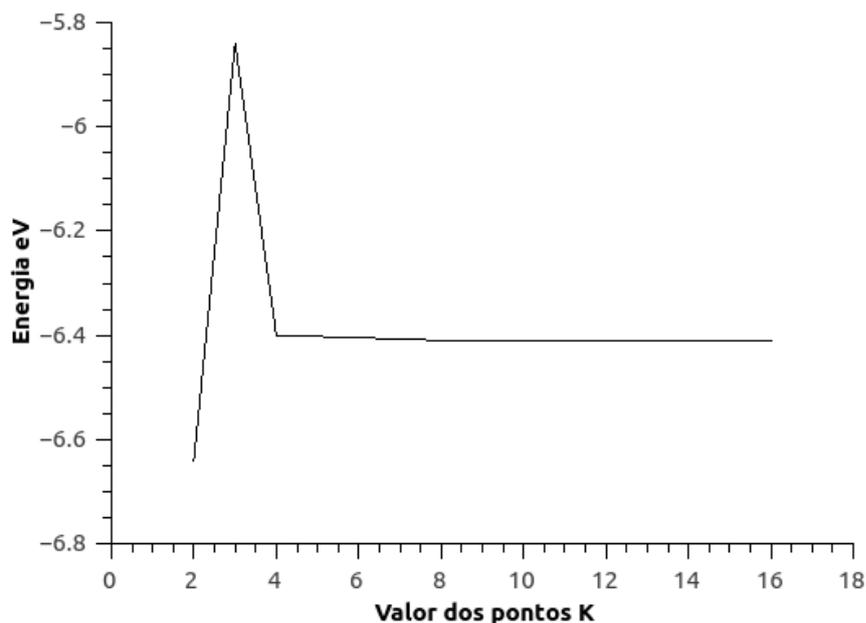


Figura 6 – Curva de definição de pontos- k em função dos valores de energia

4.2 Adsorção das moléculas nas superfícies de Pt pura

A interação das moléculas com a superfície metálica varia de acordo com seu tamanho e a configuração cristalográfica do material. De maneira geral, moléculas menores tendem a se adsorver mais próximas da superfície, atingindo valores de energia de adsorção menores, uma vez que sua estrutura compacta permite um encaixe mais eficiente nos sítios de adsorção [4, 8].

Por outro lado, moléculas maiores enfrentam mais dificuldades para se acomodar na superfície metálica, em razão de seu tamanho, que dificulta o encaixe nos sítios ativos, resultando em uma adsorção a distâncias e valores de energia maiores. Além disso, essas espécies frequentemente apresentam maior dificuldade geométrica para troca eletrônica, o que reduz sua capacidade de interação direta com os átomos do metal [4, 8, 10, 14].

Essa relação entre tamanho molecular e espaço disponível para adsorção destaca a importância da configuração cristalográfica durante as interações. Assim, variações no empacotamento dos átomos ou modificações na composição do catalisador, podem otimizar a adsorção de diferentes espécies e melhorar o desempenho de processos catalíticos. De modo que se, por exemplo, for empregada uma superfície mais aberta, esta pode prover mais espaço para as adsorções, facilitando a aproximação das espécies, principalmente quando há mais moléculas já adsorvidas na estrutura [4, 23].

4.2.1 Adsorção de CO

As moléculas de monóxido de carbono adsorvem de modo extremamente favorável em todas as superfícies de Pt, ver Tabela 1, com representação gráfica na Figura A.1, Anexo A. No entanto, observa-se uma tendência de enfraquecimento da interação à medida que o recobrimento de CO na superfície aumenta. Isso ocorre porque, com menos espaço disponível, a energia de adsorção se eleva, dificultando o processo de aproximação e adsorção das espécies [59].

Em certos momentos, é possível observar pequenas oscilações nos valores de energia de adsorção, onde era esperado um aumento, devido à maior quantidade de CO adsorvido em superfície. Tais variações são atribuídas a um rearranjo das moléculas já adsorvidas na estrutura. Esses reajustes na distribuição das espécies contribuem para reduzir repulsão intramolecular, levando a pequenas quedas nos valores de energia o que pode ser observado entre os graus de recobrimento 33,3% e 44,4% (ver Tabela 1), onde a energia de adsorção diminui ao se adicionar uma molécula de CO, ao invés de aumentar como era esperado.

Além disso, devido à diminuição da repulsão, esse rearranjo torna mais pronunciado o efeito eletrônico, causado pela presença de um número maior de elétrons no sistema. A redistribuição eletrônica pode levar a uma diminuição na energia de adsorção, tornando o processo ligeiramente mais favorável em determinados pontos da curva, mesmo sob

Tabela 1 – Valores de energia de adsorção de CO (eV) em Pt(111), Pt(100) e Pt(110) com diferentes graus de recobrimento (1 a 9 moléculas de CO)

Grau de recobrimento	<i>Pt</i> (111)	<i>Pt</i> (100)	<i>Pt</i> (110)
11,1% (1 de 9 moléculas de CO)	-1,77	-1,99	-2,40
22,2% (2 de 9 moléculas de CO)	-1,76	-1,99	-2,08
33,3% (3 de 9 moléculas de CO)	-1,59	-1,97	-2,10
44,4% (4 de 9 moléculas de CO)	-1,66	-1,98	-2,17
55,5% (5 de 9 moléculas de CO)	-1,13	-1,52	-1,85
66,6% (6 de 9 moléculas de CO)	-0,73	-1,10	-1,85
77,7% (7 de 9 moléculas de CO)	-1,08	-1,00	-1,21
88,8% (8 de 9 moléculas de CO)	0,96	-0,72	-1,25
100% (9 de 9 moléculas de CO)	3,56	-0,06	-1,56

condições de alto recobrimento de CO [39].

Assim, as moléculas de monóxido de carbono ajustam sua posição na superfície conforme novas espécies são adsorvidas, buscando uma configuração de menor energia. No entanto, essa adaptação resulta em melhorias energéticas sutis apenas em determinados graus de recobrimento, de forma que a energia não sobe de modo linear a medida que mais CO é adicionado, porém, não reduz ao ponto de superar a adsorção em baixas quantidades de monóxido de carbono.

Além disso, em alguns casos, o rearranjo nas posições das moléculas ocorre em razão do efeito de terceiro corpo, forçando o deslocamento do CO para sítios menos favoráveis, o que abre mais espaço na superfície para novas adsorções. Como ilustrado na Figura 7, as moléculas A e B inicialmente ocupam sítios *bridge*, mas, para acomodar mais CO, são redistribuídas para posições *on top* e *hollow fcc*, onde a interação com a superfície era inicialmente menos favorável energeticamente [59].

Ainda assim, essa reorganização não resulta em uma redução significativa da energia de adsorção no sistema. Conforme mais CO é introduzido, a energia volta a aumentar, indicando que há um limite para o efeito de rearranjo antes que a saturação da superfície passe a dificultar adsorções adicionais [4, 61].

O empacotamento da superfície exerce uma influência significativa na adsorção do monóxido de carbono [39, 60], pois superfícies menos compactas oferecem maior espaço disponível para interação, ligação e aproximação das moléculas adsorvidas [4]. Esse fator favorece a adsorção do CO de maneira mais forte, e com valores menores de energia. Assim, mesmo para altos graus de recobrimento, a adsorção tende a permanecer favorável, com baixa energia associada ao processo para essas estruturas mais abertas, em que em 100% de recobrimento, em Pt(110) (Tabela 1), o valor de energia de adsorção ainda é negativo, sendo igual a -1,56 eV, sendo por exemplo próximo ao valor para adsorção de 3 moléculas de CO em Pt(111) de 1,59 eV.

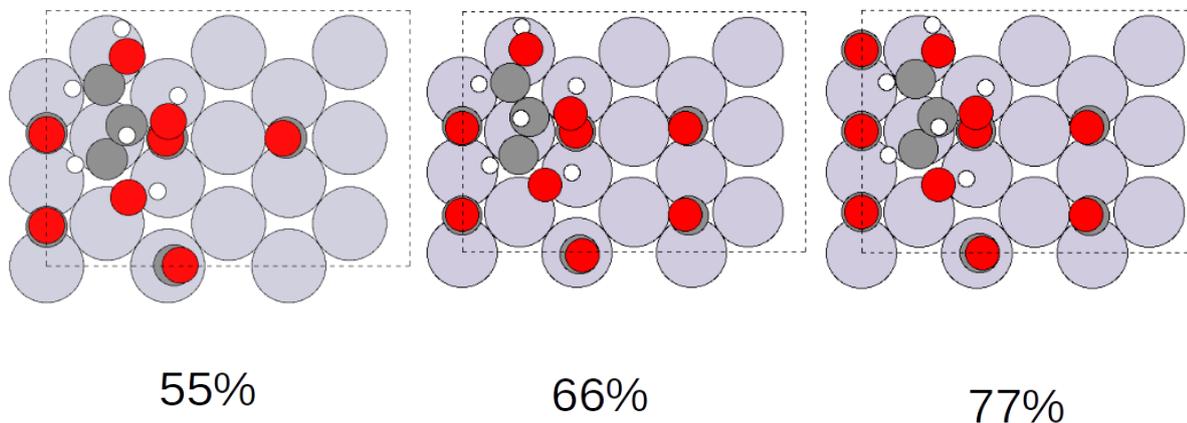


Figura 7 – Rearranjo das moléculas de CO em Pt(111) sob diferentes graus de recobrimento (55,5%, 66,6% e 77%)

Além disso, a superfície de Pt(111) apresenta as maiores oscilações nos valores de energia à medida que mais CO é adsorvido. Isso devido ao alto empacotamento, que leva a acomodações sucessivas de novas moléculas, exigindo rearranjos estruturais frequentes. Essas mudanças temporárias na posição dos átomos adsorvidos impactam diretamente os valores de energia ao longo do processo.

Já na superfície de Pt(110), observa-se um comportamento diferente, com uma leve diminuição na energia de adsorção para baixos graus de recobrimento, entre 22,2% e 44,4%, de -2,02 eV para -2,17 eV, respectivamente (ver Tabela 1). Isso se deve ao prevaletimento dos efeitos de terceiro corpo e eletrônico sobre a repulsão intermolecular. Nesse cenário, a distância entre as moléculas adsorvidas é suficiente para que o sistema se beneficie da maior densidade eletrônica, sem que as espécies fiquem excessivamente próximas ao ponto de gerar repulsão [60].

Para um recobrimento de 100%, 9 moléculas de CO para 9 átomos de Pt na primeira camada da estrutura, a superfície de Pt(110) passa por uma reorganização considerável das moléculas de CO adsorvidas, conforme Figura 8. Esse rearranjo ocorre não apenas devido à elevada quantidade de monóxido de carbono na superfície, mas também porque o espaço disponível permite que as espécies se distribuam de forma mais adequada, evitando o impedimento estérico. Como resultado, mesmo com grandes quantidades de CO adsorvido, as moléculas conseguem se acomodar com uma energia de adsorção menor do que o esperado. No entanto, esse valor ainda é relativamente alto se comparado aos graus iniciais de recobrimento, evidenciando que, mesmo com um rearranjo estruturado, há um limite

para a otimização energética nesse sistema [39].

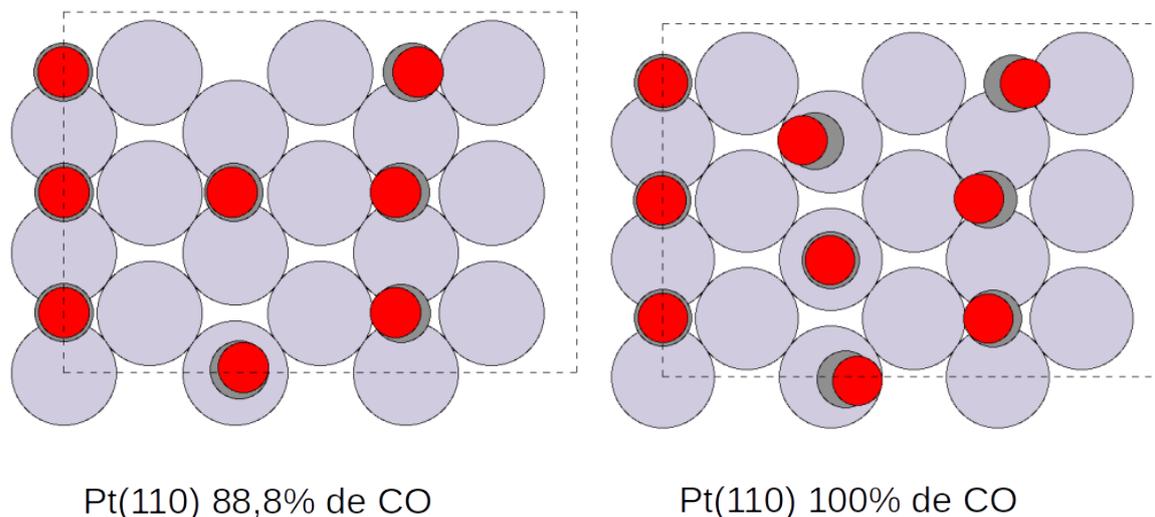


Figura 8 – Reorganização estrutural das moléculas de CO em Pt(110) sob alto recobrimento (88,8% e 100%)

Dessa forma, observa-se que, para determinadas quantidades de monóxido de carbono adsorvido, é necessária uma reorganização estrutural para melhor acomodação do CO na superfície. Essas mudanças ocorrem com maior frequência em Pt(111) devido ao seu alto empacotamento, onde rearranjos são necessários com maior frequência para permitir a adsorção contínua. Já na superfície de Pt(110), esse fenômeno se torna necessário apenas em recobrimentos elevados, quando o número de moléculas adsorvidas exige ajustes estruturais para minimizar efeitos estéricos e eletrônicos [39, 59].

Assim, a superfície de Pt(100) se mostra mais favorável à adsorção de CO do que Pt(111), mas ainda apresenta valores de energia mais elevados, ou seja, menos favoráveis do que a superfície mais aberta de Pt(110). Como consequência, os valores de energia de adsorção aumentam quase linearmente para Pt(100), dificultando a adsorção progressiva do monóxido de carbono à medida que mais moléculas são introduzidas, já que rearranjos são menos relevantes nessa estrutura, o que leva a menos oscilações nos valores de energia.

4.2.2 Adsorção das espécies

Para as espécies como etanol, glicerol e H_2 , há diferentes valores de energia de adsorção em Pt pura, os valores variam dependendo da estrutura da molécula e como essa interage com a superfície. Considerando os diferentes tamanhos das moléculas adsorvidas, sendo o etanol e o glicerol estruturas maiores com certa dificuldade de se encaixar, e o hidrogênio (H_2) menor, se adsorvendo mais próximo à estrutura do metal. Superfícies

de empacotamento menor, com mais espaço para a adsorção dessas espécies, tendem a resultar em interações mais favoráveis, ou seja, valores de energia de adsorção menores (Tabela 2).

Tabela 2 – Valores de energia de adsorção de glicerol, etanol e H₂ em Pt(111), Pt(100) e Pt(110) (eV)

Adsorvato	Pt(111)	Pt(100)	Pt(110)
glicerol	-0,25	-0,26	-0,37
etanol	-0,12	-0,19	-0,27
H ₂	-0,07	-0,10	-0,20

As moléculas adsorvidas são colocadas inteiras na superfície, as espécies como glicerol e etanol têm o seus orbitais mais ocupados, o que torna essas estruturas mais estáveis, e como resultado com menores energias de adsorção, ou seja, por se tratarem de espécies mais estáveis, as energias das moléculas são menores o que leva a valores de energia de adsorção menores, conforme pode ser visto na equação 3.3, o valor a ser subtraído da energia do sistema, molécula mais superfície, é maior.

Verifica-se que, mesmo para uma estrutura pequena como o H₂, os valores de energia de adsorção em Pt(110) são extremamente favoráveis, uma vez que existe mais espaço para a adsorção das moléculas, o que melhora adsorção principalmente de estruturas maiores, tais como o etanol e o glicerol que tem mais dificuldades em se encaixar em superfícies mais empacotadas, já que para moléculas grandes há mais espaço para adsorver mantendo certa distância dos átomos ao redor do local de adsorção, reduzindo a repulsão entre a espécie e a superfície, e para espécies pequenas como o H₂, há mais espaço para se encaixar entre os átomos do metal e se adsorver mais próximo da estrutura. Assim, de forma geral, as energias de adsorção diminuem na superfície menos empacotada, com mais espaço para a adsorção e aumentam nas estruturas mais fechadas.

4.3 Adsorção das espécies em superfície envenenada com monóxido de carbono

O monóxido de carbono (CO) adsorve de modo favorável na superfície do metal devido ao seu tamanho reduzido, que permite sua aproximação da estrutura do catalisador de modo eficiente sem repulsão significativa. Além disso, suas propriedades eletrônicas e orbitais disponíveis para ligação contribuem para essa adsorção preferencial [8].

Considerando que a energia de adsorção do CO é relativamente baixa, sua adsorção ocorre de maneira mais favorável em comparação as demais espécies a serem oxidadas, interferindo assim na adsorção dessas espécies, de modo a facilitar ou gerar certa dificuldade. Entre os efeitos positivos, destaca-se o efeito de terceiro corpo, que pode tornar os sítios de

adsorção mais propícios para outras espécies. Há também o efeito eletrônico, que aumenta a quantidade de elétrons disponíveis para interagir no sistema, favorecendo determinadas reações.

Por outro lado, o CO também pode gerar efeitos negativos, como a repulsão entre suas moléculas e as dos demais adsorvatos, dificultando a aproximação de espécies maiores e a formação de fragmentos menores durante a oxidação. Além disso, ele pode competir pelos sítios de adsorção, reduzindo o espaço disponível para outras adsorções.

4.3.1 Adsorção do glicerol

O tamanho da molécula de glicerol dificulta a aproximação e um encaixe sem a quebra da estrutura da molécula, dessa forma, em certas quantidades o monóxido de carbono causa impedimento e dificulta a aproximação dessa espécie [39, 60], resultando em maior dificuldade de adsorção e aumento nos valores de energia. Fenômeno observável, por exemplo, no aumento da energia de adsorção em Pt(111) em que em 11,1% de CO a energia é -0,38 eV passando para -0,16 eV para 88,8% e 100% de CO adsorvido, Tabela 3, representação gráfica na Figura A.2, Anexo A.

Tabela 3 – Valores de energia de adsorção de glicerol (eV) em Pt(111), Pt(100) e Pt(110) com diferentes graus de recobrimento (1 a 9 moléculas de CO)

Grau de recobrimento	Pt(111)	Pt(100)	Pt(110)
11,1% (1 de 9 moléculas de CO)	-0,38	-0,28	-0,63
22,2% (2 de 9 moléculas de CO)	-0,27	-0,24	-0,68
33,3% (3 de 9 moléculas de CO)	-0,08	-0,24	-0,14
44,4% (4 de 9 moléculas de CO)	-0,05	-0,25	-0,15
55,5% (5 de 9 moléculas de CO)	-0,12	-0,23	-0,16
66,6% (6 de 9 moléculas de CO)	-0,08	-0,26	0,05
77,7% (7 de 9 moléculas de CO)	-0,17	-0,16	-0,18
88,8% (8 de 9 moléculas de CO)	-0,16	-0,16	-0,12
100% (9 de 9 moléculas de CO)	-0,16	-0,16	-0,13

De forma geral, quando as moléculas de monóxido de carbono passam a ocupar boa parte dos sítios disponíveis na superfície, o glicerol passa a ter dificuldade em interagir e se ligar a Pt, causando um aumento na energia de adsorção, desse modo, o envenenamento por CO reduz a adsorção das espécies que sofrem oxidação [39]. O que pode ser observado nas variações de energia, conforme Tabela 3, em que, para Pt(110) por exemplo, os valores de energia de adsorção aumentam de -0,63 eV para -0,13 eV.

Observa-se que, durante a adsorção do CO, este tende a mudar de posição para acomodar mais moléculas, buscando adsorver mais facilmente, ou seja, com mínima repulsão e baixos valores de energia, esses tipos de rearranjo só são possíveis para certas quantidades de CO. Apesar dessas pequenas oscilações, a energia nunca decai o suficiente

configuração, há espaço suficiente para a adsorção das espécies, embora não o bastante para minimizar completamente a repulsão entre elas. Dessa forma, as moléculas acabam se adsorvendo próximas à superfície, e ainda mais próximas umas das outras. Vale ressaltar que os aspectos estruturais impactam nos efeitos eletrônicos potencializando, nesse caso, os efeitos de repulsão.

É interessante notar que, tanto para a superfície mais aberta quanto para a mais empacotada, a energia de adsorção aumenta significativamente quando 66,6% da superfície está recoberta (Tabela 3). No entanto, há uma leve melhora com a adição de mais uma molécula de CO. Ambas as superfícies, tanto a Pt(111) quanto a de Pt(110), mantêm-se relativamente estáveis, mas com uma energia superior àquela observada em baixos graus de recobrimento. A partir de 77,7% de CO há uma redução nos valores de energia de adsorção, essa tendência pode ser atribuída a um equilíbrio entre as forças de repulsão e o efeito eletrônico promovido pela adsorção de mais uma molécula de monóxido de carbono adsorvida [39, 59]. Nessa condição, as espécies interagem predominantemente com o CO, enquanto a interação com a Pt se torna gradualmente menos expressiva.

A energia de adsorção na estrutura Pt(110), para altos recobrimentos de monóxido de carbono, é ligeiramente maior em comparação às estruturas de Pt(111) e Pt(100), -0,13 eV para Pt(110) e -0,16 eV para as demais. Isso se deve ao fato de que as espécies a serem oxidadas ao se adsorverem, sofrem influência tanto dos elétrons do CO quanto da Pt, que permanece parcialmente exposta devido a sua configuração mais aberta. Esse acúmulo de carga gera uma certa repulsão, dificultando a interação entre as espécies [60].

4.3.2 Adsorção do etanol

Assim como para o glicerol, a presença do monóxido de carbono ocupando os sítios disponíveis pode dificultar a adsorção e a interação do etanol com a Pt [39, 59], conforme mostra a Tabela 4. De forma geral, a configuração cristalográfica exerce uma influência distinta da observada para o glicerol. A superfície de Pt(100) apresenta valores de energia de adsorção mais favoráveis em comparação à estrutura de Pt(111), uma vez que esta última dispõe de maior espaço para adsorção, proporcionando uma maior distância entre as espécies, resultando em menores valores de energia.

Entretanto, a superfície mais aberta de Pt(110) apresenta valores de energia mais elevados, conforme é possível notar na Tabela 4 para 100% de recobrimento, o valor da energia de adsorção em estrutura de Pt(110) é igual -0,06 eV, ligeiramente mais alto que para Pt(100) com 0,08 eV, com representação gráfica na Figura A.3, Anexo A. Esse efeito ocorre em razão da distância com que a molécula se adsorve na superfície [59]. Apesar do tamanho considerável, o etanol consegue se aproximar mais da estrutura Pt(110) em comparação ao glicerol, adsorvendo-se no sítio *hollow*. Nessa configuração, a molécula se encaixa na cavidade e é circundada por diversos átomos no entorno do local de adsorção,

conforme ilustrado na Figura 10.

Além disso, como já mencionado, a presença de múltiplas moléculas de CO gera uma repulsão entre as espécies, dificultando a aproximação do etanol e impondo um obstáculo adicional à adsorção. Esse efeito contribui para o aumento da energia necessária para que a adsorção ocorra [39].

Tabela 4 – Valores de energia de adsorção de etanol (eV) em Pt(111), Pt(100) e Pt(110) com diferentes graus de recobrimento (1 a 9 moléculas de CO)

Grau de recobrimento	Pt(111)	Pt(100)	Pt(110)
11,1% (1 de 9 moléculas de CO)	1,57	-0,20	-0,03
22,2% (2 de 9 moléculas de CO)	-0,15	-0,17	-0,07
33,3% (3 de 9 moléculas de CO)	-0,16	-0,29	-
44,4% (4 de 9 moléculas de CO)	-0,17	-0,22	-0,09
55,5% (5 de 9 moléculas de CO)	-0,11	-0,18	-0,08
66,6% (6 de 9 moléculas de CO)	-0,11	-0,16	-0,10
77,7% (7 de 9 moléculas de CO)	-0,04	-0,09	-0,09
88,8% (8 de 9 moléculas de CO)	-0,05	-0,09	-0,08
100% (9 de 9 moléculas de CO)	-0,05	-0,08	-0,06

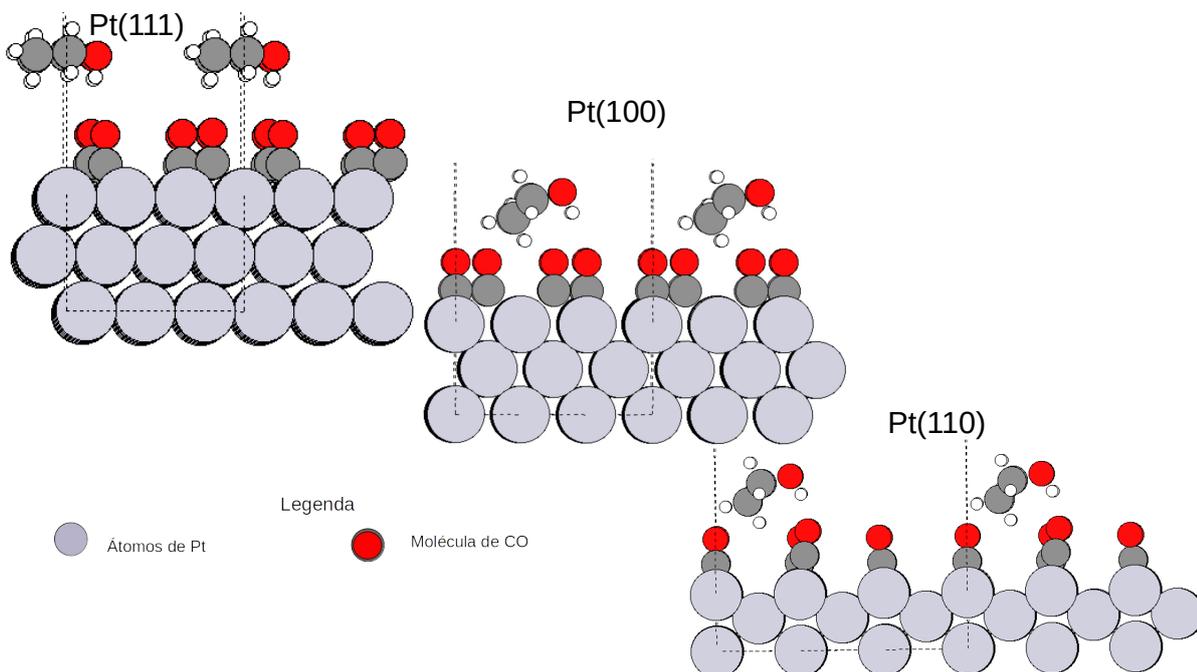


Figura 10 – Adsorção de etanol em Pt(111), Pt(100) e Pt(110) com 44,4% de CO

Para a molécula de etanol as oscilações nos valores diminuem em 77,7% de recobrimento, ponto onde o etanol passa a interagir majoritariamente com o CO adsorvido, tendo pouco acesso à platina na superfície, que em altas concentrações de monóxido de carbono se encontra menos exposta, principalmente na estrutura de Pt(111). Notam-se também algumas oscilações de energia, novamente relacionadas ao rearranjo do CO sobre a Pt,

adsorvendo em posições menos favoráveis para acomodar melhor as espécies, conforme mostra a Figura 10. Tais fatores diminuem a repulsão e melhoram a interação em certas quantidades de CO. Contudo, de forma geral, a energia de adsorção é melhor para graus de recobrimento menores [39].

4.3.3 Adsorção do H₂

O H₂ adsorve com poucas oscilações nos valores de energia de adsorção, Tabela 5, com representação gráfica na Figura A.4, Anexo A. Para a superfície de Pt(110) os valores de energia são mais elevados, o que indica maior dificuldade de adsorção. Esta estrutura mais aberta leva a molécula de hidrogênio a se adsorver próxima ao metal, sendo esta uma molécula pequena, ao adsorver interage com vários átomos da superfície ao mesmo tempo, de modo a se aproximar mais das moléculas de CO em superfície envenenada, resultando em valores de energia de adsorção maiores.

Tabela 5 – Valores de energia de adsorção de H₂ (eV) em Pt(111), Pt(100) e Pt(110) com diferentes graus de recobrimento (1 a 9 moléculas de CO)

Grau de recobrimento	Pt(111)	Pt(100)	Pt(110)
11,1% (1 de 9 moléculas de CO)	-0,08	-0,10	0,03
22,2% (2 de 9 moléculas de CO)	-0,08	-0,10	-0,02
33,3% (3 de 9 moléculas de CO)	-0,09	-0,11	-0,02
44,4% (4 de 9 moléculas de CO)	-0,07	-0,10	-0,02
55,5% (5 de 9 moléculas de CO)	-0,01	-0,10	-0,02
66,6% (6 de 9 moléculas de CO)	-0,01	-0,10	-0,02
77,7% (7 de 9 moléculas de CO)	-0,006	-0,006	-0,03
88,8% (8 de 9 moléculas de CO)	-0,01	-0,004	-0,03
100% (9 de 9 moléculas de CO)	-0,009	-0,007	-0,03

A repulsão intermolecular é mais atenuada nas estruturas Pt(100) e Pt(111). A superfície de Pt(111), por ser mais fechada, restringe o número de átomos aos quais o H₂ tem acesso para interagir e formar ligação, resultando em uma adsorção mais distante. Por outro lado, a superfície de Pt(100), sendo mais aberta, permite um melhor encaixe da molécula na estrutura. No entanto, essa abertura não é suficiente para que a repulsão entre as espécies ultrapasse aquela observada na superfície de Pt(110), o que pode ser percebido nos valores de energia em 33,3% de CO, por exemplo, em que para Pt(100) tem-se uma energia de adsorção de -0,11 eV, já no mesmo grau de recobrimento para Pt(110) temos -0,02 eV, valor mais alto e menos favorável, conforme Tabela 5.

É importante ressaltar que, no caso do H₂ em um recobrimento de 11,1% de CO, a adsorção apresenta valores mais altos de energia 0,03 eV. Isso acontece porque a quantidade de monóxido de carbono nessa condição, aliada ao tamanho do H₂ e à configuração da superfície, gera principalmente repulsão entre as moléculas adsorvidas. A presença do CO

não é suficiente para promover o efeito de terceiro corpo que, em outras situações, poderia facilitar a adsorção das demais espécies ao criar novos pontos ativos ou reorganizar as interações na superfície [59].

Vale destacar que na estrutura Pt(110) a variação dos valores de energia é menor, pois sofre menos influência da presença do CO. Isso ocorre porque a superfície é suficientemente aberta para permitir que uma molécula pequena, como o H₂, tenha espaço suficiente para adsorver a uma certa distância do monóxido de carbono. Dessa forma, mesmo com a presença de CO, ainda há espaço disponível para a adsorção do H₂. Além disso, em concentrações elevadas, a energia de adsorção pode diminuir devido ao efeito de terceiro corpo, no qual os sítios menos favoráveis tornam-se mais atrativos pela presença de CO adsorvido [59], o que não se observa nas demais estruturas de Pt para adsorção dessa espécie.

As maiores variações de energia ocorrem na estrutura de Pt(111), onde a presença do monóxido de carbono é mais difícil de evitar devido ao espaço reduzido. Similar ao caso do etanol, a adsorção do H₂ é mais favorecida na superfície Pt(100). No entanto, novamente por razões estruturais que alteram os efeitos eletrônicos, essa estrutura sofre um aumento significativo em sua energia de adsorção à medida que cresce a quantidade de CO adsorvido, ao contrário da superfície Pt(110), que, conforme mencionado, se mantém mais estável.

4.3.4 Diferenças de adsorção, relação entre tamanho e energia

Em suma, a presença de monóxido de carbono adsorvido na superfície catalítica aumenta a energia de adsorção de todas as espécies, sendo seu impacto dependente do tamanho da molécula a ser oxidada. Esse fator pode influenciar tanto a rapidez e facilidade da adsorção quanto a estabilidade do processo, indicando em que circunstâncias a adsorção será favorável [23, 59].

O CO se adsorve fortemente à superfície devido aos seus orbitais disponíveis e ao seu tamanho pequeno, tornando sua adsorção muito mais favorável em relação a outras espécies. Durante a oxidação dos outros adsorvatos, CO se forma e acumula, uma vez que moléculas com maiores energias de adsorção tendem a quebrar e gerar radicais, seguindo a busca pelo estado de menor energia [39, 60].

Moléculas menores, como o H₂, mantêm maior estabilidade frente ao aumento da concentração de CO, pois sua proximidade à superfície permite uma melhor interação, apesar da redução no espaço disponível. No entanto, nas superfícies mais abertas, a proximidade entre espécies pode gerar repulsão e elevar a energia de adsorção. Por outro lado, moléculas maiores adsorvem-se melhor na estrutura mais aberta de Pt(110), onde ainda há platina exposta mesmo sob alto recobrimento de CO. Nessa configuração, a

adsorção ocorre a uma distância suficiente para manter baixos valores de energia e minimizar a influência do CO adsorvido [59].

É importante lembrar que os aspectos estruturais impactam diretamente no efeito eletrônico, em que, dependendo do espaço disponível e do tamanho da molécula, o efeito da repulsão e do impedimento podem ser maiores que o efeito de terceiro corpo. Do mesmo modo, dependendo dos orbitais disponíveis na molécula a ser adsorvida, a quantidade de elétrons disponíveis no sistema pode facilitar ou dificultar a adsorção [60].

4.3.5 A superfície pura e a superfície envenenada, impedimento ou efeito de terceiro corpo

Se compararmos as adsorções na presença e ausência de CO, Tabelas 2–5, nota-se que há mudança nos valores de energia já na primeira adsorção, em que para todas as espécies ocorre um efeito de terceiro corpo. Onde o CO força as espécies que sofrem oxidação na superfície do catalisador a adsorver em locais menos favoráveis, aumentando a quantidade de elétrons no sistema, gerando um efeito eletrônico. Inicialmente ocorre uma redução nos valores de energia de adsorção. Contudo, o aumento do grau de recobrimento logo começa a limitar o espaço disponível para adsorção nas estruturas, gerando repulsão entre as moléculas, os efeitos eletrônicos e de terceiro corpo logo são superados pelos problemas da falta de espaço dificultando a interação das moléculas com a Pt [59].

4.4 Adsorções em superfície de Pt recoberta com SnO₂

O óxido de estanho (SnO₂) se adsorve a uma certa distância da superfície de Pt, elevando a altura da estrutura no eixo Z. A presença desse recobrimento também introduz o efeito de terceiro corpo, que se mostra particularmente benéfico para moléculas maiores, pois estas tendem a se adsorver mais afastadas da superfície. Por outro lado, para espécies menores, como o monóxido de carbono, a adsorção é dificultada devido a maior quantidade de átomos na superfície recoberta.

O CO, especificamente, demonstra uma tendência em adsorver em regiões onde a Pt ainda esteja exposta. Isso leva a uma maior aproximação entre CO e a estrutura metálica, porém, com maior dificuldade de adsorção devido à repulsão interatômica imposta pelo recobrimento de SnO₂, dificultando sua interação direta com a Pt. Observa-se que a escolha do óxido de estanho não se deve apenas aos efeitos estruturais de terceiro corpo mas também pela menor afinidade com o CO, ao mesmo tempo seu potencial para interagir e oxidar as demais espécies, o que somada as variações na configuração cristalográfica diminui o envenenamento de modo significativo, conforme será tratado na Seção 4.4.1, também potencializando a adsorção de espécies como etanol e glicerol [8, 40].

A forma e o sítio de adsorção de uma molécula na superfície dependem do número de elétrons disponíveis no local, e da coordenação do adsorvato [60]. Nesse contexto, moléculas com mais orbitais disponíveis e menor número de elétrons na última camada tendem a se aproximar de regiões com mais elétrons disponíveis na estrutura, favorecendo a troca de elétrons. Por outro lado, moléculas com orbitais já preenchidos tendem a adsorver próximo a sítios que requerem interação com quantidades de átomos menores, e por consequência têm menos elétrons ao redor do local de adsorção [23, 60].

4.4.1 Adsorção de CO

Com os átomos do óxido de estanho (SnO_2) adsorvidos em posições fixas, o monóxido de carbono interage com a Pt por meio das brechas na rede do SnO_2 , conforme ilustrado na Figura 11. No entanto, devido à disposição dos orbitais moleculares do CO, a interação com a superfície recoberta se torna desafiadora, especialmente pela presença de muitos átomos disponíveis.

O CO adsorve preferencialmente em regiões expostas da Pt pura, onde a interação é mais favorável. No entanto, nesse arranjo, a molécula está cercada por vários átomos, sofrendo influência direta dos elétrons presentes na superfície. Como resultado, o CO se mantém relativamente afastado da estrutura, buscando interagir com a Pt à distância.

Além disso, o monóxido de carbono também se sobrepõe ao oxigênio do óxido de estanho, mas evita a interação direta com o Sn. Isso ocorre porque o Sn possui quatro elétrons na última camada e, como o carbono do CO já está ligado a um oxigênio, torna-se energeticamente mais favorável interagir com o outro elétron proveniente do óxido de estanho, para preencher seu orbital hibridizado sp^2 [60].

É interessante observar que, na superfície mais empacotada de Pt(111), os valores de energia de adsorção do monóxido de carbono são menores do que o esperado. Normalmente, superfícies compactas oferecem menos espaço disponível para a adsorção [39], o que levaria a valores de energia mais elevados. No entanto, o recobrimento de SnO_2 também sofre um efeito semelhante, adsorvendo-se de maneira mais compacta e reduzindo a quantidade de Pt expostas.

Como consequência, o CO, ao se aproximar da superfície, interage prioritariamente com o oxigênio do óxido de estanho, sem estabelecer ligações significativas com a Pt. Esse comportamento difere das superfícies mais abertas, Pt(100) e Pt(110), onde o menor grau de empacotamento preserva regiões de Pt exposta. Nessas configurações, o CO tende a interagir tanto com a Pt quanto com o Sn, o que influencia a energia de adsorção e pode dificultar sua acomodação [59], assim temos valores iniciais de adsorção negativos durante as adsorções em Pt(111), Tabela 11.

Esse efeito mostra que o empacotamento da superfície somado à presença do

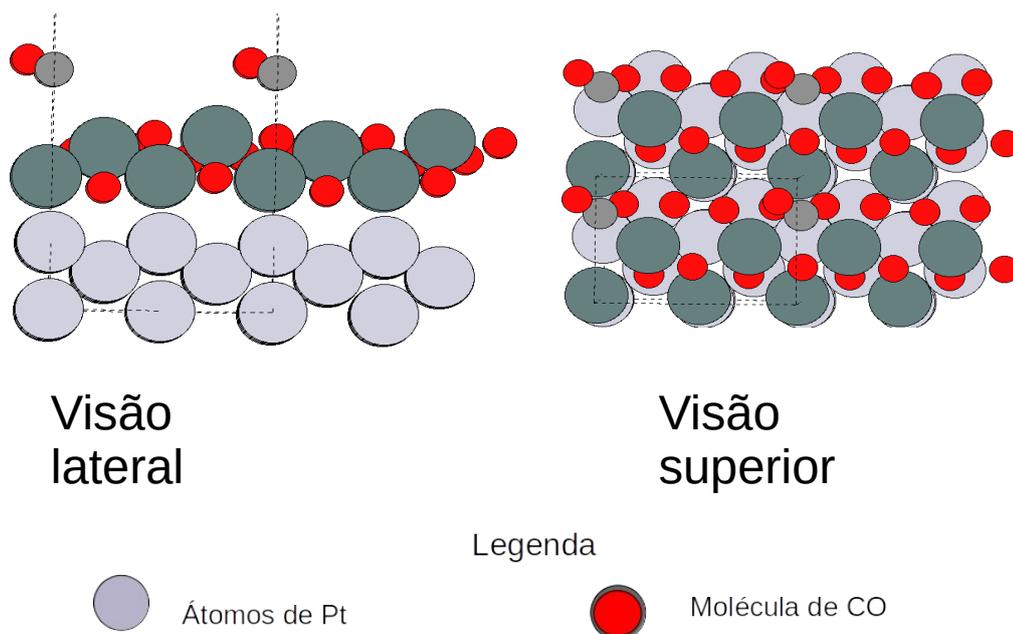


Figura 11 – Posições atômicas finais da adsorção de CO em Pt(110) recoberta com SnO₂

recobrimento modificam significativamente a dinâmica de adsorção do CO, resultando em um comportamento distinto dependendo da estrutura cristalográfica analisada [60].

Tabela 6 – Valores de energia de adsorção do CO (eV) em Pt(111), Pt(100) e Pt(110) recobertas com SnO₂, com 1 a 4 moléculas de CO

Graus de recobrimento de CO	<i>SnO</i> ₂ / <i>Pt</i> (111)	<i>SnO</i> ₂ / <i>Pt</i> (100)	<i>SnO</i> ₂ / <i>Pt</i> (110)
25% (1 moléculas de CO)	-0,07	0,01	-0,20
50% (2 moléculas de CO)	-0,34	-0,21	-0,24
75% (3 moléculas de CO)	-0,36	-0,32	-0,33
100% (4 moléculas de CO)	-0,18	-0,11	0,24

O aumento na quantidade de átomos na superfície influencia diretamente a adsorção do monóxido de carbono, promovendo maior repulsão entre as espécies e elevando a energia de adsorção. Além disso, a interação preferencial do CO com a Pt é evidenciada pela variação da energia de adsorção de -1,77 eV, Tabela 1, na superfície pura de Pt(111) para -0,07 eV, Tabela 6, na estrutura recoberta. Vale ressaltar que, esse comportamento ocorre porque o CO tende a se aproximar da Pt exposta, apesar da barreira imposta pelo óxido de estanho [8].

A adição progressiva de CO também intensifica o efeito de terceiro corpo e o efeito eletrônico, favorecendo uma redução na energia de adsorção até aproximadamente três moléculas de CO. No entanto, em 100% de recobrimento (quatro moléculas por célula unitária), a alta concentração de átomos na superfície reduz o espaço disponível e aumenta a energia de adsorção devido à repulsão molecular, resultando até em um valor positivo de

0,24 eV para Pt(110), Tabela 6.

4.4.2 Adsorção das espécies

A adsorção das moléculas de hidrocarbonetos é mais favorável em superfície recoberta, conforme é perceptível nos valores de energia de adsorção da Tabela 7, onde há uma diminuição dos valores de energia de adsorção, no caso do glicerol, por exemplo, essa redução dos valores de energia varia de -0,25 eV em superfície pura para -0,73 eV na recoberta por óxido de estanho.

Tabela 7 – Valores de energia de adsorção de glicerol, etanol e H₂ em SnO₂/Pt(111), SnO₂/Pt(100) e SnO₂/Pt(110) (eV)

Adsorvato	Pt(111)	Pt(100)	Pt(110)
glicerol	-0,73	-0,30	-0,83
etanol	-0,15	-0,12	-0,20
H ₂	0,01	0,05	-0,09

Em suma, apesar da presença de mais átomos ao redor dificultar o acesso da molécula ao sítio ativo, o efeito de terceiro corpo favorece a adsorção para as espécies a serem oxidadas, como já mencionado nas sessões interiores a influência da configuração cristalográfica e a forma de adsorção variam conforme o tamanho e a estrutura eletrônica da espécie sendo adsorvida [4]. Diferentemente do CO, essas moléculas interagem bem com o Sn, contribuindo para a diminuição da energia de adsorção [59].

4.5 Análise das interações por gráficos de densidade de estados

A projeção dos gráficos de densidade de estados, DOS, permite entender melhor a interação entre as espécies e o quão fortemente essas estão ligadas pela sobreposição das bandas de condução do metal com os orbitais de valência da molécula [4].

Para compreender um gráfico de densidade de estados, é importante constatar as sobreposições e mudanças no aspecto dos orbitais, o que indica a interação entre espécies. Quanto maior for essa interação, maior será a alteração dos orbitais, e maior será a sobreposição observada [8].

4.5.1 Adsorção em superfície de Pt pura

4.5.1.1 Adsorção de monóxido de carbono

A forte interação do CO com as superfícies metálicas é evidenciada pela modificação no perfil do DOS total, a representação global do comportamento eletrônico do sistema. Inicialmente, antes da adsorção do CO, a distribuição eletrônica está sobreposta aos

orbitais *d* da Pt. No entanto, com a adsorção da primeira molécula, ocorre um ajuste na estrutura eletrônica, que se desloca para se sobrepor ao orbital *sp* do carbono. Esse efeito se intensifica à medida que mais CO é adsorvido, promovendo uma modificação progressiva e uma sobreposição crescente ao orbital hibridizado do carbono. Como resultado, em 100% de recobrimento de CO, o gráfico de densidade de estados (DOS) apresenta um formato mais característico do orbital *sp* do carbono do que da banda *d* da Pt (Figuras 12–14).

Essa forte adsorção também impacta significativamente a banda *d* da Pt nas diferentes configurações cristalográficas, que sofre um deslocamento inicial com a adsorção da primeira molécula de CO. À medida que mais CO se acomoda na superfície, a banda *d* passa por modificações estruturais para facilitar a interação com o monóxido de carbono. Em 100% de recobrimento, a característica da banda *d* da Pt se altera completamente, tornando-se visualmente mais próxima dos orbitais da molécula adsorvida, evidenciando o ajuste eletrônico da superfície para acomodar a presença do CO (Figuras 12–14).

A influência da configuração cristalográfica na adsorção do CO é evidente ao comparar diferentes superfícies. Em Pt(111), Figura 12, as alterações no DOS total e na banda *d* da Pt são mais sutis devido ao alto empacotamento da estrutura, o que restringe a interação eletrônica direta entre o CO e a Pt exposta. Em contraste, nas superfícies mais abertas de Pt(100), Figura 13, e Pt(110), Figura 14, essa interação é mais pronunciada, resultando em uma modificação mais significativa na banda *d* e uma energia de adsorção relativamente baixa, como indicado na Tabela 1.

4.5.2 Adsorção de glicerol

O glicerol apresenta uma interação mais fraca com a platina em comparação ao monóxido de carbono, mas a configuração cristalográfica da superfície influencia significativamente essa adsorção[59]. Como indicado na Figura 15, o formato do orbital *sp* do carbono do glicerol se modifica de maneira diferente dependendo da intensidade da adsorção. Essa alteração é mais evidente na superfície de Pt(110), onde a modificação ocorre de forma pronunciada abaixo do nível de Fermi, na região das bandas de valência. Além disso, em todas as superfícies – Pt(111), Pt(100) e Pt(110) – observa-se uma sobreposição e deslocamento da banda *d* da Pt abaixo do nível de Fermi, indicando interação direta com o metal.

Com a adição do monóxido de carbono, a adsorção do glicerol se torna mais desafiadora, pois a presença do CO dificulta a aproximação e interação do glicerol com a Pt [39]. Como evidenciado nos gráficos das Figuras 16–18, tanto o orbital *sp* do glicerol quanto a banda *d* da Pt passam a se sobrepor mais ao orbital *sp* do CO. Esse efeito se intensifica à medida que o recobrimento da superfície por CO aumenta, resultando em uma mudança mais pronunciada no DOS total, que reflete o comportamento eletrônico global do sistema.

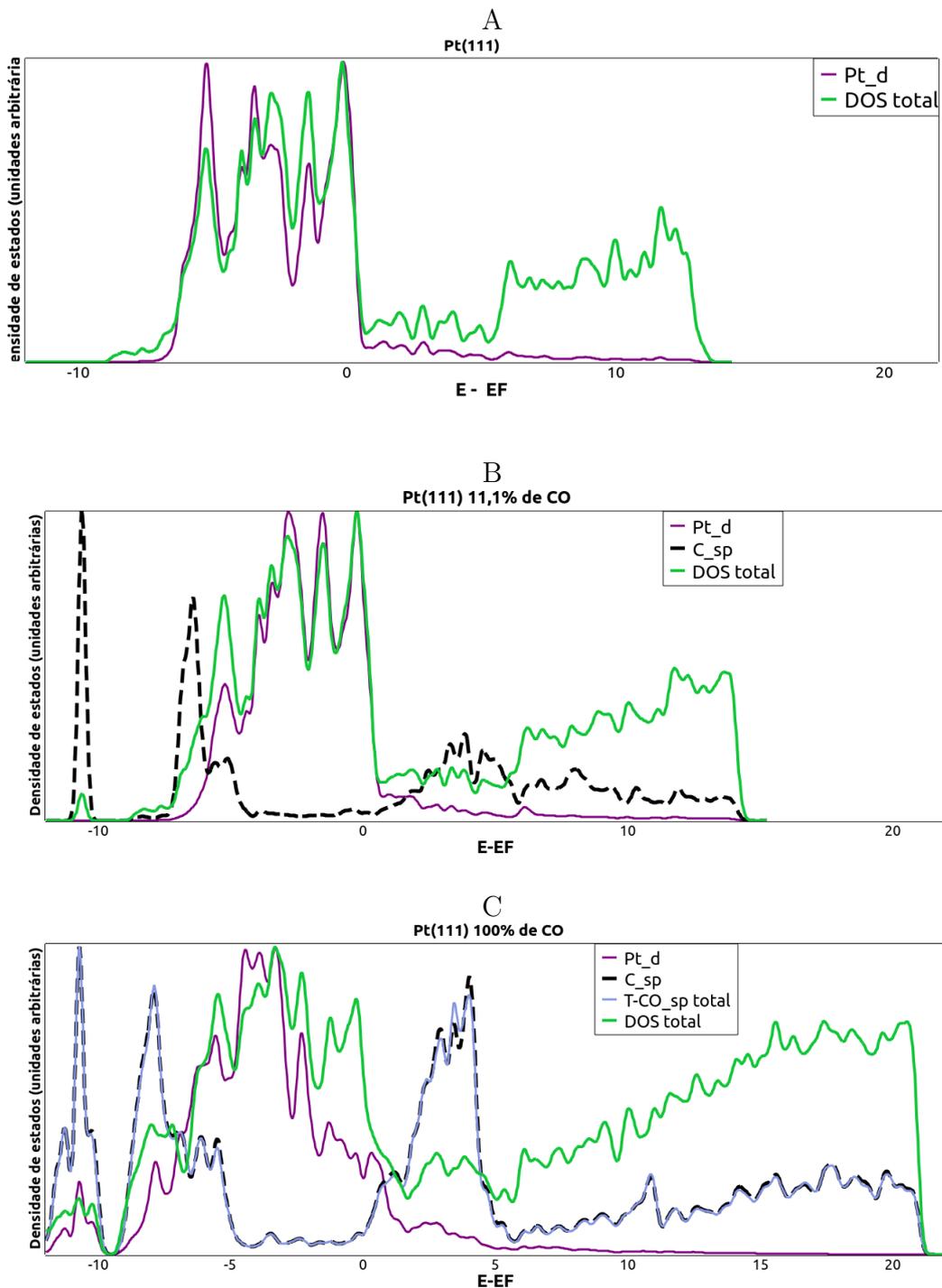


Figura 12 – Projeção da densidade de estados (DOS) para Pt(111): **(A)** superfície pura, **(B)** com 11,1% de recobrimento e **(C)** com 100% de CO adsorvido

A adição do recobrimento de SnO_2 contribui significativamente para a interação das espécies a serem oxidadas com a superfície, principalmente devido ao efeito de terceiro corpo. Esse efeito força a molécula a se adsorver em regiões que, em uma superfície sem recobrimento, seriam pouco atrativas para a adsorção [59]. Como resultado, a presença do óxido de estanho otimiza a distribuição das espécies adsorvidas, promovendo uma adsorção mais eficiente e favorecendo a atividade catalítica do sistema, conforme discutido

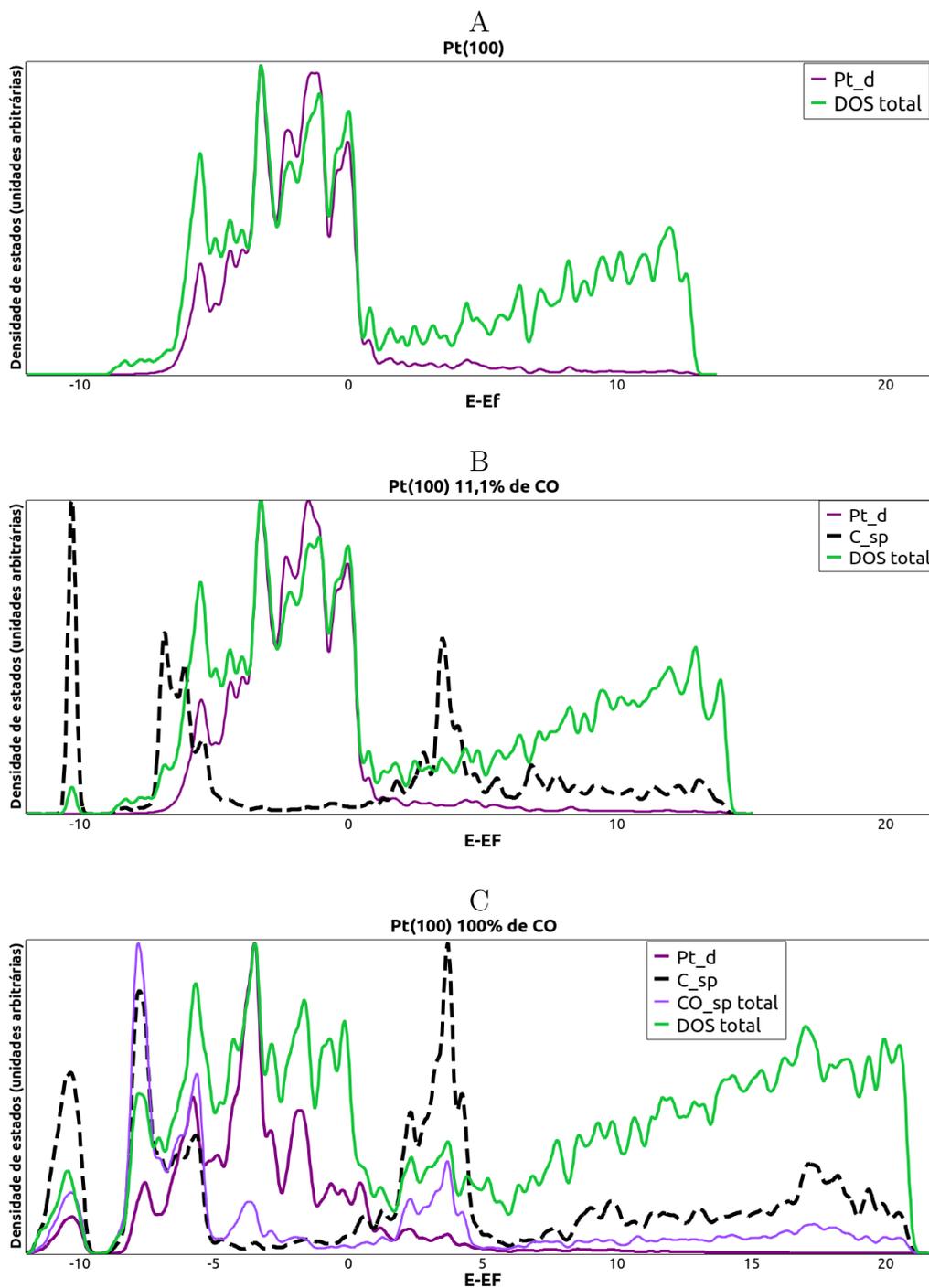


Figura 13 – Projeção de densidade de estados (DOS) para Pt(100): (A) superfície pura, (B) com 11,1% de recobrimento e (C) com 100% de CO adsorvido

na Seção 4.5.3.

4.5.3 Adsorção em superfície recoberta

Com o recobrimento de SnO_2 sobre a superfície de Pt, a adsorção do monóxido de carbono sofre modificações significativas, conforme ilustrado na Figura 19. A presença do óxido de estanho atua como uma barreira para a interação direta do CO com a

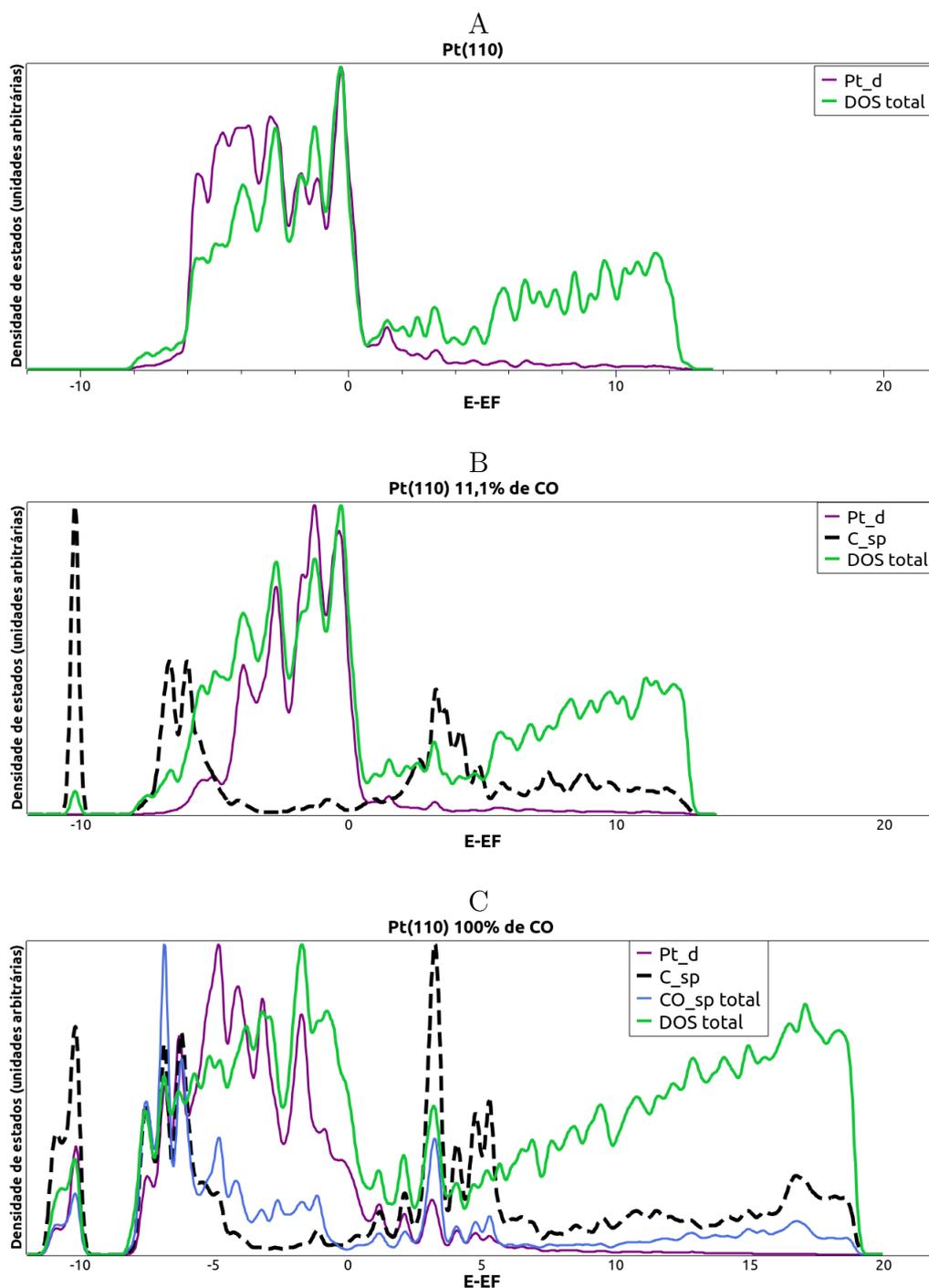


Figura 14 – Projeção da densidade de estados (DOS) para Pt(110): **(A)** superfície pura, **(B)** com 11,1% de recobrimento e **(C)** com 100% de CO adsorvido

Pt, dificultando sua adsorção e tornando o processo menos eficiente [59]. Esse efeito foi previamente discutido na Seção 4.4, onde a obstrução parcial da Pt pelo recobrimento reduz a disponibilidade sítios ativos para a adsorção do CO.

Além disso, observa-se que o monóxido de carbono não se adsorve no Sn, o que pode ser comprovado pela ausência de sobreposição entre os orbitais sp do CO e a banda d do Sn na região de valência. Isso evidencia a preferência do CO por interagir diretamente

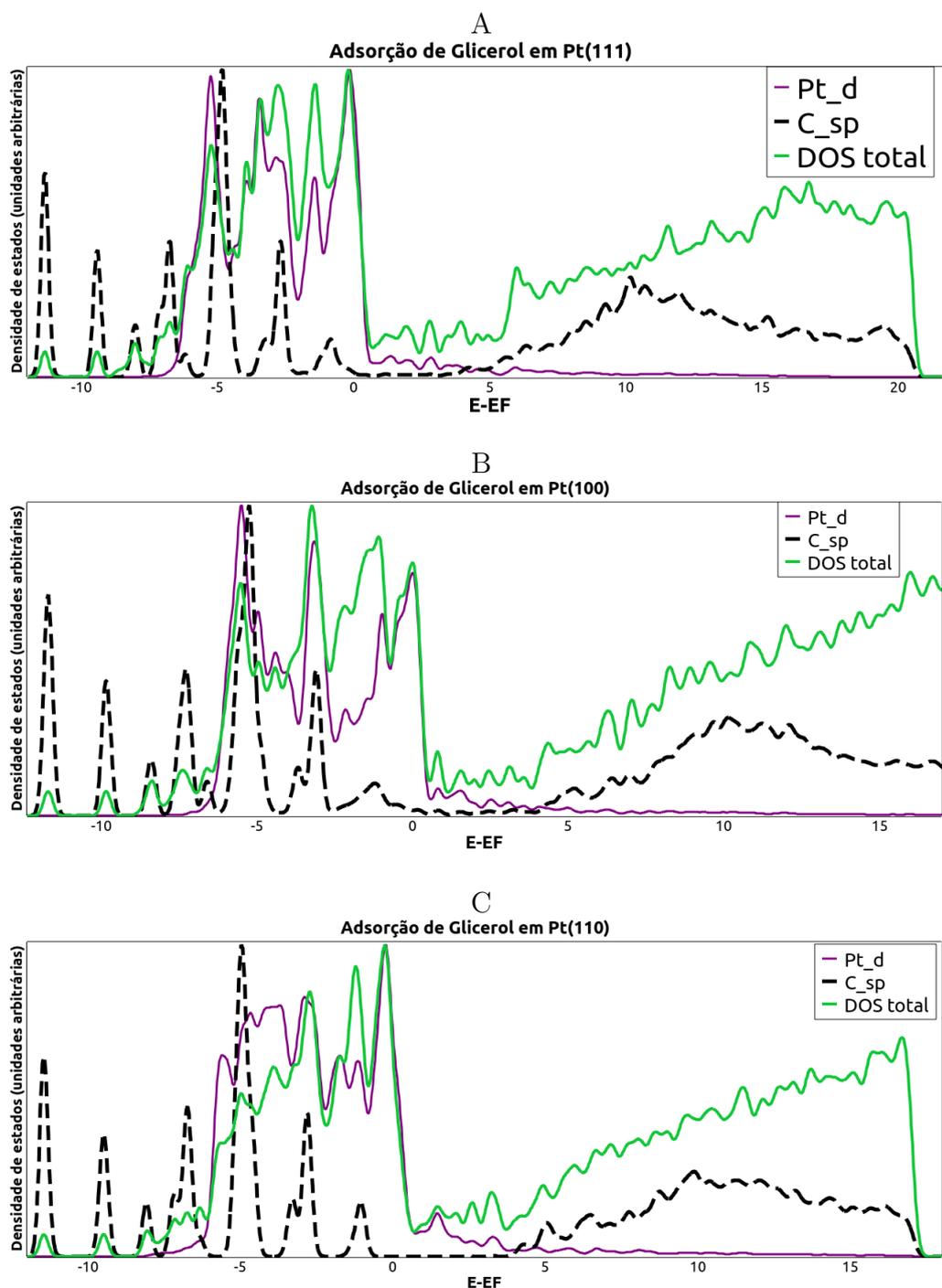


Figura 15 – Projeção da densidade de estados (DOS) para a adsorção de glicerol em (A) Pt(111), (B) Pt(100) e (C) Pt(110)

com a Pt, mesmo com as limitações impostas pelo recobrimento [59].

A variação da configuração cristalográfica influencia significativamente a adsorção do monóxido de carbono [39, 59]. Na presença do SnO_2 , o CO tende a se aproximar mais da superfície onde há maior exposição de Pt. Em Pt(110), por exemplo, a maior distância entre os átomos permite que o CO interaja com a Pt, gerando um leve efeito de terceiro corpo que favorece sua adsorção [59]. Esse impacto é evidenciado pela redução na energia

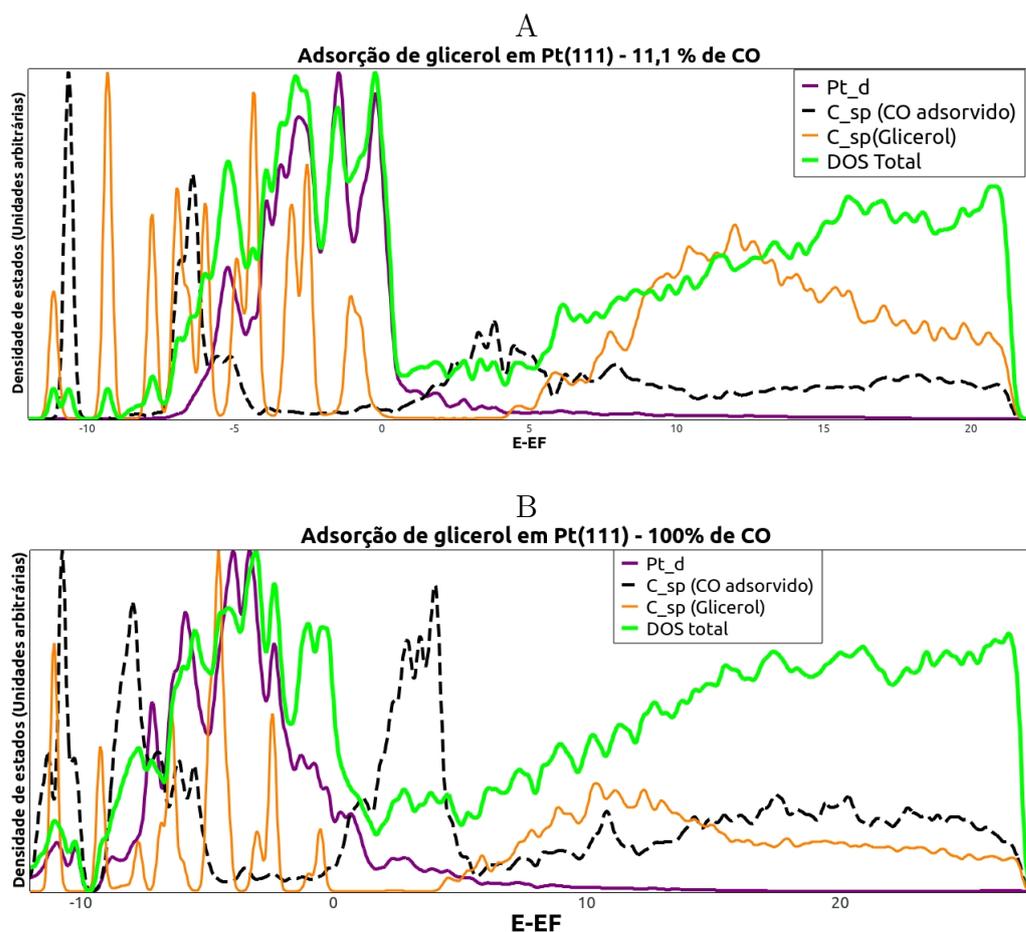


Figura 16 – Projeção da densidade de estados (DOS) para a adsorção de glicerol em Pt(111) na presença de (A) uma molécula de CO e (B) 9 moléculas de CO

de adsorção, conforme indicado na Tabela 6, além do aparecimento de um ombro na banda d do Sn acima do nível de Fermi.

Já na estrutura de Pt(100), a interação com a Pt é mais intensa do que em Pt(111), porém a superfície não é suficientemente aberta para evitar a repulsão causada pelo SnO₂. Como consequência, não há o surgimento de picos na banda d do Sn, e a energia de adsorção do CO aumenta, mesmo com um grau de empacotamento menor.

Portanto, apesar da presença do efeito de terceiro corpo, a baixa afinidade do CO com o óxido de estanho, sendo muito menor do que sua interação com a Pt, resulta em uma diminuição geral da adsorção do CO sobre o catalisador [8, 40]. Isso reduz o efeito de envenenamento em todas as configurações cristalográficas nas superfícies recobertas com SnO₂, favorecendo o desempenho do material em processos catalíticos.

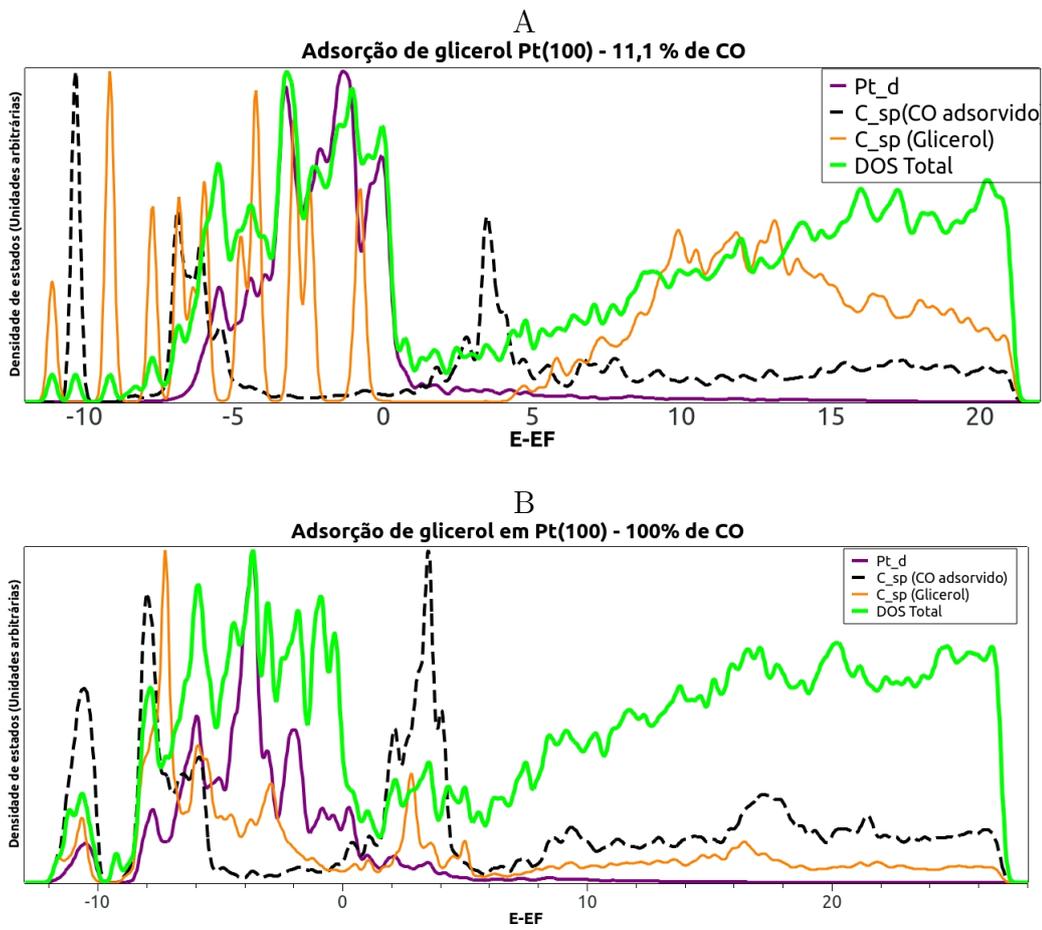


Figura 17 – Projeção da densidade de estados (DOS) para a adsorção de glicerol em Pt(100) na presença de (A) uma molécula de CO e (B) 9 moléculas de CO

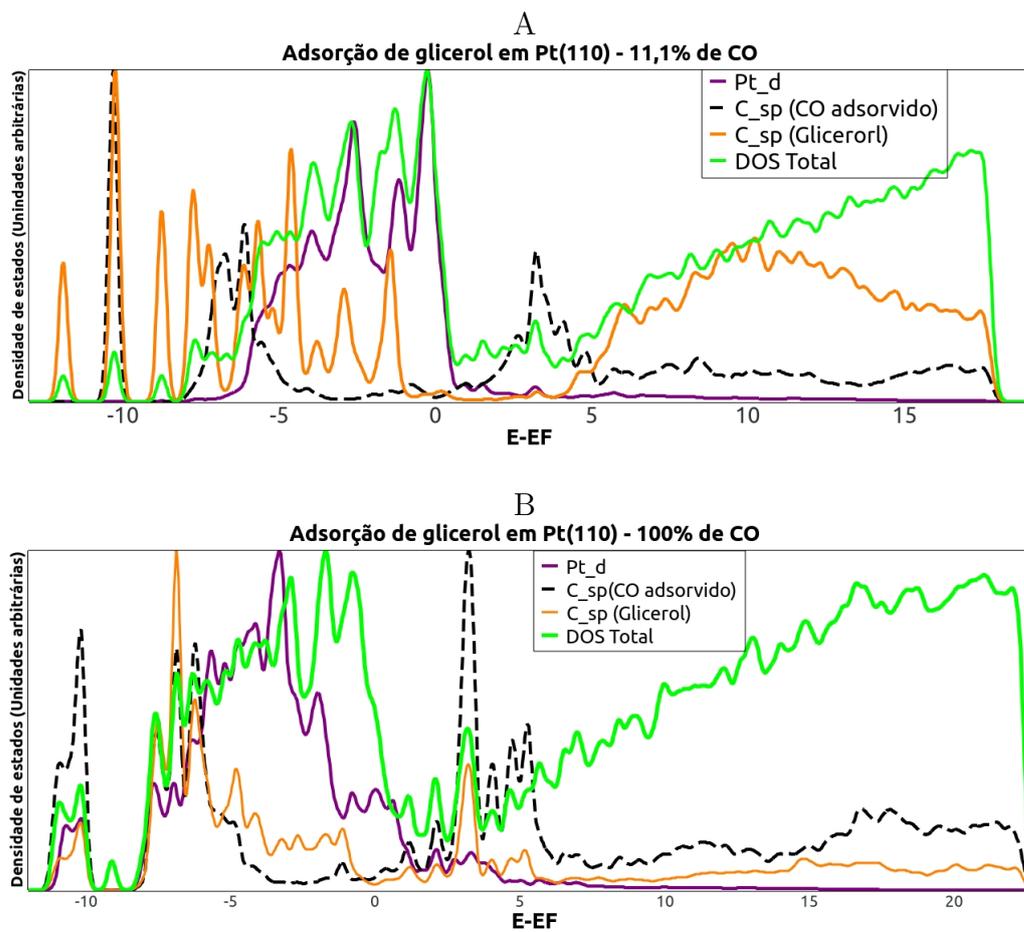


Figura 18 – Projeção da densidade de estados (DOS) para a adsorção de glicerol em Pt(110) na presença de (A) uma molécula de CO e (B) 9 moléculas de CO

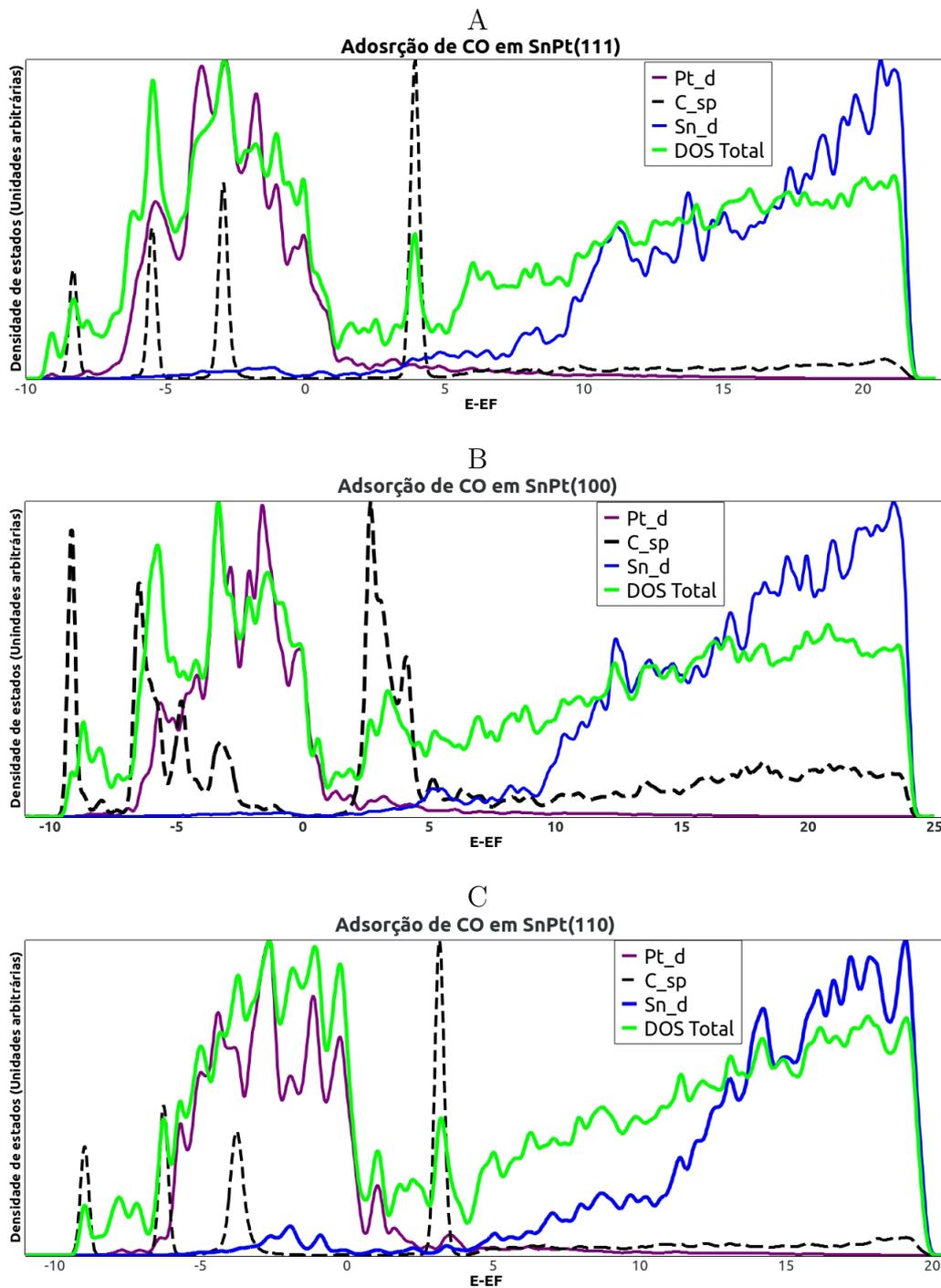


Figura 19 – Projeção da densidade de estados (DOS) para a adsorção de uma molécula de CO em (A) Pt(111), (B) Pt(100) e (C) Pt(110)

5 Conclusão

O monóxido de carbono adsorve-se de forma energeticamente favorável em todas as configurações cristalográficas da platina, com sua energia aumentando à medida que mais CO é adicionado à superfície [39]. A redução do espaço disponível força as moléculas já adsorvidas a se rearranjarem em sítios menos favoráveis, o que melhora ligeiramente a interação, mas não reduz drasticamente a energia de adsorção. Esse efeito é mais evidente nas superfícies de menor empacotamento, como Pt(110), onde a maior distância entre os átomos metálicos permite a adsorção mesmo em altos graus de recobrimento [39, 59, 60].

A presença de CO dificulta a adsorção de outras espécies, pois eles interagem mais fracamente com a superfície e enfrentam obstáculos para se aproximar. O glicerol, por ser maior dentre as moléculas adsorvidas, tem maior facilidade para interagir com a superfície aberta de Pt(110), onde sua adsorção distante do CO reduz o efeito da repulsão. Já as espécies que sofrem oxidação que são menores, como o etanol e o H₂, apresentam melhor adsorção em Pt(100), devido ao seu empacotamento intermediário. Essa configuração oferece um equilíbrio entre espaço disponível e interação com os átomos da superfície, evitando tanto a proximidade excessiva com CO quanto a interferência de múltiplos átomos de Pt, que poderiam aumentar sua energia de adsorção [8].

O recobrimento com SnO₂ diminui significativamente a adsorção do CO devido à repulsão estrutural e à baixa interação do monóxido com o Sn [8]. O CO tende a buscar espaços onde ainda há Pt exposta, limitando sua adsorção sobre regiões recobertas. Simultaneamente, a presença do óxido de estanho melhora a adsorção das espécies a serem oxidadas por meio do efeito de terceiro corpo, tornando sítios anteriormente desfavoráveis mais atrativos para essas moléculas [59].

Em suma, a configuração cristalográfica e o recobrimento com SnO₂ impactam diretamente a adsorção tanto do CO quanto das espécies a serem oxidadas. O efeito varia conforme o tamanho e os orbitais disponíveis de cada espécie, modificando sua interação com a superfície [60]. Apesar da forte afinidade do CO com a Pt, o SnO₂ consegue reduzir o envenenamento do catalisador ao dificultar sua adsorção, enquanto simultaneamente melhora a adsorção das espécies ao reduzir sua energia de adsorção através do efeito de terceiro corpo [59].

A teoria do funcional da densidade (DFT) permite avaliar qual configuração cristalográfica da Pt é mais adequada para equilibrar a redução do envenenamento por CO e a eficiência da oxidação da molécula desejada. Além disso, a DFT possibilita analisar se a adição do SnO₂ é vantajosa para o processo de oxidação ou se seu impacto positivo na redução do envenenamento não compensa para a oxidação de determinadas espécies,

especialmente aquelas menores, como o H_2 .

Mesmo que, na prática haja variações na configuração cristalográfica do catalisador [59], a análise da adsorção nas superfícies de Pt(111), Pt(100) e Pt(110) proporciona uma visão abrangente das possíveis modificações na superfície. Esse estudo é útil não apenas para prever o comportamento da adsorção em diferentes condições experimentais, mas também para aplicação em estruturas multifacetadas, onde diferentes arranjos cristalográficos coexistem e influenciam simultaneamente a interação das moléculas com o catalisador [23].

Com base nos resultados obtidos, observa-se que a orientação cristalográfica da superfície de Pt e o recobrimento com SnO_2 são fatores determinantes para a adsorção de monóxido de carbono e para a preservação da atividade catalítica em sistemas de eletro-oxidação. A redução do envenenamento por CO, observada nas superfícies recobertas com óxido de estanho, reforça a viabilidade do uso de modificações estruturais e composicionais como estratégias de engenharia de catalisadores mais eficientes e duráveis. Dessa forma, este trabalho não apenas contribui para a compreensão fundamental dos fenômenos de adsorção em nível atômico, mas também oferece subsídios valiosos para o desenvolvimento de tecnologias de conversão de energia mais sustentáveis, com aplicações diretas em células a combustível e eletrolisadores de próxima geração.

Referências

- [1] Esrafilia, M.D. and Dinparast, L. The selective adsorption of formaldehyde and methanol over Al- or Si-decorated graphene oxide: A DFT study. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 80:25–31, 2018.
- [2] Orazi, V., Bechtholda, P., Jasena, P.V., Faccio, R., Pronsatoa, M.E., and González, E.A. DFT study of methanol adsorption on PtCo(111). *Applied Surface Science*, 420: 383–389, 2017.
- [3] Vincent, M.J. and Gonzalez, R.D. A Langmuir-Hinshelwood model for a hydrogen transfer mechanism in the selective hydrogenation of acetylene over a Pd/Al₂O₃ catalyst prepared by the sol-gel method. *Applied Catalysis A: General*, 217(1-2): 143–156, 2011.
- [4] da Silva, S.F. Interação de metanol em Pt e Rh/Pt (111), (100), e (110): uma perspectiva teórica. Master's thesis, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2020.
- [5] Rettner, C.T. and Auerbach, D.J. Dynamics of the formation of HD from D(H) atoms colliding with: a model study of an Eley-Rideal reaction. *Surface Science*, 357-358(1): 602–608, 1996.
- [6] Chena, Y.Y., Dong, M., Qin, Z., Wen, X.D., Fan, W., and Wang, J. A DFT study on the adsorption and dissociation of methanol over MoS₂ surface. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 338(1-2):44–50, 2011.
- [7] Borck, Ø., Svenum, I.H., and Borg, A. Adsorption of methanol and methoxy on NiAl(110) and Ni₃Al(111): A DFT study. *Surface Science*, 603(16):2378–2386, 2009.
- [8] Pinto, L.M.C., Juárez, M.F., Ângelo, A.C.D., and Schmickler, W. Some properties of intermetallic compounds of Sn with noble metals relevant for hydrogen electrocatalysis. *Electrochimica Acta*, 116:39–43, 2014.
- [9] Villullas, H.M., Ticianelli, E.A., de Campos, E.R.G.M.M.A., and Gris, L.R.S. Células a combustível: Energia limpa a partir de fontes renováveis. *Química Nova na Escola: Atualidades em Química*, pages 28–34, 2002.
- [10] Fonseca, S. and Pinto, L.M.C. Oxygen reduction reaction on a Cu^{II} complex of 3,5-diamino-1,2,4-triazole: A DFT approach. *ACS Omega*, 5:1581–1585, 2020.

- [11] Fonseca, S., Caneppele, G.L., Backes, R., Ferreira, B.D., da Silva, R.A.B., and Martins, C.A. Modified-screen printed electrode in flow system for measuring the electroactivity of nanoparticles towards alcohol electrooxidation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 68(10):38–43, 2017.
- [12] Li, X., Fan, J., Wang, Y., Shi, Y., and Wang, Y. Diagnostic study of sulfur poisoning in solid oxide fuel cell anodes based on total harmonic distortion analysis. *Journal of Power Sources*, 639:236638, 2025.
- [13] Ruiz-Camacho, B., Medina-Ramírez, A., Aguilera, M., and Minchaca-Mojica, J.I. Pt supported on mesoporous material for methanol and ethanol oxidation in alkaline medium. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(24):12365–12373, 2019.
- [14] Fonseca, S., Maia, G., and Pinto, L.M.C. Hydrogen adsorption in the presence of coadsorbed CO on Pd(111). *Electrochemistry Communications*, 93:100–103, 2018.
- [15] Xu, H., Xiaokun, K.N., Sheng, L., and Fan, Z.G. Comparative studies of leached Pt-Fe and Pt-Co catalysts for CO oxidation reactions. *Chinese Journal of Catalysis*, 38(7):1261–1269, 2017.
- [16] Wang, P., Shao, Q., and Huang, X. Updating Pt-based electrocatalysts for practical fuel cells. *Joule*, 2(12):2514–2516, 2018.
- [17] Fadzillah, D.M., Kamarudin, S.K., Zainoodin, M.A., and Masdar, M.S. Critical challenges in the system development of direct alcohol fuel cells as portable power supplies: An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*, 273:3031–3054, 2018.
- [18] Blyholder, G. Molecular orbital view of chemisorbed carbon monoxide. *ACS Publications*, 68(10):2772–2777, 1964.
- [19] Wei, Z., Yu, S., and Li, C. Research development of anti-CO poisoning in electrocatalytic methanol oxidation processes: a review. *Catalysis Science & Technology*, 14(18):5128–5142, 2024.
- [20] Holade, Y., Napporn, T.W., and Kokoh, K.B. Electrocatalysis of organics for electrolysis and/or fuel cells: Some thoughts on using the ratio of forward to backward peak current as a measure of electrocatalyst efficiency and/or poisoning. *Current Opinion in Electrochemistry*, 49:101625, 2025.
- [21] Min, J., Kim, Y., Lee, S., Ko, K., Chougule, S.S., Chavan, A.A., Davletbaev, K., Pak, B., Park, H., Yim, S.D., and Jung, N. Design of anti-poisoning catalysts for hydrogen oxidation reaction in next-generation anion exchange membrane fuel cells. *Electrochemistry Communications*, 170:107852, 2025.

- [22] Yu, H., Jiang, S., Zhan, W., Deng, K., Wang, Z., Xu, Y., Wang, H., and Wang, L. Hydrogen-intercalation enhanced the anti-CO poisoning ability of palladium-copper metallene for direct formate fuel cells. *Materials Today Physics*, 38:101216, 2023.
- [23] Carvalho, J.A., Gaiotti, A.C., Zanata, C.R., Fonseca, S., Giz, M.J., Pinto, L.M., and Camara, G.A. How does CO co-adsorption affect glycerol electro-oxidation on polycrystalline platinum? in situ FTIR and DFT approaches. *Electrochimica Acta*, 443:141978, 2023.
- [24] Caravaca, A., de Lucas-Consuegra, A., Calcerrada, A., Lobato, J., Valverde, J., and Dorado, F. From biomass to pure hydrogen: Electrochemical reforming of bio-ethanol in a PEM electrolyser. *Applied Catalysis B: Environmental*, 134-135:302–309, 2013.
- [25] Braun, M., Santana, C.S., Garcia, A.C., and Andronescu, C. From waste to value – Glycerol electrooxidation for energy conversion and chemical production. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 41:100829, 2023.
- [26] Wu, G., Dong, X., Mao, J., Li, G., Zhu, C., Li, S., Chen, A., Feng, G., Song, Y., Chen, W., and Wei, W. Anodic glycerol oxidation to formate facilitating cathodic hydrogen evolution with earth-abundant metal oxide catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 468:143640, 2023.
- [27] He, J., Shen, Y., Yang, M., Zhang, H., Deng, Q., and Ding, Y. The effect of surface strain on the CO-poisoned surface of Pt electrode for hydrogen adsorption. *Journal of Catalysis*, 350:212–217, 2017.
- [28] Sheng, T. and Sun, S.G. Insight into the promoting role of Rh doped on Pt(111) in methanol electro-oxidation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 781:24–29, 2016.
- [29] Zamanzad, M., Mohammad, G., Rahman, R., and Easton, E.B. Metal alloy hybrid nanoparticles with enhanced catalytic activities in fuel cell applications. *Journal of Solid State Chemistry*, 270:295–303, 2019.
- [30] Shibata, M. and Furuya, N. Selective oxidation of the aldehyde functional group in the glycolaldehyde molecule at Pt electrodes modified by ad-atoms. *Electrochimica Acta*, 39(11-12):1877–1880, 1994.
- [31] Shibata, M. and Furuya, N. Electrocatalysis by ad-atoms: Part XXI. Catalytic effects on the elementary steps in methanol oxidation by non-oxygen-adsorbing ad-atoms. *Journal of Electroanalytical Chemistry And Interfacial Electrochemistry*, 229(1-2): 385–394, 1987.
- [32] Shibata, M. and Furuya, N. Electrocatalysis by ad-atoms: Part XX. Rate-determining step in methanol oxidation enhanced by oxygen-adsorbing ad-atoms. *Journal of Electroanalytical Chemistry And Interfacial Electrochemistry*, 209(1):151–158, 1986.

- [33] Wang, K., Zhou, T., He, J., Cao, Z., and Jiang, Z. Regulating the atomic ratio of Pt/Ru to enhance CO anti-poisoning of Pt based electrocatalysts toward methanol oxidation reaction. *Molecular Catalysis*, 556:113927, 2024.
- [34] Antoniassi, R.M., Otubo, L., Vaz, J.M., Neto, A.O., and Spinacé, E.V. Synthesis of Pt nanoparticles with preferential (100) orientation directly on the carbon support for direct ethanol fuel cell. *Journal of Catalysis*, 342:67–74, 2016.
- [35] Bertina, E., Fleurya, A., Roy, C., H.Martina, M., Garbarino, S., and Guay, D. Preferentially (100) oriented Pt thin film with less than a monolayer of Bi, Pd and Sb adatoms: application for formic acid oxidation. *Electrochimica Acta*, 162:237–244, 2015.
- [36] Tripković, A.V., Popović, K.D., Momčilović, J.D., and Dražić, D.M. Kinetic and mechanistic study of methanol oxidation on a Pt(110) surface in alkaline media. *Electrochimica Acta*, 44:1135–1145, 1998.
- [37] Molodkina, E.B., Danilov, A.I., Ehrenburg, M.R., and Feliu, J.M. Regularities of nitrate electroreduction on Pt(S)[n(100)x(110)] stepped platinum single crystals modified by copper adatoms. *Electrochimica Acta*, 278:165–175, 2018.
- [38] Matrane, I., Mazroui, M., and Boughaleb, Y. Diffusion and adsorption of Au and Pt adatoms on ideal and missing row reconstructed surfaces of Au(110): DFT and EAM calculations. *Surface Science*, 677:83–89, 2018.
- [39] Atkins, P.W. and de Paula, J. *Físico-Química*, volume 1. LTC - Livros Técnicos e Científicos, São Paulo, 10 edition, 2004.
- [40] Liu, X., Wang, X., Wu, J., Zhu, A., Zhang, Q., and Liu, Q. Synergy effects between Sn and SiO₂ on enhancing the anti-poison ability to CO for ethanol electrooxidation. *Electrochimica Acta*, 302:145–152, 2019.
- [41] Jiang, L., Sun, G., Zhou, Z., Sun, S., Wang, Q., Yan, S., Li, H., Tian, J., Guo, J., Zhou, B., and Xin, Q. Size-controllable synthesis of monodispersed SnO₂ nanoparticles and application in electrocatalysts. *Journal of Physical Chemistry B*, 109(18):8774–8778, 2005.
- [42] Takasaki, F., Matsuie, S., Takabatake, Y., Noda, Z., Hayashi, A., Shiratori, Y., Ito, K., and Sasaki, K. Carbon-free Pt electrocatalysts supported on SnO₂ for polymer electrolyte fuel cells: Electrocatalytic activity and durability. *Journal of the Electrochemical Society*, 158(10):B1270–B1275, 2011.
- [43] Gharibi, H., Sadeghi, S., and Golmohammadi, F. Electrooxidation of ethanol on highly active and stable carbon supported PtSnO₂ and its application in passive

- direct ethanol fuel cell: Effect of tin oxide synthesis method. *Electrochimica Acta*, 190:1100–1112, 2016.
- [44] Yonamine, N.C., Zanata, C.R., de Souza, M.B.C., Fernández, P.S., Wender, H., and Martins, C.A. Glycerol electrolyzer with graphite anode and cathode produces carbonyl compounds and hydrogen: Background electrocatalysis of a nonparticipating current collector. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 16:18918–18926, 2023.
- [45] Taner, T. The novel and innovative design with using H₂ fuel of PEM fuel cell: Efficiency of thermodynamic analyze. *Fuel*, 302:121109, 2021.
- [46] You, D., Xie, D., Wang, X., Wei, L., Liang, C., and Leng, Y. Hydrogen adsorption on Au(111), U(110), and nAu/U(110) alloy surfaces: A first-principles study. *Journal of Nuclear Materials*, 577:154331, 2023.
- [47] Yu, Y., Lee, S.J., Theerthagiri, J., Fonseca, S., Pinto, L.M., Maia, G., and Choi, M.Y. Reconciling of experimental and theoretical insights on the electroactive behavior of C/Ni nanoparticles with AuPt alloys for hydrogen evolution efficiency and non-enzymatic sensor. *Chemical Engineering Journal*, 435:134790, 2022.
- [48] Wanga, F., Dengb, S., Zhangc, H., Wanga, J., Zhaoa, J., Miaoa, H., Yuana, J., and Yand, J. A comprehensive review on high-temperature fuel cells with carbon capture. *Applied Energy*, 275:115342, 2020.
- [49] Fadzillah, D.M., Kamarudin, S.K., Zainoodin, M.A., and Masdar, M.S. Critical challenges in the system development of direct alcohol fuel cells as portable power supplies: An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(5):3031–3054, 2019.
- [50] Eze, V.C. and Harvey, A.P. Continuous reactive coupling of glycerol and acetone – A strategy for triglyceride transesterification and in-situ valorisation of glycerol by-product. *Chemical Engineering Journal*, 347:41–51, 2018.
- [51] Wang, C., He, Q., Li, Z., Xu, Q., Han, M., and Ni, M. Modelling of solid oxide fuel cells with internal glycerol steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(33):15012–15023, 2022.
- [52] Abdullah, S., Kamarudin, S.K., Hasran, U.A., Masdar, M.S., Aziz, A.S.A., and Hashim, N. Parametric investigation and optimization of passive direct ethanol alkaline fuel cells. *Materials Today: Proceedings*, 42:259–264, 2021.
- [53] Mphahlele, N.E., Ipadeola, A.K., Haruna, A.B., Mwonga, P.V., Modibedi, R.M., Palaniyandy, N., Billing, C., and Ozoemena, K.I. Microwave-induced defective PdFe/C nano-electrocatalyst for highly efficient alkaline glycerol oxidation reactions. *Electrochimica Acta*, 409:139977, 2022.

- [54] Pedrozo-Peñañiel, M.J., Doyle, A., Vieira, A.S., Almeida, J.M., and Aucélio, R.Q. Direct determination of chlorine in the glycerin by-product of biodiesel production: A green approach using energy dispersive x-ray fluorescence spectrometry. *Talanta Open*, 7:100214, 2023.
- [55] Pereira, V.S., Nandenha, J., Ramos, A., and Neto, A.O. Effects of TiO₂ in Pd-TiO₂/C for glycerol oxidation in a direct alkaline fuel cell. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 50(4):474–482, 2022.
- [56] Hu, X., Lin, C., Wei, L., Hong, C., Zhang, Y., and Zhuang, N. High electrocatalytic performance of graphene nanoribbon supported ptau nanoalloy for direct ethanol fuel cell and theoretical analysis of anti-CO poisoning. *Electrochimica Acta*, 187:560–566, 2016.
- [57] Narusawa, K., Hayashida, M., Kamiya, Y., Roppongi, H., Kurashima, D., and Wakabayashi, K. Deterioration in fuel cell performance resulting from hydrogen fuel containing impurities: poisoning effects by CO, CH₄, HCHO and HCOOH. *JSAE Review*, 24(1):41–46, 2003.
- [58] Waszczuk, P., Wieckowski, A., Zelenay, P., Gottesfeld, S., Coutanceau, C., Léger, J.M., and Lamy, C. Adsorption of CO poison on fuel cell nanoparticle electrodes from methanol solutions: a radioactive labeling study. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 511(1):55–64, 2001.
- [59] Rethwisch, D.G. and Callister, W.D. *Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução*, volume 1. LTC - Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 8 edition, 2012.
- [60] Shriver, D. and Atkins, P.W. *Química Inorgânica*, volume 1. Bookman, São Paulo, 4 edition, 2008.
- [61] de Campos Pinto, L.M. A teoria do funcional da densidade na caracterização de fases intermetálicas ordenadas. Master's thesis, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Bauru, 2009.
- [62] Sun, Z., Wang, Z., Yang, X., An, K., Qu, Z., Tang, Z., Lai, S., He, M., Yang, L., Zhou, B., and Zhao, H. Synergistic mechanism of formaldehyde adsorption by intrinsic defects and carboxyl groups on the surface of carbon materials. *Chemosphere*, 337:139351, 2023.
- [63] Qin, C., Yu, Y., Xu, Z., Du, J., Zhao, L., and Jiang, G. The adsorption properties of O atom and O₂ molecule on UC(001) surface: A DFT study. *Vacuum*, 214:112202, 2023.

- [64] Guo, Q.J., Zhang, S.H., Gou, R.J., Yuan, X.F., Huang, Y., and Liang, Y.T. Insight into the adsorption and decomposition mechanism of MTNP on the Al(111) surface: A DFT study. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1220:113975, 2023.
- [65] Ibrahim, M.A., Jaafar, M.Z., Yusof, M.A.M., Shye, C.A., and Idris, A.K. Influence of size and surface charge on the adsorption behaviour of silicon dioxide nanoparticles on sand particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 674:131943, 2023.
- [66] Fonseca, S., Favarin, L.R.V., Bezerra, L.S., Casagrande, G.A., Maia, G., and Pinto, L.M.C. A study of the molecular moieties involved in oxidation/reduction via the coupling of DFT and electrochemical data. *Topics in Catalysis*, 65:817–823, 2022.
- [67] Valter, M., Wickman, M.B., Grönbeck, H., Baltrusaitis, J., and Hellman, A. Electro-oxidation of glycerol on gold in acidic medium: A combined experimental and DFT study. *Journal of Physical Chemistry C*, 122(19):10489–10494, 2018.
- [68] Rodríguez, A.H., Branda, M.M., and Castellani, N.J. DFT studies of the adsorption and interaction of two methanol molecules on a MgO edge. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 769(1-3):249–254, 2006.
- [69] Colombo, E., Belletti, G.D., Fonseca, S., Pinto, L.M.C., Juarez, M.F., Nazmutdinov, R., Santos, E., Schmickler, W., and Quaino, P. Copper deposition from chloride-containing aqueous solutions: Catalysis and the role of the water structure. *Journal of Physical Chemistry C*, 125(3):1811–1818, 2021.
- [70] Kokalj, A. and Causá, M. Periodic density functional theory study of Pt(111): surface features of slabs of different thicknesses. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 11(7463):7463–7480, 1999.
- [71] Hanwell, M.D., Curtis, D.E., Lonie, D.C., Vandermeersch, T., Zurek, E., and Hutchison, G.R. Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal of Cheminformatics*, 4(1):17, 2012.
- [72] Humphrey, W., Dalke, A., and Schulte, K. VMD: Visual molecular dynamics. *Journal of Molecular Graphics*, 14(1):33–38, 1996.
- [73] Larsen, A.H., Mortensen, J.J., Blomqvist, J., Christensen, I.E.C.R., Dulak, M., Friis, J., Groves, M.N., Hammer, B., and Hargus, C. The atomic simulation environment a python library for working with atoms. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(27):273002, 2017.
- [74] Enkovaara, E., Rostgaard, C., Mortensen, J.J., Chen, J., Dulak, M., Ferrighi, L., Gavnholt, J., Glinsvad, C., Haikola, V., and Hansen, H.A. Electronic structure

- calculations with GPAW: a real-space implementation of the projector augmented-wave method. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22(25):253202, 2010.
- [75] Vianna, J.D.M., Fazzio, A., and Canuto, S. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*, volume 1. Livraria da Física, São Paulo, 2004.
- [76] Gonis, A. and Däne, M. Chapter 1 - Introduction of density functional theory. *Electronic Structure and Surfaces of Sulfide Minerals*, pages 1–12, 2020.
- [77] Gonis, A. and Däne, M. Extension of the Kohn-Sham formulation of density functional theory to finite temperature. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 116:86–99, 2018.

Anexos

A Gráficos dos dados fornecidos nas tabelas

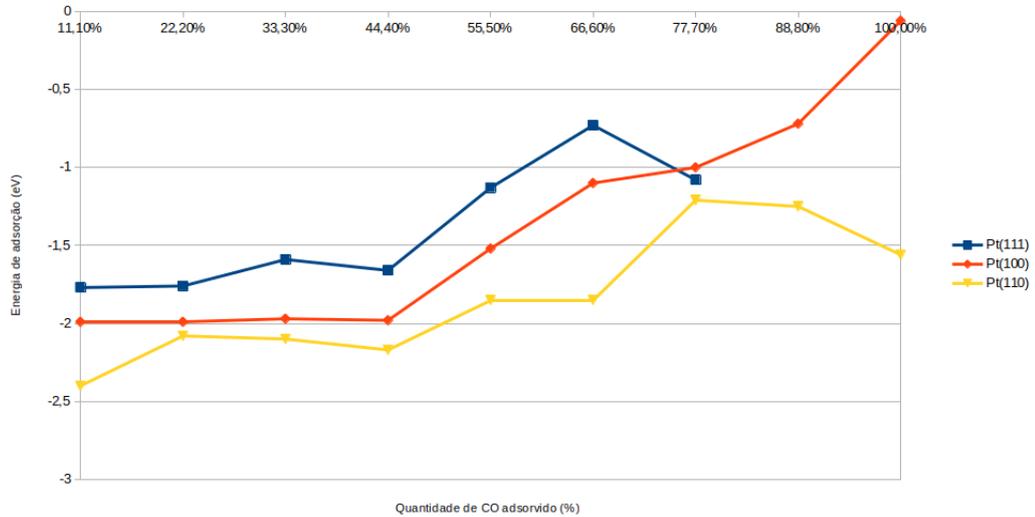


Figura A.1 – Valores de energia de adsorção de CO em Pt(111), Pt(100) e Pt(110) com diferentes graus de recobrimento (1 a 9 moléculas de CO)

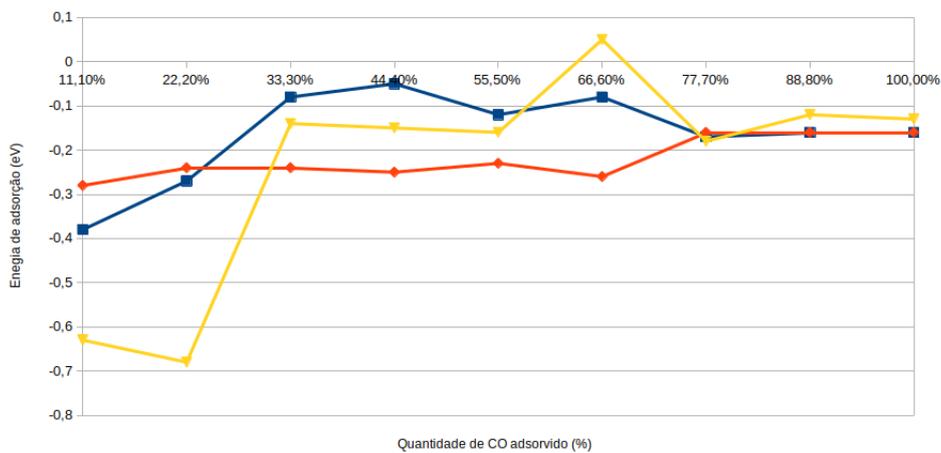


Figura A.2 – Valores de energia de adsorção de glicerol em Pt(111), Pt(100) e Pt(110) com diferentes graus de recobrimento (1 a 9 moléculas de CO)

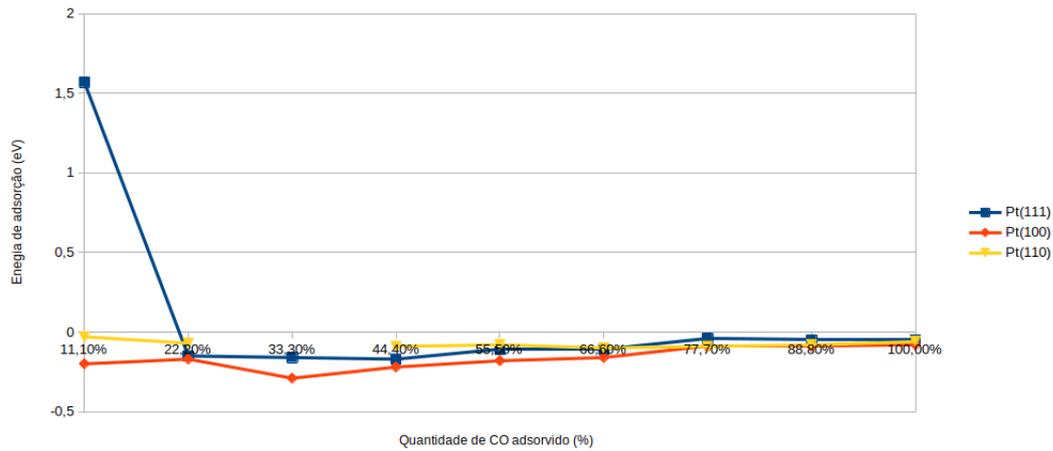


Figura A.3 – Valores de energia de adsorção de etanol em Pt(111), Pt(100) e Pt(110) com diferentes graus de recobrimento (1 a 9 moléculas de CO)

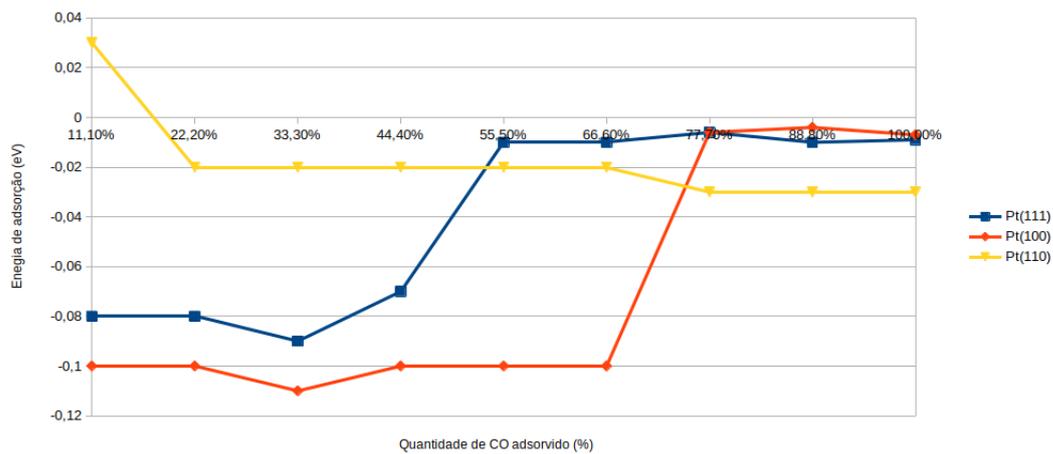


Figura A.4 – Valores de energia de adsorção de H₂ em Pt(111), Pt(100) e Pt(110) com diferentes graus de recobrimento (1 a 9 moléculas de CO)

B A teoria do funcional da densidade

A teoria DFT, criada por Walter Kohn na década de 60, consiste basicamente em uma forma de solucionar um problema de N corpos, cuja função de onda total ψ depende das coordenadas dos N elétrons, usando para isso a equação de Schrödinger (B.1), e a aproximação de Born-Oppenheimer (B.2), através do emprego de uma função da densidade eletrônica das partículas, ρ , conforme mostra a equação (B.3) a seguir [75, 76].

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (\text{B.1})$$

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{nn} \quad (\text{B.2})$$

em que \hat{T}_n é a energia cinética dos núcleos; \hat{T}_e é a energia cinética dos elétrons; \hat{V}_{ee} é a energia potencial de interação de repulsão elétron-elétron; \hat{V}_{ne} é a energia potencial de atração núcleo-elétron; e \hat{V}_{nn} é a energia potencial de repulsão núcleo-núcleo.

$$E\rho = \hat{T}_e(\rho) + \hat{U}_{ee}(\rho) + \hat{V}_{ne}(\rho) \quad (\text{B.3})$$

sendo \hat{U}_{ee} a energia de interação elétron-elétron.

A teoria DFT está fundamentada em dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn [75]:

teorema 1: *O potencial externo $v(r)$ sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(r)$.*

teorema 2 *A energia do estado fundamental $E_0[\rho]$ é mínima para a densidade $\rho(r)$ exata.*

Os teoremas de Hohenberg e Kohn podem ser comprovados por uma série de deduções matemáticas, que não serão demonstradas aqui em sua totalidade. Resumidamente: para provar o teorema 1 assume-se ψ , o estado fundamental do sistema, caracterizado por um hamiltoniano \hat{H} , de potencial externo $v(r)$, em que $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$, ou seja, energia cinética, energia de interação elétron-elétron, e energia potencial, respectivamente. Na existência de um outro potencial externo $v'(r)$, isso resultaria em \hat{H}' e um estado fundamental ψ' . Considerando, hipoteticamente, que os dois potenciais levam à mesma densidade $\rho(r)$, obtém-se então que $E + E' < E' + E$. Para evitar a incoerência matemática, a unidade de $\rho(r)$ precisa considerar $\psi = \psi'$, dessa forma, o potencial externo é único para dada densidade eletrônica [75].

Já para provar o segundo teorema tem-se que $\rho(r)$, é a densidade de um determinado estado ψ , podendo não ser proveniente de $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$ que é ρ_0 , de forma que para $\rho \neq \rho_0$ e $\psi \neq \psi_0$ tem-se $E > E_0$, e para $\rho = \rho_0$ e $\psi = \psi_0$ tem-se $E = E_0$. Esse teorema expressa que $E[\rho]$ é um funcional de $\rho(r)$, cujo valor mínimo é obtido através da densidade eletrônica do estado fundamental de forma que $E[\rho_0] < E[\rho]$ [75].

B.1 Contribuições de Kohn-Sham

Além dos teoremas propostos por Hohenberg e Kohn, tem-se mais alguns avanços, realizados por Kohn e Sham, na aplicabilidade da DFT e, assim, essa teoria passou a ser amplamente utilizada em moléculas e sólidos, e tem se mostrado como um dos métodos mais eficientes para cálculo de propriedades eletrônicas e estruturais do estado fundamental. Apesar dos teoremas de Hohenberg e Kohn demonstrarem que a energia total de um sistema pode ser obtida em função da densidade eletrônica ρ , estes não eram suficientes para expressar a forma exata de como essa dependência ocorre e como a energia é calculada [75, 77].

O método proposto por Kohn e Sham, método *KS*, para calcular e entender a energia do sistema em função da densidade eletrônica de sistemas de muitas partículas, propõe o uso de $E\rho$ para a realização dos cálculos, no estado em que os elétrons não sofrem interação entre si. As equações do método *KS* levam em consideração a correlação eletrônica e a interação de troca entre os elétrons. Dessa forma, considerando as interações de Coulomb, que são de longo alcance (B.4), tem-se a equação (B.5) abaixo:

$$F[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + G[\rho] \quad (\text{B.4})$$

$$E[\rho] = \int v(r)\rho(r)d^3r + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + G[\rho] \quad (\text{B.5})$$

O termo $G(\rho)$ é um funcional universal e pode ser descrito conforme mostra a equação (B.6):

$$G[\rho] \equiv T_0[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{B.6})$$

em que $T_0(\rho)$ é a energia cinética de um sistema de elétrons que não interagem, e $E_{xc}(\rho)$ é o termo definido como o funcional de troca e correlação eletrônica, para um sistema de elétrons que interagem, equação (B.7). Os dois termos estão sendo considerados em função da densidade eletrônica, ρ [75].

$$E_{xc}(\rho) = \int \rho(r)\epsilon_{xc}(\rho(r))d^3r \quad (\text{B.7})$$

sendo ϵ_{xc} a energia de troca e correlação por elétron para um gás de elétrons homogêneos. A forma exata de $E_{xc}(\rho)$ não é conhecida. Considerando todos esses fatores é possível reescrever a equação obtendo a expressão (B.8):

$$E[\rho] = \int v(r)\rho(r)d^3r + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + G[\rho] + T_0[\rho] + \int \rho(r)\epsilon_{xc}(\rho(r))d^3r \quad (\text{B.8})$$

A partir da variação de $E[\rho]$ com a restrição de que a carga eletrônica total seja fixa (B.9), e estabelecendo a condição de extremo (B.10) e ainda adicionando os multiplicadores de Lagrange, μ , obtém-se a equação (B.11) exibida abaixo.

$$N(\rho) \equiv \int \rho(r)d^3r = N \quad (\text{B.9})$$

$$\delta(E[\rho] - \mu[\int \rho(r)d^3r - N]) = 0 \quad (\text{B.10})$$

$$\int \delta\rho(r) \left(\frac{\delta T_0}{\delta\rho} + v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' + v_{xc}[\rho] - \mu \right) d^3r = 0 \quad (\text{B.11})$$

onde v_{xc} é o potencial de correlação de troca dado por $v_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho}$.

Considerando $T_0[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d^3r$, a restrição da equação (B.9), a densidade de carga auxiliar como $\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2$, e utilizando a resolução de Schrödinger para uma partícula, a equação (B.11) pode ser solucionada, conforme mostram as equações (B.12) e (B.13), conhecida como Hamiltoniano de Kohn-Sham, KS :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{KS}[\rho] \right) \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{B.12})$$

$$\hat{h}^{KS} \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{B.13})$$

em que $v^{KS}[\rho]$ é o potencial efetivo de Kohn-Sham. A resolução para a equação de KS é obtida a partir de cálculos de campo auto-consistente, utilizando a correlação eletrônica. Como sugere o método KS , é possível resolver equações que permitem substituir uma função de onda de um sistema composto de muitas partículas correlacionadas, por funções de onda individuais de partículas que não interagem entre si. Vale enfatizar que a forma exata do funcional de troca e correlação eletrônica, $E_{xc}\rho$, não é conhecida, dessa forma, para se obter $v^{KS}[\rho]$ algumas aproximações são necessárias para contornar esse problema, por exemplo, a aproximação de densidade local, (LDA), ou a aproximação generalizada de gradiente, (GGA) [75, 77].

Na aproximação LDA, a energia para um sistema eletrônico, no ponto r , é tida como sendo a energia de troca e correlação por elétron em um gás de elétrons homogêneos, ϵ_{xc}^h , e de mesma densidade, $\rho = \rho(r)$, supondo-se uma ligeira variação nas proximidades do ponto r . Assim escreve-se a equação (B.14) [61, 75]

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^h(\rho(r)) d^3r \quad (\text{B.14})$$

Da mesma forma tem-se a equação (B.15) para o potencial de troca e correlação

$$v_{xc}[\rho] \equiv \frac{d}{d\rho(r)} \left(\rho(r) \epsilon_{xc}^h[\rho(r)] \right) \quad (\text{B.15})$$

Na parametrização LDA, $E_{xc}[\rho]$ é dado por:

$$E_{xc}[\rho] \approx E_{xc}^{LDA} = \int d^3r \rho(r) [\epsilon_x(\rho(r)) + \epsilon_c(\rho(r))] \quad (\text{B.16})$$

em que o termo ϵ_x , no caso de um gás homogêneo, pode ser facilmente obtido por um operador de troca de Hartree-Fock, como descrito em Vianna, Fazzio e Canuto (2004) [75]. O termo ϵ_c não pode ser determinado exatamente, mesmo que em sistemas totalmente homogêneos, contudo, utilizando a simulação por Monte Carlo quântico, para esse sistema homogêneo. O valor de ϵ_c pode ser obtido com grande precisão para diversos valores de densidade. Entretanto, para sistemas reais, de densidade eletrônica intensamente não homogênea, não é possível utilizar a aproximação LDA para calcular a energia de troca e correlação eletrônica, de forma que essa aproximação falha na reprodução das propriedades de materiais.

Assim, para obter uma melhor descrição de sistemas reais utiliza-se da aproximação GGA, em que $E_{xc}(\rho)$, equação (B.17), pode ser expresso em função do gradiente da densidade eletrônica total, diferente do caso na aproximação LDA, que leva em conta apenas a densidade no ponto r [75].

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(r), \nabla\rho(r)) d^3r \quad (\text{B.17})$$

A aproximação GGA considera, além da densidade local no ponto r , o gradiente de densidade eletrônica, $\nabla\rho$, onde é calculada a energia de troca e correlação $E_{xc}^{GGA}[\rho]$. Vale ressaltar que a descrição das camadas eletrônicas dos átomos é feita através de funções de onda [75].

C Estruturas de células unitárias

A estrutura cúbica de face centrada possui átomos localizados em cada um dos vértices e no centro de todas as faces do cubo. O comprimento da aresta do cubo a e o raio atômico R estão relacionados na equação (C.1):

$$a = 2R\sqrt{2} \quad (\text{C.1})$$

Já para a estrutura CFC, cada átomo no vértice da estrutura é compartilhado com oito células unitárias, ao mesmo tempo que cada átomo no centro da face é compartilhado por duas. [60].

Na estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), o cubo conta com átomos localizados nos oito vértices e um átomo no centro da célula. Os átomos no centro e nos vértices se tocam ao longo da diagonal do cubo, é possível relacionar a e o raio atômico R conforme mostra a expressão (C.2) [59]. Cada átomo central possui como vizinhos oito átomos que se localizam nos vértices do cubo. Já que o número de coordenação da CCC é menor, seu empacotamento, em termos de volume, também é menor em relação à estrutura CFC, sendo 0,68 para CCC e 0,74 CFC [59, 60].

$$a = \frac{4R}{\sqrt{3}} \quad (\text{C.2})$$

A célula de estrutura hexagonal compacta (HC) tem em suas faces superior e inferior seis átomos nos vértices, formando hexágonos regulares que se encontram em torno de um único átomo. Um plano localizado entre os planos superior e inferior fornece mais três átomos, que possuem como vizinhos os átomos dos planos adjacentes [59].

D Produção Bibliográfica

Copper Deposition from Chloride-Containing Aqueous Solutions: Catalysis and the Role of the Water Structure

Estefanía Colombo, Gustavo D. Belletti, Sarah Fonseca, Leandro M. C. Pinto, M. Fernanda Juarez, Renat Nazmutdinov, Elizabeth Santos, Wolfgang Schmickler, and Paola Quaino*

Cite This: *J. Phys. Chem. C* 2021, 125, 1811–1818

Read Online

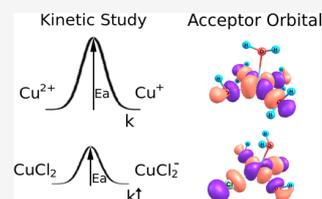
ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

ABSTRACT: The formation of complexes and the effect of a water network close to the surface on the copper deposition are investigated by means of molecular dynamics simulations. Surprisingly, the presence of chloride has a little effect on the potential of mean force for the approach of a copper ion to an electrode. In addition, the electronic transmission coefficients for $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ and $[\text{CuCl}_2]/[\text{CuCl}_2]^-$ redox couples are calculated in the framework of the modern theory of charge transfer in condensed media. Our results show that the metal influence on the electron transfer (ET) kinetics at the copper deposition results from two important quantities: the work terms and the electronic transmission coefficient. The ET first step proceeds in a near-adiabatic regime for both reactants. The catalytic effect of Cl^- is confirmed; the ratio of the calculated rate constants for $[\text{CuCl}_2]/[\text{CuCl}_2]^-$ and $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ was found to be more than two orders of magnitude.



INTRODUCTION

Metal deposition and dissolution are fundamental electrochemical processes; they form the basis of corrosion of important industrial processes like electroplating and electro-winning and of many types of batteries. Despite their immense importance, this area has been neglected by theory for two reasons: (1) theory has been preoccupied with electrocatalysis, in particular, with processes relevant for fuel cells. (2) A meaningful theory of metal deposition has to treat the kinetics; purely thermodynamics considerations based on density functional theory (DFT), which are quite useful for multistep catalytic reactions, are of limited interest. Metal deposition and dissolution involve solvated ions, and the kinetics of reactions with ions has proved to be very difficult to treat solely in the framework of DFT.

Needless to say that a great number of experimental investigations on metal deposition have been performed. Previous studies, dealing mainly with an aqueous solution, are reviewed in ref 1. Topics like nucleation and growth, layer formation, or the thermodynamics of deposition on foreign metal substrates are well understood. The advent of a scanning tunneling microscope (STM) has helped immensely in the exploration of the structure of metal deposits, and the video-STM has made it possible to observe slow deposition processes in real time.²

Nevertheless, we still do not fully understand the kinetics of metal deposition at an atomic level. This is particularly true for the deposition of multivalent ions. These take place in a series of one-electron steps, and in practical applications additives are needed that accelerate the reaction by complex formation. There are recipes and special baths for the plating of many metals but few kinetic investigations that shed light on the

mechanism.¹ It is fair to say that this topic has been dominated by the needs of the plating industry.

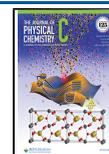
A few years ago, Gileadi³ published an article entitled *The enigma of metal deposition*, which contains an interesting observation: metal ions are strongly solvated; hydration energies of monovalent ions are of the order of 4–5 eV, those of divalent ions are about 16–20 eV, and those of trivalent ions are still higher. When these ions are deposited, they lose their solvation shell, which requires some activation energy of the order of one half of the solvation energy. Estimates based on implicit (continuum) solvent models, which are often used in DFT, give the same order of magnitude. If this were so, metal deposition would be extremely slow and require very large overpotentials. In reality, metal deposition occurs with reasonable rates, for example, silver deposition is one of the fastest electrochemical reactions.⁴

As we shall explain below, we believe that we have unraveled this enigma for the case of small monovalent metal ions in aqueous solutions in our previous publications.^{4,5} However, there is very little theoretical work by other groups on the deposition process itself—there is much on the structure of deposited layers, of clusters, of surface alloys, but these topics, which are easily accessible to DFT, are peripheral to our interest. A noticeable exception is work by Taylor,⁶ who

Received: September 28, 2020

Revised: January 5, 2021

Published: January 14, 2021





A Study of the Molecular Moieties Involved in Oxidation/Reduction via the Coupling of DFT and Electrochemical Data

Sarah Fonseca¹ · Lis Regiane V. Favarin¹ · Leticia S. Bezerra¹ · Gleison Antonio Casagrande¹ · Gilberto Maia¹ · Leandro M. C. Pinto¹

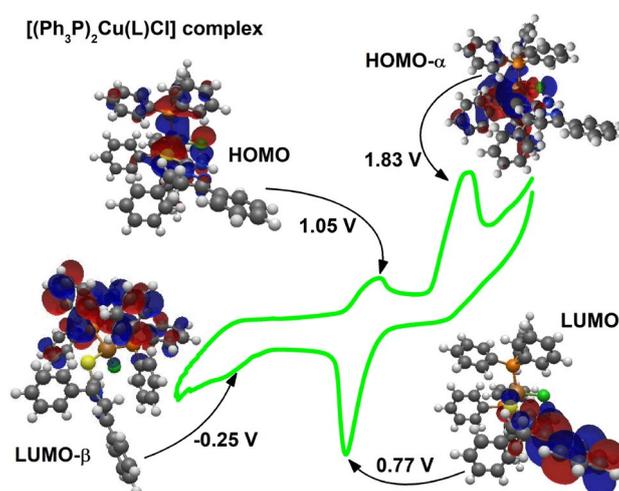
Accepted: 1 February 2022 / Published online: 10 February 2022

© The Author(s), under exclusive licence to Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2022

Abstract

In the past few years, there has been a sharp increase in research interest in Cu^I-phosphine complexes. The growing attention devoted to these complexes can be attributed to their suitability for application in catalysis and as luminescent materials. To better understand the properties of these complexes, one needs to ascertain their electrochemical behavior and perform molecular orbital calculations using density functional theory (DFT) in order to predict which orbitals may participate in the electron transfer based on the charge densities. In this context, the present work sought to combine DFT calculations with electrochemical results to gain an in-depth understanding of the electronic structure of the [(Ph₃P)₂Cu(L)Cl] complex. The findings of the study have enabled us to successfully propose the existence of a direct correlation between the value of energy gap ($E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$) and the difference between the redox peak potentials obtained from cyclic voltammetric analysis. The study has also been useful in helping to advance consistent propositions regarding the molecular orbitals that may be related to each electrochemical reduction/oxidation reaction, taking into account the electrochemical potential at which these reactions take place.

Graphical Abstract



Keywords Copper(I) complex · Copper voltammetry · Density functional theory

✉ Leandro M. C. Pinto
leandro.pinto@ufms.br

¹ Instituto de Química, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, UFMS, Campo Grande, MS 79074-460, Brazil



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Engineering Journal

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cej

Reconciling of experimental and theoretical insights on the electroactive behavior of C/Ni nanoparticles with AuPt alloys for hydrogen evolution efficiency and Non-enzymatic sensor

Yiseul Yu^{a,1}, Seung Jun Lee^{b,1}, Jayaraman Theerthagiri^{b,1}, Sarah Fonseca^c, Leandro M. C. Pinto^c, Gilberto Maia^c, Myong Yong Choi^{a,b,*}

^a Department of Chemistry (BK21 FOUR), Research Institute of Natural Sciences, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Republic of Korea

^b Core-Facility Center for Photochemistry & Nanomaterials, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Republic of Korea

^c Institute of Chemistry, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, UFMS, 79074-460, Campo Grande, MS, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

C/Ni NP-decorated AuPt alloy
Pulsed laser technique
Sonochemical process
Electrocatalyst
Hydrogen evolution reaction
1,4-benzenediol detection
Density functional theory study

ABSTRACT

We focused on a new feasible strategy for fabricating carbon-coated nickel (C/Ni) nanoparticles (NPs) with a AuPt alloy system using an integrated pulsed laser irradiation and ultrasonochemical process and provided insights on transferable electrocatalytic active surface states for HER and the selective detection of 1,4-benzenediol. The detailed physical characterization and electrochemical analyses revealed that the C/Ni–AuPt (0.12 mg/mL of AuPt) alloy showed exceptional electrocatalytic activities for HER in acidic media, with a low overpotential of 0.131 V at 10 mA/cm², an exchange current density of 0.125 mA/cm², a Tafel slope of 66 mV/dec, and a Tafel constant of 0.060 V. Additionally, an optimized C/Ni–AuPt electrocatalyst showed a broad dynamic linear response (50–250 μM) with high sensitivity (0.1134 μAμM⁻¹cm⁻²) and low detection limit (0.185 μM) for sensing 1,4-benzenediol. Furthermore, an optimized C/Ni–AuPt alloys exhibited excellent electrochemical performance, long-term durability, and structural stability owing to the electronic effect of effective charge transfer from Au to Pt atoms, caused by a shift in the d-band center of Pt in AuPt alloys. The addition of C/Ni increased the active-sites of AuPt alloys because of the synergistic effect. Consequently, they provided abundant electrochemically active-surface areas necessary for the good dispersion of AuPt alloys. Alternatively, the strain effect was negligible in the C/Ni–AuPt structure. DFT calculations revealed that placing C/Ni NPs in direct contact with AuPt alloys displaces the d-band center of Au and Pt closer to the Fermi level, implying an increased activity of the electrocatalytic performance.

1. Introduction

The development of efficient and resourceful catalysts is a significant challenge in the field of sustainable energy and environmental technologies, such as in the electrochemical production of hydrogen as a fuel from renewable energy sources or in the sensing of toxic pollutants [1–5]. Hydrogen is gaining popularity as a clean, ideal energy carrier, and the most secure alternative to fossil fuels. Thus, considerable efforts have been directed toward hydrogen production using the electrocatalytic water splitting process. To achieve high efficiency, the reductive half-cell electrocatalytic reaction for splitting water (hydrogen

evolution reaction, HER) must be driven by a highly active electrocatalyst with a low overpotential [6–8]. Furthermore, the rapid growth of population and expansion of agricultural and industrial processes have resulted in the release of many pollutants in the environment. Organic aromatic compounds, particularly phenol derivatives (catechol (CA) and 1,4-benzenediol (hydroquinone, HQ)), are extensively used in the preparation of various materials and chemicals (cosmetics, dyes, pharmaceuticals, plasticizers, photostabilizers, oil refineries, food, etc.) [9–11]. Among them, HQ is the most toxic or poisonous, potentially causing kidney damage, debility, hypoesthesia, fatigue, and headache [9]. Consequently, the electrochemical sensor has a significant impact

* Corresponding author at: Department of Chemistry (BK21 FOUR), Research Institute of Natural Sciences, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Republic of Korea.

E-mail address: mychoi@gnu.ac.kr (M.Y. Choi).

¹ These authors contributed equally to this work

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.134790>

Received 7 December 2021; Received in revised form 8 January 2022; Accepted 15 January 2022

Available online 29 January 2022

1385-8947/© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.



How does CO co-adsorption affect glycerol electro-oxidation on polycrystalline platinum? *in situ* FTIR and DFT approaches

Joseane A. Carvalho^a, Ana C. Gaiotti^a, Cinthia R. Zanata^a, Sarah Fonseca^b, M. Janete Giz^a, Leandro M.C. Pinto^b, Giuseppe A. Camara^{a,*}

^a Laboratório de Eletroquímica de Materiais Avançados (LEMA), Instituto de Química, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Caixa Postal 549, 79070-900, Campo Grande, MS, Brazil

^b Laboratório de Química Computacional e Simulação, Instituto de Química, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Caixa Postal 549, 79070-900, Campo Grande, MS, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Glycerol electro-oxidation
DFT study
In situ FTIR
CO co-adsorption
Influence of CO coverage

ABSTRACT

After decades of studies and countless works, the scientific community is still debating whether the presence of adsorbed CO is a necessary step in the reaction pathways of electro-oxidation mechanisms or whether CO is a species to be avoided because of its stability as a reaction intermediate. In order to shed some light on the role of CO as a reactive adsorbate, in the present work we investigated how the co-adsorption of CO (externally supplied) affects the electro-oxidation of glycerol on a polycrystalline platinum surface. Cyclic voltammetry, *in situ* FTIR (with isotopically labeled glycerol) and DFT results suggest that the ability of the surface to oxidize adsorbed species is closely linked to the number of free surface sites for water adsorption. Specifically, the adsorption of CO is favored over glycerol, which implies that even when this species is put into contact with a glycerol pre-adsorbed layer (on platinum), CO is able to adsorb in domains with few free sites and even displace previously adsorbed molecules. Therefore, the glycerol electro-oxidation reaction is partially inhibited.

1. Introduction

CO is a unique molecule, which has been studied in the last decades as both a molecular probe [1–4] and a reaction intermediate [5–8]. Its electro-oxidation is extremely sensitive to the surface structure on the atomic scale [4,9], so the presence of defects and the prevalence of crystalline planes can be inferred from its electrochemical behavior [9–16]. Thanks to these characteristics, there are almost countless studies devoted to the electro-oxidation of CO.

Despite this profusion of works, its presence as a co-adsorbed intermediary remains a severe setback in studies dealing with the electro-oxidation of small organic molecules, aiming the production of energy (as in Direct Alcohol Fuel Cells) or the electrosynthesis of substances (as in electrolyzers). In both cases, CO appears as a stable reaction intermediate (*i.e.*, hard to be oxidized) and occupies electroactive sites of the catalyst, which makes several of these reactions impractical or limits their economic viability.

Concerning the glycerol electro-oxidation reaction (GEOR) on Pt, FTIR data show that it is a multielectronic process [17,18], whose

mechanism depends on steps like dissociative adsorption, C–C bond breaking, functional groups being oxidized and desorption of products [19]. Different authors are still debating whether these steps occur in series or parallel, but spectroscopic data suggest that higher potentials favor more oxidized species [19].

In this context, the present study addresses the electro-oxidation of glycerol in the presence of CO. Specifically, we intend to understand if (and how) the existence of CO as a co-adsorbate affects the oxidation steps in GEOR. To access this information, we perform cycles of glycerol electro-oxidation on a polycrystalline Pt surface, which was subjected to the presence of CO (i) before and (ii) after the adsorption of glycerol. To gain some information about the molecular dynamics of the species involved, electrochemical experiments were followed by *in situ* FTIR using isotopically labeled glycerol (HO¹³CH₂–¹³CH(OH)–¹³CH₂OH) to discriminate CO₂ signals emerging from CO and from glycerol. Furthermore, we used DFT calculations to obtain information about the interaction of CO and glycerol with Pt on the atomic level, and gain insights into the adsorption and oxidation processes of both species as they compete for the same surface sites [20].

* Corresponding author.

E-mail address: giuseppe.silva@ufms.br (G.A. Camara).

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.141978>

Received 26 October 2022; Received in revised form 13 January 2023; Accepted 30 January 2023

Available online 31 January 2023

0013-4686/© 2023 Elsevier Ltd. All rights reserved.