



Universidade de Brasília
Instituto de Química
Programa de Graduação em Química
Laboratório de Química Computacional

Adsorção de Gás Metano na Superfície δ -MoC(001) na Presença de Adátomos Metálicos

Vinícius Santana Donnici

Brasília - DF

2022

Vinícius Santana Donnici

Adsorção de Gás Metano na Superfície δ -MoC(001) na Presença de Adátomos Metálicos

Trabalho de Conclusão de Curso em Físico-Química apresentado ao Instituto de Química da Universidade de Brasília, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharelado em Química.

Orientador:

José Roberto dos Santos Politi

Brasília - DF

2022

Texto de Trabalho de Conclusão de Curso de autoria de Vinícius Santana Donnici sob o título "**Adsorção de Gás Metano na Superfície δ -MoC(001) na Presença de Adátomos Metálicos**", apresentado ao Instituto de Química da Uniersidade de Brasília, como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharelado em Química pelo Programa de Graduação em Química, na área de concentração Físico-Química, aprovado em (inserir dia) de (inserir mês) de 2022 pela comissão examinadora constituída pelos doutores:

Dr. José Roberto dos Santos Politi

Instituição: IQ/UNB

Dr. Davi Alexsandro Cardoso Ferreira

Instituição: IQ/UNB

Dr. João Batista Lopes Martins

Instituição: IQ/UNB

Dr. Daniel Francisco Scalabrini Machado

Instituição: IQ/UNB

*“Per me si va ne la città dolente,
per me si va ne l’eterno dolore,
per me si va tra la perduta gente.
Giustizia mosse il mio alto fattore;
fecemi la divina podestate
la somma sapienza e ’l primo amore.
Dinanzi a me non fuor cose create
se non etterne, e io eterno duro.
Lasciate ogni speranza, voi ch’entrate.”
(Dante Alighieri)*

Agradecimentos

Gostaria de agradecer à banca por aceitar participar da avaliação e correção desse trabalho. Ao meu orientador, professor doutor José Roberto dos Santos Politi, por ser o idealizador desse projeto e me apoiar nas diversas dificuldades e imprevistos que ocorreram. Aos membros do LQC por me darem as mais diversas sugestões e ideias de como melhorar o trabalho, estando presentes ao longo de todo o projeto.

Ao CNPq e à FAP-DF, pela disponibilização de bolsas de iniciação científica como forma de apoio ao projeto. Ao Instituto de Química, por disponibilizar o espaço e o equipamento utilizado.

Agradeço aos meus pais e irmão por me darem suporte emocional no decorrer da graduação, e por me incentivarem a seguir em frente. Aos meus amigos próximos por, apesar de não entenderem nada do que eu falo ou faço sobre este projeto, sempre me ouvirem e ajudarem nos momentos difíceis.

Por fim, um agradecimento especial às três melhores pessoas que tive o prazer de conhecer durante a graduação: Laís, Luana e Isaac. Vocês sempre estão do meu lado no momento que eu mais preciso, e por diversas vezes pararam o que estavam fazendo apenas para ir me ajudar. Sem vocês eu nunca teria chegado aqui, e não consigo expressar em palavras o quão grato eu sou por ter vocês na minha vida.

RESUMO

Adsorção de Gás Metano na Superfície δ -MoC(001) na Presença de Adátomos Metálicos

Vinícius Santana Donnici

Orientador: José Roberto dos Santos Politi

Atualmente catalisadores de platina são utilizados em vários processos industriais. Entretanto, esses catalisadores possuem alta taxa de passivação e alto custo. Tendo em vista esse problema, diversos materiais vêm sendo estudados como catalisadores alternativos à platina, em especial os carbetos de metais de transição. Nesse trabalho será estudada a capacidade do carbeto de molibdênio, com átomos metálicos (Li, Ru, Pd, Pt, Rh e Ni) adsorvidos na sua superfície, em ativar o metano, favorecendo sua participação na reação de reforma a vapor. As estruturas, as energias e demais propriedades envolvidas para avaliar a ativação do metano serão determinadas por meio da metodologia DTF-D2, implementada no programa *Vienna Ab initio Simulation Package*.

Palavras-chave: Adsorção, Carbetos de Molibdênio, Reforma à Vapor.

ABSTRACT

Adsorption of Methane on the Surface δ -MoC(001) in Presence of Metallic Adatoms

Vinícius Santana Donnici

Supervisor: José Roberto dos Santos Politi

Currently platinum catalysts are used in various industrial processes. However, these catalysts have a high passivation rate and cost. Considering this problem, several materials have been studied as alternative catalysts to platinum, especially transition metal carbides. This work will study the molybdenum carbide's ability, with metal atoms (Li, Ru, Pd, Pt, Rh and Ni) adsorbed on its surface, to activate methane, favoring its participation in the steam reforming reaction. Structures, energies and other properties involved to evaluate methane activation will be determined using the DTF-D2 methodology, implemented in the *Vienna Ab initio Simulation Package* program.

Keywords: Adsorption, Molybdenum Carbides, Steam Reforming

Sumário

1	Introdução	2
1.1	Metano	2
1.2	Reação de Reforma à Vapor	3
1.3	Carbetos de Metais de Transição	4
2	Revisão Bibliográfica	5
2.1	Teoria do Funcional de Densidade	5
2.1.1	Teoremas de Hohenberg-Kohn	6
2.1.2	Equações de Kohn-Sham	7
2.1.3	Funcionais de Troca-Correlação	9
2.2	Ondas Planas	11
2.3	Carbetos de Metais de Transição	12
3	Metodologia	14
3.1	Parâmetros e Métodos	14
3.2	<i>Software</i>	14
4	Resultados e Discussões	15
4.1	Adsorção de Metais à Superfície	15
4.2	Adsorção do Metano	22
5	Conclusões	28
6	Referências Bibliográficas	29

Capítulo 1

Introdução

1.1 Metano

O efeito estufa é um fenômeno onde compostos presentes na atmosfera absorvem radiação eletromagnética refletida do Sol pela Terra. Caso esse efeito não existisse, a radiação emitida pelo Sol que chega à Terra seria em grande parte refletida, fazendo com que a temperatura média do planeta fosse de aproximadamente 255 K , cerca de $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os gases presentes na atmosfera fazem com que uma parcela da radiação eletromagnética refletida pelo planeta seja absorvida, aumentando assim a temperatura média do planeta. Com isso, entende-se que o efeito estufa é um fenômeno de grande importância para a vida como se conhece (MITCHELL, 1989).

Entretanto, ações antrópicas vêm intensificando o fenômeno do efeito estufa. Uma consequência dessa intensificação é o chamado aquecimento global acelerado, uma das principais questões em debates voltados à questões ambientais. Os gases estufa são os principais responsáveis por esse problema, e previsões indicam que a emissão desses gases na atmosfera tende a aumentar até meados de 2050, como consequência do aumento populacional (ENERGY AGENCY, 2021).

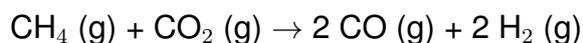
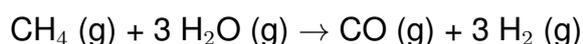
Dentre os principais gases contribuintes para o efeito estufa destacam-se o dióxido de carbono (CO_2), óxido nitroso (N_2O), o ozônio (O_3), o diclorodifluorometano (CFC-12), o tricloromonofluorometano (CFC-11), e o metano (CH_4) (BORUNDA, 2019). O metano é o segundo gás estufa mais abundante, compondo 16% das emissões totais desses gases em comparação às emissões de dióxido de carbono (76% das emissões totais), o gás estufa mais abundante. Apesar disso, o metano potencialmente tem capacidade de ser 20 vezes mais danoso do que o dióxido de carbono na intensificação do efeito estufa em uma escala

de 100 anos, e cerca de 80 vezes mais danoso em uma escala de tempo de 20 anos (BORUNDA, 2019; ENERGY AGENCY INTERNATIONAL, 2021; “Global Emissions”, 2021; RODHE, 1990).

Devido ao problema relacionado ao potencial danoso do metano, suas propriedades físico-químicas vêm sendo estudadas, bem como as reações em que participa como reagente. O foco de alguns desses estudos é o armazenamento de metano em materiais porosos, como por exemplo os MOFs (do inglês *Metal-Organic Frameworks*) (EDDAOUDI et al., 2002; MAKAL et al., 2012; WU et al., 2010). A partir dessa captura do metano, é possível utilizá-lo como combustível em reações, contribuindo tanto com a diminuição de sua concentração na atmosfera como também como uma fonte de energia limpa e renovável para indústrias de transformação (EDDAOUDI et al., 2002; MAKAL et al., 2012; SPEIGHT, 2020; WOOD et al., 2012; WU et al., 2010).

1.2 Reação de Reforma à Vapor

Um dos processos onde o armazenamento de metano pode ser utilizado é nas reações de reforma. Nessas reações, o metano é utilizado como combustível para produzir uma mistura de monóxido de carbono (CO) com gás hidrogênio (H₂), denominada gás de síntese (SPEIGHT, 2020). As reações de reforma do metano se diferenciam em reforma à vapor (BESENBACHER et al., 1998; VAN HOOK, 1980) e reforma à seco (ASHCROFT et al., 1991; BRADFORD; VANNICE, 1999), sendo elas respectivamente:



Devido à alta estabilidade do metano, para que essas reações ocorram é necessário a presença de um catalisador, geralmente metais de transição (BISSON et al., 2007; CHENG et al., 1996; LUNTZ, 2003; SIGL et al., 1999; TOMISHIGE; CHEN; FUJIMOTO, 1999). Dentre os catalisadores utilizados, os de platina são os mais eficientes para reduzir a energia de ativação e, por consequência, favorecer a ocorrência da reação (BESENBACHER et al., 1998; NAVE; JACKSON, 2009). Entretanto, apesar de sua alta eficiência, os catalisadores de platina são caros e alta taxa de passivação, aumenta ainda mais o custo já elevado do processo reacional em níveis industriais.

1.3 Carbetos de Metais de Transição

Em 1973, devido a um estudo pioneiro, conduzido por R. B. Levy e M. Boudart, estruturas de carbetos de metais de transição (do inglês, *Transition Metal Carbides - TMCs*) começaram a ganhar foco, devido à similaridade nas propriedades catalíticas entre a platina e carbetos de tungstênio. Essas estruturas hoje são estudadas como alternativas eficientes e economicamente mais viáveis aos catalisadores de metais de transição puros utilizados, por apresentarem uma alta atividade catalítica, devido à mudança na distribuição eletrônica dos metais quando o carbono está na rede estrutural (LEVY; BOUDART, 1973; MA et al., 2017; VINES et al., 2005).

Os carbetos de molibdênio (MoC e Mo_2C) em específico mostram ter propriedades de sólidos covalentes, cristais iônicos e metais de transição simultaneamente, tornando-os bons catalisadores em diversas reações, além de possuírem vias catalíticas únicas que os torna catalisadores de alta seletividade e bons substitutos aos catalisadores de platina (MA et al., 2017). Em reações de reforma, as estruturas de carbetos de molibdênio não se mostram boas ativadoras do metano devido a uma fraca interação entre a superfície do carbeto e o adsorbato (POSADA-PÉREZ et al., 2015). Entretanto, quando com metais de transição adsorvidos, os carbetos de molibdênio apresentam um aumento de estabilidade (POLITI; DONNICI, 2021) e de suas propriedades catalíticas, tal que, como na adsorção do níquel na estrutura δ - MoC , torna-se possível ativar o metano (MA et al., 2017).

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Teoria do Funcional de Densidade

A Teoria do Funcional de Densidade (do inglês, *Density Functional Theory*, de sigla DFT) é um método computacional baseado nos dois teoremas de P. Hohenberg e W. Kohn. Ao invés de utilizar funções de onda para os cálculos de sistemas com múltiplos corpos, o DFT se utiliza de sua densidade eletrônica para tais cálculos. O DFT se baseia na teoria de que a energia total do sistema é um funcional único de densidade eletrônica (HASNIP et al., 2014; MORGON; COUTINHO, 2021). Sabendo que o Hamiltoniano de um sistema é resultado da soma de suas energias potenciais e cinética, ao se aplicar a aproximação de Born-Oppenheimer e desprezar quaisquer efeitos relativísticos existentes para um sistema de M núcleos e N elétrons, o seguinte Hamiltoniano, em unidades atômicas, é obtido (MORGON; COUTINHO, 2021):

$$\hat{H}_{BO} = - \sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A}{|R_A - r_i|} + \sum_{i < j}^N \sum_j^N \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{B < A}^M \sum_A^M \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|} \quad (2.1)$$

Na equação acima, i e j representam os elétrons; A e B representam os núcleos atômicos; os termos r representam as coordenadas dos elétrons i ou j ; os termos R representam as coordenadas dos núcleos A ou B ; e Z representa o número atômico dos átomos A ou B (MORGON; COUTINHO, 2021).

A partir disso, define-se a densidade eletrônica pela seguinte equação:

$$\rho(r) = \int \dots \int \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) * dr_1 dr_2 \dots dr_N \quad (2.2)$$

Assim, a energia total do sistema para uma função de onda normalizada é dada pela seguinte equação:

$$E_o = \int \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) * \hat{H}_{BO} \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_1 dr_2 \dots dr_N = \langle \Psi | \hat{H}_{BO} | \Psi \rangle \quad (2.3)$$

Por fim, ao se separar o potencial externo em um funcional de densidade eletrônica, a energia total do sistema passa a ser escrita da seguinte forma (HOHENBERG; KOHN, 1964; MORGON; COUTINHO, 2021):

$$E_o = \langle \Psi | \hat{H}_{BO} | \Psi \rangle + \int \rho(r) \nu(r) dr \quad (2.4)$$

2.1.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

O Primeiro Teorema de Hohenberg-Kohn define que a densidade eletrônica do sistema determina seu potencial externo e seu número de elétrons. Por consequência, seu Hamiltoniano também é definido. A partir disso, tem-se que a energia de um sistema eletrônico é dado por sua densidade eletrônica $\rho(r)$ (HOHENBERG; KOHN, 1964; MORGON; COUTINHO, 2021).

$$E = E_\nu[\rho] \quad (2.5)$$

O Segundo Teorema de Hohenberg-Kohn estabelece que, havendo quaisquer aproximação da densidade eletrônica $\tilde{\rho}(r)$ tal que $\tilde{\rho}(r) \geq 0$; $\int \tilde{\rho}(r) dr = N$, a energia total sempre será maior ou igual a energia exata do sistema, $E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = E_o$. A partir disso, define-se um funcional universal (HOHENBERG; KOHN, 1964; MORGON; COUTINHO, 2021).

$$F[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_e | \Psi \rangle \quad (2.6)$$

$$E_o = E_\nu[\rho] = F[\rho] + \int \rho(r) \nu(r) dr \leq E_\nu[\tilde{\rho}] = F[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(r) \nu(r) dr \quad (2.7)$$

Os dois teoremas de Hohenberg-Kohn explicitam como o estado fundamental de um sistema pode ser determinado a partir de um potencial externo, por meio de sua densidade

eletrônica tridimensional, ao invés de se utilizar uma função de onda multieletrônica. O método desenvolvido a partir dessas teorias permite cálculos para elevados números de núcleos e elétrons a um custo computacional reduzido, se comparado com outros métodos *ab initio*, mantendo um alto grau de precisão e acurácia (HOHENBERG; KOHN, 1964; MORGON; COUTINHO, 2021).

2.1.2 Equações de Kohn-Sham

No estado fundamental, conforme requerido pela equação (2.7), a densidade eletrônica satisfaz o princípio estacionário (KOHN; SHAM, [s.d.]; MORGON; COUTINHO, 2021).

$$\delta[E_\nu - \mu(\int \rho(r)dr - N)] = 0 \quad (2.8)$$

O multiplicador de Lagrange, simbolizado pela letra grega μ , é o potencial químico dos elétrons e, sendo assim, mede sua tendência a escapar de um sistema em equilíbrio (MORGON; COUTINHO, 2021).

Kohn e Sham reescreveram a equação (2.4) de forma a explicitar a repulsão eletrônica de Coulomb e definir uma nova função universal $G[\rho]$ (KOHN; SHAM, [s.d.]; MORGON; COUTINHO, 2021).

$$E_\nu[\rho] - G[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + \int \rho(r)\nu(r)dr \quad (2.9)$$

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.10)$$

Em que $T_s[\rho]$ representa o funcional de energia cinética de um sistema de elétrons não-interagentes e que tem a mesma densidade eletrônica de um sistema de elétrons interativos. Esse conceito de um sistema de referência com partículas independentes introduzida por Kohn e Sham faz com que $E_{xc}[\rho]$ inclua tanto o termo de interação elétron-elétron não clássico como também $T[\rho] - T_s[\rho]$, a parte residual da energia cinética, em que $T[\rho]$ representa a energia cinética exata para um sistema de elétrons que interagem entre si (KOHN; SHAM, [s.d.]; MORGON; COUTINHO, 2021).

A partir disso, pode-se utilizar um Hamiltoniano que tenha um potencial local efetivo $\nu_{ef}(r)$ em conjunto com um sistema de referência de elétrons que não interagem (MORGON; COUTINHO, 2021).

$$H^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \nu_{ef}(r) \quad (2.11)$$

A função de onda anti-simétrica do estado fundamental de um sistema referencial de elétrons que não interagem, Ψ^{KS} , por sua vez, é obtida a partir de N funções monoelétrônicas, $\psi_i(r_i)$, por meio do determinante de Slater (KOHN; SHAM, [s.d.]; MORGON; COUTINHO, 2021).

$$\Psi^{KS} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1^{KS}(r_1) & \psi_2^{KS}(r_1) & \cdot & \cdot & \psi_N^{KS}(r_1) \\ \psi_1^{KS}(r_2) & \psi_2^{KS}(r_2) & \cdot & \cdot & \psi_N^{KS}(r_2) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \psi_1^{KS}(r_N) & \psi_2^{KS}(r_N) & \cdot & \cdot & \psi_N^{KS}(r_N) \end{vmatrix} \quad (2.12)$$

A partir disso, tem-se que os orbitais Kohn-Sham, ψ_i^{KS} , são obtidos a partir da equação de Schrödinger de um elétron (KOHN; SHAM, [s.d.]; MORGON; COUTINHO, 2021).

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \nu_{ef}\right)\psi_i^{KS} = \varepsilon_i\psi_i^{KS} \quad (2.13)$$

Para se estabelecer uma relação entre o sistema hipotético acima e um sistema real, utiliza-se do potencial efetivo, de tal maneira que a densidade eletrônica resultante é igual à densidade eletrônica fundamental (KOHN; SHAM, [s.d.]; MORGON; COUTINHO, 2021).

$$\rho_s(r) = \sum_i^N 2|\psi_i^{KS}(r)|^2 = \rho_o(r) \quad (2.14)$$

Assim, a energia cinética $T_s[\rho]$ é calculada por meio de um processo autoconsistente e o potencial efetivo é obtido ao se minimizar a expressão energética descrita na equação (2.9), desde que as funções de um elétron sejam ortonormais (KOHN; SHAM, [s.d.]; MORGON; COUTINHO, 2021).

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \langle \psi_i^{KS} | -\frac{1}{2}\nabla_i^2 | \psi_i^{KS} \rangle \quad (2.15)$$

$$\nu_{ef}(r) = \nu(r) + \int \frac{\rho(r_1)}{|r - r_1|} dr_1 + \nu_{xc}(r) \quad (2.16)$$

$$\nu_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (2.17)$$

Dessa forma, o esquema autoconsistente de Kohn-Sham (KS-SCF, do inglês *Kohn-Sham - Self Consistent Field*) é gerado. A partir do potencial efetivo $\nu_{ef}(r)$ é possível obter os orbitais de Kohn-Sham, ψ_i^{KS} , bem como suas respectivas energias, ε_i , por meio da equação (2.13). Tendo os orbitais de Kohn-Sham e suas energias, calcula-se a densidade eletrônica, $\rho(r)$, por meio da equação (2.14). Por fim, com a densidade eletrônica, obtém-se o potencial efetivo por meio da equação (2.16) (KOHN; SHAM, [s.d.]; MORGON; COUTINHO, 2021). A energia total do sistema é determinada da seguinte forma:

$$E = \sum \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho] - \int \rho(r)\nu_{xc}(r) dr \quad (2.18)$$

Apesar de ser um método muito versátil, não existe um funcional DFT universal, fazendo-se necessário a escolha de um funcional específico para cada sistema, com base em suas propriedades (KOHN; SHAM, [s.d.]; MORGON; COUTINHO, 2021).

2.1.3 Funcionais de Troca-Correlação

A energia de troca-correlação (do inglês, *Exchange Correlation*) é definida como sendo um funcional da densidade eletrônica que inclui todos os termos não-clássicos. Esses termos incluem o termo de troca e correlação entre elétrons de mesmo *spin*, e a diferença entre a energia cinética exata e a energia cinética do sistema de elétrons não-interativos. Os diversos funcionais caracterizam os diversos métodos DFT. Um funcional de troca-correlação é escolhido com base nas características moleculares do sistema estudado (MORGON; COUTINHO, 2021).

Aproximação da Densidade de *Spin* Local

A aproximação da densidade de *spin* local (do inglês, *Local Spin-Density Approximation - LSDA*) se baseia na teoria do gás de elétrons homogêneo, tal qual no modelo de Thomas-Fermi-Dirac, para derivar funcionais de troca-correlação aproximados (MORGON; COUTINHO, 2021).

$$E_{TFD}[\rho] = C_F \int \rho(r)^{5/3} dr + \int \rho(r)\nu(r) dr + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 - C_X \int \rho(r)^{4/3} dr \quad (2.19)$$

$$C_F = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}; C_X = \frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}$$

Para sistemas não-homogêneos com densidade eletrônica, faz-se uma aproximação LSDA, onde $E_{xc}[\rho]$ é aproximado pelo valor correspondente ao gás de elétrons homogêneo com densidade eletrônica $\rho(r)$ (MORGON; COUTINHO, 2021).

Assumindo que o funcional E_{xc} pode ser separado em um termo de troca e um termo de correlação:

$$E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = E_x[\rho^\alpha, \rho^\beta] + E_c[\rho^\alpha, \rho^\beta] \quad (2.20)$$

Em sistemas polarizados, $\rho^\alpha \neq \rho^\beta$ e a aproximação é denominada como aproximação de densidade de *spin* local. Se $\rho^\alpha = \rho^\beta$, o sistema é não-polarizado e a aproximação é chamada de aproximação de densidade local (do inglês *Local Density Approximation - LDA* (MORGON; COUTINHO, 2021).

Aproximação do Gradiente Generalizado

Uma das formas possíveis de se aprimorar a LSDA consiste em incluir correções do gradiente da densidade eletrônica ($\nabla\rho(r)$) no funcional E_{xc} , de forma que a não-homogeneidade da verdadeira densidade eletrônica seja levada em consideração, esperando assim que melhores aproximações sejam obtidas para o funcional de troca-correlação. Essa aproximação é denominada como aproximação da expansão do gradiente (do inglês, *Gradient Expansion Approximation - GEA*), e a correção da mais baixa ordem de correção do gradiente no funcional de troca é do tipo (MORGON; COUTINHO, 2021):

$$\beta \frac{(\nabla\rho)^2}{\rho^{4/3}} \quad (2.21)$$

A aproximação GEA, entretanto, não fornece maior precisão no cálculo de sistemas reais. Ao se corrigir o comportamento assintótico do GEA para distâncias elevadas e aplicar correções além da primeira ordem, o gradiente de densidade reduzido adimensional fica definido como (MORGON; COUTINHO, 2021):

$$s = \frac{|\nabla\rho(r)|}{(2k_F\rho)} \quad (2.22)$$

$$k_F = (3\pi^2\rho)^{1/3} \quad (2.23)$$

Em que o fator s representa a não-homogeneidade local da densidade. O funcional de troca, nesse caso, a seguinte formulação (MORGON; COUTINHO, 2021):

$$E_x^{GGA}[\rho] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(r)F(s)dr \quad (2.24)$$

As diferentes formas de $F(s)$ definem os diversos funcionais de troca-correlação, e o conjunto desses funcionais é denominado coletivamente de aproximação do gradiente generalizado (do inglês, *Generalized Gradient Approximation - GGA*). casos onde $F(s) = 1$, a equação (2.23) possui a mesma forma da aproximação LDA

O funcional de troca-correlação proposto por Perdew, Burke e Ernzerhof, denominado de funcional PBE, é um funcional sem parâmetros empíricos. O funcional de troca PBE-GGA se utiliza da equação (2.24), onde seu fator $F_x(s)$ é dado por: ^{28,32}

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2/\kappa} \quad (2.25)$$

$$k = 0,804 ; \mu \cong 0,21951$$

O funcional de troca-correlação PBE é considerado um funcional puro, ou seja, não contém parâmetros semi-empíricos e, por consequência, é considerado como um método *ab initio* (MORGON; COUTINHO, 2021; PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996).

2.2 Ondas Planas

O Teorema de Bloch contém a função de base natural para um sólido translacionalmente invariável, de forma que a função base de ondas planas é uma função adaptada à simetria para as condições de contorno de um sistema cristalino. Qualquer função de onda relacionada à um sistema cristalino pode ser expressa como uma expansão de ondas planas, de forma que (DRONSKOWSKI, 1996):

$$\psi_n(k, r) = \sum_K c_n(k, K)e^{i(k+K)r} = e^{ikr} \sum_K c_n(k, K)e^{iKr} \quad (2.26)$$

Onde K é o vetor do espaço recíproco, C_n são os coeficientes de mistura, e^{ikr} representa a função de ondas planas, e $\psi_n(k, r)$ é a função de onda do sistema cristalino.

2.3 Carbetos de Metais de Transição

Carbetos de metais de transição são estruturas cristalinas cuja estrutura é similar à dos metais de transição puro, possuindo redes estruturais cúbicas de face centrada, hexagonais compactas e simples, onde os átomos de carbono se encontram entre os átomos metálicos (OYAMA, 1992).

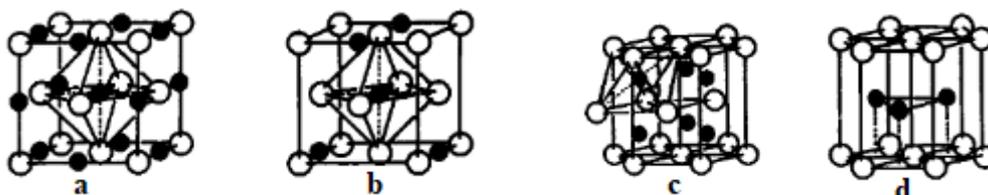


Figura 2.1: Estruturas comuns para carbetos de metais de transição; a) Cubo de face centrada; b) Cubo de face centrada; c) Hexágono compacto; d) Hexágono simples (OYAMA, 1992).

Um dos principais catalisadores para o estudo dos carbetos de metais de transição foi a publicação de um artigo de R. B. Levy e M. Boudart, em 1973. O titânio puro não possui atividade catalítica similar à platina, entretanto nesse estudo observou-se que as estruturas de carbetos de titânio, por outro lado, possuem uma atividade catalítica próxima à atividade do metal nobre. Na superfície da estrutura, as propriedades eletrônicas do tungstênio são afetadas pelos carbonos de forma que haja uma atividade catalítica próxima à de um metal nobre (LEVY; BOUDART, 1973). Com essa publicação os carbetos de diversos metais de transição passaram a ser objetos de pesquisa para muitos estudos teóricos e experimentais, focando nas propriedades catalíticas dessas estruturas em variadas reações (HWU; CHEN, 2005; OYAMA, 1992; VIÑES et al., 2007a, 2007b; VOJVODIC et al., 2009).

Um dos carbetos mais estudados é o carbeto de titânio (TiC). Essa estrutura se mostra versátil como catalisador em estudos teóricos para dissociar moléculas de H_2 quando átomos de ouro são adsorvidos diretamente acima de um carbono na superfície (FLOREZ et al., 2011), também possuindo boa atividade catalítica na dessulfuração do tiofeno e na dissociação do oxigênio (LECLERCQ et al., 1995). Além disso, observa-se que a estrutura de carbeto de titânio, quando utilizada como suporte, possui uma atividade catalítica superior aos catalisadores feitos puramente dessas nanopartículas devido à uma mudança na densidade e estrutura eletrônica do sistema final (RODRIGUEZ et al., 2007). Apesar disso, os sistemas de carbeto de titânio são difícil de se trabalhar experimentalmente devido à uma

dificuldade na adsorção de nanopartículas metálicas em sua superfície.

Outra estrutura que vem sendo foco de estudos como catalisadoras são os sistemas de carbetos de molibdênio (MoC; Mo₂C). Esses sistemas vêm sendo estudados principalmente em reações envolvidas com questões ambientais (LIU; RODRIGUEZ, 2006; ZHENG et al., 2013). Duas das reações estudadas são a reforma à vapor e à seco do metano, onde o objetivo é reagir o metano com água ou dióxido de carbono (para a reforma à vapor e à seco, respectivamente), para formar uma mistura entre monóxido de carbono e gás hidrogênio (ASHCROFT et al., 1991; BESENBACHER et al., 1998; SIGL et al., 1999; SPEIGHT, 2020; VAN HOOK, 1980). Dado o fato de que o metano é altamente estável, os sistemas de carbeto de molibdênio estão sendo estudados como alternativa aos catalisadores de platina. Para essas reações, entretanto, os sistemas MoC e Mo₂C puros apresentam dificuldades em ativar o metano devido à uma fraca interação entre a superfície e o adsorbato, porém estruturas compostas por metais de transição adsorvidos à estrutura dos carbetos de molibdênio apresentam uma maior estabilidade, e por consequência uma possibilidade de que haja uma interação mais forte entre o sistema e o metano (BKOUR et al., 2019; MA et al., 2017; POLITI; DONNICI, 2021).

Capítulo 3

Metodologia

3.1 Parâmetros e Métodos

A estrutura δ -MoC(001)+adátomos possui 50 átomos de carbono e 50 átomos de molibdênio intercalados, formando uma estrutura cúbica de 4 camadas 5 x 5, com um átomo metálico (lítio, rutênio, paládio, platina, ródio ou níquel) adsorvido em sua superfície, na face 001. O metano é adsorvido na estrutura em 3 orientações distintas: com um, dois ou três hidrogênios direcionados para o átomo metálico previamente adsorvido.

Neste trabalho utiliza-se o modelo periódico, o método de cálculo DFT com o funcional PBE, na aproximação do gradiente generalizado (GGA). O método D2 de Grimme foi aplicado para a correção de dispersão. As adsorções de uma molécula de metano e de átomos metálicos individuais, na superfície da estrutura δ -MoC(001), foram realizadas empregando o programa VASP. A visualização das estruturas inicial, intermediária e final foi feita por meio do programa p4VASP. A estabilidade da estrutura final e a ativação do metano é avaliada a partir dos estados de densidade (do inglês *Density of States* - DOS) e da energia final do sistema δ -MoC(001)+adátomos com metano adsorvido.

3.2 Software

Todos os cálculos foram realizados por meio do programa *Vienna Ab initio Simulation Package* - VASP. As estruturas foram montadas utilizando-se do programa *Gaussian 09W* e *Gaussview 06*, sendo transferidas para os arquivos do VASP manualmente pelo editor *Vim*.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4.1 Adsorção de Metais à Superfície

Foi utilizado o programa *Vienna Ab initio Simulation Package* para realizar as otimizações das superfícies de carbeto e molibdênio com metais adsorvidos, de forma que para cada átomo metálico houveram 4 posições distintas de adsorção: Hollow, Bridge, TopC e TopM.

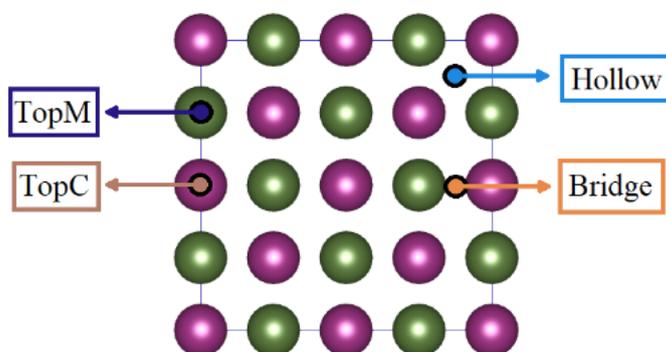


Figura 4.1: Posições de Adsorção dos Metais na Superfície δ -MoC(001).

Os átomos metálicos foram adsorvidos com diferentes estados de spin: O átomo de lítio foi adsorvido com spin 0, 1 e 3; Os átomos de níquel e ródio foram adsorvidos com estados de spin 0, 1, 2, e 3; Os átomos de platina e paládio foram adsorvidos com estados de spin 0 e 2; e o átomo de rutênio foi adsorvido com estados de spin 0, 1, 2, e 4. Para todos os átomos estudados, a posição Bridge convergiu para a posição TopC ao longo das otimizações e, portanto, os dados em Bridge não constam nos resultados finais.

Posição	Spin	Energia [eV]	Fração
Hollow	0	-648,0244	0,114033
Hollow	1	-648,0169	0,114001
Hollow	3	-647,9655	0,113772
Hollow Média	n/a	-648,0023	0,113936
TopC	0	-647,7290	0,112730
TopC	1	-647,7218	0,112698
TopC	3	-646,8685	0,109017
TopC Média	n/a	-647,4398	0,111482
TopM	0	-646,8298	0,108853
TopM	1	-646,8228	0,108823
TopM	3	-646,1647	0,106071
TopM Média	n/a	-646,6057	0,107916

Tabela 4.1: Dados Energéticos para a Adsorção do lítio.

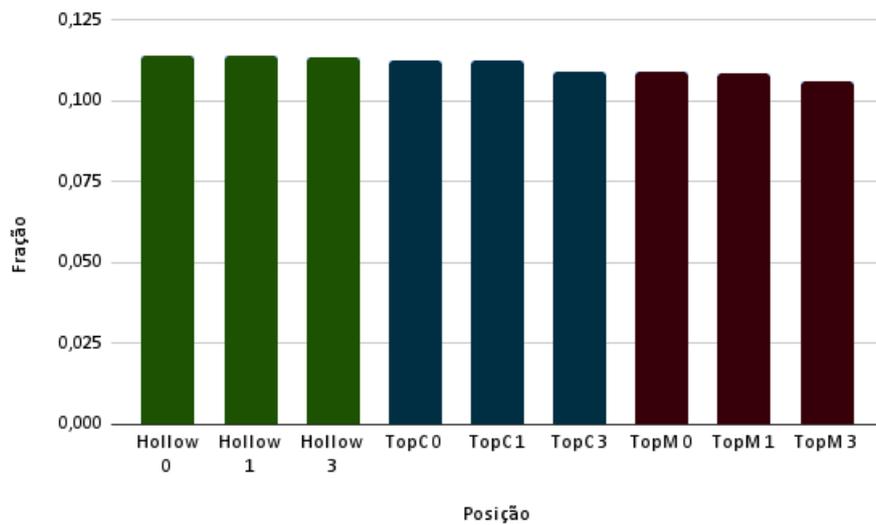


Figura 4.2: Fração de Distribuição Energética para o lítio.

Posição	Spin	Energia [eV]	Fração
Hollow	0	-650,8842	0,094371
Hollow	1	-650,8768	0,094344
Hollow	2	-650,8544	0,094262
Hollow	3	-650,8617	0,094289
Hollow Média	n/a	-650,8693	0,094316
TopC	0	-650,3285	0,092351
TopC	1	-650,3209	0,092325
TopC	2	-650,2982	0,092243
TopC	3	-650,3186	0,092316
TopC Média	n/a	-650,3165	0,092309
TopM	0	-648,0538	0,084527
TopM	1	-648,0493	0,084512
TopM	2	-648,0329	0,084458
TopM	3	-648,0470	0,084505
TopM Média	n/a	-648,0457	0,084501

Tabela 4.2: Dados Energéticos para a Adsorção do níquel.

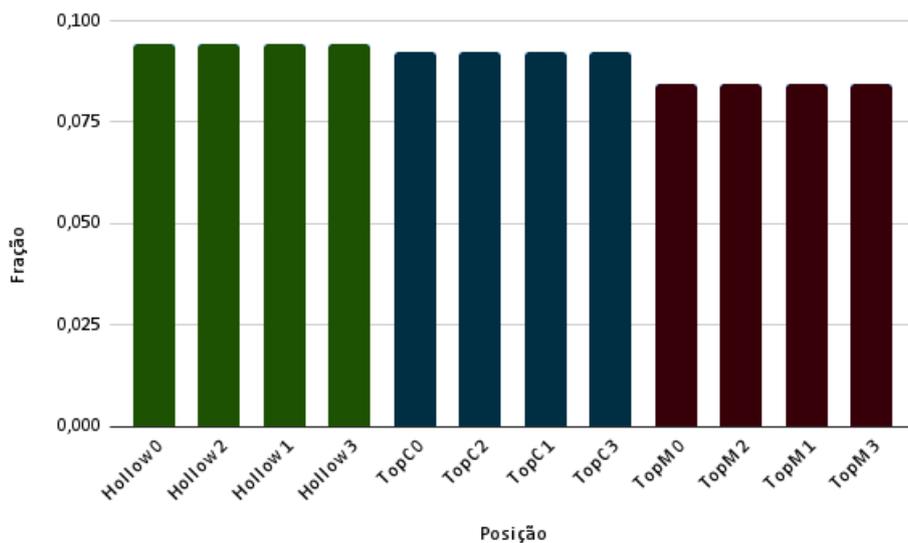


Figura 4.3: Fração de Distribuição Energética para o níquel.

Posição	Spin	Energia [eV]	Fração
Hollow	0	-651,5382	0,175925
Hollow	2	-651,5037	0,175689
Hollow Média	n/a	-651,5037	0,175689
TopC	0	-650,4253	0,168467
TopC	2	-650,4221	0,168446
TopC Média	n/a	-650,4237	0,168457
TopM	0	-648,4206	0,155822
TopM	2	-648,3924	0,155651
TopM Média	n/a	-648,4065	0,155737

Tabela 4.3: Dados Energéticos para a Adsorção do paládio.

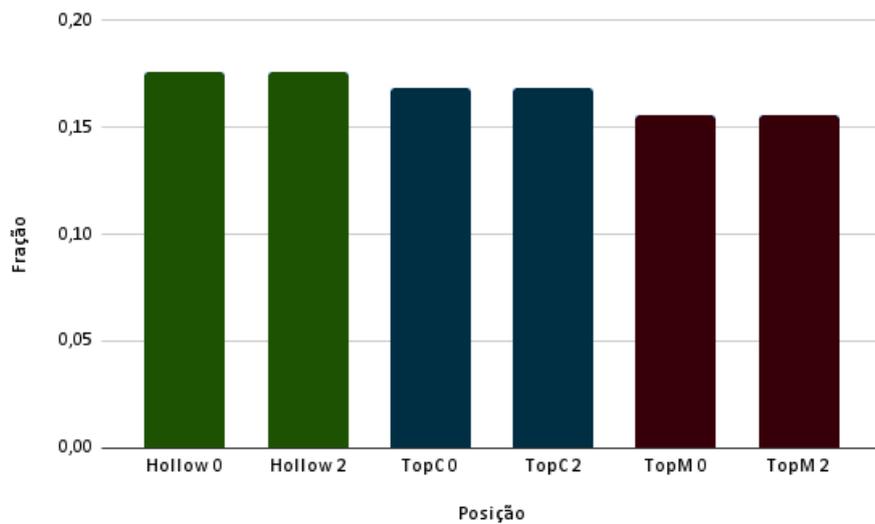


Figura 4.4: Fração de Distribuição Energética para o paládio.

Posição	Spin	Energia [eV]	Fração
Hollow	0	-652,5311	0,087323
Hollow	1	-652,1947	0,086187
Hollow	2	-652,5024	0,087226
Hollow	3	-652,4667	0,087105
Hollow Média	n/a	-652,4237	0,086960
TopC	0	-652,0877	0,085829
TopC	1	-652,0047	0,085552
TopC	2	-652,0589	0,085733
TopC	3	-652,0228	0,085612
TopC Média	n/a	-652,0435	0,085682
TopM	0	-649,4689	0,077512
TopM	1	-649,3549	0,077169
TopM	2	-649,4413	0,077428
TopM	3	-649,4069	0,077325
TopM Média	n/a	-649,4180	0,077358

Tabela 4.4: Dados Energéticos para a Adsorção do ródio.

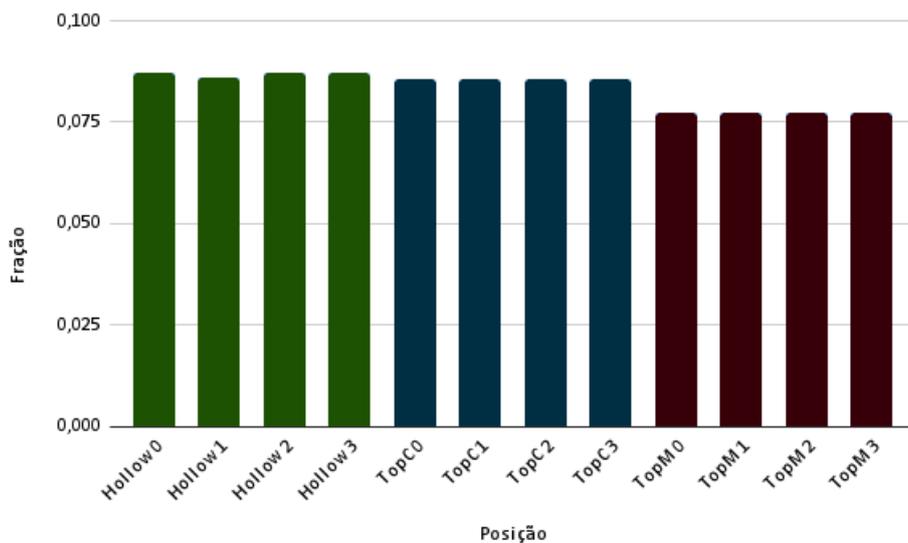


Figura 4.5: Fração de Distribuição Energética para o ródio.

Posição	Spin	Energia [eV]	Fração
Hollow	0	-651,5009	0,175752
Hollow	2	-651,4721	0,175556
Hollow Média	n/a	-651,4865	0,175654
TopC	0	-650,4253	0,168547
TopC	2	-650,4221	0,168525
TopC Média	n/a	-650,4237	0,168536
TopM	0	-648,4206	0,155896
TopM	2	-648,3924	0,155725
TopM Média	n/a	-648,4065	0,155810

Tabela 4.5: Dados Energéticos para a Adsorção do platina.

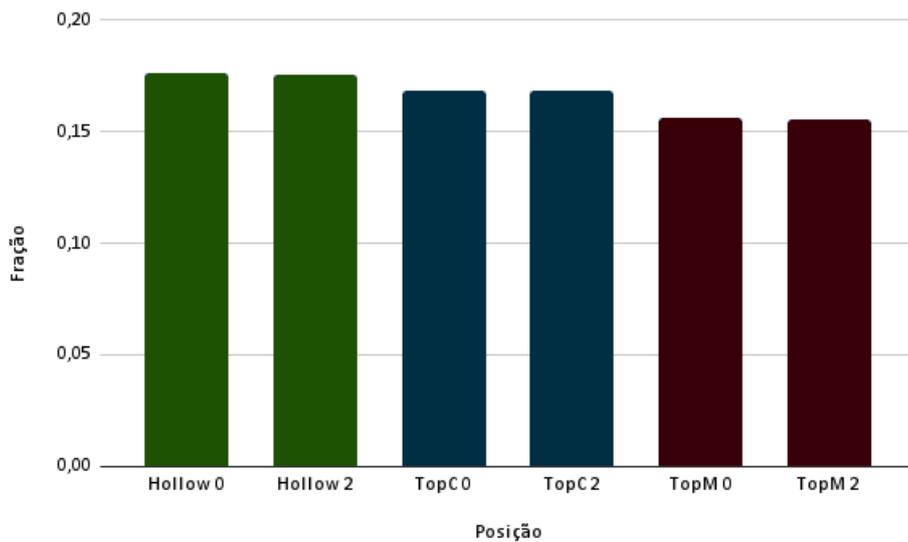


Figura 4.6: Fração de Distribuição Energética para o platina.

Posição	Spin	Energia [eV]	Fração
Hollow	0	-653,8933	0,088373
Hollow	1	-653,8934	0,088373
Hollow	2	-653,8657	0,088278
Hollow	4	-653,7825	0,087993
Hollow Média	n/a	-653,8587	0,088254
TopC	0	-652,8175	0,084749
TopC	1	-652,8175	0,084749
TopC	2	-652,8257	0,084776
TopC	4	-652,7651	0,084577
TopC Média	n/a	-652,8064	0,084713
TopM	0	-652,7651	0,077121
TopM	1	-650,3886	0,077104
TopM	2	-650,3718	0,077054
TopM	4	-650,3047	0,076853
TopM Média	n/a	-650,3648	0,077033

Tabela 4.6: Dados Energéticos para a Adsorção do rutênio.

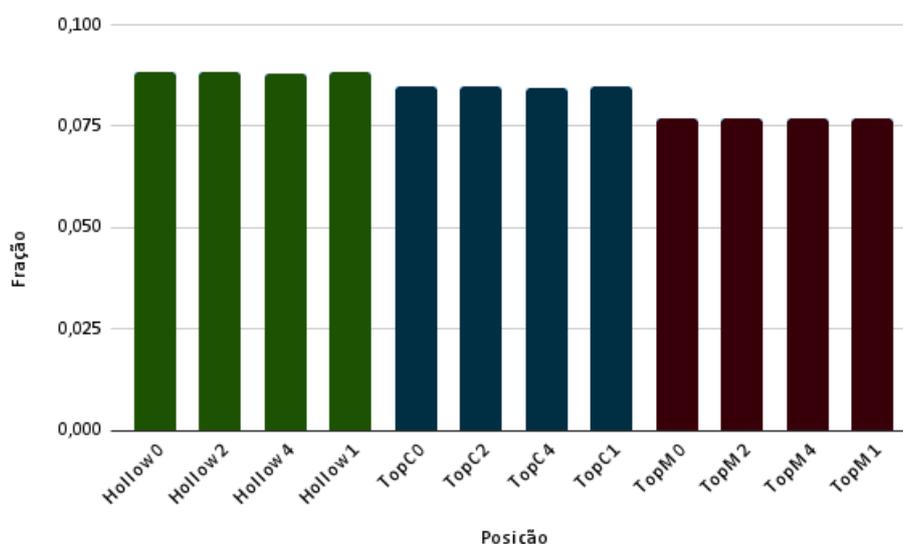


Figura 4.7: Fração de Distribuição Energética para o rutênio.

Para todos os metais estudados, a posição Hollow se mostrou a mais energeticamente favorável, seguida respectivamente pelas posições TopC e TopM. Os diferentes estados de

spin estudados, entretanto, não demonstraram variação energética significativa, tendo uma distribuição energética praticamente uniforme. Os átomos de platina, ródio, rutênio e níquel mostraram estados de spin 2, 2, 4, e 2, respectivamente, como os mais estáveis. Os demais átomos metálicos mostraram estado de spin 0 como sendo o energeticamente favorável. Para todas as posições de adsorção, o átomo de rutênio obteve a maior estabilidade em comparação aos outros átomos. Em Hollow, o rutênio obteve uma energia média de -653,8587 eV, seguido pelo átomo de ródio (-652,4273 eV), paládio (-651,5037 eV), platina (-651,4865 eV), níquel (-651,4865 eV), e lítio (-648,0023 eV).

4.2 Adsorção do Metano

O metano foi adsorvido ao sistema δ -MoC(001)+Adátomos acima do átomo metálico, este posicionado em Hollow. Foram estudadas três configurações de adsorção do metano, variando o número de átomos direcionados à superfície do sistema.

A energia de adsorção foi calculada com base na seguinte equação:

$$E_{ads} = E_{tot} - (E_{\delta-MoC} + E_{CH_4}) \quad (4.1)$$

Em que E_{ads} representa a energia de adsorção do metano, E_{tot} representa a energia total do sistema $CH_4 + \delta - MoC(001) + adtomo$, $E_{\delta-MoC}$ é a energia do sistema $\delta - MoC(001) + adtomo$ sem o metano, e E_{CH_4} é a energia do metano isolado e tem valor -25,9208 eV.

Para os sistemas $\beta'CH_4 + \delta - MoC$ e $\alpha'CH_4 + \delta - MoC$ de rutênio e ródio não houve convergência nos cálculos realizados, bem como para todos os sistemas com metano para os átomos de lítio, paládio e platina. Por essa razão, tais sistemas não constam nas tabelas e gráficos abaixo.

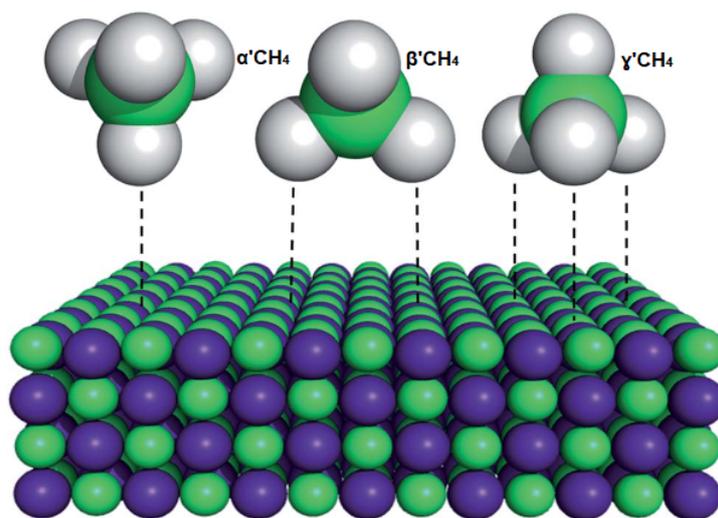


Figura 4.8: Configurações de Adsorção do Metano²⁶

Configuração	Energia Total [eV]	Energia de Adsorção [eV]
$\gamma'CH_4$	-716,3343	-39,5293
$\beta'CH_4$	-716,3339	-39,5289
$\alpha'CH_4$	-716,3334	-39,5284

Tabela 4.7: Dados Energéticos para a Adsorção do Metano no Sistema δ -MoC(001)+Ni.

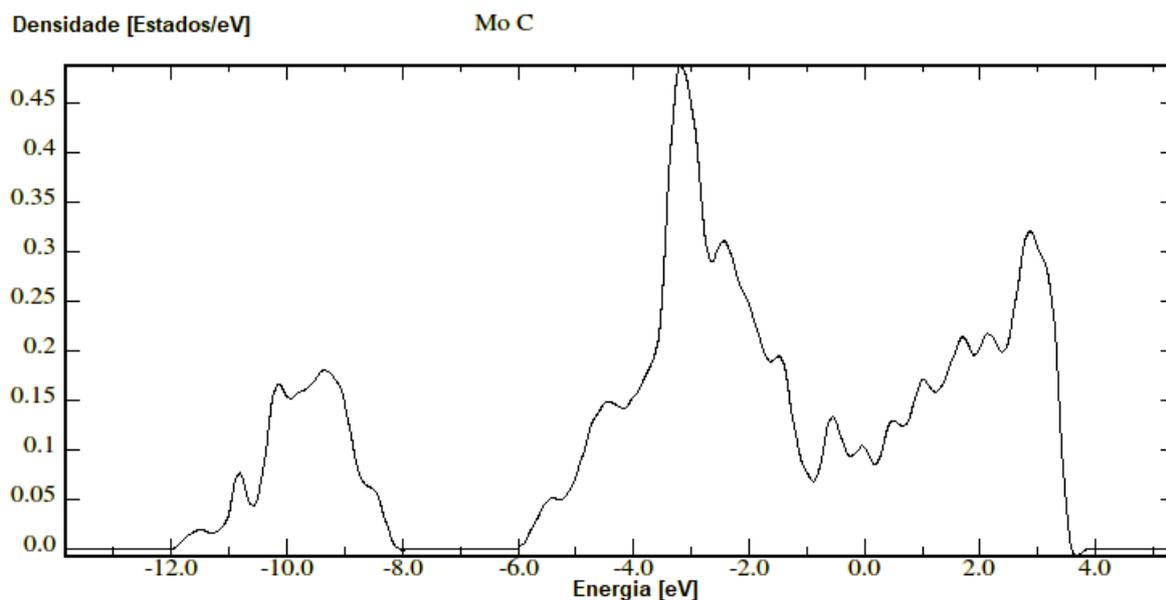


Figura 4.9: Gráfico de Densidade de Estados para o sistema $Ni + \gamma'CH_4$

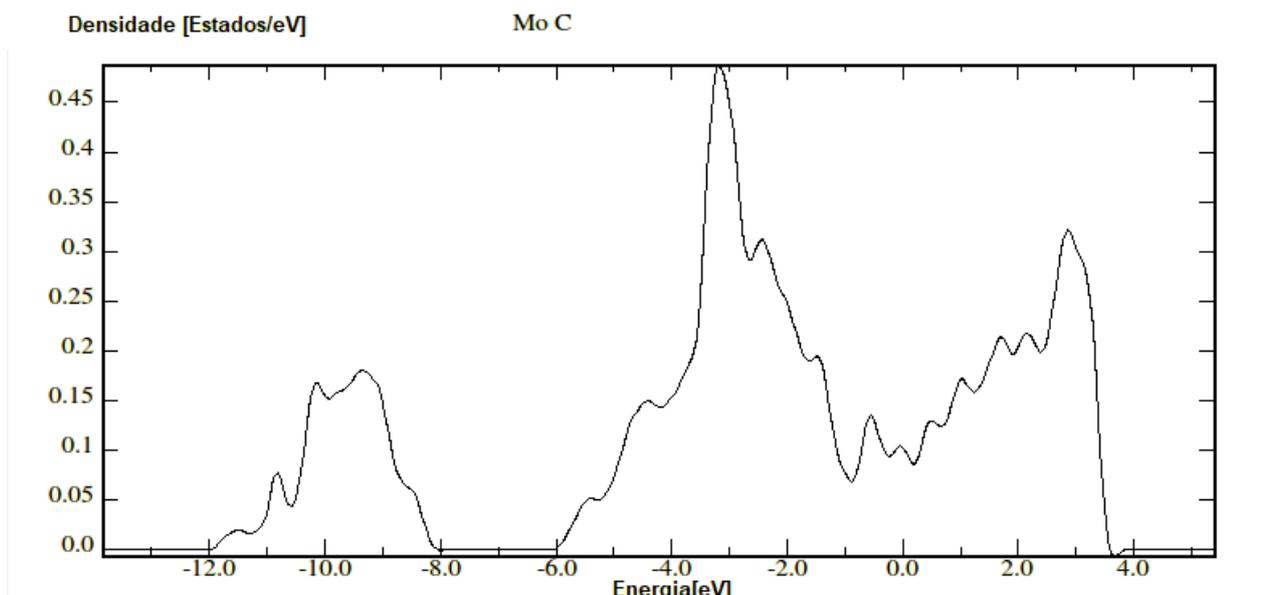


Figura 4.10: Gráfico de Densidade de Estados para o sistema $Ni + \beta'CH_4$

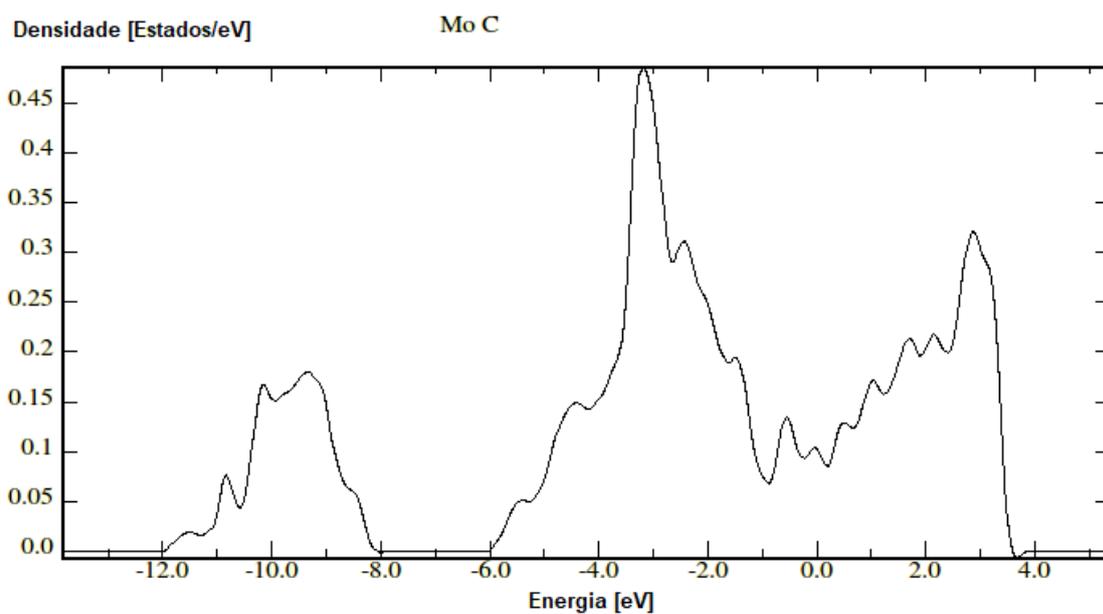


Figura 4.11: Gráfico de Densidade de Estados para o sistema $Ni + \alpha'CH_4$

Configuração	Energia Total [eV]	Energia de Adsorção [eV]
$\gamma'CH_4$	-694,5842	-16,1327
$\beta'CH_4$	-694,5847	-16,1323

Tabela 4.8: Dados Energéticos para a Adsorção do Metano no Sistema δ -MoC(001)+Rh.

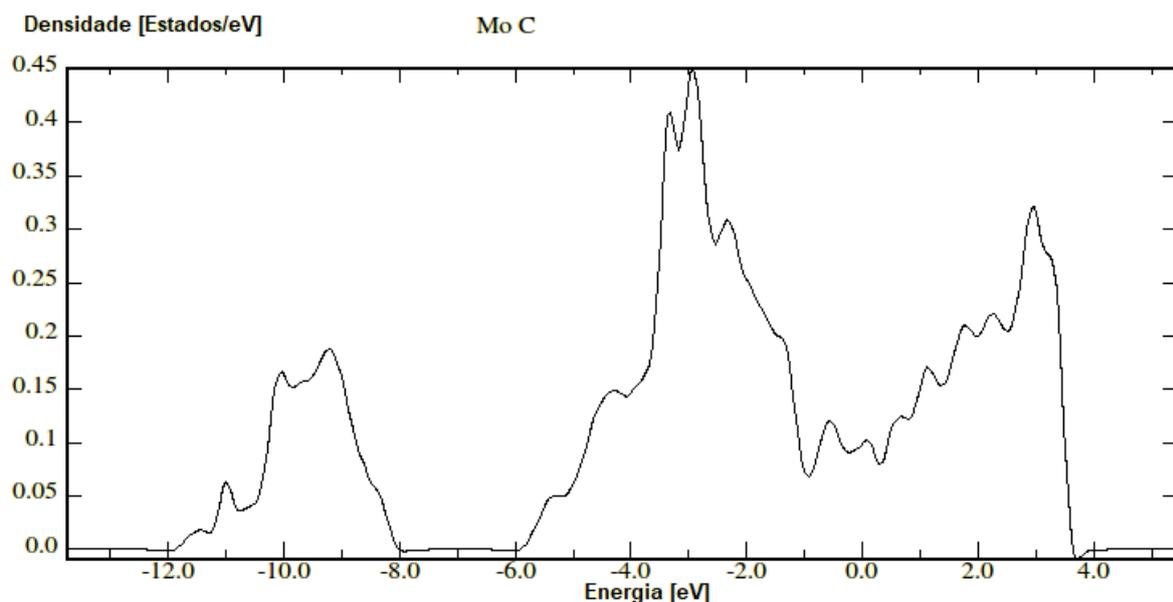


Figura 4.12: Gráfico de Densidade de Estados para o sistema $Rh + \gamma'CH_4$

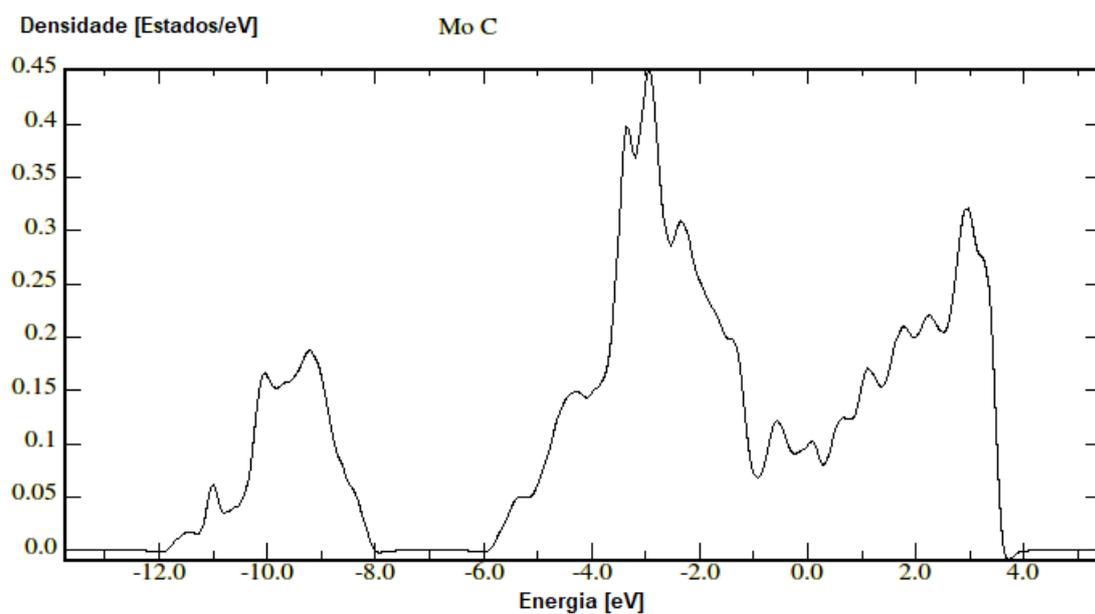


Figura 4.13: Gráfico de Densidade de Estados para o sistema $Rh + \beta'CH_4$

Configuração	Energia Total [eV]	Energia de Adsorção [eV]
$\gamma'CH_4$	-695,8853	-16,0706
$\beta'CH_4$	-695,8848	-16,0711

Tabela 4.9: Dados Energéticos para a Adsorção do Metano no Sistema δ -MoC(001)+Ru.

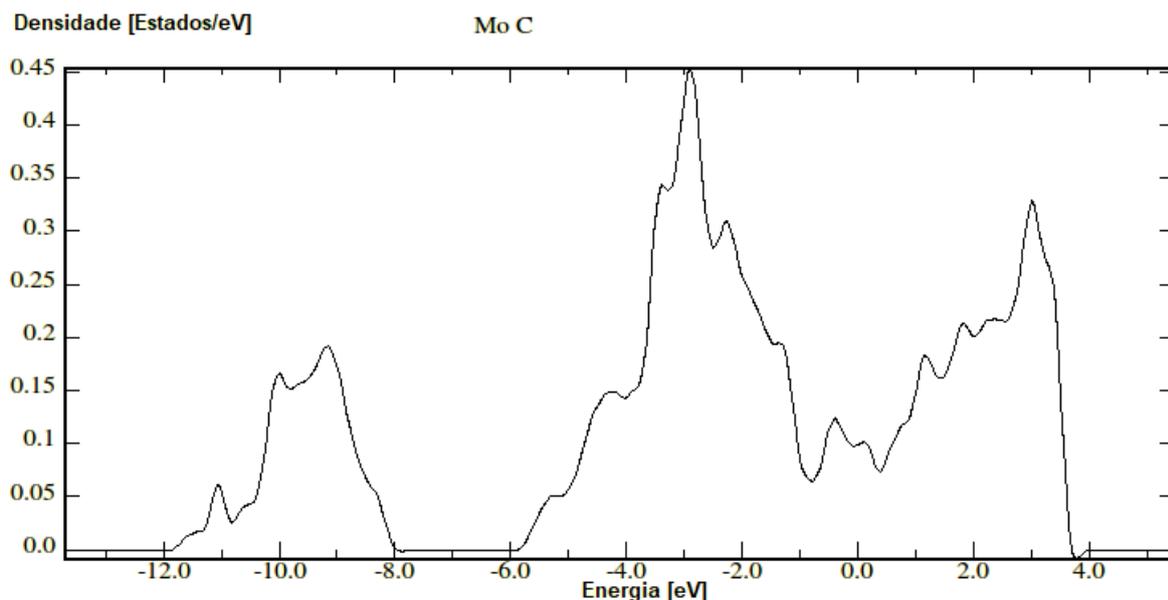


Figura 4.14: Gráfico de Densidade de Estados para o sistema $Ru + \gamma'CH_4$

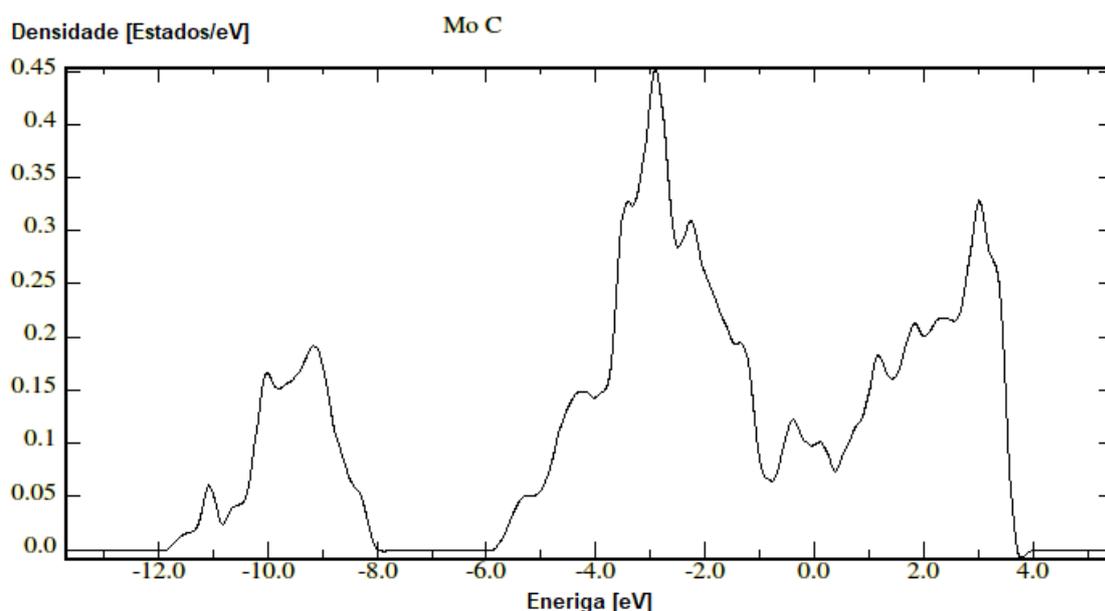


Figura 4.15: Gráfico de Densidade de Estados para o sistema $Ru + \beta'CH_4$

Para todos os sistemas cujos resultados foram obtidos, a configuração $\gamma'CH_4$ se mostrou ligeiramente favorável em termos energéticos, seguida pela configuração $\beta'CH_4$ e $\alpha'CH_4$, respectivamente. As adsorções no sistema δ -MoC(001)+Ni mostraram uma forte energia de adsorção, obtendo valores de respectivamente -39,5293 eV, -39,5289 eV, e -39,5284 eV para as configurações $\gamma'CH_4$, $\beta'CH_4$ e $\alpha'CH_4$. Os sistemas δ -MoC(001)+Rh obtiveram energias de adsorção expressivas em $\gamma'CH_4$ e $\beta'CH_4$, de -16,1327 eV e -16,1323 eV, respectivamente. Os sistemas em δ -MoC(001)+Ru mostraram uma menor energia de adsorção em comparação aos sistemas de ródio, porém ainda obtendo valores energéticos significa-

tivos de -16,0706 eV para a configuração $\gamma'CH_4$ e -16,0711 eV para a configuração $\beta'CH_4$. Em sistemas onde o metano foi adsorvido em uma superfície δ -MoC(001) sem a presença de adátomos metálicos, observa-se uma energia de adsorção de aproximadamente -0,96 eV para a configuração $\beta'CH_4$ e -0,95 eV para a configuração $\gamma'CH_4$ (POSADA-PÉREZ et al., 2015). A presença dos átomos metálicos previamente adsorvidos na superfície, portanto, tornam o sistema capaz de adsorver o metano. Entretanto, as diferenças no comprimento das ligações C-H do metano adsorvido à superfície em comparação à molécula isolada mostraram-se mínimas (menores do que 0,01 Å), e sendo assim o sistema aparenta ser incapaz de ativar a molécula de metano.

Capítulo 5

Conclusões

Os sistemas δ -MoC(001)+Ni mostraram a mais intensa energia de adsorção, seguido pelos sistemas em δ -MoC(001)+Rh e δ -MoC(001)+Ru, respectivamente. Entretanto, a baixa variação nos comprimentos de ligação C-H do metano ao ser adsorvido à superfície indica que, apesar de haver a adsorção da molécula na superfície, não ocorre a ativação do composto. As perspectivas futuras do trabalho incluem realizar testes de energia potencial do sistema para múltiplas distâncias de interação entre o metano e o sistema δ -MoC(001)+adátomos para avaliar o comportamento do sistema em diferentes distâncias entre a molécula de metano e a superfície, bem como análises de polarizabilidade. Posteriormente serão realizados estudos de sistemas substituindo átomos metálicos singulares por nanopartículas metálicas e estudos de interação das superfícies com os outros compostos participantes da reação de reforma à vapor do metano.

Capítulo 6

Referências Bibliográficas

ASHCROFT, A. T. et al. Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas Using Carbon Dioxide. *Nature*, v. 352, p. 225–266, 1991.

BESENBACHER, F. et al. Design of a Surface Alloy Catalyst for Steam Reforming. *Science*, v. 279, n. 5358, p. 1913–1915, 20 mar. 1998.

BISSON, R. et al. State-Resolved Reactivity of CH₄(2v3) on Pt(111) and Ni(111): Effects of Barrier Height and Transition State Location. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 111, n. 49, p. 12679–12683, 13 dez. 2007.

BKOUR, Q. et al. A Highly Active and Stable Bimetallic Ni-Mo₂C Catalyst for a Partial Oxidation of Jet Fuel. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 245, p. 613–622, 15 maio 2019.

BORUNDA, A. Methane, Explained. Disponível em: <<https://www.nationalgeographic.com/environment>>. Acesso em: 19 ago. 2021.

BRADFORD, M. C. J.; VANNICE, M. A. CO₂ Reforming of CH₄. *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, v. 41, n. 1, p. 1–42, 1999.

CHENG, Z. et al. Effects of Promoters and Preparation Procedures on Reforming of Methane with Carbon Dioxide Over Ni/Al₂O₃ Catalyst. *Catalysis Today*. [s.l.: s.n.].

DRONSKOWSKI, R. Computational Chemistry of Solid State Materials: A Guide for Materials Scientists, Chemists, Physicists and Others. 1. ed. [s.l: s.n.].

EDDAOUDI, M. et al. Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane Storage. *Science*, v. 295, p. 469–472, 18 jan. 2002.

ENERGY AGENCY, I. World Energy Outlook 2021. [s.l: s.n.]. Disponível em: <www.iea.org/weo>.

ENERGY AGENCY INTERNATIONAL. World Energy Outlook 2021. [s.l: s.n.]. Disponível em: <www.iea.org/weo>.

FLOREZ, E. et al. On the Dissociation of Molecular Hydrogen by Au Supported on Transition Metal Carbides: Choice of the Most Active Support. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 13, n. 15, p. 6865–6871, 21 abr. 2011.

CENTER FOR CLIMATE AND ENERGY SOLUTIONS. Global Emissions. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.c2es.org/content/international-emissions/>>. Acesso em: 9 nov. 2021.

HASNIP, P. J. et al. Density Functional Theory in the Solid State. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 13 mar. 2014.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 1964.

HWU, H. H.; CHEN, J. G. Surface Chemistry of Transition Metal Carbides. *Chemical Reviews*, jan. 2005.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. [s.l: s.n.].

LECLERCQ, G. et al. Treatment of Bulk Group VI Transition Metal Carbides with Hydrogen and Oxygen Applied Catalysis A: General. [s.l: s.n.].

LEVY, R. B.; BOUDART, M. Platinum-Like Behavior of Tungsten Carbide in Surface Catalysis. *Science*, v. 181, n. 4099, p. 547–549, 10 ago. 1973.

LIU, P.; RODRIGUEZ, J. A. Water-Gas-Shift Reaction on Molybdenum Carbide Surfaces: Essential Role of the Oxycarbide. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 39, p. 19418–19425, 5 out. 2006.

LUNTZ, A. C. Toward Vibrational Mode Control in Catalysis. *Science*, v. 302, n. 5642, p. 70–71, 3 out. 2003.

MA, Y. et al. Molybdenum Carbide as Alternative Catalyst for Hydrogen Production – A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* Elsevier Ltd, , 2017.

MAKAL, T. A. et al. Methane Storage in Advanced Porous Materials. *Chemical Society Reviews*, v. 41, n. 23, p. 7761–7779, 5 nov. 2012.

MITCHELL, J. F. B. THE “GREENHOUSE” EFFECT AND CLIMATE CHANGE. *American Geophysical Union*, v. 27, n. 1, p. 115–139, 1989.

MORGON, N. H.; COUTINHO, V. S. *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. 1. ed. [s.l: s.n.].

NAVE, S.; JACKSON, B. Methane Dissociation on Ni(111) and Pt(111): Energetic and Dynamical Studies. *Journal of Chemical Physics*, v. 130, n. 5, 2009.

OYAMA, S. T. *Preparation and Catalytic Properties of Transition Metal Carbides and Nitrides**Catalysis Today. [s.l: s.n.].

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. [s.l: s.n.].

POLITI, J. R. DOS S.; DONNICI, V. S. Adsorção de Gases na Superfície -MoC(001) na Presença de Adátomos Metálicos. 27 Congresso de Iniciação Científica da Universidade de Brasília, 2021.

POSADA-PÉREZ, S. et al. Methane capture at room temperature: Adsorption on cubic - MoC and orthorhombic -Mo₂C molybdenum carbide (001) surfaces. RSC Advances, v. 5, n. 43, p. 33737–33746, 2015.

RODHE, H. A Comparison of the Contribution of Various Gases to the Greenhouse Effect. ODP Leg 126 Shipboard Scientific Party. [s.l.] Wiley, 8 jun. 1990. Disponível em: <www.sciencemag.org>.

RODRIGUEZ, J. A. et al. Adsorption of Gold on TiC(001): Au-C Interactions and Charge Polarization. Journal of Chemical Physics, v. 127, n. 21, 2007.

SIGL, M. et al. CO₂ Reforming of Methane Over Vanadia-Promoted Rh/SiO₂ Catalysts-Topics in Catalysis. [s.l.: s.n.].

SPEIGHT, J. G. Handbook of Industrial Hydrocarbon Processes. 2. ed. [s.l.] Elsevier, 2020.

TOMISHIGE, K.; CHEN, Y.-G.; FUJIMOTO, K. Studies on Carbon Deposition in CO₂ Reforming of CH₄ Over Nickel–Magnesia Solid Solution Catalysts. Journal of Catalysis. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<http://www.idealibrary.com>>.

VAN HOOK, J. P. Methane-Steam Reforming. Catalysis Reviews, v. 21, n. 1, p. 1–51, 1 jan. 1980.

VINES, F. et al. A systematic density functional theory study of the electronic structure of bulk and (001) surface of transition-metals carbides. Journal of Chemical Physics, v. 122, n. 17, maio 2005.

VIÑES, F. et al. Density Functional Study of the Adsorption of Atomic Oxygen on the (001) Surface of Early Transition-Metal Carbides. Journal of Physical Chemistry C, v. 111, n. 3, p. 1307–1314, 25 jan. 2007a.

VIÑES, F. et al. A Systematic Density Functional Study of Molecular Oxygen Adsorption

and Dissociation on the (001) Surface of Group IV-VI Transition Metal Carbides. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, n. 45, p. 16982–16989, 15 nov. 2007b.

VOJVODIC, A. et al. From Electronic Structure to Catalytic Activity: A Single Descriptor for Adsorption and Reactivity on Transition-Metal Carbides. *Physical Review Letters*, v. 103, n. 14, 2 out. 2009.

WOOD, B. C. et al. Methane and Carbon Dioxide Adsorption on Edge-Functionalized Graphene: A Comparative DFT Study. *Journal of Chemical Physics*, v. 137, n. 5, 7 ago. 2012.

WU, H. et al. Metal-Organic Frameworks with Exceptionally High Methane Uptake: Where and How Is Methane Stored? *Chemistry - A European Journal*, v. 16, n. 17, p. 5205–5214, 3 maio 2010.

ZHENG, W. et al. Experimental and Theoretical Investigation of Molybdenum Carbide and Nitride as Catalysts for Ammonia Decomposition. *Journal of the American Chemical Society*, v. 135, n. 9, p. 3458–3464, 6 mar. 2013.