

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

Alice Teixeira Silva

**EXPLORAÇÃO DA SUPERFÍCIE CATALÍTICA DE COBRE
MONOSSUBSTITUÍDA PARA A ADSORÇÃO DO ÁCIDO FÓRMICO**

Belo Horizonte

2023

UFMG/ICEx/DQ. 1565

D. 852

Alice Teixeira Silva

**EXPLORAÇÃO DA SUPERFÍCIE CATALÍTICA DE COBRE
MONOSSUBSTITUÍDA PARA A ADSORÇÃO DO ÁCIDO FÓRMICO**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Guilherme Ferreira de Lima

Belo Horizonte

2023

Ficha Catalográfica

S586e Silva, Alice Teixeira.
2023 Exploração da superfície catalítica de cobre monossubstituída para a adsorção do
T ácido fórmico [manuscrito] / Alice Teixeira Silva. 2023.
38 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Guilherme Ferreira de Lima.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química.

Bibliografia: f. 36-38.

1. Físico-química – Teses. 2. Hidrogênio como combustível – Teses. 3. Ácido fórmico – Teses. 4. Desidrogenação – Teses. 5. Catálise heterogênea – Teses. 6. Adsorção – Teses. 7. Cobre – Teses. 8. Funcionais de densidade – Teses. 9. Platina – Teses. I. Lima, Guilherme Ferreira de, Orientador. II. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

**"Exploração da Superfície Catalítica de Cobre Monossustituída para a Adsorção do Ácido Fórmico"****Bruno Teixeira Silva**

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Guilherme Ferreira de Lima - Orientador
UFMGProfa. Roberta Pereira Dias
UFPEProf. Heitor Avelino de Abreu
UFMG

Belo Horizonte, 28 de agosto de 2023.

Documento assinado eletronicamente por **Roberta Pereira Dias, Usuária Externa**, em 28/08/2023, às 21:49, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).Documento assinado eletronicamente por **Guilherme Ferreira de Lima, Professor do Magistério Superior**, em 29/08/2023, às 13:21, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).Documento assinado eletronicamente por **Heitor Avelino de Abreu, Professor do Magistério Superior**, em 29/08/2023, às 13:32, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2566980** e o código CRC **19CAFE96**.

AGRADECIMENTOS

A oportunidade que tive por poder integrar tão renomado time de pesquisa é de se invejar. Pude aprender com os melhores, trabalhar com pessoas que me ensinaram muito. Pude entender como funciona a pesquisa.

Gostaria de começar agradecendo à minha noiva Huíolla, por sempre me apoiar, me impulsionar para frente, fazer eu me sentir como eu e por viver junto comigo o grande amor das nossas vidas.

Agradeço ao meu professor e orientador Guilherme, pela paciência, pelas correções, pelo incentivo, por todo o trabalho, pelos conselhos e por me incentivar para que eu chegasse até aqui.

Aos meus colegas do GPQIT que me ajudaram e me guiaram sobre tantas dúvidas e ensinamentos: Walber por me ajudar com os scripts, Sabrina por me ajudar com usos do sistema de computadores e com o DOS, Selma pela ajuda com muitas questões teóricas do trabalho, e aos demais pela companhia e boas conversas.

Minha gratidão pelos meus amigos é imensurável. Pelas conversas, pelas noites de jogos, pela aceitação, pela diversão, pelo compartilhamento. Obrigada, eu espero que eu sempre consiga fazer vocês sentirem a amizade.

Agradeço aos meus professores, mestres e seres humanos que realizaram a mais nobre das atividades, o ensino. Sem vocês seria impossível enxergar tão longe e chegar além de onde imaginamos.

Agradeço também aos órgãos de fomento, CNPq, FAPEMIG, CAPES e INCT-Acqua, pelo financiamento da pesquisa. A sua presença é necessária para a pesquisa deste país.

Fecho os agradecimentos com a gratidão ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFMG, por me concederem esta honra.

RESUMO

As mudanças climáticas tornam a busca por fontes alternativas de energia uma necessidade. Uma das fontes que promete compor a matriz energética do futuro é o gás hidrogênio. O gás hidrogênio é de grande densidade energética e possui uma queima limpa, além disso pode ser produzido de forma sustentável. Porém, é importante salientar as dificuldades de utilização do gás hidrogênio, como a sua difícil e perigosa armazenagem. Uma alternativa que tenta remediar este problema do hidrogênio está em carregadores de hidrogênio como o ácido fórmico. O ácido fórmico é uma molécula abundante no meio industrial, sendo rejeito de muitos processos, e possui uma reação de desidrogenação limpa e que pode ser regenerado com CO_2 . A reação de desidrogenação do ácido fórmico pode ser catalisada e selecionada de forma específica através da catálise heterogênea, em especial, com adsorção em superfícies de cobre. Um campo de estudo sobre esta superfície de catálise trata sobre a substituição de átomos nobres na superfície de cobre, como a platina e o paládio. A reação de desidrogenação já se mostrou ser possível de ser realizada a temperaturas próximas à ambiente utilizando estas superfícies de catálise. Outro desenvolvimento neste campo de estudo se dá pelo aumento da atividade do elemento nobre quando monossubstituído na superfície. Este trabalho explora possibilidades e faz simulações da adsorção do ácido fórmico nestas superfícies para elucidar sobre a viabilidade desta reação nestas condições, trabalhando e expandindo o já demonstrado na literatura.

Palavras-chave: hidrogênio; ácido fórmico; desidrogenação; DFT; adsorção.

ABSTRACT

Climate change turns us into searching for sustainable energy sources. One such sources which may be a part of future's power matrix is hydrogen gas. Hydrogen gas has significant energy density and it cleanly burns, and also it can be made sustainably. It should be stated, though the challenges of hydrogen gas as a fuel source, such as its hard and risky storage. A way to remedy such challenges may be in hydrogen carriers such as formic acid. Formic acid is an abundant molecule in many industrial parks, being subproducts of a lot of processes, and also it can be dehydrogenated cleanly and can be regenerated with CO₂. The dehydrogenation reaction of formic acid may be catalyzed and selected through heterogeneous catalysis, specifically, adsorption on a copper surface. Studies on this catalytic surface show that its effectiveness can be heightened by including some more noble elements on the copper surface, such as platinum and palladium. The dehydrogenation reaction was already shown to be possible at temperatures close to ambient temperature using such catalytic surfaces. It can be cited that a development on such substituted surfaces comes in the form of monosubstitution of said noble elements on it, as it has been shown to increase its activity. This work explores such possibilities and simulates the adsorption of formic acid on monosubstituted surfaces as in to elucidate about the viability of the dehydrogenation reaction on such conditions, expanding on works already done on the field.

Keywords: hydrogen; formic acid; dehydrogenation; DFT; adsorption.

Lista de Figuras

Figura 1.1 - Ciclo de armazenamento e liberação do hidrogênio a partir do ácido fórmico. ..	14
Figura 4.1 - Superfície (111) 3x3 de cobre com um átomo monossustituído de platina com a caixa estudada. Cu (marrom) e Pt (azul).	23
Figura 4.2 - Diferenças de energia em função da energia de corte nas ondas planas.	24
Figura 4.3 - Slab 1x1x1 de cobre com um átomo monossustituído de platina, nas 1 ^a e 2 ^a camada, respectivamente.	27
Figura 4.4 - Demonstração gráfica do cálculo da energia de inserção.	28
Figura 4.5 - Posição Paralela de aproximação do ácido fórmico a) vista de lado b) vista de cima.	30
Figura 4.6 - Posição OH-Paralelo de aproximação do ácido fórmico a) vista de lado b) vista de cima.	31
Figura 4.7 - Densidade de estados total comparada com as densidades dos orbitais d da platina e do cobre.	34

Lista de tabelas

Tabela 4.1: valores escolhidos para análise.	26
Tabela 4.2: Energia de inserção analisada em relação à camada de inserção do átomo monossubstituído.	28
Tabela 4.3: Energia de adsorção do ácido fórmico analisada em relação à camada de inserção do átomo monossubstituído.	32

Lista de abreviações

DFT	<i>Density Functional Theory</i>
DOS	<i>Density of States</i>
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
PBE	<i>Perdew-Burke-Ernzerhof</i>
PDOS	<i>Projected Density of States</i>
SCF	<i>Self-consistent Field</i>

Sumário

Capítulo 1. INTRODUÇÃO.....	11
1.2. Hidrogênio como fonte energética	12
1.3. Ácido Fórmico e a reação de desidrogenação	13
1.4. Catálise Heterogênea.....	14
Capítulo 2. OBJETIVOS.....	16
2.1. Objetivos Gerais.....	16
2.2. Objetivos Específicos.....	16
Capítulo 3. METODOLOGIA.....	17
3.1. Hartree-Fock e a Teoria do Funcional de Densidade (DFT).....	17
3.2. Funcionais de troca e correlação	19
3.3. Funções de base e rede recíproca	20
3.4. Pseudopotenciais	20
3.5. Densidade de Estados.....	21
Capítulo 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	22
4.1. Parâmetros de simulação.....	22
4.2. Teste de convergência	23
4.3. Descrição do modelo e validação.....	25
4.4. Energia de inserção	26
4.5. Diferentes posições de aproximação do ácido fórmico.....	29
4.6. Energia de adsorção	32
4.7. Densidade de estados	33
Capítulo 5. CONCLUSÕES.....	35
Referências.....	36

Capítulo 1. INTRODUÇÃO

1.1 O paradigma energético

O aumento crescente da demanda energética representa um desafio contemporâneo, uma vez que depender dos combustíveis fósseis não é sustentável no longo prazo. Além disso, podemos salientar que o desafio energético também se apresenta nas esferas socioeconômica e ambiental. Encontrar caminhos de um desenvolvimento sustentável é imprescindível. A busca por fontes alternativas e limpas de energia é uma das formas mais diretas de lidar com este desafio.

Correlações históricas de crescimento populacional e crescimento do PIB *per capita*, ditam o aumento do consumo energético com boa correspondência. Isto é, até então, na história humana moderna, têm-se que o aumento da riqueza consumida e também da população são fatores decisivos no consumo energético.¹

Pode-se concluir que embora as taxas de natalidade estejam decrescendo, o consumo energético continua a subir devido ao aumento do acúmulo de riqueza *per capita*. Estimativas apontam que as populações se tornam estáveis quando o consumo de energia per capita chegar a 13kW, o que é pelo menos cinco vezes a média atual.²

Os sistemas socioeconômicos do mundo determinam, em grande parte, a qualidade de vida das pessoas vivendo neles. No entanto, economistas e cientistas concordam que o aumento da geração de riqueza e crescimento econômico é extremamente dependente do consumo energético.³⁻⁶ Assim se dá o paradigma: devemos pavimentar um mundo de vida mais digna para aqueles que vêm após a nossa efêmera existência, porém a continuidade histórica demonstra a insustentabilidade do nosso modelo de desenvolvimento até então.

Conclui-se que a solução energética deve partir de um ponto sociotécnico. Sem o desenvolvimento de novas tecnologias, a tendência de consumo energético continuará mudando de acordo com os padrões demonstrados na história moderna. Estas tecnologias devem não apenas se demonstrar alternativas eficientes, mas serem implementadas aos sistemas econômicos e sociológicos vigentes, realizando sua transformação.⁷

Os entraves encontrados para a redução da demanda energética são amplamente econômicos. Uma vez que as decisões são feitas de forma individual, alternativas energéticas eficientes devem demonstrar sua validade econômica, sendo disponibilizadas de forma competitiva no mercado.

Dentre os sistemas sociotécnicos que estamos inseridos, pode-se salientar o sistema de transporte. O principal meio de transporte nas cidades do Brasil e em muitos lugares do mundo se dá por carros. Já existem infraestruturas instaladas nos locais, viabilizando a utilização desses, que incluem desde investimentos em ruas e estradas, até a fabricação destes carros de forma constante e a distribuição e venda de combustíveis.

A dependência da sociedade para com os carros reforça gastos energéticos que poderiam ser evitados como, por exemplo, a troca por opções mais eficientes de combustível. Uma alternativa seria a troca por outro modelo de transporte mais eficiente. Porém, isso incorre em tempo e dinheiro que deve ser investido com esse propósito, além de ir contra tendências já estabelecidas e a própria economia que depende dos carros tanto em um nível pessoal, quanto em um nível empresarial. Faz-se necessário considerar todos estes aspectos ao propor novas soluções para a mudança climática. Para tanto, perspectiva sociotécnica é fundamental.

O Brasil se encontra em posição favorável energeticamente devido à sua relativa grande dependência a fontes renováveis de energia, como as hidrelétricas. Embora a ampliação dessa malha renovável seja necessária e incentivada, deve-se pensar em questões adjacentes como armazenamento de energia e pontos de distribuição para uma malha móvel.

1.2. Hidrogênio como fonte energética

Várias formas de energia renovável têm se mostrado cada vez mais viáveis como, por exemplo, as energias eólica e solar. Porém, suas aplicações ainda se mostram limitadas. Como solução alternativa, o gás hidrogênio tem se mostrado uma fonte promissora de armazenamento e distribuição energética para uma malha móvel, em especial no seu uso em células de combustível.

O hidrogênio possui alto conteúdo energético por unidade de peso, sendo que sua combustão produz 120 kJ g^{-1} .⁸ Podendo ser utilizado como combustível em várias aplicações de forma eficiente e sem emissão de gases que agravam o efeito estufa. Existem diversas vantagens em se utilizar o hidrogênio como carregador de energia como, por exemplo, melhorar a qualidade do ar das cidades e reduzir as emissões geradas por setores químicos e de transporte.⁹

O hidrogênio, no entanto, apresenta novos desafios que precisam ser explorados com o desenvolvimento científico. Notoriamente, seu armazenamento e controle de sua liberação têm se mostrado como barreiras tecnológicas.^{8,10} Outro ponto importante a ser considerado são as

emissões geradas na produção de hidrogênio. Sua produção, atualmente, se dá quase totalmente por fontes que geram grandes emissões, sendo que a produção global de hidrogênio é responsável por 6% do consumo total de gás natural e 2% do consumo global de carvão.⁹

As técnicas de produção de hidrogênio de maneira sustentável estão crescendo em escala e aplicação. Porém, atualmente, os altos custos destas técnicas têm impossibilitado maiores investimentos no setor.¹¹ Dentre as formas de produção de hidrogênio de baixo impacto ambiental estão a eletrólise,¹² gaseificação de biomassa¹³ e a hidrogenação de reagentes carregadores de hidrogênio.¹¹

Um dos maiores desafios no uso do hidrogênio como combustível é sua enorme volatilidade e sua baixa densidade, o que torna seu armazenamento e transporte arriscado e suscetível a acidentes perigosos. Seu armazenamento em forma líquida é extremamente custoso e muito ineficiente energeticamente, visto que a temperatura de ebulição do H₂ é -253°C a 1 atm.¹⁴ Formas alternativas de armazenamento líquido do hidrogênio em formas de hidretos químicos têm sido estudadas e ganhado tração na comunidade científica nos últimos anos.¹⁵

1.3. Ácido Fórmico e a reação de desidrogenação

Armazenamento e utilização de hidrogênio em moléculas como NH₃BH₃, NH₃, CH₃OH, NaBH₄, MgH₂ e HCOOH tem se mostrado como uma opção viável.¹¹ Alguns fatores devem ser analisados na utilização destas moléculas, como por exemplo, quanto de H₂ pode ser gerado nas reações de desidrogenação, quão seletiva é a reação, se ela acontece à temperatura ambiente, a cinética da reação, o preço do reagente e sua abundância, toxicidade e segurança. Estudos recentes apontam num caminho promissor para uso do ácido fórmico (HCOOH).¹¹

O ácido fórmico é líquido à temperatura ambiente, não inflamável, de baixa toxicidade, biodegradável e de baixo custo.¹¹ A reação de desidrogenação do ácido fórmico pode ser bem selecionada através do controle dos parâmetros catalíticos da reação. Ele é capaz de gerar 53 g de H₂ L⁻¹, além de ser um composto utilizado em várias áreas da indústria química. É um composto especialmente interessante para o Brasil por sua produção ser possível através do tratamento da biomassa lignocelulósica.^{16,17}

O ácido fórmico pode ser obtido também através da hidrogenação do CO₂,¹⁸ o que permite a elaboração de dispositivos que produzam H₂ do ácido fórmico e reproduzam o ácido fórmico através da reação do CO₂ com o H₂ de outras fontes (*Fig. 1.1*).

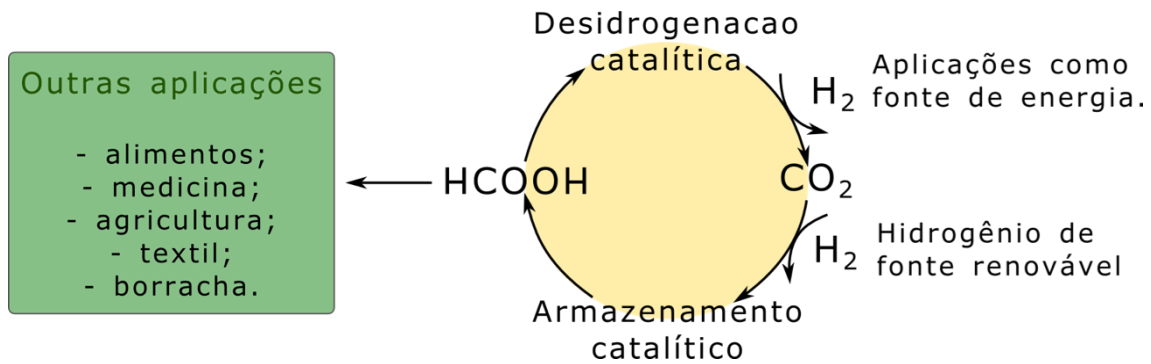


Figura 1.1: Ciclo de armazenamento e liberação do hidrogênio a partir do ácido fórmico.

A reação de desidrogenação do ácido fórmico (*Eq. 1-1*) compete com a reação de desidratação (*Eq. 1-2*), sendo ambas termodinamicamente favoráveis. Ao propósito da utilização do ácido fórmico como carregador do hidrogênio, portanto, deve-se selecionar a reação desidrogenação em detrimento da reação de desidratação.¹⁹



1.4. Catálise Heterogênea

A decomposição do ácido fórmico através da catálise heterogênea já foi bem estudada desde a década de 1930. Porém, raramente os estudos focavam na produção de hidrogênio e também não se importavam com a produção de monóxido de carbono, que envenena os catalisadores aumentando os custos e inviabilizando o processo.^{15,20} É de interesse das técnicas de produção de hidrogênio, portanto, que se obtenha um processo onde a desidrogenação ocorra de forma específica, seletiva e a baixas temperaturas.

Ligas de Pd-Au e Pd-Ag se mostraram bem sucedidas na produção de H_2 de forma seletiva à temperatura ambiente.²¹ Porém, esses são metais de valor econômico elevado, fazendo-se a necessidade de encontrar formas alternativas de materiais catalisadores que atendam aos requisitos desejados.

Uma técnica que está sendo desenvolvida para catálise é a de nanoestruturas de metal, sendo que o tamanho das partículas é um fator determinante na atividade do catalisador.²² Estudos mostram que a energia livre da superfície de metais aumenta significativamente com o decréscimo do tamanho da nanoestrutura. Chegando no limite deste tipo de catalisador,

temos os catalisadores monossustituídos, isto é, superfícies dopadas com átomos únicos de outro metal, como por exemplo uma superfície de Cu dopada com átomos de Pt. Esses catalisadores monossustituídos possuem sítios extremamente ativos, capazes de catalisar as reações de maneira efetiva e seletiva.²²

Superfícies (111) de Cu são conhecidamente por serem altamente seletivas à desidrogenação do ácido fórmico.²⁰ Nessa superfície de Cu, no entanto, a barreira de energia para que a reação ocorra é relativamente elevada, sendo necessária uma forma de reduzir essa barreira, ou então temperaturas mais elevadas. Superfícies de Pt também desidrogenam primariamente o ácido fórmico, porém produtos de desidratação também são formados, o que deixa a desejar no quesito da seletividade da reação, além de Pt ser um catalisador de alto valor agregado.

Combinando a seletividade da superfície (111) de Cu com a redução drástica de energia que ocorre com a Pt, através de substituição monoatômica, o que deixa os sítios os mais ativos o possível, é possível ter uma reação de desidrogenação de baixa barreira energética,²² permitindo que a reação ocorra à temperatura ambiente com alta seletividade. Os experimentos realizados nessa área mostraram que o material Pt-Cu(111) ativa a ligação O-H em comparação com Cu puro, o que aumenta a produção de H₂ em até seis vezes.²⁰

O entendimento ao nível molecular dos catalisadores e das reações pertinentes ao uso do gás hidrogênio como fonte de combustível, especialmente através da decomposição do ácido fórmico, é de extrema importância na viabilidade deste processo. O uso de técnicas computacionais de modelagem é essencial no entendimento dos fenômenos reacionais de catalisadores heterogêneos. Catalisadores monossustituídos ainda são uma fronteira da química atual e podem ser bastante estudados com grandes ganhos, visando aprimorar a produção de hidrogênio e utilização de suas moléculas carregadoras.²²

Através dos avanços na química teórica é possível de se aprimorar e sugerir novos ângulos de estudo e avanço tecnológico no uso de reações de catálise heterogênea para produção de hidrogênio através da decomposição do ácido fórmico, como, por exemplo, descobrir qual catalisador é mais seletivo para uma determinada reação.

Capítulo 2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos Gerais

Este trabalho tem como objetivo geral uma análise preliminar de aspectos relativos à reação de desidrogenação do ácido fórmico explorando possíveis variáveis relativas a esta reação como: possíveis catalisadores, tanto em composição quanto disposição e seu efeito na etapa de adsorção.

2.2. Objetivos Específicos

- Validação do método de simulação utilizado.
- Investigar os efeitos de diferentes átomos catalisadores, monossubstituídos na superfície de cobre, sob a adsorção do ácido fórmico nesta superfície
- Investigar os efeitos de diferentes posições de aproximação do ácido fórmico em relação à superfície de cobre monossubstituída.

Capítulo 3. METODOLOGIA

3.1. Hartree-Fock e a Teoria do Funcional de Densidade (DFT)

A partir do começo do século XX, a mecânica quântica começou a se estabelecer como uma nova forma de entender e lidar com a matéria. Através do estabelecimento de um paradigma probabilístico e ondulatório, em seu artigo de 1926, Schrödinger demonstrou uma teoria capaz de descrever o comportamento eletrônico dos átomos com surpreendente precisão.²³ Para que se fosse possível a resolução da equação de Schrödinger, foram necessárias várias aproximações e métodos diferentes²⁴ como, por exemplo, o método de Hartree-Fock (HF)²⁵, trazendo estimativas das funções de onda dos sistemas eletrônicos e calculando as propriedades eletrônicas.

O método de HF visa encontrar a energia do estado fundamental de um sistema utilizando-se de sua função de onda, sendo um método de otimização que se utiliza de um produto anti-simetrizado de N funções de onda de um elétron, conhecido como determinante de Slater.²⁴ Esse método então, se dá pela ideia de um sistema de N elétrons, os quais não interagem entre si, mas experienciam um potencial efetivo de HF. O entendimento matemático e físico do método de HF o torna o precursor de grande parte dos métodos aplicados da química quântica, mas enquanto o HF utiliza a função de onda como variável básica, a Teoria do Funcional de Densidade (DFT, *Density Functional Theory*, em inglês) tem por variável básica a densidade eletrônica.²⁴

A densidade eletrônica passou a ser utilizada como variável principal no cálculo de propriedades verificáveis de um sistema a partir de 1964, com a publicação dos teoremas de Hohenberg-Kohn, que originou o que conhecemos hoje como DFT.²⁶

O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn serve como alicerce do argumento de que a densidade eletrônica pode determinar unicamente o Hamiltoniano, e assim, todas as propriedades do sistema.²⁶ Através de deduções matemáticas, prova-se que a densidade eletrônica no estado fundamental está unicamente ligada a um potencial externo, e, portanto, a um conjunto de propriedades do sistema. Têm-se:

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (3-1)$$

Na **equação (3-1)**, F_{HK} é o funcional de Hohenberg-Kohn, dependente apenas da densidade eletrônica, por ser a soma da energia cinética (T) e do operador da repulsão elétron-elétron (\hat{E}_{ee}), sendo estes ligados à função de onda no estado fundamental Ψ .²⁷

Vale ressaltar que podemos extrair a parte clássica do operador $E_{ee}(J[\rho])$, como descrito abaixo:

$$E_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{ncl}[\rho] = J[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (3-2)$$

Sendo assim, E_{ncl} é a contribuição não-clássica para a interação elétron-elétron. A resolução dos funcionais T e E_{ncl} é um dos maiores desafios na DFT²⁴ e ρ é a densidade eletrônica, que é função da posição.

O segundo teorema de de Hohenberg-Kohn dita que o funcional $F_{HK}[\rho]$ será o resultado da energia mais baixa do sistema se, e somente se, a densidade ρ_0 utilizada no cálculo for a densidade eletrônica real no estado fundamental do sistema. Isto é, ao se empregar uma densidade eletrônica aproximada, têm-se que a energia obtida será sempre igual ou maior à energia real.^{26,24}

Um ano após a publicação de Hohenberg-Kohn, têm-se as, agora conhecidas, equações de Kohn-Sham, publicadas em seu artigo de 1965²⁸, que são a base do funcionamento DFT. Primeiro, a equação de Schrödinger a ser resolvida a seguir:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}\right)\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad (3-3)$$

Sendo ψ_i a função de onda de uma partícula para cada elétron do sistema, ε_i sendo a energia do sistema.

A diferença de potencial efetiva é o elo que conecta o sistema real ao de referência, que pode ser determinado pela equação (3-4):

$$V_{eff} = v_{ext} + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr + v_{xc} \quad (3-4)$$

O primeiro termo da direita é a contribuição da diferença de potencial externo gerada pela carga positiva dos núcleos atômicos. O segundo termo se refere ao potencial de Coulomb. O terceiro termo, então, se refere ao potencial de troca e correlação, que é definido na **equação (3-5)**, como sendo a diferença entre a energia cinética de referência e a real. Além de incluir toda interação não-clássica elétron-elétron e a diferença da energia cinética do sistema real para o sistema idealizado, no qual os elétrons não interagem.

$$v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (3-5)$$

A densidade eletrônica, então, pode ser definida como o somatório das funções de onda para cada partícula, sendo N o número de elétrons do sistema, como descrito na *equação (3-6)*:

$$\rho = \sum_i^N |\psi_i|^2 \quad (3-6)$$

O cálculo DFT depende do cálculo dessas equações, que são dependentes umas das outras de forma intrínseca, isto é, é necessário um processo iterativo para que seja encontrada uma solução que satisfaça a todas as equações, utilizando-se de métodos numéricos para tanto.

Um cálculo realizado com este método é conhecido como o método de Campo Auto Consistente (*Self Consistent Field – SCF*), onde as equações descritas anteriormente são resolvidas de forma auto consistente. Este método tem por finalidade a obtenção da densidade eletrônica de um sistema sem considerar as interações eletrônicas, utilizando assim todo o desenvolvimento teórico descrito.²⁸

De acordo com Hohenberg-Kohn, através da obtenção do funcional da densidade eletrônica pode-se obter a energia total do sistema. Porém, a obtenção do termo de troca e correlação acaba por ser o mais complexo no cálculo DFT, sendo necessário assim aproximações apropriadas para a descrição do sistema real desejado.^{26,27}

3.2. Funcionais de troca e correlação

O primeiro teorema de Hohenberg e Kohn prova que a DFT é exata, no entanto depende de se conhecer o funcional de troca e correlação exato. Contudo esse funcional é desconhecido, o que é um desafio no cálculo DFT. Portanto, foram propostas diferentes aproximações nos últimos 30 anos. Cada aproximação é aplicável a certos sistemas, sendo a escolha da aproximação que se aplica ao sistema real estudado é um fator de importante consideração, podendo alterar drasticamente o custo computacional, a precisão e a exatidão dos resultados encontrados.²⁹

Os funcionais de troca e correlação existem em diferentes categorias. Uma destas categorias são os funcionais dependentes de gradiente como os de Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA ou *Generalized Gradient Approximation*), que foram utilizados neste trabalho.^{29,30}

Os funcionais GGA obtêm as energias de troca e correlação aproximadas, levando em conta o gradiente da densidade eletrônica, isto é, a variação da densidade no espaço. No entanto, os funcionais GGA não incluem efeitos de correlação não local, que descreveriam as interações

de Van der Waals.²⁹ Os funcionais GGA já foram estudados para sistemas similares ao proposto por este trabalho, mostrando boa precisão e aplicabilidade.²⁹⁻³³

É importante salientar que os funcionais GGA apresentam menor custo computacional, se comparados com funcionais híbridos³⁴, sendo assim ideais a sistemas com muitos átomos, que apresentariam computação inviável para a realização de trabalhos com grandes sistemas com os recursos computacionais disponíveis atualmente.

3.3. Funções de base e rede recíproca

Sólidos cristalinos podem ser definidos por células unitárias que se repetem de forma periódica. As redes de Bravais são células unitárias classificadas com parâmetros espaciais a , b e c e os parâmetros angulares α , β e γ (ângulos entre os eixos).³⁵

Aplicando-se às redes de Bravais condições periódicas de contorno, os cálculos podem ser realizados. Enquanto a rede de Bravais é o conjunto de pontos no espaço real, a formação de uma rede recíproca é fundamental, isto é um conjunto de pontos no espaço dos vetores de onda. Os pontos da rede recíproca são conhecidos como pontos k . Para que estes pontos k sejam reais e quantizados, as condições de contorno escolhidas devem formar uma função de onda plana periódica, sendo que se deve pensar nas aproximações do espaço recíproco para o sistema real.²⁷

A malha de pontos k refere-se a uma malha nas direções dos parâmetros da rede Bravais. Cada ponto k possui um conjunto de equações lineares que gera autovalores e estados para um elétron. Uma malha mais refinada de pontos, apresenta maior precisão nos cálculos, porém aumenta drasticamente o custo computacional. Outro empecilho está no processo de cálculo numérico realizado pelo computador, uma vez que em uma malha refinada demais os erros de convergência do cálculo se tornariam significativos, ou os custos computacionais seriam ainda mais elevados.²⁷

3.4. Pseudopotenciais

A obtenção da densidade eletrônica do sistema é o objetivo dos cálculos DFT. Uma metodologia para obtenção da densidade eletrônica do sistema se dá por uma expansão da função de onda em um conjunto de funções de onda plana. Esse conjunto base de ondas planas se expande até um parâmetro controlado na simulação, chamado de energia de corte (E_{cut}).³⁶

A expansão do conjunto de funções de ondas plana se dá de forma tão mais detalhada quanto maior for a energia de corte. Isto é, obtêm-se uma maior precisão de cálculo de acordo com o valor da energia de corte. Deve-se observar, no entanto, mais uma vez, a precisão desejada em relação ao custo computacional e aos parâmetros de convergência computacional da simulação.³⁷

O conjunto base de ondas planas são boas formas de se resolver a equação de Schrödinger em qualquer ponto do espaço. No entanto, quando utilizadas para se descrever as camadas mais internas do átomo, faz-se necessária um número maior de funções o que ocasionaria uma demanda computacional elevada. Por isso, utiliza-se pseudopotenciais que descrevem as camadas mais internas do átomo, uma vez que elas já estão fortemente ligadas, não sofrendo alterações significativas independentemente do ambiente em que o átomo se encontra.^{28,38}

Os pseudopotenciais PW91 e PBE, embora desenvolvidos independentemente, demonstram resultados similares. Eles são tipo GGA, e ambos utilizam os fatores já conhecidamente corretos de pseudopotenciais mais simples, porém adicionando a eles efeitos de não-homogeneidade na densidade do espaço. Os dois pseudopotenciais geram resultados equivalentes para a maioria dos casos estudados, devido às suas similaridades.^{39,40}

3.5. Densidade de Estados

A densidade de estados (DOS) pode ser definida como a distribuição dos estados eletrônicos no espaço recíproco. O DOS é calculado através da energia, definindo o número de estados de um elétron por unidade de energia. O DOS pode ser aliado ao método mais refinado do cálculo da densidade projetada de estados (PDOS), este que projeta as contribuições individuais de cada átomo de acordo com o momento angular dos estados.⁴¹

Enquanto o cálculo DOS é realizado sob as energias, o cálculo PDOS nos permite inferir sobre os picos encontrados no DOS, isto é, a contribuição de cada átomo e como ela se dá através de sua configuração eletrônica.

Os dados da densidade de estados são normalizados pela energia de Fermi, sendo que a contribuição energética logo abaixo desta energia indica os estados eletrônicos ocupados de maior energia, enquanto os picos logo acima da energia de Fermi indicam os estados eletrônicos de menor energia desocupados. A análise destes sítios, geralmente nos elucidam as capacidades reativas dos sítios ativos.

Capítulo 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Parâmetros de simulação

A primeira parte do trabalho realizado consiste na escolha e otimização de parâmetros para que se obtenha um modelo condizente com a realidade através da teoria. O cálculo foi realizado em uma superfície (111) de cobre modelada no Burai, programa de interface de usuário do Quantum ESPRESSO, sendo um “slab” (3x3) de 72 átomos em 4 camadas e um vácuo de 20 Å no eixo Z, a fim de evitar a existência de interações espúrias entre as camadas adjacentes. Todos os cálculos foram realizados utilizando as rotinas do Quantum ESPRESSO, programa open-source para cálculo de estruturas eletrônicas utilizando a DFT.

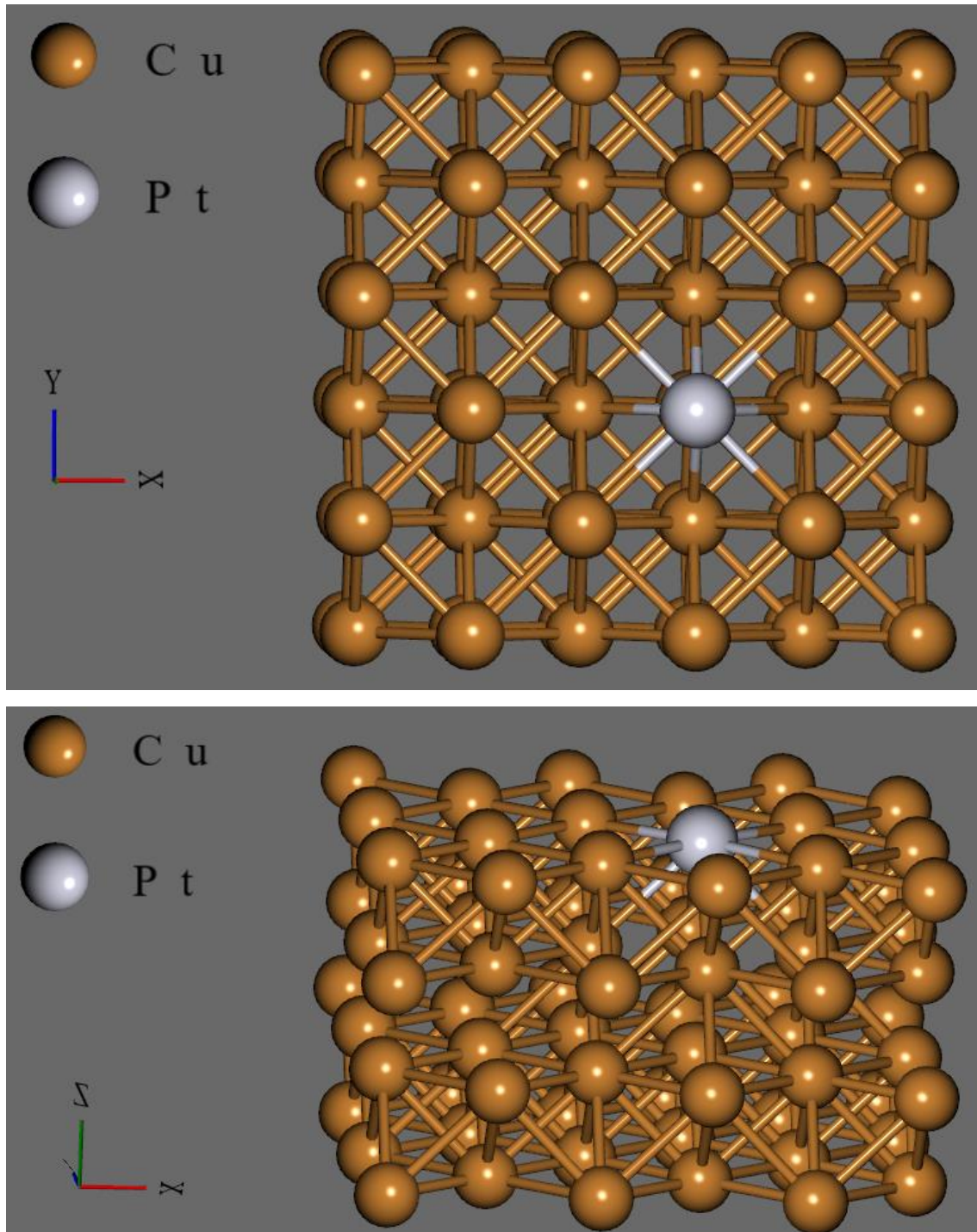


Figura 4.1: Superfície (111) 3x3 de cobre com um átomo monossustituído de platina a) visão de cima b) visão de lado. Cu (marrom) e Pt (cinza).

4.2. Teste de convergência

Testes preliminares foram realizados para ajustes dos parâmetros da simulação. Utilizando as superfícies de cobre monossustituídas estudadas, a energia de corte das ondas planas foi ajustada de acordo com um procedimento de convergência. Partindo da

recomendação de uso do pseudopotencial ultrasoft, onde se recomenda valores de energia de corte das ondas planas acima de 30 Ry, foram realizados testes da energia total da simulação. Os testes foram realizados em intervalos de 5 Ry.

Obteve-se convergência na faixa de 30-40 Ry, com a variação entre os valores de energia encontrados inferiores a 100 mRy entre 30 e 35 Ry na energia de corte, com variação inferior a 15 mRy na faixa entre 35 e 40 Ry.

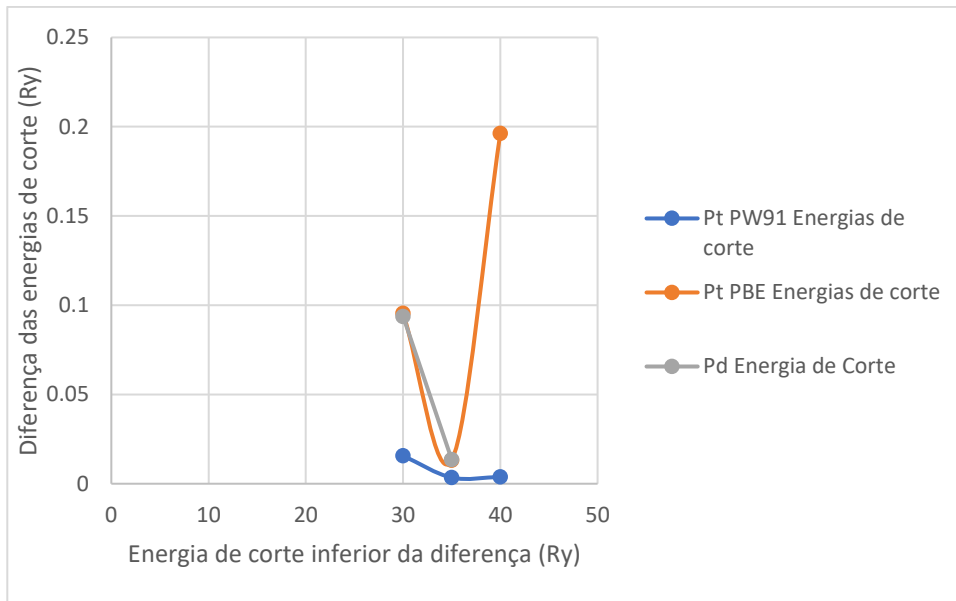


Figura 4.2: Diferenças de energia em função da energia de corte nas ondas planas.

A Figura 4.2 mostra a diferença de valores encontrados entre as energias de corte utilizadas na simulação. Isto é, o valor demonstrado no eixo X do gráfico representa a energia de corte inferior. Por exemplo: em 30 Ry está mostrando a diferença entre o valor da energia utilizando a energia de corte 35 Ry e a energia de corte 30 Ry. Um ponto importante a se salientar é que a simulação demonstrou impossibilidade de convergência com energias de corte a partir de 45 Ry para o *Pd*, e a partir de 50 Ry para a *Pt*, portanto o teste de convergência foi limitado a estes valores.

Esses testes de convergência foram realizados em superfícies de cobre monossubstituídas com platina ou paládio, aplicadas no mesmo átomo dos testes subsequentes. A simulação demonstrou maior convergência ao redor de 35 e 40 Ry de energia de corte, sendo que a simulação com energias mais baixas ou mais altas demonstrou maior divergência de valores. Portanto, todas as simulações que se seguiram se deram em 35 ou 40 Ry de energia de corte, sendo realizadas consistentemente, isto é, na mesma energia de corte, quando necessárias comparações diretas.

Estes testes iniciais são importantes para a validação e escolha ótima dos parâmetros para as simulações a serem realizadas.

4.3. Descrição do modelo e validação

Os testes foram realizados sob a superfície de cobre inalterada. Por base de comparação, a superfície foi monossubstituída com diferentes átomos. Trabalhos anteriores demonstraram o aumento da atividade através da monossubstituição por platina e paládio na superfície de cobre.²⁰ Diferentes posições da molécula de ácido fórmico e do átomo monossubstituído foram testadas, visando caminhos de reação já estudados e descritos na literatura.

A análise considerou também diferentes pseudopotenciais que poderiam ser trabalhados. Para que uma consistência de análise fosse atingida, foram utilizados os pseudopotenciais PBE e PW91. Esses estão referenciados a seus respectivos resultados. Estes pseudopotenciais foram escolhidos por serem do tipo GGA, que leva em conta variações da densidade de elétrons.

Foram testadas diferentes malhas de pontos K, utilizando-se 2x2x1 para o cálculo do tipo “relax”, isto é um cálculo de otimização onde as posições atômicas são otimizadas.

Foi utilizada uma malha de pontos K do tipo 4x4x1 para os cálculos “scf”, que é um cálculo com intuito de se obter a energia total do sistema no estado fundamental, porém sem modificar as posições dos átomos. As posições utilizadas foram as encontradas no cálculo relax realizado anteriormente.

E, por fim, malha 8x8x1 para cálculo da densidade de estados. Este refinamento maior da malha para os cálculos mais pesados se faz necessário para que se obtenha maior precisão e significância dos resultados encontrados.

A Tabela 4.1 resume os parâmetros escolhidos para a análise.

Tabela 4.1: valores escolhidos para análise

PARÂMETRO	VALOR
Energia de corte	40 Ry
Malha de pontos K	2x2x1 relax 4x4x1 scf 8x8x1 DOS e PDOS
Pseudopotenciais	PW91 e PBE
Superfície de cobre	Slab (111) com 72 átomos
Tamanho da caixa de simulação	<i>a</i> : 10,896 Å <i>b</i> : 10,896 Å <i>c</i> : 25,448 Å

4.4. Energia de inserção

Foram consideradas duas posições para estudo do átomo monossubstituído: na primeira camada e na segunda camada logo abaixo da superfície.

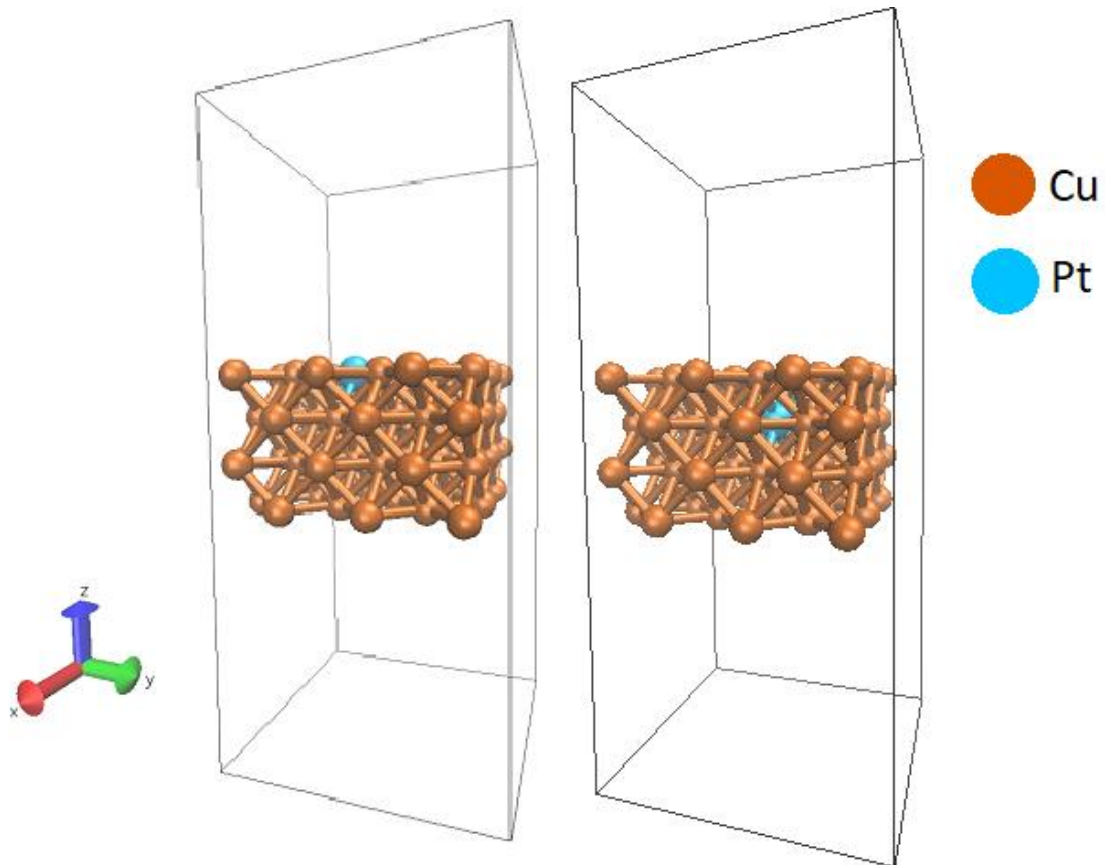


Figura 4.3: Slab 1x1x1 de cobre com um átomo monossubstituído de platina com a caixa estudada, nas 1ª e 2ª camada, respectivamente.

Foram realizados cálculos para se determinar a energia de inserção dos átomos de platina e paládio na superfície (111) de Cu, conforme **Equação 4-1**.

$$\Delta E_{ins} = (E_{Cu} + E_{Ms0}) - (E_{CuMs} + E_{Cu0}) \quad (4-1)$$

Sendo ΔE_{ins} a energia de inserção, E_{Cu} e E_{CuMs} sendo respectivamente a superfície de cobre sem dopagem e com a monossubstituição, e E_{Ms0} e E_{Cu0} são, respectivamente, átomos do elemento monossubstituído e de cobre isolados nas mesmas condições de contorno as quais a superfície estava sendo analisada, como ilustrado na Figura 4.4. Na forma como a equação 4-1 foi definida, valores positivos da energia de inserção indicam que o processo é favorável, enquanto que valores negativos indicam que a inserção não é favorável.

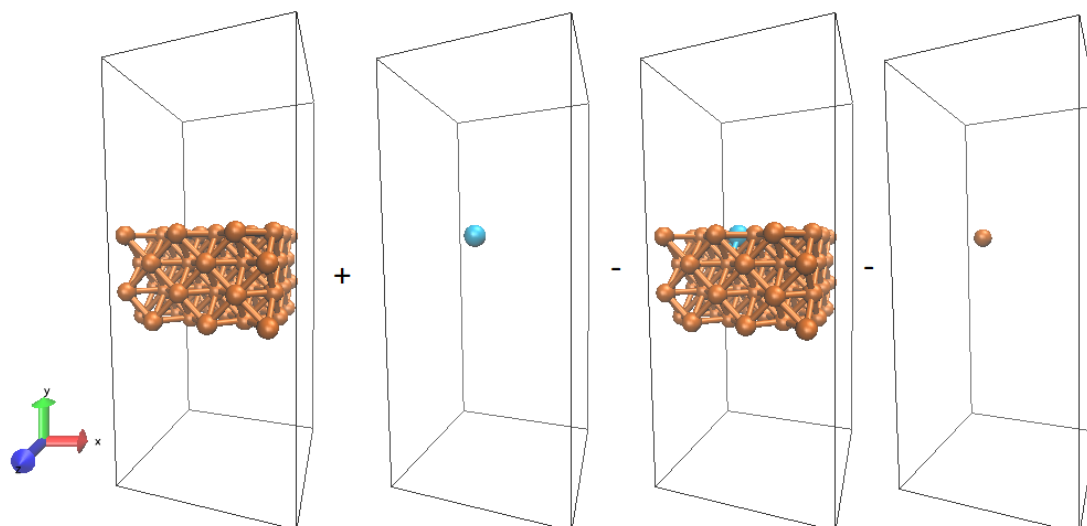


Figura 4.4: Demonstração gráfica do cálculo da energia de inserção

Tabela 4.2: Energia de inserção analisada em relação à camada de inserção do átomo monossustituído

Elemento monossustituído	Pseudopotencial	Camada do átomo monossustituído	Energia de Inserção (eV)	Energia de Inserção (kcal/mol)
Pt	PW91	1	2,33	53,73
Pt	PBE	1	2,29	52,81
Pd	PBE	1	1,11	25,60
Pt	PW91	2	0,72	16,60
Pt	PBE	2	1,35	31,13
Pd	PBE	2	0,44	10,15

De acordo com os dados da *Tabela 4.2*, têm-se que é termodinamicamente viável a inserção dos átomos de platina ou paládio na rede da superfície de cobre, sendo que a inserção na primeira camada parece ser mais termodinamicamente mais favorável. Os resultados também indicam um acordo aceitável entre os cálculos feitos usando os pseudopotenciais PBE e o PW91.

É importante salientar que os valores encontrados para a energia de inserção da platina na primeira camada estão de acordo com os encontrados na literatura⁴². Sabe-se também que a

platina tende a se inserir monoatomicamente, sendo preferível a arranjos Pt₂ e Pt₃, onde ela formaria dímeros e trímeros na superfície²².

Testou-se a estabilidade do paládio neste arranjo, uma vez que este é um candidato plausível a substituinte para o propósito deste estudo. A literatura mostra a viabilidade do paládio⁴³ como catalisador da reação de desidrogenação do ácido fórmico quando monossubstituído na superfície de cobre. Os resultados mostram que a inserção do Pd na primeira camada é mais favorável do que na segunda.

4.5. Diferentes posições de aproximação do ácido fórmico

Outro parâmetro analisado em relação à adsorção do ácido fórmico foi a posição de aproximação ideal da molécula à superfície de cobre monossubstituída. De acordo com a literatura, têm-se evidência de que a posição mais estável de aproximação seria uma posição paralela (**Figura 4.5**).⁴⁴ Porém, seguindo um caminho provável de reação que já foi analisado por outros trabalhos,^{43,45} têm-se a posição chamada de OH-perpendicular (**Figura 4.6**) como a mais provável para a reação de desidrogenação. A análise deste trabalho se limitou a posições deste caráter. Portanto, buscando analisar outros aspectos da interação da superfície de cobre monossubstituída e a adsorção do ácido fórmico.

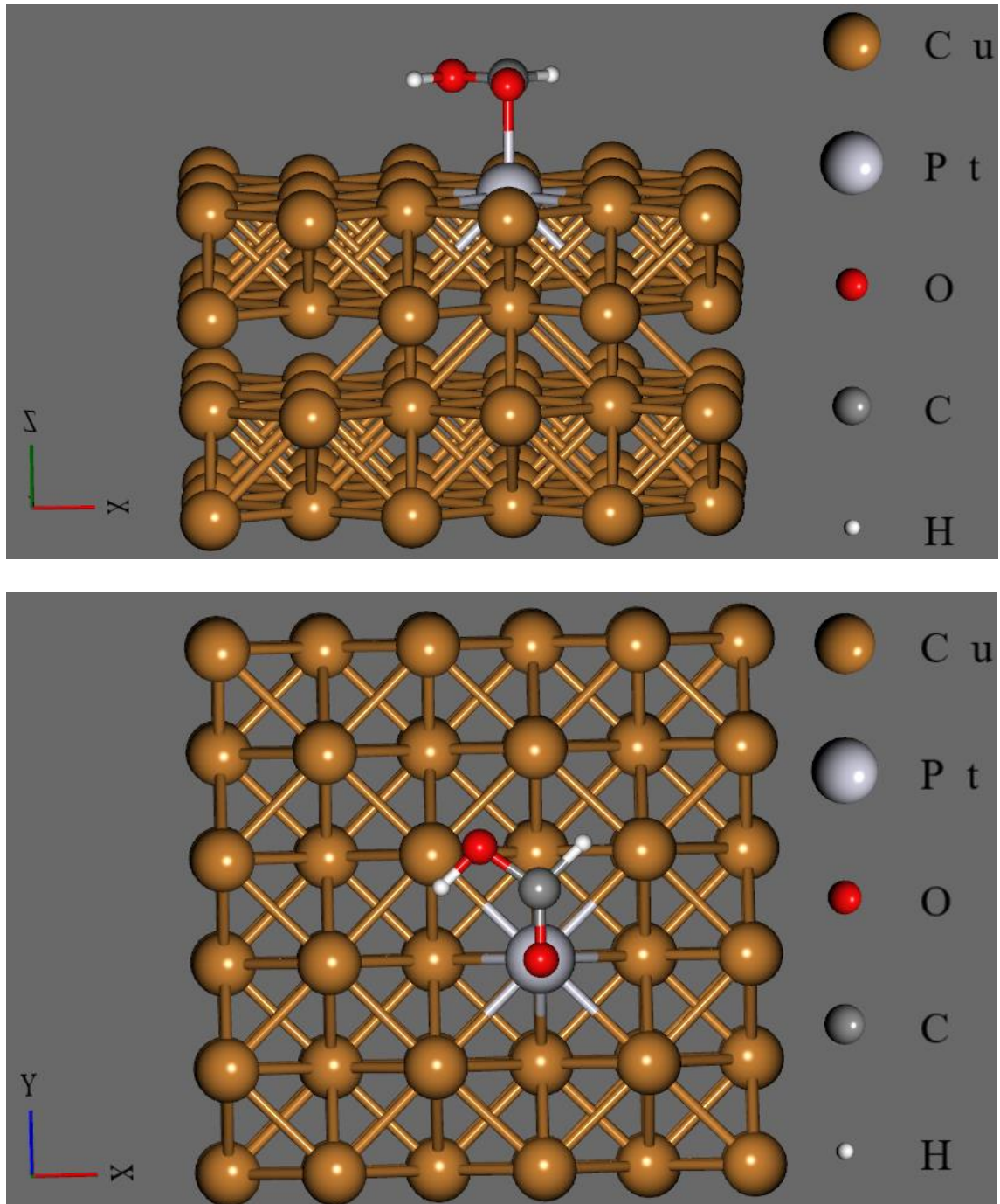


Figura 4.5: Posição Paralela de aproximação do ácido fórmico a) vista de lado

b) vista de cima.

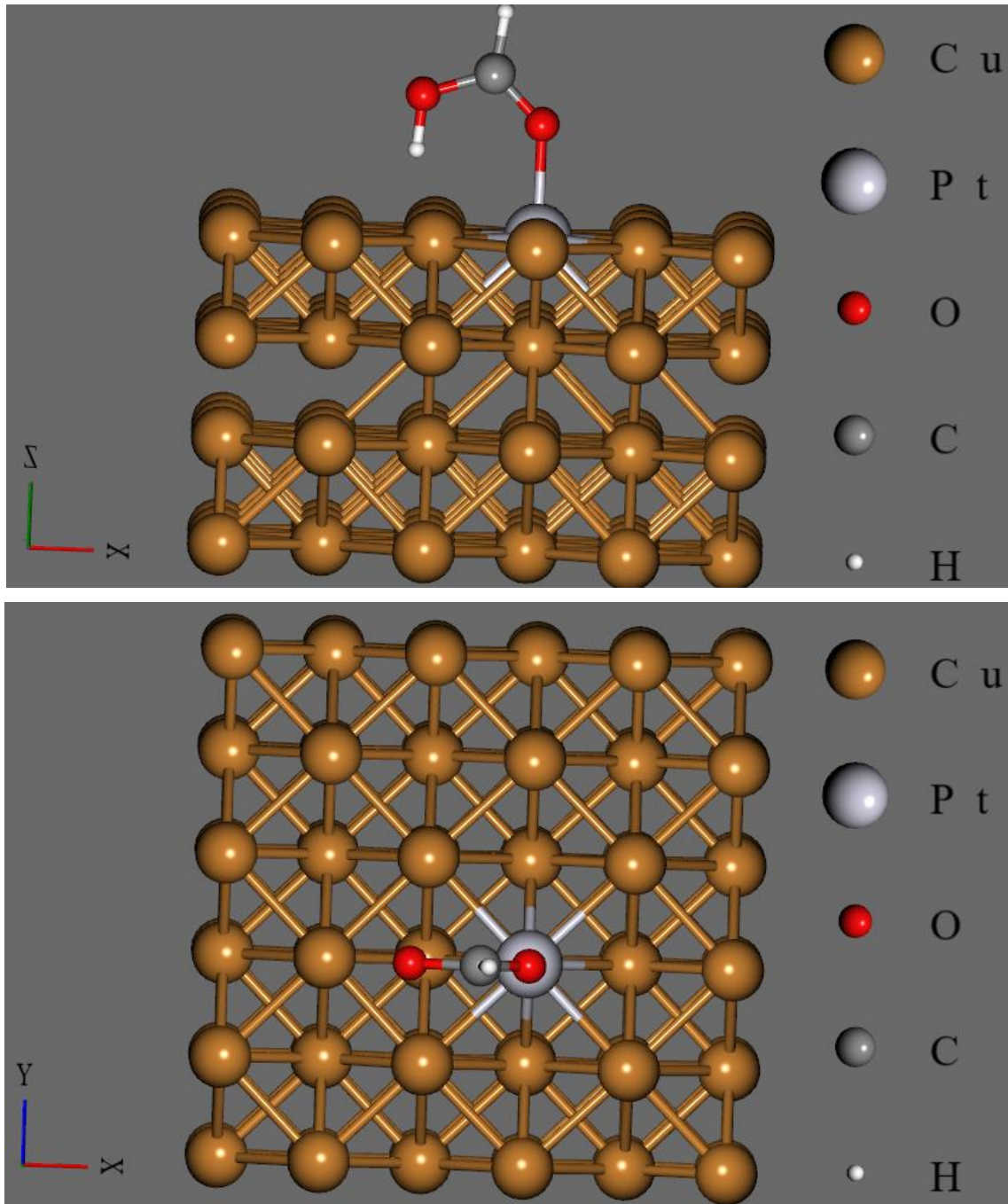


Figura 4.6: Posição OH-Paralelo de aproximação do ácido fórmico a) vista de lado

b) vista de cima.

O mecanismo discutido nos trabalhos da literatura^{43,45} demonstra a reação começando com a captura do hidrogênio da hidroxila e a ligação do oxigênio da carbonila à superfície. Onde essa ligação do oxigênio é utilizada como fonte de estabilização para que ocorra rotação e vibração da molécula e os dois hidrogênios possam ser capturados na superfície de catálise, levando à formação do H₂, objetivo final do estudo da desidrogenação. A posição analisada para energia de adsorção em todos os casos foi, portanto, a posição OH-perpendicular.

4.6. Energia de adsorção

Testes foram realizados para se determinar a energia de adsorção do ácido fórmico na superfície de cobre monossubstituída. Estes testes iniciais foram realizados utilizando uma aproximação OH-perpendicular da molécula de ácido fórmico na superfície de cobre, próximo ao átomo catalisador monossubstituído, como já discutido.

A energia de adsorção foi calculada pela diferença da energia total do arranjo “superfície com ácido fórmico próximo”, $E_{Cu+AcForm}$ e a soma das energias da superfície e do ácido fórmico calculadas separadamente, E_{Cu} e E_{AcForm} , respectivamente. Esta diferença pode ser demonstrada pela **Equação (4-2)**.

$$\Delta E_{ads} = (E_{Cu} + E_{AcForm}) - E_{Cu+AcForm} \quad (4-2)$$

A distância de aproximação foi de 2 Å, com a simulação em modo “relax” inicialmente para se encontrar a posição de menor energia do arranjo. Então, o cálculo “scf” com a estrutura encontrada após o “relax”. Os resultados encontram-se na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Energia de adsorção do ácido fórmico analisada em relação à camada de inserção do átomo monossubstituído.

Elemento monossubstituído	Pseudopotencial	Camada do átomo monossubstituído	Energia de Adsorção (eV kcal* mol^{-1})
Pt	PW91	1	1,16 26,75
Pt	PBE	1	0,23 5,30
Pd	PBE	1	1,19 27,44
Pt	PW91	2	0,50 11,53
Pt	PBE	2	0,18 4,15
Pd	PBE	2	0,82 18,91

Os resultados mostram uma energia de adsorção favorecida quando o átomo monossubstituído encontra-se na primeira camada. Portanto, os próximos testes foram realizados apenas para com a monossubstituição na primeira camada, uma vez que tudo indica ser a situação mais favorável tanto em termos práticos quanto no propósito da dopagem.

Outro aspecto analisado foi o átomo a ser substituído, os testes iniciais foram realizados com platina e paládio, devido a serem átomos onde a substituição e catálise já possuem efeito conhecido e comparável. A análise se estendeu a outros átomos que possuem características similares e seriam de plausível usabilidade no contexto observado, estes foram o ouro, a prata e o irídio. Todos os átomos foram monossubstituídos na mesma posição de análise que a platina e o paládio.

Embora muitas tentativas foram realizadas, nenhum dos cálculos encontrou convergência em todos os testes necessários para se encontrar a energia de adsorção com estes substituintes.

4.7. Densidade de estados

Foi realizada a análise de densidades de estados para o caso da estrutura com a platina monossubstituída na primeira camada. Devido à diferença no número de átomos, o valor da energia dos átomos de platina foi multiplicado pelo número de átomos de cobre para que ficasse equivalente à energia dos mesmos, ou seja foi aumentada por setenta e uma vezes. Com este ajuste, as curvas mostram energias equivalentes, átomo a átomo.

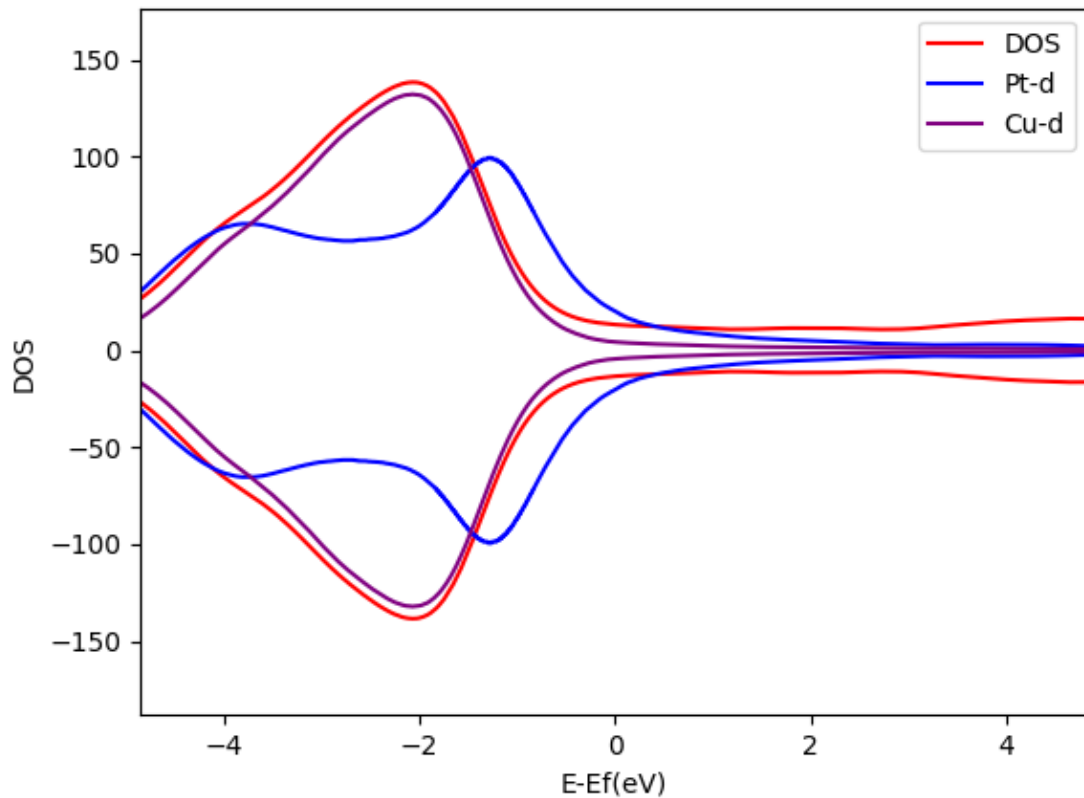


Figura 4.7: Densidade de estados total comparada com as densidades dos orbitais d da platina e do cobre.

Nota-se que a densidade total de estados se assemelha muito com a densidade dos orbitais d do cobre, uma vez que o *slab* é composto primariamente de cobre. Porém, é possível ressaltar que a contribuição do cobre na região dos primeiros estados desocupados, isto é, logo após o ponto $(0,0)$ do gráfico, decresce mais rapidamente, indicando que a platina possui maior contribuição nestes estados. Nota-se também uma distinção no formato da curva do orbital d da platina. Outro aspecto notável demonstrado pela análise PDOS, é a presença de estados ocupados mais próximos de zero devido à adição da platina.

Capítulo 5. CONCLUSÕES

Existe potencial na análise dos caminhos de catálise da reação de desidrogenação do ácido fórmico. É notável a contribuição do catalisador monossustituído para a contribuição da adsorção do ácido fórmico.

As análises propostas no trabalho foram executadas e os resultados encontrados são similares aos já conhecidos na literatura, porém a análise inédita que seria feita com diferentes elementos monossustituídos encontrou entraves devido às capacidades computacionais disponíveis.

A análise da literatura e os experimentos teóricos realizados se mostraram consistentes, o método foi validado e demonstrou ser capaz de realizar novas análises significativas, sendo que dos testes bem sucedidos o melhor resultado para a inserção do átomo na superfície e bem como na adsorção do ácido fórmico na superfície foi a platina utilizando o pseudopotencial PW91, embora, resta experimentar de forma prática para descobrir qual o modelo que melhor se adequa à realidade.

Referências

1. BROWN, J.H. *et al.* Energetic limits to economic growth. *BioScience* 2012;61:19–26
2. DELONG J.P., Burger, O., Hamilton, M.J. Current demographics suggest future energy supplies will be inadequate to slow human population growth. *PLoS One* 2010:5.
3. WRIGLEY, E.A. *Energy and the English industrial revolution*. Cambridge: Cambridge University Press; 2010.
4. SMIL V. *Energy at the crossroads: global perspectives and uncertainties*. Boston: MIT Press; 2003.
5. HALL C. *et al.* Hydrocarbons and the evolution of human culture. *Nature* 2003;426:318–22.
6. HALL, C.A., Cleveland, C.J., Kaufmann, R.K. *Energy and resource quality: the ecology of the economic process*. Wiley-Blackwell; 1986.
7. GEELS, F.W. Technological transitions as evolutionary reconfiguration processes: a multi-level perspective and a case-study. *Res Policy* 2002;31:1257–74.
8. ZÜTTEL, A., Remhof, A., Borgschulte, A. & Friedrichs, O. Hydrogen: The future energy carrier. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **368**, 3329–3342 (2010).
9. IEA. *Hydrogen - Fuels & Technologies - IEA*. <https://www.iea.org/fuels-and-technologies/hydrogen> (2019).
10. SCHLAPBACH, L. & Züttel, A. for Mobile Applications. *Nature* **414**, (2001).
11. GRASSEMANN, M. & Laurency, G. Formic acid as a hydrogen source - Recent developments and future trends. *Energy Environ. Sci.* **5**, 8171–8181 (2012).
12. YOSSAN, S., Xiao, L., Prasertsan, P. & He, Z. Hydrogen production in microbial electrolysis cells: Choice of catholyte. *Int. J. Hydrogen Energy* **38**, 9619–9624 (2013).
13. ROLLIN, J. A. *et al.* High-yield hydrogen production from biomass by in vitro metabolic engineering: Mixed sugars coutilization and kinetic modeling. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **112**, 4964–4969 (2015).
14. HAYNES, W. M., Lide, D. R. & Thomas, J. B. *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*. (CRC Press, 2016).
15. NAVLANI-GARCÍA, M., Mori, K., Kuwahara, Y. & Yamashita, H. Recent strategies targeting efficient hydrogen production from chemical hydrogen storage materials over carbon-supported catalysts. *NPG Asia Mater.* **10**, 277–292 (2018).
16. VALENTINI, F. *et al.* Formic acid, a biomass-derived source of energy and hydrogen for biomass upgrading. *Energy Environ. Sci.* **12**, 2646–2664 (2019).
17. LIU, X., LI, S., LIU, Y. & CAO, Y. Formic acid: A versatile renewable reagent for green and sustainable chemical synthesis. *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.* **36**, 1461–1475 (2015).
18. CENTI, G. & Perathoner, S. Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels. *Catal. Today* **148**, 191–205 (2009).
19. YOO, J. S., Abild-Pedersen, F., Nørskov, J. K. & Studt, F. Theoretical analysis of transition-metal catalysts for formic acid decomposition. *ACS Catal.* **4**, 1226–1233 (2014).
20. MARCINKOWSKI, M. D. *et al.* Selective Formic Acid Dehydrogenation on Pt-Cu Single-Atom Alloys. *ACS Catal.* **7**, 413–420 (2017).
21. YU, W. Y., Mullen, G. M., Flaherty, D. W. & Mullins, C. B. Selective hydrogen production from formic acid decomposition on Pd-Au bimetallic surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 1211–1214 (2015).

- Chem. Soc.* **136**, 11070–11078 (2014).
22. YANG, X. F. *et al.* Single-atom catalysts: A new frontier in heterogeneous catalysis. *Acc. Chem. Res.* **46**, 1740–1748 (2013).
 23. SCHRÖDINGER E. *An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules.*; 1926. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.28.1049>.
 24. KOCH, Holthausen Wolfram MC. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory.* Wiley-VCH; 2001.
 25. HARTREE DR. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field Part I Theory and Methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society.* 1928;24(1):89-110. doi:10.1017/S0305004100011919
 26. HOHENBERG P, Kohn W. *Inhomogeneous Electron Gas.*; 1964.
 27. FERREIRA DE LIMA, Guilherme; AVELINO DE ABREU, Heitor; ANDERSON DUARTE, Hélio. Chapter 6 Surface reactivity of the sulfide minerals. *Chemical Modelling: Volume 10.* [S.l.]: The Royal Society of Chemistry, 2014. v. 10. p. 153–182. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/9781849737241-00153>
 28. KOHN, W; SHAM, L J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 15 nov. 1965. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>
 29. Perdew JP, Yue W (1986) *Phys Rev B* 33:8800–8802. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.8800>
 30. Perdew JP, Chevary JA, Vosko SH, Jackson KA, Pederson MR, Singh DJ, Fiolhais C (1992) *Phys Rev B* 46:6671–6687. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.6671>
 31. Hammer B, Jacobsen KW, Nørskov JK (1993) *Phys Rev Lett* 70: 3971–3974. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.70.3971>
 32. Philipsen PHT, Te VG, Baerends EJ (1994) *Chem Phys Lett* 226: 583–588. DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(94\)00735-7](https://doi.org/10.1016/0009-2614(94)00735-7)
 33. Becke AD (1988) *Phys Rev A* 38:3098–3100. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>
 34. Gao W, Abtey TA, Cai T, Sun Y, Zhang S, Zhang P (2016) *Solid State Commun* 10:234–235. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2016.02.014>
 35. BORCHARDT-OTT, W. *Crystallography.* [S.l: s.n.], 1996. v. 52
 36. DUARTE, Hélio Anderson *et al.* Modeling the oxidation mechanism of pyrite and arsenopyrite - Connection to acid rock drainage. [S.l: s.n.], 2018. v. 14. DOI: <https://doi.org/10.1039/9781788010719-00162>
 37. BACHELET, G. B., & SCHLÜTER, M. Relativistic norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review B*, v. 25, n. 4, p. 2103–2108, 1982. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.25.2103>
 38. VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, v. 41, n. 11, p. 7892–7895, 1990. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7892>
 39. Perdew JP, Burke K, Wang Y (1996) *Phys Rev B* 54:16533–16539. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.16533>
 40. Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M (1996) *Phys Rev Lett* 77:3865–3868. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
 41. ASHCROFT, Neil. NERMIN, David. *Solid State Physics.* Holt-Saunders, (1976)
 42. WANG, Ying-Fan, *et al.* Formic acid decomposition on Pt1/Cu (111) single platinum atom catalyst: Insights from DFT calculations and energetic span model analysis,

- Applied Surface Science 436 (2018) 631–638. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.12.008>
43. Q.Q. Luo, G. Feng, M. Beller, H.J. Jiao, Formic acid dehydrogenation on Ni (111) and comparison with Pd (111) and Pt (111), *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 4149–4156. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp209998r>
 44. PUTRA, Septia Eka Marsha, et al. Van der Waals density functional study of formic acid adsorption and decomposition on Cu(111). *J. Chem. Phys.* 150, 154707 (2019); DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5087420>
 45. Li, Sha, et al. *On the Structure Sensitivity of Formic Acid Decomposition on Cu Catalysts*. Springer Science, New York, 2016. DOI: 10.1007/s11244-016-0672-1