

UnB

INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

ESTUDO TEÓRICO DA CORREÇÃO DE HUBBARD E DO EFEITO DE DOPANTES MONO E DISUBSTITUCIONAIS, NA ADSORÇÃO EM SUPERFÍCIES DE ANATASE DO DIÓXIDO DE TITÂNIO

GUSTAVO OLINTO DA SILVA

ORIENTADOR: PROF. DR. JOÃO BATISTA LOPES MARTINS

CO-ORIENTADOR: PROF. DR. MARCOS DOS REIS VARGAS

BRASÍLIA, DF

2020

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
LABORATÓRIO DE QUÍMICA COMPUTACIONAL

TESE DE DOUTORADO

ESTUDO TEÓRICO DA CORREÇÃO DE HUBBARD E DO EFEITO DE DOPANTES
MONO E DISUBSTITUCIONAIS, NA ADSORÇÃO EM SUPERFÍCIES DE ANATASE
DO DIÓXIDO DE TITÂNIO

GUSTAVO OLINTO DA SILVA

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto
de Química da Universidade de Brasília
como requisito para obtenção do título de
Doutor em Química

Orientador: Prof. Dr. João Batista Lopes Martins

Co-Orientador: Prof. Dr. Marcos dos Reis Vargas

BRASÍLIA-DF

2020

DEDICATÓRIA

**A Deus,
Sejam dadas toda honra e glória deste trabalho.
A minha amada esposa e aos meus pais.**

“O temor do Senhor é o princípio do conhecimento; mas os insensatos desprezam a sabedoria e a instrução. ”
(Pv 1:7)

“Na vida, não existe nada a se temer, apenas a ser compreendido”
Marie Curie

AGRADECIMENTOS

Ao Deus Eterno, *Jeová Jiré* (יְהוָה יִרְגֵ' - “O Senhor que provê”), tive a percepção de uma maneira tão surpreendente do amor, da graça, do cuidado, do zelo, da autoridade e da provisão para executar este trabalho e passar por essa etapa na minha vida. Ao Senhor Jesus Cristo que através de sua morte e ressurreição concedeu a todo aquele que nele crê vida eterna e negando a si mesmo, gerou, tem gerado e irá gerar frutos até a sua volta. Verdadeiramente ELE é a nossa alegria.

A CAPES, FAPDF, DPP-UnB, IQ-UnB pela bolsa de estudos, auxílio a viagens e auxílio ao desenvolvimento desta tese, sendo essenciais na minha formação acadêmica.

A minha esposa, pela compreensão e paciência com esta etapa da nossa vida. Sabemos que este tempo foi como uma semente e que iremos colher os frutos no futuro.

Aos meus pais que sempre se preocuparam, se importaram e se alegraram com as minhas vitórias. Que eles sejam honrados através da minha vida. Essa conquista é deles também.

Ao Prof. Dr. João Batista, pela paciência, pela orientação, pelo suprimento e suporte dos recursos deste trabalho e das viagens. Agradeço também pelos ótimos almoços e lanches patrocinados.

Ao Prof. Dr. Marcos dos Reis Vargas, por tão grande ajuda, me auxiliando nas práticas metodológicas do software VASP. Foi um grande amigo e parceiro nessa caminhada.

Ao Prof. Dr. José Roberto dos Santos Politi, por todo o auxílio quando necessitei. Pelas longas e boas conversas do futebol (se resumindo a Palmeiras e Goiás), política e ciência. Agradeço pelo alfajor que ganhei após muitas indiretas e diretas, pela pizza no final de 2018 e pela cafeteira disponibilizada no LQC.

Aos companheiros do LQC, Rogério (irmão de mestrado e doutorado), Apóstolo Paulo (Torcedor do Galo mineiro), Compadre Washington de Minas (Também torcedor do Galo mineiro), Erica Moreno e aos meninos da iniciação científica, por bons assuntos e bate-papos no laboratório.

Ao Matheus Figueiredo (aluno de iniciação científica) pela dedicação e colaboração nos resultados deste trabalho.

Aos companheiros de caminhada, Gabriel e Weslany, pela ajuda e apoio. Vou me lembrar sempre dos bons momentos na kit.

Aos meus discípulos em Cristo, amigos e meus líderes, pelo carinho, apoio e orações.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Objetivos	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. A poluição atmosférica e de ambientes aquáticos com as classes de compostos orgânicos envolvidos neste trabalho	3
2.2. Fotocatálise heterogênea: utilização de TiO ₂ anatase na degradação de compostos orgânicos	5
2.3. Dopagens em catalisadores de dióxido de titânio na otimização de processos fotocatalíticos	9
2.4. Estudos recentes desenvolvidos na área de otimização de processos catalíticos e mecanismos de adsorção	11
3. ASPECTOS TEÓRICOS	14
3.1. Métodos utilizados	14
3.1.1. Equação de Schrödinger	14
3.1.2. Teoria do Hartree-Fock.....	16
3.1.3. Teoria do Funcional de Densidade	18
3.1.4. Aproximação do Gradiente Generalizado	21
3.1.5. Aproximação do Gradiente Generalizado com a correção do parâmetro de Hubbard	22
3.1.6. Aproximação do Gradiente Generalizado com a correção semi-empírica de van der Waals, proposta por Grimme	23
3.1.7. Condições de contorno para a descrição eletrônica de sistemas sólidos	24
3.2. Modelagem molecular dos sistemas analisados	26
3.3. Metodologia aplicada para as otimizações e análises	28
3.3.1. Otimização do parâmetro de Hubbard	29
3.3.2. Análise das superfícies dos catalisadores	30
3.3.3. Análise das adsorções do benzeno e demais moléculas orgânicas na superfície dos catalisadores	32
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
4.1. Efeito do parâmetro de Hubbard e da correção semi-empírica de Van der Waals na adsorção do benzeno na superfície de TiO ₂ anatase (101).....	36
4.2. Refinamento do parâmetro de Hubbard em função do gap experimental.....	44
4.3. Adsorção do benzeno com a superfície TiO ₂ anatase (101) com os valores do termo U, determinados para o átomo de Ti	57
4.4. Avaliação da Estabilidade das Superfícies com 4 camadas com os métodos utilizados na adsorção	59
4.5. Determinação das posições dos dopantes na camada externa das superfícies	61
4.5.1. Análise da monodopagem com vanádio	61
4.5.2. Análise da monodopagem com nitrogênio	64
4.5.3. Análise da co-dopagem com vanádio e nitrogênio	67
4.6. Avaliação da estabilidade das superfícies dopadas em comparação com as superfícies não dopadas	70

4.6.1.	A estabilidade da superfície dopada com vanádio	70
4.6.2.	A estabilidade da superfície dopada com nitrogênio	74
4.6.3.	A estabilidade da superfície co-dopada com vanádio e nitrogênio	77
4.7.	Avaliação da estabilidade das superfícies dopadas através da energia de relaxação do dopante	81
4.8.	Estudo da influência das dopagens na adsorção com benzeno	82
4.8.1	Adsorção com a superfície monodopada com vanádio	83
4.8.2	Adsorção com a superfície monodopada com nitrogênio	90
4.8.3.	Adsorção com a superfície co-dopada com vanádio e nitrogênio	95
4.9.	Aspectos acerca da adsorção de moléculas orgânicas nas superfícies (101) e (001) TiO ₂ anatase	99
5.	CONCLUSÕES	109
5.1.	Perspectivas futuras	110
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	111
7.	ANEXOS.....	123
7.1.	Artigo publicado.....	123
7.2.	Poster publicado no QUITEL (2018) – Santiago – Chile	124
7.3.	Tabela completa com os resultados das adsorções com benzeno	125
7.4.	Tabela completa com os resultados das adsorções com as demais moléculas orgânicas	127

Lista de Abreviaturas e Acrônimos

- ABO – Aproximação de Born-Oppenheimer
- ALL – Leucemia linfocítica aguda (*Acute lymphocytic leukaemia*)
- BC – Banda de Condução
- BV – Banda de Valência
- BGC – Gradiente Corrigido de Becke (*Becke Gradient Corrected*)
- BTEX – Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, orto-Xileno, meta-Xileno e para-Xileno
- CDD – Diferença de Densidade de Carga (*Charge Density Difference*)
- CIF – Arquivos de Informação Cristalográfica (*Crystallographic Information File*)
- CML – Leucemia mielóide crônica (*Chronic myelogenous leukaemia*)
- CLL – Leucemia linfocítica crônica (*Chronic lymphocytic leukaemia*)
- COV – Compostos Orgânicos Voláteis
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
- DFT – Teoria do Funcional de Densidade (*Density Functional Theory*)
- DFT-D – Teoria do Funcional de Densidade com dispersão (*Density Functional Theory – Dispersion*)
- DOS – Densidade de Estados (*Density of States*)
- DRS – Espectroscopia de Reflectância Difusa (*Diffuse Reflectance Spectroscopy*)
- EDX – Espectroscopia de raios-X por Dispersão de Energia (*Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*)
- ELF – Função de Localização Eletrônica (*Electron Localization Function*)
- FTIR – Espectroscopia de Infravermelho de Transformação de Fourier (*Fourier-transform infrared spectroscopy*)
- GC-BID – Cromatografia Gasosa com detector de Descarga de Ionização por Barreira (*Gas Chromatography with Flame Ionization Detector*)
- GC-FID – Cromatografia Gasosa com detector de Ionizador de Chama (*Gas Chromatography with detector Barrier Ionization Discharge*)
- GGA – Aproximação de Gradiente Generalizado (*Generalized Gradient Approximation*)
- GGA+U – Aproximação de Gradiente Generalizado com a correção do parâmetro de Hubbard (*Generalized Gradient Approximation with the corrected of Hubbard parameter*)
- GGA+U+vdW – Aproximação de Gradiente Generalizado com a correção do parâmetro de Hubbard e com a correção de van der Walls (*Generalized Gradient Approximation with the corrected of Hubbard parameter and corrected of van der Walls*)
- HF – Hartree-Fock
- HPLC-UV – Cromatografia Líquida de Alta Performance com detector Ultra-Violeta (*High Performance Liquid Chromatography with detector UltraViolet*)

HSE06 – Heyd-Scuseria-Ernzerhof

IARC – Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (*International Agency for Research on Cancer*)

ICP-AES – Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (*Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry*)

IUCr – União Internacional de Cristalografia (*International Union of Crystallography*)

LDA – Aproximação da Densidade Local (*Local Density Approximation*)

LDOS – Densidade de Estados Localizada (*Localized Density of States*)

LSDA – Aproximação da Densidade Spin Local (*Local Spin Density Approximation*)

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MOLDEN – Molecular Electronic Density (Software)

MS – Dispersão Múltipla (*Multiple Scattering*)

M-TFD – Método Thomas-Fermi-Dirac

NEXAFS – Espectroscopia de absorção de raios-x de estruturas de borda fina (*Near Edge X-ray Absorption Fine Structure*)

PAW – Ondas projetadas aumentadas (*Projected Augmented Waves*)

PBE – Perdew-Burke-Ernzerhof

PDOS – Densidade de Estados Projetada (*Projected Density of States*)

POA – Processos Oxidativos Avançados

PW91 – Perdew-Wang 91

QSAR – Estudos de relações estrutura atividade quantitativas - (*Quantitative Structure Activity Relationship*)

SEM – Microscopia Eletrônica de Varredura (Scanning Electron Microscope)

SCF – Campo Autoconsistente (*Self Consistent Field*)

SCF-KS – Campo Autoconsistente de Kohn-Sham (*Self Consistent Field – Kohn-Sham*)

SCF- X_{α} -SW – Campo Auto-Consistente do Modelo de Ondas Planas Dispersas (*SCF - Size Consisted Fields - Scattered Plane Waves*)

TDOS – Densidade de Estados Total (*Total Density of States*)

TEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão (*Transmission electron microscopy*)

US EPA – Agência Americana de Proteção ao Meio Ambiente (*United States Environmental Protection Agency*)

UV – Ultravioleta

UHF – Hartree-Fock irrestrito (*Unrestricted Hartree-Fock*)

VASP – Vienna *ab initio* Simulation Package

VESTA – Visualization for Electronic and Structural Analysis

XANES – Absorção de raios-X próxima a estrutura de borda (*X-ray Absorption Near Edge Structure*)

XCrysDen – X-window Crystalline Structures and Densities

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (*X-ray photoelectron spectroscopy*)

XRD – Difração de raios-X (*X-ray Diffraction*)

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Levantamento de estudos experimentais e teóricos recentes aplicados à pesquisa de processos fotocatalíticos.....	13
Tabela 4.1 – Resultados das energias de adsorção do benzeno com a superfície TiO ₂ anatase (101).....	37
Tabela 4.2 – Distâncias de ligação e interação do complexo de adsorção benzeno – TiO ₂ anatase (101) e <i>gap</i> do complexo.....	38
Tabela 4.3 – Ângulo de inclinação da molécula de benzeno em relação a superfície do benzeno....	39
Tabela 4.4 – Parâmetros de rede dos sólidos TiO ₂ anatase, rutilo e V ₂ O ₅	44
Tabela 4.5 – Resultados da variação do <i>gap</i> e da energia do sistema em função do parâmetro U – <i>Bulk</i> V ₂ O ₅	45
Tabela 4.6 – Variação da distância d1 (V _{3C} -O _{2C}) com o valor de U (J = 0 eV).....	47
Tabela 4.7 – Variação da distância d2 (V _{3C} -O _{2C}) com o valor de U (J = 0 eV).....	47
Tabela 4.8 - Resultados da variação do <i>gap</i> e da energia do sistema em função do parâmetro U – <i>Bulk</i> TiO ₂ anatase.....	49
Tabela 4.9 - Resultados da variação do <i>gap</i> e da energia do sistema em função do parâmetro U – <i>Bulk</i> TiO ₂ rutilo.....	50
Tabela 4.10 – Variação da distância d1 (Ti-O) do <i>bulk</i> anatase com o valor de U (J = 0 eV).....	53
Tabela 4.11 – Variação da distância d2 (Ti-O) do <i>bulk</i> anatase com o valor de U (J = 0 eV).....	54
Tabela 4.12 – Variação da distância d1 (Ti-O) do <i>bulk</i> rutilo com o valor de U (J = 0 eV).....	55
Tabela 4.13 – Variação da distância d2 (Ti-O) do <i>bulk</i> rutilo com o valor de U (J = 0 eV).....	55
Tabela 4.14 – Resultados da variação do <i>gap</i> e da energia do sistema em função do parâmetro U (Átomo de Oxigênio) – <i>Bulk</i> TiO ₂ anatase.....	56
Tabela 4.15 – Energia de Adsorção do benzeno na superfície do TiO ₂ anatase (101) com os parâmetros de U (7,4 e 15,5 eV).....	57
Tabela 4.16 – Energia de adsorção do benzeno na superfície do TiO ₂ anatase (101) com todos os métodos.....	58
Tabela 4.17 – Energia total do sistema – Superfície TiO ₂ anatase (101).....	60
Tabela 4.18 – Energia total do sistema - Superfície TiO ₂ anatase (001).....	61
Tabela 4.19 – Energia total dos slabs das superfícies monodopadas com vanádio em função da posição do dopante na superfície (101), obtido com GGA.....	62
Tabela 4.20 – Energia total dos slabs das superfícies monodopadas com vanádio em função da posição do dopante na superfície (001), obtido com GGA.....	63

Tabela 4.21 – Energia total dos slabs das Superfícies monodopadas com nitrogênio em função da posição do dopante na superfície (101), obtido com GGA.....	65
Tabela 4.22 – Energia total dos slabs das superfícies monodopadas com nitrogênio em função da posição do dopante na superfície (001), obtido com GGA.....	66
Tabela 4.23 – Energia total dos slabs das superfícies co-dopadas com vanádio e nitrogênio em função da combinação dos dopantes na superfície (101), obtida com GGA.....	68
Tabela 4.24 – Energia total dos slabs das superfícies co-dopadas com vanádio e nitrogênio em função da combinação dos dopantes na superfície (001), obtido com GGA.....	70
Tabela 4.25 – Energia de superfície TiO ₂ anatase (101) dopada com vanádio.....	72
Tabela 4.26 – Energia de superfície TiO ₂ anatase (001) dopada com vanádio.....	73
Tabela 4.27 – Valores de energia obtidos para o cálculo da variação da energia cíclica para a superfície (101) monodopada com vanádio (V _{Ti}).....	74
Tabela 4.28 – Valores de energia obtidos para o cálculo da variação da energia cíclica para a superfície (001) monodopada com vanádio (V _{Ti}).....	74
Tabela 4.29 – Energia de superfície TiO ₂ anatase (101) dopada com nitrogênio.....	75
Tabela 4.30 – Energia de superfície TiO ₂ anatase (001) dopada com nitrogênio.....	76
Tabela 4.31 – Valores de energia obtidos para o cálculo da variação da energia cíclica para a superfície (101) monodopada com nitrogênio (N _O).....	77
Tabela 4.32 – Valores de energia obtidos para o cálculo da variação da energia cíclica para a superfície (001) monodopada com nitrogênio (N _O).....	77
Tabela 4.33 – Energia de superfície TiO ₂ anatase (101) co-dopada com vanádio e nitrogênio.....	78
Tabela 4.34 – Energia de superfície TiO ₂ anatase (001) co-dopada com vanádio e nitrogênio.....	79
Tabela 4.35 – Valores de energia obtidos para o cálculo da variação da energia cíclica para a superfície (101) co-dopada com vanádio e nitrogênio (V _{Ti} --N _O).....	80
Tabela 4.36 – Valores de energia obtidos para o cálculo da variação da energia cíclica para a superfície (001) co-dopada com vanádio e nitrogênio (V _{Ti} --N _O).....	80
Tabela 4.37 – Valores das energias de relaxação de troca (E _{RT1} e E _{RT2}) e energia de relaxação do dopante (E _{RD}).....	83
Tabela 4.38 – Valores das energias de adsorção do benzeno nas superfícies (101) e (001) TiO ₂ anatase, sem dopagem e monodopadas com vanádio.....	85
Tabela 4.39 – Valores das distâncias de interação e gap dos complexos das adsorções com benzeno sem dopantes e monodopados com vanádio obtidos pelo Protocolo 1.....	88
Tabela 4.40 – Valores das energias de adsorção do benzeno nas superfícies (101) e (001) TiO ₂ anatase, sem dopagem e monodopadas com nitrogênio.....	92

Tabela 4.41 – Valores das distâncias de interação e <i>gap</i> dos complexos das adsorções com benzeno sem dopantes e monodopados com nitrogênio obtidos pelo Protocolo 1.....	93
Tabela 4.42 – Valores das energias de adsorção do benzeno nas superfícies (101) e (001) TiO ₂ anatase, sem dopagem e co-dopadas com vanádio e nitrogênio.....	96
Tabela 4.43 – Valores das distâncias de interação e <i>gap</i> dos complexos das adsorções com benzeno sem dopantes e co-dopadas com vanádio e nitrogênio obtidos pelo Protocolo 1.....	97
Tabela 4.44 – Energia de adsorção (kJ/mol) das moléculas orgânicas nas superfícies (101) e (001) nos métodos GGA, GGA+U, GGA+U+vdW-D2 e GGA+U+vdW-D3.....	101
Tabela 4.45 – Distâncias de interação e <i>gap</i> dos complexos de adsorção.....	105

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Representação esquemática de um processo fotocatalítico. Reimpresso do trabalho de Nogueira e Jardim e modificada.....	6
Figura 2.2 – Estruturas alotrópicas do dióxido de titânio.....	7
Figura 2.3 – a) Representação da forma de equilíbrio do cristal TiO_2 na fase anatase. Reimpresso do trabalho de Lazzeri e colaboradores b) Imagem MEV (microscopia eletrônica de varredura) de folhas de TiO_2 anatase com exposição das faces (001) e (101). Reimpresso do trabalho de Wen e colaboradores c) Modelo de superfície de TiO_2 , construído a partir do cristal anatase na direção (101) d) Modelo de superfície de TiO_2 , construído a partir do cristal anatase na direção (001).....	8
Figura 2.4 – DOS da superfície de TiO_2 co-dopado com N e V. Reimpresso do trabalho original....	10
Figura 2.5 – Resultados da densidade de estados total (TDOS) de co-dopagens obtidos por cálculos DFT-LDA. Reimpresso do trabalho de Na Phattalung e colaboradores.....	11
Figura 3.1 – a) Célula unitária TiO_2 anatase; b) Célula Unitária V_2O_5 . c) Célula Unitária TiO_2 rutilo.....	27
Figura 3.2 – a) Vista lateral da modelagem da superfície TiO_2 (101) anatase; b) Vista superior da modelagem da superfície anatase TiO_2 (101) anatase.....	28
Figura 3.3 – a) Vista lateral do sistema de adsorção do benzeno na superfície TiO_2 (101) anatase dopada com vanádio (V_{Ti}). b) Vista lateral do sistema de adsorção do benzeno na superfície TiO_2 (101) anatase dopada com vanádio (V_{Ti}).....	28
Figura 3.4 – Vista lateral da superfície com 2 camadas relaxadas (átomos marcados em amarelo) e 2 camadas não relaxadas da superfície TiO_2 (101) (4 camadas e 144 átomos).....	31
Figura 3.5 – Vista lateral da superfície com 2 camadas relaxadas (átomos marcados em amarelo) e 2 camadas não relaxadas da superfície TiO_2 (001) (4 camadas e 144 átomos).....	32
Figura 3.6 – Fluxograma da metodologia aplicada neste trabalho.....	34
Figura 4.1 – Gráfico da energia de adsorção em função dos métodos utilizados.....	37
Figura 4.2 – a) Distâncias de interações e ângulos de inclinações do benzeno obtidos a partir do método GGA. b) Distâncias de interação e ângulo de inclinação do benzeno obtidos a partir do método $\text{GGA}+\text{U}+\text{vdW}-\text{D2}$ ($\text{U} = 9 \text{ eV}$).....	40
Figura 4.3 – Densidade de estados: a) superfície (101) TiO_2 anatase b) complexo; c) benzeno.....	41
Figura 4.4 – Densidade de estados para o Hubbard ($\text{U} = 6 \text{ eV}$) com as correções de Grimme.....	42
Figura 4.5 - ELF e CDD isosuperfícies da adsorção do benzeno em superfície do TiO_2 anatase (101) (a) Mapa do ELF para o método GGA; (b) Mapa do ELF para o método $\text{GGA} + \text{U} + \text{vdW}-\text{D3}$ ($\text{U} = 6 \text{ eV}$); (c) Mapa do CDD para o método GGA; (d) Mapa do CDD para o método $\text{GGA} + \text{U} + \text{vdW}-\text{D3}$	

(U = 6 eV); O valor da isosuperfície na análise do ELF é de 0.8 e/borh ³ . O valor da isosuperfície para a análise do CDD é de 0.03 e/borh ³	43
Figura 4.6 – Regressão Linear – U x gap.....	45
Figura 4.7 – Regressão Linear – U x Energia.....	46
Figura 4.8 – Distâncias d1 e d2, no bulk V ₂ O ₅ avaliadas de acordo com o valor de U.....	46
Figura 4.9 – Regressão Linear – U x gap – Bulk Anatase.....	50
Figura 4.10 – Regressão Linear – U x Energia – Bulk Anatase.....	51
Figura 4.11 – Regressão Linear – U x gap – Bulk Rutilo.....	51
Figura 4.12 – Regressão Linear – U x Energia – Bulk Rutilo.....	51
Figura 4.13 – Distâncias d1 e d2, no bulk TiO ₂ anatase avaliadas de acordo com o valor de U.....	52
Figura 4.14 – Distâncias d1 e d2, no bulk TiO ₂ rutilo avaliadas de acordo com o valor de U.....	53
Figura 4.15 – Variação do gap em relação ao parâmetro U aplicado ao átomo de oxigênio.....	56
Figura 4.16 – Energia de adsorção em relação ao valor do parâmetro de interação U.....	58
Figura 4.17 – Posições (P1-P6) avaliadas das monodopagens com vanádio (V _{Ti}) na superfície (101) de TiO ₂ anatase. A monodopagem com vanádio está representada pela posição P2, átomo de vanádio na cor laranja.....	62
Figura 4.18 – Posições (P1-P6) avaliadas das monodopagens com vanádio (V _{Ti}) na superfície (101) de TiO ₂ anatase. A monodopagem com vanádio está representada pela posição P4, átomo de vanádio na cor laranja.....	64
Figura 4.19 – Posições (P1-P9) avaliadas das monodopagens com nitrogênio (N _O) na superfície (101) de TiO ₂ anatase. A monodopagem com nitrogênio está representada pela posição P5, átomo de nitrogênio na cor verde.....	65
Figura 4.20 – Posições (P1-P6) avaliadas das monodopagens com nitrogênio (N _O) na superfície (001) de TiO ₂ anatase. A monodopagem com nitrogênio está representada pela posição P6, átomo de nitrogênio na cor verde.....	67
Figura 4.21 – Combinações (C1-C11) da co-dopagem V _{Ti} --N _O na superfície (101) de TiO ₂ anatase. O átomo de vanádio representado na cor laranja e o átomo de nitrogênio na cor verde na combinação C1.....	69
Figura 4.22 – Combinação C3 da co-dopagem V _{Ti} --N _O na superfície (101) de TiO ₂ anatase. O átomo de vanádio representado na cor laranja e o átomo de nitrogênio na cor verde.....	69
Figura 4.23 – Combinações (C1-C7) da co-dopagem V _{Ti} --N _O na superfície (001) de TiO ₂ anatase. O átomo de vanádio representado na cor laranja e o átomo de nitrogênio na cor verde na combinação C1.....	70

Figura 4.24 - Representação esquemática dos protocolos utilizados para o cálculo da energia de adsorção. No caso do complexo congelado, refere-se a geometria GGA utilizada, e no caso do slab e adsorbato congelados, referem-se a geometria mantida a mesma que a do complexo.....	85
Figura 4.25 – Distâncias de interação das adsorções com benzeno realizadas com o método GGA: a) Sup-101; b) Sup-101-dopV; c) Sup-001; d) Sup-001-dopV.....	89
Figura 4.26 – Densidades de estados: a) Complexo sup-101-benzeno (GGA); b) Complexo sup-101-dopV-benzeno (GGA).....	90
Figura 4.27 – Densidades de estados total e parcial (TDOS e PDOS) da superfície (001) TiO ₂ anatase.....	90
Figura 4.28 – Densidades de estados: a) Complexo sup-001-benzeno (GGA); b) Complexo sup-001-dopV-benzeno (GGA).....	91
Figura 4.29 – Densidades de estados: a) Complexo sup-101-benzeno (GGA); b) Complexo sup-101-dopN-benzeno (GGA).....	95
Figura 4.30 – Densidades de estados: a) Complexo sup-001-benzeno (GGA); b) Complexo sup-001-dopN-benzeno (GGA).....	95
Figura 4.31 – Densidades de estados: a) Complexo sup-101-benzeno (GGA); b) Complexo sup-101-dopVN-benzeno (GGA) c) Complexo sup-101-dopVN-benzeno (GGA+U+D2).....	99
Figura 4.32 – Densidades de estados: a) Complexo sup-001-benzeno (GGA); b) Complexo sup-001-dopVN-benzeno (GGA).....	100
Figura 4.33 – Energia de adsorção (kJ/mol) das moléculas orgânicas na superfície (101) nos métodos GGA, GGA+U, GGA+U+vdW-D2 e GGA+U+vdW-D3.....	102
Figura 4.34 – Gráficos comparativos das energias de adsorção nas superfícies (101) e (001).....	103
Figura 4.35 – a) Representação da adsorção da molécula de paracetamol na superfície (101) TiO ₂ anatase; b) Representação da adsorção da molécula de paracetamol na superfície (001) TiO ₂ anatase.....	106
Figura 4.36 – DOS do complexo formado pela sup-101 e a molécula de piridina (GGA+U+vdW-D2).....	107
Figura 4.37 – DOS do complexo formado pela sup-101 e a molécula de paracetamol (GGA+U+vdW-D2).....	108
Figura 4.38 - ELF e CDD isosuperfícies da adsorção das moléculas de piridina e paracetamol na superfície do TiO ₂ anatase (101), obtidas pelo método GGA+U+vdW-D2 a) Mapa do ELF para adsorção da piridina b) Mapa do ELF para adsorção do paracetamol d) Mapa do CDD para adsorção da piridina (e) Mapa do CDD para adsorção do paracetamol. O valor da isosuperfície na análise do ELF é de 0.8 e/bohr ³ . O valor da isosuperfície para a análise do CDD é de 0.03 e/bohr ³	109

Resumo

Palavras-chave: GGA, Hubbard, TiO₂, anatase, adsorção

No presente estudo foram avaliados aspectos metodológicos e físico-químicos da adsorção das moléculas orgânicas BTEX, piridina e o fármaco paracetamol (acetaminofeno) nas superfícies (101) e (001) TiO₂ anatase com e sem dopantes. Primeiramente foram avaliados os efeitos das correções de Hubbard e de van der Waals, juntas e separadamente, no processo de adsorção da superfície (101) TiO₂ da anatase com a molécula de benzeno. Os cálculos periódicos de ondas planas foram realizados com o funcional PBE e PAW como função básica. Os métodos utilizados para a descrição deste sistema foram GGA, GGA+U, GGA+U+vdW. A energia de adsorção da superfície (101) com a molécula de benzeno, obtida através do método GGA+U+vdW-D3 (U = 7,4 eV) foi de -64,23 kJ/mol, muito próximo a valores da literatura de -54,15 kJ/mol, enquanto que no método GGA foi de -10,09 kJ/mol. Numa segunda etapa, para aplicação do método GGA+U, o parâmetro de interação elétron-elétron de Coulomb local (U), foi determinado para os átomos que contém elétrons em orbitais do tipo *d*. No caso deste trabalho, os átomos de Ti e V. O descritor usado para determinação do valor de U foi o *gap* experimental dos *bulks* V₂O₅ e TiO₂ rutilo e anatase. O valor de U selecionado para o átomo de vanádio foi de U = 2,8 eV e para o átomo de titânio, o valor de U foi de U = 7,4 eV. A aplicação destes valores não promove alterações significativas na geometria dos *bulks* utilizados no refinamento deste parâmetro. Utilizando a malha de pontos k 3x3x1 e uma energia de corte de E_c = 300 eV, a energia da superfície (101) TiO₂ anatase sem dopantes apresentou o valor de 0,53 J/m² pelo método GGA, 1,04 J/m² para o método GGA+U+vdW-D3. Já a superfície (001) apresentou uma energia de superfície de 3,84 J/m² pelo método GGA e 5,38 J/m² para o método GGA+U+vdW-D3. Através da energia da supercélula, foi possível determinar a melhor posição do dopante substitucional nas três formas de dopagem avaliadas neste trabalho. A dopagem com vanádio promoveu uma diminuição da estabilidade na superfície (101), de acordo com a análise da variação da energia cíclica, enquanto que na superfície (001) promoveu um aumento na estabilidade. Foram observadas na estrutura eletrônica, as diferentes contribuições na BC e na BV, promovidas pelas dopagens de V e N avaliadas neste trabalho. A superfície (001) apresenta, uma maior energia de adsorção em relação a superfície (101), sendo caracterizada pela sua alta reatividade, enquanto a superfície (101) é caracterizada pela sua maior estabilidade. As adsorções realizadas com as moléculas tolueno, etilbenzeno, isômeros de xileno, piridina e paracetamol apresentaram as mesmas tendências de resultados observadas para a molécula de benzeno, em todos os métodos utilizados.

Abstract

Keywords: GGA, Hubbard, TiO₂, anatase, adsorption

In the present study, it was evaluated and chemical physics aspects related to adsorption of organic molecules BTEX, pyridine and the paracetamol drug (acetaminophen) by TiO₂ anatase surfaces (101) and (001) with and without doping. First, the effects of Hubbard and van der Waals corrections, together and separately, on the adsorption process of the anatase surface (101) TiO₂ with the benzene molecule were evaluated. Periodic wave calculations were performed with the functional PBE and PAW as the basic function. The methods used to describe this system were GGA, GGA+U, GGA+U+vdW. The adsorption energy of the surface (101) with the benzene molecule obtained by the GGA+U+vdW-D3 (U = 7,4 eV) method was -64,23 kJ/mol, very close to the literature values of -54,15 kJ/mol, whereas in the GGA method it was -10,09 kJ/mol. In a second step, for application of the GGA+U method, the local Coulomb electron-electron interaction parameter (U) was determined for atoms containing electrons in *d* orbitals. In the case of this work, the atoms of Ti and V. The descriptor used to determine the value of U was the experimental gap of the rutile and anatase bulks V₂O₅ and TiO₂. The U value selected for the vanadium atom was U = 2,8 eV and for the titanium atom the U value was U = 7,4 eV. The application of these values does not promote significant changes in the geometry of the bulks used in the refinement of this parameter. Using the 3x3x1 k-point mesh and a cutting energy of E_c = 300 eV, the surface energy (101) TiO₂ anatase without doping was 0,53 J/m² by the GGA method, 1,04 J/m² for the GGA+U+vdW-D3 method. The surface (001) presented a surface energy of 3,84 J/m² by the GGA method and 5,38 J/m² by the GGA+U+vdW-D3 method. Through the supercell energy, it was possible to determine the best position of the substitutional doping in the three forms of doping evaluated in this work. Vanadium doping promoted a decrease in stability on surface (101), according to thermodynamic cycle analysis, while on surface (001) promoted an increase of stability. It was observed in the electronic structure, the different contributions in BC and BV, promoted by the doping of V and N evaluated in this work. The surface (001) has a higher adsorption energy in relation to the surface (101), being characterized by its high reactivity, while the surface (101) is characterized by its higher stability. The adsorption performed with toluene, ethylbenzene, xylene isomers, pyridine and paracetamol showed the same results trend observed for benzene molecule in all the methods used in this study.

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

A química teórica tem se mostrado uma importante ferramenta, para uma melhor compreensão de sistemas em nível molecular. Por meio da modelagem baseada na teoria da mecânica quântica é possível descrever teoricamente propriedades, ligações químicas, bem como a estrutura eletrônica de sistemas de interesse.

Esta área de conhecimento tem impacto direto em pesquisas de diversas áreas como: materiais (estudo de possíveis novos materiais como nanotubos e sensores)^{1,2}, medicina e ciências farmacêuticas (estudos de QSAR e *drug-delivery*)^{3,4}, ambiental (estudos de possíveis novos catalisadores aplicados na otimização de processos fotocatalíticos)^{5,6}, etc.

A pesquisa em fotocatalise se enquadra em um conjunto de processos denominados de Processos Oxidativos Avançados (POA). Estes processos promovem a degradação de poluentes por meio de agentes oxidantes, na ausência ou na presença de catalisadores ativados pela incidência de luz. A degradação das moléculas orgânicas, provocadas pelos POA, promovem a diminuição da toxicidade e da contaminação do ar e de ambientes aquáticos⁷.

Algumas classes de moléculas orgânicas despertam a atenção dos pesquisadores devido a toxicidade nos ambientes citados. Os hidrocarbonetos monoaromáticos, conhecidos pela sigla BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e os isômeros de xileno), encontrados em reservas de petróleo e gás natural, são utilizados na fabricação de tintas, cosméticos, produtos farmacêuticos e combustíveis e estão presentes na composição final desses produtos^{8,9}. A piridina e seus derivados possuem uma grande importância na indústria química, na produção de pesticidas, solventes e reagentes nitrogenados. A exposição desta classe de moléculas no meio ambiente apresenta riscos a saúde humana e aos demais organismos.¹⁰ A adsorção de fármacos também desperta atenção, devido as possíveis consequências em ambientes aquáticos, mesmo em baixas concentrações^{11,12}. Essas moléculas são alvos de pesquisas em ecotoxicologia e de impacto na saúde humana.

Para promover a degradação destes poluentes por meio da fotocatalise, os catalisadores de dióxido de titânio se destacam por apresentar eficiência fotocatalítica, estabilidade e baixo custo. Entre os polimorfos do dióxido de titânio, a anatase apresenta, na literatura, os melhores resultados. Em particular, o crescimento do cristal anatase na direção (101) é conhecido pela sua alta estabilidade e na direção (001) também do cristal anatase, conhecido pela alta reatividade^{13,14}. Numa primeira etapa, é importante, então, conhecermos o processo de adsorção nestas superfícies.

Contudo, o catalisador de dióxido de titânio anatase ainda apresenta algumas limitações no processo fotocatalítico, como a ausência de atividade na presença de luz natural, bem como uma alta taxa de recombinação do par elétron-buraco (e^-/h^+). A dopagem é uma forma de contornar esta situação, que pode ser uma monodopagem catiônica ou aniônica ou ainda uma co-dopagem, podendo ser catiônica-catiônica, aniônica-aniônica ou catiônica-aniônica^{5,15}.

1.1. Objetivos

Além de avaliar os efeitos da dopagem nas superfícies de catalisadores, os estudos teóricos serão usados para a investigação da estrutura eletrônica, das possíveis interações formadas e das distribuições de carga nas superfícies dopadas com diferentes moléculas orgânicas.

As propostas definidas para este trabalho são:

- Avaliação do efeito do parâmetro de Hubbard, da correção semi-empírica de van der Waals e da combinação destes dois parâmetros nos cálculos da energia de adsorção do benzeno na superfície de dióxido de titânio na direção (101);
- Obtenção dos valores do parâmetro de interação elétron-elétron (U , Parâmetro de Hubbard) para os átomos Ti e V que contém elétrons em orbitais do tipo d , para a utilização do método GGA+U ao longo do estudo;
- Refinamento do Parâmetro de Hubbard para o átomo de Ti na adsorção com benzeno;
- Análise da energia das superfícies sem dopagem;
- Análise das possíveis dopagens substitucionais na camada externa da superfície do catalisador;
- Avaliação da influência da dopagem na estabilidade das superfícies e sua comparação com as superfícies sem dopagem.
- Análise da influência das monodopagens e co-dopagens na adsorção do benzeno nas superfícies de TiO_2 anatase nas direções (101) e (001);
- Análise da adsorção das superfícies com e sem dopagem com as moléculas BTEX, piridina e paracetamol, as duas últimas baseadas em anel aromático.

Capítulo 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. A poluição atmosférica e de ambientes aquáticos com as classes de compostos orgânicos envolvidos neste trabalho

A humanidade tem promovido alterações significativas no meio ambiente, principalmente, após a revolução industrial. O conseqüente aumento da densidade demográfica e o avanço tecnológico no século XX, geram um impacto negativo nos diversos ecossistemas do planeta e na saúde das populações dos países^{16,17}.

Segundo o Instituto de Pesquisas de Saúde Humana, Global Burden of Disease¹⁸, em um estudo publicado em 2012, foi estimado que a poluição do ar gerou um impacto de 3,1 milhões de mortes no planeta, somente no ano de 2010.

Outro estudo recente, realizado por pesquisadores americanos e iranianos, a respeito da concentração de gases BTEX na região metropolitana de Teerã, com cerca de 13,1 milhões de habitantes, observaram uma maior concentração destes gases na proximidade de estações de gás natural e nos locais com grande queima de combustíveis. Os resultados deste estudo apontam a necessidade do desenvolvimento de estratégias nas grandes regiões metropolitanas para diminuir o efeito destas substâncias cancerígenas na saúde da população¹⁹.

Entre os poluentes que despertam a atenção de pesquisadores, estão os resíduos de hidrocarbonetos monoaromáticos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e os isômeros de xileno), piridina e seus derivados, bem como os resíduos de fármacos^{20,21}.

Os resíduos destes compostos, mesmo estando em baixas concentrações no ar e em corpos d'água, podem gerar problemas de saúde pública e alterações ambientais indesejadas. Países industrializados possuem legislações que regulamentam os métodos analíticos de detecção de poluentes, como, por exemplo, o código de regulação título 40 parte 136 (40 CFR part 136) da agência americana de meio ambiente (US EPA – *Environmental Protection Agency*)²². Outras legislações dispõem sobre condições e estabelecem padrões para lançamento de efluentes. No caso do Brasil, a resolução do CONAMA 357 estabelece essas regras. Esta resolução, determina em sua Tabela 1 – Classe 1, que o nível de benzeno seja de 0,005 mg/L, etilbenzeno de 0,09 mg/L, tolueno de 0,002 mg/L e a soma dos isômeros de xileno de 0,3 mg/L. Esses valores são estabelecidos para corpos

d'água utilizados em pesca e cultivo de organismos para fins de consumo intensivo. Essas legislações demonstram a importância da necessidade de um maior monitoramento e de estudos que avaliem os impactos na saúde humana e possíveis impactos ambientais²³.

Um estudo limnológico, realizado na província canadense da Nova Escócia, concluiu que a taxa de bentos (organismos que vivem em substratos de ambientes aquáticos) diminuiu consideravelmente nos locais com a maior concentração de compostos orgânicos. Entre os compostos analisados pelo estudo, estão os compostos BTEX. O estudo aponta a necessidade de outras avaliações ecotoxicológicas, indicando a importância dos estudos avaliativos e de desenvolvimento de novas metodologias de detecção de COV's (Compostos Orgânicos Voláteis)²⁴.

A Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (*International Agency for Research on Cancer* – IARC) classifica o benzeno como um composto carcinogênico. Tolueno, etilbenzeno e os isômeros de xileno também são considerados como potenciais compostos carcinogênicos. Estudos da IARC e de outros grupos de pesquisa da área, correlacionam estes compostos com a formação de variados tipos de câncer. Como as várias formas de leucemia, tais como: leucemia mielóide crônica (CML - *Chronic myelogenous leukaemia*), leucemia linfocítica aguda (ALL - *Acute lymphocytic leukaemia*) e leucemia linfocítica crônica (CLL - *Chronic lymphocytic leukaemia*), além de doenças alérgicas e alterações genéticas^{25,26}.

Os resíduos de fármacos também despertam a atenção de pesquisadores. Estudos de desenvolvimento de métodos de detecção, avaliações ecotoxicológicas no meio ambiente e no impacto da saúde humana são alvos de pesquisa^{11,27}. Kolic e colaboradores, realizaram um estudo em rios na Croácia que recebiam efluentes de indústrias farmacêuticas. Entre as drogas analisadas, uma série de antibióticos, como azitromicina, oxitetraciclina e sulfametazina. Neste estudo, Kolic e colaboradores constataram que o efluente altamente contaminado induziu anormalidades em embriões de peixe-zebra. Análises microbiológicas da água, indicaram uma alta frequência de bactérias cultiváveis resistentes a azitromicina (em torno de 83%)²⁸.

Um estudo realizado por pesquisadores da Universidade de Pernambuco e Universidade Federal de Pernambuco, avaliou a presença dos fármacos, diclofenaco e paracetamol em dois pontos do rio Beberibe, no estado de Pernambuco. Os resultados deste estudo analítico, determinou uma concentração de 0,193 mg/L de diclofenaco e 0,042 mg/L de paracetamol no rio, representando um risco real ao ecossistema aquático, o que demonstrou o grau de influência antropogênica em rios localizados em área urbana¹².

Neste contexto, tratamentos convencionais não possibilitam a remoção destas moléculas, para a resolução deste problema, pode-se adotar os processos oxidativos avançados (POA). Entre estes

processos, a fotocatalise heterogênea é bem conhecida na literatura como um método de degradação de poluentes orgânicos. As pesquisas relacionadas a este processo visam a sua otimização, possibilitando maiores taxas de degradação e conseqüentemente, a diminuição do impacto desses poluentes orgânicos no meio ambiente e na saúde humana⁷.

2.2. Fotocatálise heterogênea: utilização de TiO₂ anatase na degradação de compostos orgânicos

Os processos fotocatalíticos são tecnologias promissoras no tratamento de efluentes e na eliminação de contaminantes do ar. Os catalisadores são formados por semicondutores inorgânicos como: ZnO, WO₃, ZnS, CdS e TiO₂^{15,29}.

Os primeiros relatos deste método são datados na década de 1970-1979, com o desenvolvimento de células fotoeletroquímicas com o intuito de produzir combustíveis a partir de materiais de baixo custo, transformando energia solar em energia química. No ano de 1972, o trabalho de Fujishima e Honda³⁰, descreve a oxidação da água na presença de TiO₂ irradiado em uma célula eletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio. Este trabalho foi um ponto de partida para outras pesquisas na busca do entendimento de processos envolvendo a oxidação da água e íons inorgânicos³¹.

O princípio do processo envolve o fornecimento de energia a um semicondutor, pela incidência de luz solar ou luz artificial, promovendo a excitação de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC).^{7,31}.

A excitação de um elétron da banda de valência para a banda de condução gera a formação de um sítio de carga positiva denominado de buraco, representado pelo símbolo (h^+) (Eq. 2.1). A presença de buracos possibilita a formação de radicais OH \cdot , a partir da molécula de água. (Eqs. 2.2 a 2.4). Na literatura, existe a indicação de outras espécies radicalares, derivadas do oxigênio como O₂ \cdot e HO₂ \cdot . (Eqs. 2.6 e 2.7)³². As equações 2.1 a 2.7 a seguir, descrevem as possíveis reações que ocorrem em um processo fotocatalítico:





O nível de eficiência de um processo fotocatalítico, depende da diferença entre a taxa de formação do par e^-/h^+ (Eq. 2.1) e a taxa de recombinação e^-/h^+ (Eq. 2.5). Quanto maior a formação do par e menor a taxa de recombinação, maior será a eficiência do processo³¹. A Figura 2.1, mostra o esquema representativo de um processo fotocatalítico, com a formação dos radicais.

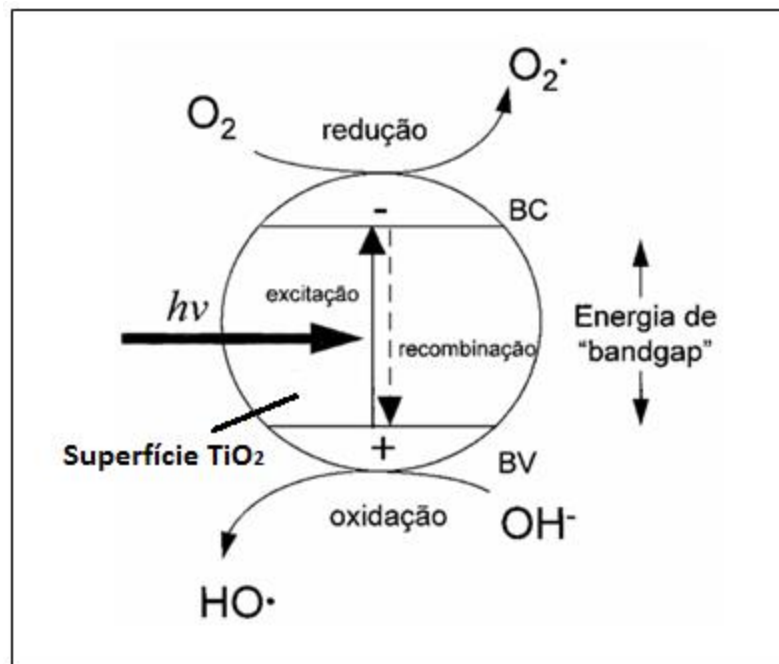


Figura 2-1 - Representação esquemática de um processo fotocatalítico. Reimpresso do trabalho de Nogueira e Jardim e modificada

Os catalisadores de TiO_2 se destacam como materiais utilizados nos processos fotocatalíticos, apresentando alta eficiência fotocatalítica, alta estabilidade e baixo custo³³.

O dióxido de titânio pode ser encontrado em diferentes formas polimórficas: rutilo, anatase e brookite³⁴. A Figura 2.2 abaixo mostra a representação das células unitárias de cada forma.

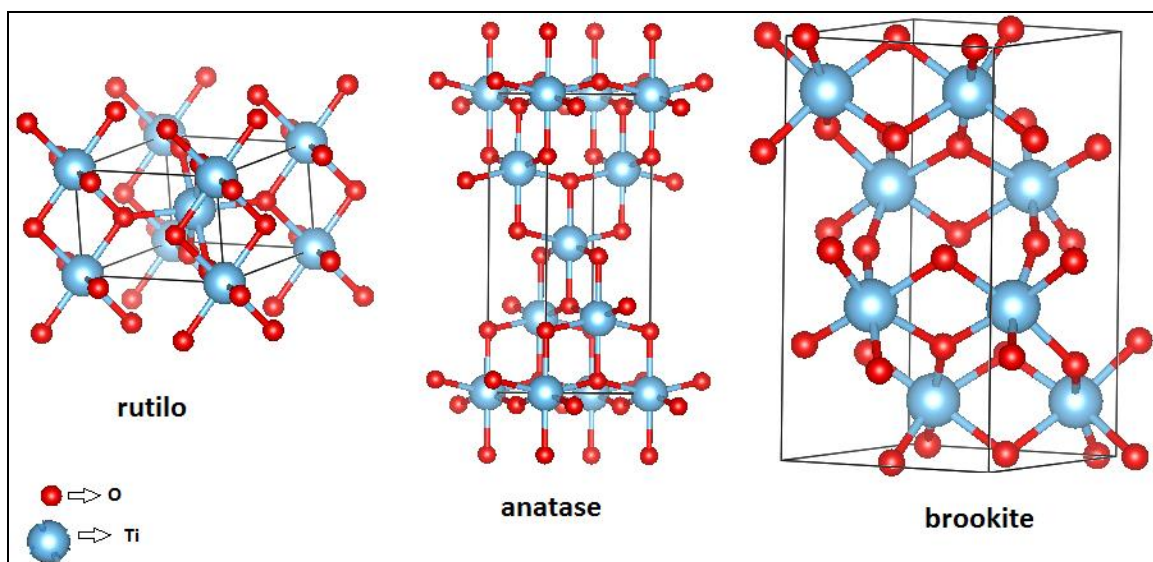


Figura 2-2 – Estruturas alotrópicas do dióxido de titânio

Estas diferentes formas polimórficas, bem como os compostos de TiO_2 formados pelas mesmas, são utilizadas em processos fotocatalíticos. É bem conhecido na literatura que a forma anatase possui um *gap* de energia de 3,2 eV, já a forma rutilo possui um *gap* de 3,0 eV e a forma brookite um *gap* de 3,4 eV^{15,33}.

A diferença de energia entre as duas formas é a principal razão que torna a fase anatase mais atrativa do que o rutilo para este fim. A borda da banda de condução (BC) da anatase excede a borda da BC do rutilo em aproximadamente 0,2 eV. Esta maior quantidade de energia no sistema é relacionada com a maior eficiência nas reações, dada a taxa de recombinação e^-/h^+ para a anatase^{15,33}.

O produto conhecido como Degussa P25 TiO_2 (formado por 75% anatase e 25% rutilo) é um catalisador comercial comumente utilizado. A literatura descreve que esta composição apresenta uma maior eficiência fotocatalítica em relação aos catalisadores formados somente por anatase³⁵. Esta afirmação é justificada pela formação de uma “ponte eletrônica” entre a BC do rutilo e a BC da anatase que permite uma maior captação de elétrons, em comparação com a fase anatase pura. Dessa forma, há uma maior estabilidade das cargas separadas e a obstrução da recombinação de cargas^{15,35}.

O cristal brookite não é tão utilizado e estudado como as outras duas formas alotrópicas do dióxido de titânio e o composto misto P25, contudo, estudos recentes vêm demonstrando seu potencial de aplicação^{13,36}. Tran e colaboradores publicaram um trabalho de fotocatalise oxidativa para a degradação de ibuprofeno, fenol e ácido cinâmico. Foi observado que a forma brookite apresenta uma capacidade catalítica apreciável¹³.

Neste trabalho, o alvo de estudo é a fase anatase, devido as suas ótimas características fotocatalíticas. A modelagem molecular das superfícies foi realizada a partir dos átomos contidos no plano cristalino (101) e (001). O plano (101) é conhecido na literatura por apresentar uma maior estabilidade de formação e no crescimento do cristal^{14,37,38}. Lazzeri e colaboradores¹⁴ demonstraram experimentalmente que o plano (101) constituía 94% da superfície do cristal, considerando a presença dos planos (001), (011), (100). Já o plano (001) é conhecido por sua maior reatividade, sendo encontrado em menor quantidade na forma de equilíbrio, devido a sua instabilidade¹⁴.

A Figura 2.3 mostra uma imagem de MEV (Microscopia eletrônica de varredura) e representações das superfícies do cristal anatase em diferentes direções das superfícies citadas.

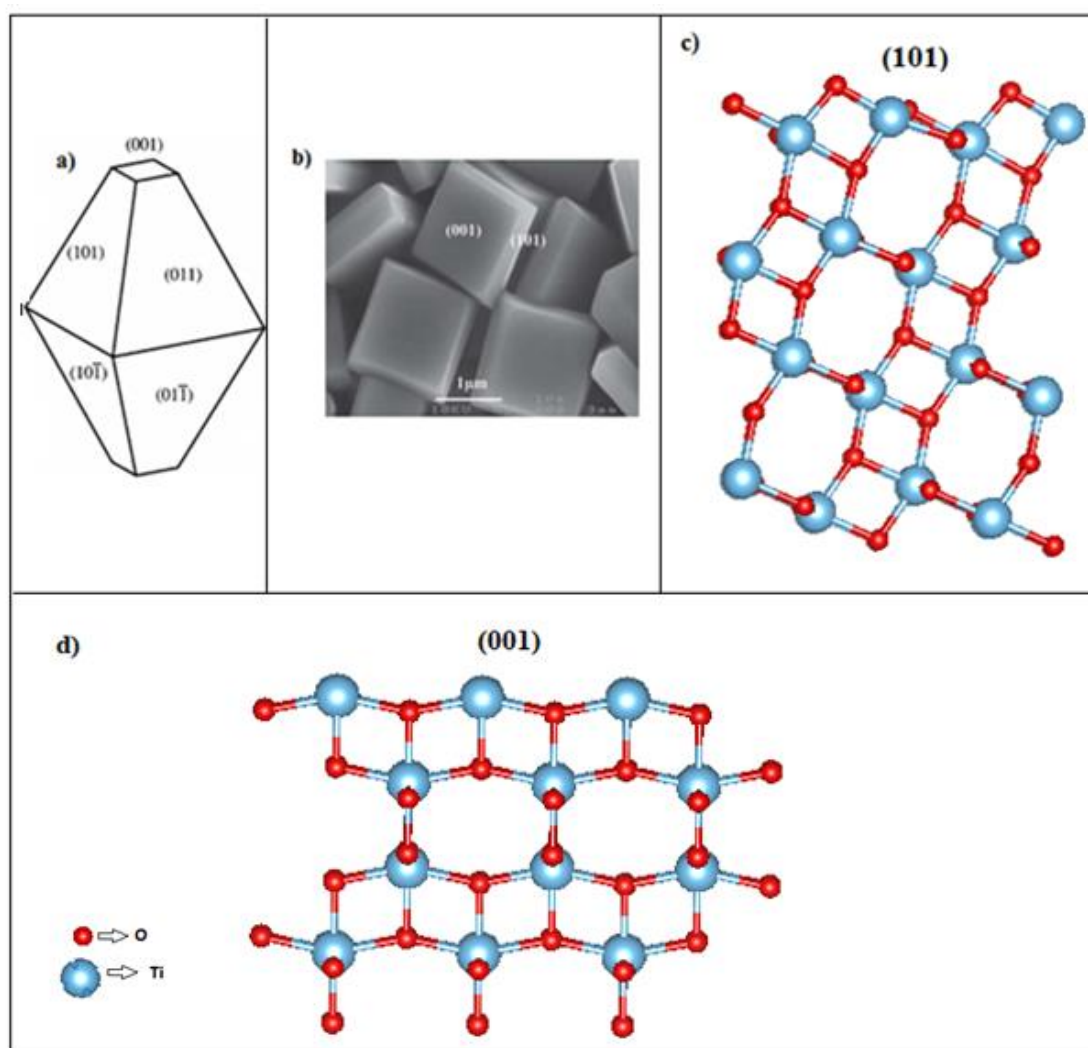


Figura 2.3 – a) Representação da forma de equilíbrio do cristal TiO₂ na fase anatase. Reimpresso do trabalho de Lazzeri e colaboradores b) Imagem MEV (microscopia eletrônica de varredura) de folhas de TiO₂ anatase com exposição das faces (001) e (101). Reimpresso do trabalho de Wen e colaboradores c) Modelo de superfície de TiO₂, construído a partir do cristal anatase na direção (101). d) Modelo de superfície de TiO₂, construído a partir do cristal anatase na direção (001).

O catalisador constituído por dióxido de titânio na forma anatase, com os planos de crescimento nas direções (101) e (001), é comumente citado na literatura pela sua aplicabilidade em processos fotocatalíticos. Contudo, as pesquisas atuais objetivam aprimorar estes catalisadores por meio de alterações nas superfícies de dióxido de titânio, afim de potencializar a eficácia dos mesmos nas reações fotocatalíticas.

2.3. Dopagens em catalisadores de dióxido de titânio na otimização de processos fotocatalíticos

As vantagens da utilização do dióxido de titânio como catalisador nos processos fotocatalíticos se devem ao baixo custo do material, preparo simples do catalisador, alta estabilidade, ausência de toxicidade e um alto potencial na degradação de compostos orgânicos³³. Contudo, existem algumas desvantagens para esse catalisador, como o alto valor do *band gap* e a alta taxa de recombinação elétron/buraco (e^-/h^+), sendo estes as chaves para a melhoria do catalisador de dióxido de titânio¹⁵.

O alto valor do *band gap* do dióxido de titânio é responsável pelo alto potencial na degradação de compostos orgânicos, mas por outro lado restringe a absorção de luz somente à irradiação direta de uma fonte de luz ultra-violeta (UV), não sendo possível realizar o processo pela absorção de luz solar^{15,33}.

A rápida recombinação elétron/buraco (e^-/h^+) também compromete a eficácia do processo, pois promove a diminuição na formação dos radicais livres, conseqüentemente, a diminuição dos processos de oxidação e redução dos compostos orgânicos¹⁵.

Nesse sentido, uma das alternativas para minimizar essas desvantagens é a dopagem que permita ao fotocatalisador ser sensível á luz visível ou luz solar, de forma que haja uma maior separação das cargas fotogeradas, o que diminui a velocidade de recombinação e aumenta a eficiência fotocatalítica¹⁵.

São descritos na literatura diversos tipos de dopagem, em relação a constituição dos elementos dopantes. A dopagem pode ser realizada por metais nobres (Pd³⁹, Pt^{40,41}, Au⁴², Ag⁴³, Ru⁴⁴, Ir⁴⁵), metais de terras raras (Eu⁴⁶, Yb⁴⁶, Ce⁴⁷), metais de transição (V⁴⁸, Cu⁴¹, Fe⁴⁹, Ni^{50,51}, Mn⁵¹, Zn⁵¹) e não metais (N^{39,50,52-54}, C⁵³, S⁵⁴, F⁵⁴).

A dopagem por metais tem como objetivo a adição de estados no intervalo entre a banda de condução e a banda de valência. Essas “impurezas” alteram a estrutura de banda do TiO₂,

2.4. Estudos recentes desenvolvidos na área de otimização de processos catalíticos e mecanismos de adsorção

Um dos grandes desafios da pesquisa fotocatalítica é desenvolver um catalisador que possa ser ativado por luz visível ou luz solar e ainda manter um forte potencial de redução e oxidação.

Estudos teóricos aplicados ao aprimoramento de processos fotocatalíticos estão sendo desenvolvidos com o intuito de gerar informações que guiem os processos experimentais.

Na Phatalung e colaboradores, realizaram testes com monodopagens catiônicas (Ga, Sc, V, Nb, Mo, Se), aniônicas (C, N e F) e as co-dopagens cátion-cátion (V-Ga, V-Sc), ânion-ânion (F-N) e cátion-ânion (V-N, Nb-N, Se-C, Mo-C), apresentadas na Figura 2.5. Para investigar a estrutura eletrônica por técnicas da química quântica, alterações nas BV e BC e a energia de formação da superfície de TiO₂ com os dopantes, foi utilizada a teoria do funcional de densidade (DFT) com o funcional de correlação e troca, a Aproximação de Densidade Local (LDA) e a projeção de onda aumentada (PAW). O funcional híbrido Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06), também foi utilizado, para otimizar as estruturas que obtiveram os melhores resultados com a metodologia LDA.⁵

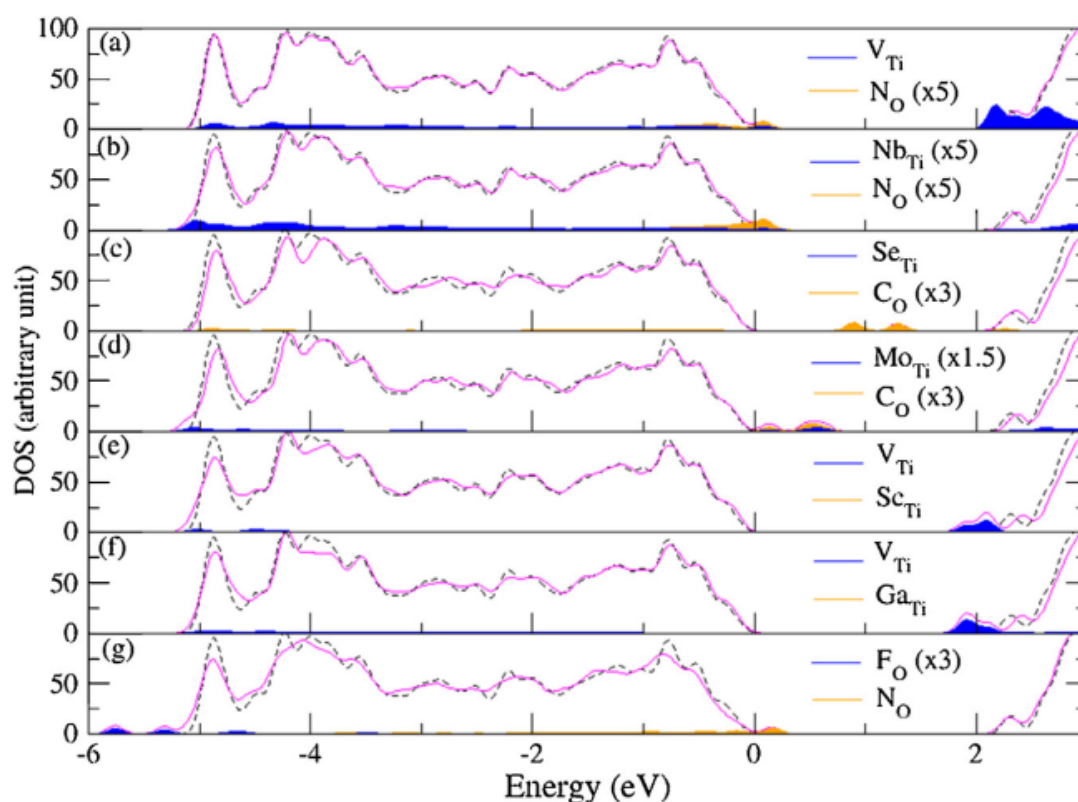


Figura 2.5 – Resultados da densidade de estados total (TDOS) de co-dopagens obtidos por cálculos DFT-LDA. Reimpresso do trabalho de Na Phattalung e colaboradores.⁵

Por meio da avaliação dos gráficos de densidade de estados total (TDOS) e parcial (PDOS), foi observado que a co-dopagem (V-N) apresentou as melhores condições para otimizar o processo de fotocatalise, pois há o aumento de 0,26 eV da BV e a diminuição da BC da ordem de 0,24 eV. Os autores descreveram que essa alteração nas bordas das bandas estabelece melhores condições para uso em fotocatalise, como no processo anti-bacteriano e na degradação de compostos orgânicos poluentes.⁵

O trabalho de Huang e colaboradores é semelhante ao trabalho citado no parágrafo anterior, com um estudo de dopagens substitucionais e intersticiais com La e N. Huang e colaboradores utilizaram o método DFT, utilizando o funcional de correlação e troca GGA, com a parametrização Perdew-Burke-Ernzerhoff (PBE). A Aproximação do Gradiente Generalizado mais a correção do Parâmetro de Hubbard (GGA+U) também é aplicado ao estudo para corrigir os valores subestimados do *gap* obtidos com o método DFT-GGA⁵⁹. Este trabalho indicou que a co-dopagem substitucional com La e N apresentou um melhor resultado do que as monodopagens e as outras co-dopagens testadas⁵⁹.

Yao e colaboradores, estudaram o mecanismo de adsorção de COV's, (acetaldeído, metil-acetato e acetona) em uma superfície de TiO₂ anatase na direção (001), utilizando o método DFT-GGA, com o funcional PBE. (Realizaram as análises da energia de adsorção (eV), densidade de estados localizada (LDOS) e a diferença de densidade de carga (CDD) e constataram que entre os adsorbatos analisados, o acetaldeído apresentou a maior energia de adsorção, ou seja, maior estabilidade em relação aos outros adsorbatos. Também constataram a formação da ligação do átomo de titânio pentacoordenado (Ti_{5c}) com o átomo de oxigênio do grupo carbonila (C=O), em todos os adsorbatos (C—O—Ti_{5c}) e concluíram que este é o mecanismo de adsorção mais favorável de ocorrer⁶⁰.

Zhang e colaboradores avaliaram a estrutura eletrônica, propriedade óptica e estabilidade da superfície de TiO₂ anatase (101), com as possibilidades de dopagem com Cu, realizando dopagens substitucionais do O (Cu_O) como do Ti (Cu_{Ti}). Os métodos utilizados nos cálculos de otimização foram o método DFT-GGA com o funcional PBE. Também foram utilizados os métodos GGA+U e HSE06⁶¹.

Os autores definiram as melhores posições do dopante pela variação de energia da superfície e por meio dos gráficos TDOS e PDOS e a diminuição do *gap* das estruturas dopadas em relação a estrutura pura⁶¹.

Na Tabela 2.1, encontra-se um resumo dos trabalhos recentes experimentais e teóricos na área de pesquisa em fotocatalise utilizando o dióxido de titânio como catalisador:

Tabela 2.1 – Levantamento de estudos experimentais e teóricos recentes aplicados à pesquisa de processos fotocatalíticos.

Tipo de trabalho	Métodos utilizados	Sistema	Dopantes	Ano de publicação	País	Ref.
Experimental	XRD, SEM, FTIR, XPS, GC-FID	BTEX - TiO ₂	N, C e S	2016	Coréia do Sul	6
Experimental	XRD, XPS, XANES, HPLC-UV	4-Chlorophenol - TiO ₂	Pt	2017	Japão	40
Experimental	XRD, XPS, Espectrofotometria UV-VIS, ICP-AES	Laranja de Metila e Rhodamina - TiO ₂	Ce	2017	China	47
Experimental	TEM, SEM, EDX, XPS, GC-BID	CO ₂ , H ₂ , CO - TiO ₂	Cu e Pt	2018	República Theca, Polônia e Taiwan	41
Experimental	XRD, TEM, DRS, Espectroscopia de absorção UV-VIS	Laranja de Metila - TiO ₂	Fe	2018	Canadá e Estados Unidos	49
Teórico e Experimental	XRD, TEM, DFT-GGA, DFT-GGA+U, DFT+D (VASP)	Catecol, Ác. Salicílico, Ác. Ftálico, Ác. Tereftálico - TiO ₂	-	2016	Polônia	62
Teórico e Experimental	XANES, XPS, DFT-LDA (QUATUM EXPRESSO)	Análise TiO ₂ com dopantes	Ti - V O - N	2018	Itália e França	6
Teórico	DFT-LDA, HSE06 (VASP)	Análise TiO ₂ com dopantes	Ti - Ga, Sc, V, Nb, Mo, Se. O - C, N, F	2017	Tailândia e Coréia do Sul	5
Teórico	DFT-GGA, DFT-GGA+U (VASP)	Análise TiO ₂ com dopantes	Ti - La, O - N	2017	China	59
Teórico	DFT-GGA, DFT-GGA+U, HSE06 (CASTEP)	Análise TiO ₂ com dopantes	Ti - Cu, O - Cu	2017	China	61
Teórico	DFT-GGA (VASP)	Acetaldeído, Acetona, Metil-Acetato - TiO ₂	-	2017	China	60
Teórico	DFT-GGA, DFT-D (VASP)	Diaminoetano e Propilamina - TiO ₂	-	2017	França e Itália	63

Capítulo 3

3. ASPECTOS TEÓRICOS

3.1. Métodos utilizados

Os resultados foram obtidos por meio de métodos da química quântica, em que serão abordados de forma resumida os fundamentos e as principais características de cada método.

Os métodos utilizados foram selecionados de acordo com a aplicação, ou seja, métodos teóricos convenientes para o estudo de superfícies sólidas, consolidados por pesquisas recentes da área fotocatalise e nos estudos de superfícies de sólidos e adsorções.

3.1.1. Equação de Schrödinger

A equação de Schrödinger é uma equação diferencial parcial linear, postulada pelo físico austríaco Erwin Schrödinger no ano de 1925 e publicada em 1926, que permite a descrição do estado quântico de um sistema molecular⁶⁴⁻⁶⁵.

A Equação 3.1 apresenta a equação Schrödinger independente do tempo:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V \right] \Psi(x, t) = E\Psi(x, t) \quad (3.1)$$

O lado direito apresenta o autovalor energia total do sistema (E), do lado esquerdo da equação tem-se o somatório dos operadores da energia cinética e potencial do sistema. Na equação \hbar é a constante de Planck (h) dividida por 2π , m_e a massa do elétron, ∇^2 o operador laplaciano de segunda ordem e Ψ a função de onda do sistema⁶⁴⁻⁶⁵.

A Equação de Schrödinger independente do tempo e não relativística é apresentada na Equação 3.2, onde \hat{H} representa o operador Hamiltoniano aplicado à função de onda, ou seja:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.2)$$

Este operador pode ser escrito para um sistema composto por N elétrons e M núcleos da seguinte forma:

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^K \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^K \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3.3)$$

Nesta equação, em unidades atômicas, as notações i e j representam elétrons, A e B representam núcleos atômicos, M_A a razão entre a massa do núcleo A pela massa de 1 elétron, Z_A o número atômico do núcleo A , Z_B o número atômico do núcleo B , ∇_i^2 e ∇_A^2 representam os operadores laplacianos diferenciais em relação as coordenadas eletrônicas e nucleares, respectivamente, R_{AB} a distância entre os núcleos A e B , r_{ij} a distância entre os elétrons i e j e r_{iA} a distância entre o elétron i e o núcleo A ⁶⁴.

Os termos do lado direito da Equação 3.3 representam:

- $\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2$ – Operador de energia cinética dos elétrons (T_e);
- $\sum_{A=1}^K \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2$ – Operador de energia cinética dos núcleos (T_N);
- $\sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^K \frac{Z_A}{r_{iA}}$ – Atração coulombiana entre elétrons e núcleos (V_{N_e});
- $\sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}}$ – Repulsão elétron-elétron (V_{e-e});
- $\sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$ – Repulsão núcleo-núcleo (V_{N-N}).

Para sistemas poliatômicos, são necessárias as aplicações de métodos aproximados⁶⁴.

A aproximação de Born-Oppenheimer (ABO) é a primeira aproximação aplicada a Equação 3.3. Esta aproximação leva em consideração o fato da massa do núcleo ser muito maior (1836 vezes) do que a massa do elétron e que a velocidade dos elétrons é muito maior do que a velocidade dos núcleos. A segunda afirmação é que os elétrons se movem sobre um campo de núcleos fixos^{64,66}.

A partir das afirmações acima, o segundo termo da Equação 3.3 (T_N) pode ser desconsiderado e o quinto termo (V_{N-N}), passa a ser uma constante. Com a ABO, pode-se separar a resolução da equação de Schrödinger em duas partes, uma eletrônica e outra nuclear. As Equações 3.4 e 3.5 representam o Hamiltoniano eletrônico e o Hamiltoniano nuclear⁶⁴:

$$\hat{H}_{elec} = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^K \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.4)$$

$$\hat{H}_{nuclear} = \sum_{A=1}^K \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{total}(\{R_A\}) \quad (3.5)$$

A equação de Schrödinger nuclear se encarrega da descrição dinâmica do sistema molecular (vibração, rotação e translação da molécula), enquanto a equação de Schrödinger eletrônica descreve todas as propriedades eletrônicas dos sistemas moleculares. Neste trabalho, nos concentraremos na equação de Schrödinger eletrônica. Dois métodos muito empregados no cálculo da energia eletrônica são a Teoria do Hartree-Fock (HF) e a Teoria do Funcional de Densidade (DFT).

3.1.2. Teoria do Hartree-Fock

A teoria foi desenvolvida de maneira independente por Douglas Hartree no ano de 1928 e por Slater e Fock no ano de 1930⁶⁷⁻⁷⁰.

Como mencionado no item anterior, a equação de Schrödinger independente do tempo não tem solução analítica para um sistema de mais de 2 corpos. Esta equação não possui as coordenadas de spin $\alpha(\omega)$ (*spin up*) e $\beta(\omega)$ (*spin down*) e também não descreve o princípio da antissimetria requerido na química quântica, determinado pelo princípio de exclusão de Pauli^{64,66}.

A descrição completa de um elétron é dada pela função orbital espacial e da função do spin, em que para cada função espacial do orbital tem-se duas funções spin orbital $\alpha(\omega)$ (*spin up*) e $\beta(\omega)$ (*spin down*)^{64,66}. A Equação 3.6 é a função de onda spin-orbital para um elétron:

$$\chi(x) = \begin{cases} \psi(r)\alpha(\omega) \\ \text{ou} \\ \psi(r)\beta(\omega) \end{cases} \quad (3.6)$$

Na equação acima $\chi(x)$ representa a função total do elétron, com x representando ambas as coordenadas (espacial e spin), $\psi(r)$ representa a função espacial e $\alpha(\omega)$ (*spin up*) e $\beta(\omega)$ (*spin down*) a função spin do orbital.

A partir da descrição apropriada da função de onda de um elétron, podemos descrever agora, um sistema com N-elétrons. Primeiramente temos que considerar que todos os elétrons são indistinguíveis e negligenciar a interatividade elétron-elétron^{64,66}. Com estas considerações podemos determinar o Hamiltoniano na forma da Equação 3.7:

$$H = \sum_{i=1}^N h(i) \quad (3.7)$$

O termo $h(i)$ é o operador que descreve a energia cinética e potencial de um elétron e K núcleos. Este operador possui um conjunto de autofunções que é equivalente ao produto da energia deste elétron com o conjunto de funções spin-orbitais. A Equação 3.8, descreve esta afirmação:

$$h(i)\chi_j(x_i) = \varepsilon_i\chi_j(x_i) \quad (3.8)$$

Se aplicarmos a Equação 3.8 a todos os elétrons, temos o aparecimento do operador H (Equação 3.7), sendo que a sua autofunção corresponde ao produto das funções de onda spin-orbitais de cada elétron. A autofunção do Hamiltoniano é descrita na Equação 3.9:

$$\Psi^{HP}(x_1, x_2, \dots, x_N) = \chi_i(x_1)\chi_j(x_2) \dots \chi_k(x_N) \quad (3.9)$$

A partir das considerações que levaram a formação da Equação 3.8, podemos afirmar que a soma das energias de cada spin-orbital é fornecida pelo autovalor E (Equação 3.10) e podemos determinar a relação do H com o autorvalor E e a autofunção com muitos elétrons denominada Produto de Hartree (Ψ^{HP}) dada pela equação 3.11:

$$E = \varepsilon_i + \varepsilon_j + \dots + \varepsilon_k \quad (3.10)$$

$$H\Psi^{HP} = E\Psi^{HP} \quad (3.11)$$

Contudo o Produto de Hartree não satisfazia o princípio da antissimetria. Slater e Fock demonstraram que este princípio poderia ser satisfeito através do uso de determinantes^{64,66}.

Esta afirmação de Slater e Fock pode ser demonstrada por um sistema de dois elétrons. Primeiramente, colocamos o elétron 1 na função spin-orbitais χ_i e o elétron 2 em χ_j , temos a expressão da Equação 3.12:

$$\Psi_{12} = (x_1, x_2) = \chi_i(x_1)\chi_j(x_2) \quad (3.12)$$

Invertendo as posições do elétron 1 e 2 nas funções χ_j e χ_i :

$$\Psi_{21} = (x_1, x_2) = \chi_i(x_2)\chi_j(x_1) \quad (3.13)$$

Por meio de uma combinação linear dos dois produtos de Hartree, podemos satisfazer o princípio da antissimetria que, na Equação 3.14, é confirmado pelo sinal negativo entre os produtos.

$$\Psi(x_1, x_2) = 2^{-\frac{1}{2}} \left(\chi_i(x_1)\chi_j(x_2) - \chi_i(x_2)\chi_j(x_1) \right) \quad (3.14)$$

O fator $2^{-\frac{1}{2}}$ é o fator de normalização. A equação acima pode ser descrita na forma de determinante (Equação 3.15) que é uma forma de expandir a autofunção eletrônica num conjunto completo de funções determinantes^{64,66,71}. Estes determinantes são conhecidos como determinantes de Slater. E são escritos com 2 elétrons:

$$\Psi(x_1, x_2) = 2^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) \end{vmatrix} \quad (3.15)$$

E para um sistema de N elétrons:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = (N!)^{-\frac{1}{2}} \begin{bmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) & \dots & \chi_k(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) & \dots & \chi_k(x_2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \chi_i(x_N) & \chi_j(x_N) & \dots & \chi_k(x_N) \end{bmatrix} \quad (3.16)$$

A partir deste ponto, a resolução da equação de Hartree-Fock se dá por um método iterativo. O procedimento para a resolução da equação de Hartree-Fock é denominado de método do campo autoconsistente. (SCF – *Self Consisted Field*)^{64,66,71}.

A ideia do método SCF é que a partir de uma tentativa inicial dos spin-orbitais, calcula-se o campo médio experimentado por elétron. A partir desta informação promove-se a resolução da equação de Fock, para um novo conjunto de orbitais de spin. Usando estes novos orbitais, tem-se um novo campo médio. Este processo é repetido até se obter os critérios de convergência^{64,66,71}.

3.1.3. Teoria do Funcional de Densidade

A teoria do funcional de densidade é um método mecânico quântico que se fundamenta na densidade eletrônica para a determinação do estado quântico em um sistema eletrônico^{66,71}.

O desenvolvimento desta teoria tem início no começo do século XX, com Drude, fazendo aplicações da teoria dos gases a um metal. A partir deste estudo, outros modelos foram propostos com o intuito de desenvolver um funcional de energia a partir do comportamento de um gás de elétrons. Um dos trabalhos mais reconhecidos como pioneiros desta teoria é o modelo de Thomas-Fermi⁷¹⁻⁷⁴.

Contudo, o funcional desenvolvido por este modelo continha limitações, principalmente por não considerar as interações elétron-elétron e não permitir a determinação do estado quântico de camadas de átomos ou ligações químicas^{66,71}.

No ano de 1964, Pierre Hohenberg e Walter Kohn demonstraram que a energia molecular no estado fundamental e outras propriedades moleculares podem ser determinadas a partir do funcional de densidade eletrônica ($\rho(r)$). Hohenberg e Kohn estabeleceram os teoremas fundamentais desta teoria^{66,71,72,75}.

O primeiro teorema estabelece que a densidade eletrônica pode determinar o potencial externo (potencial que intermedia a interação entre as cargas do núcleo atômico e os elétrons) e o número de elétrons. Com estas duas informações, pode-se determinar o Hamiltoniano e por consequência a energia do sistema^{66,71,72}. A equação 3.17 descreve a relação entre o número total de elétrons e o funcional de densidade, enquanto a equação 3.18, a dependência da energia do sistema determinado com a densidade eletrônica:

$$\int \rho(r)dr = n \quad (3.17)$$

$$E = E[\rho(r)] \quad (3.18)$$

O segundo teorema descreve que a energia de uma densidade eletrônica aproximada $\tilde{\rho}(r)$ será sempre maior ou igual a energia exata do sistema. Desde que essa densidade eletrônica cumpra as seguintes condições (Equações 3.19 e 3.20):

$$\tilde{\rho}(r) \geq 0 \quad (3.19)$$

$$\int \tilde{\rho}(r)dr = n \quad (3.20)$$

Desse modo, podemos determinar a energia de um sistema eletrônico, por meio da resolução da equação de Schrödinger eletrônica, com as considerações da ABO e os dois teoremas de Hohenberg e Kohn, da seguinte forma (Equação 3.21):

$$E_0 = E_v[\rho] = F[\rho] + \int \rho(r)\vartheta(r)dr \leq E_v[\tilde{\rho}] = F[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(r)\vartheta(r)dr \quad (3.21)$$

Na Equação 3.21, o termo E_0 é a energia do estado fundamental, $E_v[\rho]$ é a energia em função do funcional de densidade com dependência do potencial externo, $F[\rho]$ é o funcional universal que engloba os operadores de energia cinética e potencial, comum a todos os sistemas eletrônicos, $\vartheta(r)$ é o potencial externo e o termo $\tilde{\rho}$ representa a densidade eletrônica aproximada^{66,71,72}.

Os teoremas de Hohenberg e Kohn deram consistência para o cálculo da energia do estado fundamental a partir de um funcional de densidade aproximado $\tilde{\rho}(r)$. Em 1965, Kohn e Shan desenvolveram uma proposta que permitia determinar a densidade eletrônica no estado fundamental^{66,71,72,76}.

Primeiramente, Kohn e Shan desenvolveram um novo funcional universal, $G[\rho]$ (Equação 3.22), cujos os operadores de energia cinética e potencial consideravam o sistema não interagente e interagente, com a densidade de um sistema interagente.

O segundo passo de Kohn e Shan foi determinar um Hamiltoniano (H^{KS}) (Equação 3.23) de um sistema não interagente que possuísse um potencial local efetivo $\vartheta_{ef}(r)$.

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (3.22)$$

$$H^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \vartheta_{ef}(r) \quad (3.23)$$

Na Equação 3.22 o termo $T_s[\rho]$ se refere a energia cinética de um sistema não interagente e $E_{xc}[\rho]$ é a energia potencial que inclui a troca e correlação elétron-elétron quântico e a diferença entre a energia cinética de um sistema interagente e não interagente^{66,71,72}.

Como o operador Hamiltoniano (H^{KS}) é descrito para um sistema não interagente, pode-se obter as autofunções de onda de Kohn-Shan (Ψ^{KS}) para este sistema da mesma forma que a Teoria do Hartree-Fock, por meio de uma função de onda antissimétrica representada por um determinante de Slater (Equação 3.16).

A partir da resolução da equação de Schrödinger de um sistema não interagente, determina-se as funções de onda de Kohn-Sham (Ψ^{KS}). Determinada esta função de onda, torna-se possível obter a densidade eletrônica fundamental (Equação 3.24) e, conseqüentemente, o potencial efetivo (Equação 3.25). As equações de Kohn-Sham são resolvidas por um procedimento autoconsistente (KS-SCF - Kohn-Sham *Self Consistent Field*)^{66,71,72}. O KS-SCF está representado abaixo, pelas Equações 3.24, 3.25 e 3.26:

$$\begin{array}{l} \rho(r) = \sum_l^N n_l |\Psi^{KS}(r)|^2 \quad (3.24) \\ \downarrow \\ \vartheta_{ef}(r) = \vartheta(r) + \int \frac{\rho(r_1)}{|r-r_1|} dr_1 + \vartheta_{xc}(r) \quad (3.25) \\ \downarrow \\ -\frac{1}{2}\nabla^2 + \vartheta_{ef}(r) = \varepsilon_i \Psi^{KS} \quad (3.26) \end{array}$$

A variável n_i representa o número de elétrons no sistema (Equação 3.24), a função $\vartheta(r)$ representa o potencial local dependente do espaço, $\rho(r_1)$ trata-se da função densidade eletrônica dependente do espaço r_1 , $\vartheta_{xc}(r)$ é o potencial de troca e correlação (Equação 3.25).

A equação da energia total é determinada pela equação 3.27, abaixo:

$$E = \sum \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1-r_2|} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho] - \int \rho(r)\vartheta_{xc}(r)dr \quad (3.27)$$

O termo $E_{xc}[\rho]$ na Equação 3.27, trata-se da energia de troca e correlação eletrônica. Um passo determinante para se obter resultados de qualidade, é utilizar uma boa aproximação para a determinação deste termo^{66,71,72}.

Existe uma discussão entre os pesquisadores sobre a eficácia das aproximações do método DFT em relação ao método HF e outros métodos correlacionados (Coupled-Cluster, Interação de Configuração e métodos perturbativos). O desenvolvimento de funcionais de troca e correlação ainda é uma área em expansão e existe um consenso entre os pesquisadores que dificilmente será possível a determinação de um funcional geral para todos os sistemas e propriedades⁷¹.

Atualmente, os funcionais de troca e correlação devem ser aplicados de acordo com as propriedades de interesse a serem estudadas⁷¹.

Na literatura, encontra-se modelos para funcionais de troca e correlação, como o modelo de Thomas-Fermi-Dirac (M-TFD), modelo de dispersão múltipla (MS - *Multiple Scattering*), SCF-modelo de ondas planas dispersas (SCF- X_α -SW - *Size Consisted Fields - Scattered Plane Waves*), modelo de Becke do Gradiente Corrigido (BGC - *Becke Gradient Corrected*), modelo de Aproximação de Densidade Local (LDA - *Local Density Approximation*), modelo de Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA - *Generalized Gradient Approximation*), dentre outros^{71,72}.

Neste trabalho, foram utilizados a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA), a Aproximação do Gradiente Generalizado com a correção de Hubbard (GGA+U), com a correção da dispersão semi-empírica de Grimme (GGA+vdW-D2, GGA+vdW-D3) e com a utilização simultânea das duas correções (GGA+U+vdW-D2 e GGA+U+vdW+D3). A aproximação GGA e as suas respectivas correções são abordadas nos tópicos abaixo.

3.1.4. Aproximação do Gradiente Generalizado

O método da Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) trata de um conjunto de diferentes funcionais de troca e correlação que buscam o melhor valor para o termo $E_{xc}[\rho]$ ^{66,71}.

Estes diferentes funcionais foram desenvolvidos com a finalidade de incluir termos que representem um sistema não homogêneo. O GGA é um método baseado na LDA que foi desenvolvido para descrever sistemas homogêneos de gás de elétrons^{66,71,77}.

Entre os funcionais GGA encontrados na literatura e comumente citados, estão os funcionais de Perdew (1986)⁷⁸, Becke (1988)⁷⁹, Lee, Yang e Parr (LYP)⁸⁰ (1991), Perdew e Wang (PW91)⁸¹ (1991) e Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE)⁸² (1996).

A energia de troca e correlação através do funcional GGA pode ser separada conforme a Equação 3.28:

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA} \quad (3.28)$$

O termo E_x^{GGA} trata-se da energia da parte de troca e o termo E_c^{GGA} da parte de correlação^{66,71,77}.

A parte de troca é definida de acordo com a Equação 3.29:

$$E_x^{GGA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}}(r) F(s) dr \quad (3.29)$$

O termo $F(s)$ define os diferentes funcionais. O valor de $F(s)$ igual a 1 determina o formalismo do método LDA. O funcional de troca PBE é definido pela Equação 3.30:

$$F(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + \frac{\mu s^2}{k}} \quad (3.30)$$

As constantes k e μ são adimensionais de valor $k = 0,804$ e $\mu = 0,21951$. A variável s indica a não homogeneidade e se trata do gradiente de densidade reduzido adimensional⁷¹. O valor de s é definido pela Equação 3.31:

$$s = \frac{|\nabla\rho(r)|}{(2k\rho)} \quad (3.31)$$

3.1.5. Aproximação do Gradiente Generalizado com a correção do parâmetro de Hubbard

Os métodos LSDA+U, LDA+U, inicialmente desenvolvidos, buscavam corrigir as falhas dos métodos LSDA e LDA que descrevem inadequadamente a alta correlação e interação eletrônica de Coulomb entre elétrons dos orbitais do tipo d e f , em óxidos de metais de transição^{83,84}.

A literatura demonstra que os métodos DFT-LDA e DFT-GGA, subestimam o intervalo entre a banda de valência e a banda de condução, ou seja, os valores de gap obtidos por estes métodos

apresentam valores menores do que os valores experimentais. Na busca de corrigir essa falha, emprega-se a correção do parâmetro de Hubbard a esses métodos (LDA+U e GGA+U)⁸⁵⁻⁸⁷.

O nome Hubbard vem da teoria denominada Modelo de Hubbard, uma aproximação utilizada nos estudos de física do estado sólido para descrever a transição entre sistemas condutores e isolantes⁸⁸.

Entre as aproximações desenvolvidas e conhecidas na literatura, estão o método desenvolvido por Liechtenstein e colaboradores⁸⁹ e o de Dudarev e colaboradores⁹⁰. Sendo este último, adotado.

Na aproximação de Dudarev e colaboradores, a expressão que determina o Hamiltoniano de energia em um sistema poliatômico que possibilita a troca de elétrons com determinado número de ocupações não preenchidas é obtida através do formalismo Hartree-Fock irrestrito (*Unrestricted Hartree-Fock*) para camadas abertas⁹⁰. A Equação 3.32 apresenta o Hamiltoniano, nestas condições:

$$\langle N_\sigma | \hat{H} | N_\sigma \rangle_{UHF} = \frac{U}{2} \sum_{\sigma, m, m'} n_{m, \sigma} n_{m', -\sigma} + \frac{(U - J)}{2} \sum_{\sigma, m \neq m'} n_{m, \sigma} n_{m', -\sigma} \quad (3.32)$$

O termo U é o parâmetro de interação elétron-elétron de Coulomb local, J o parâmetro de interação de troca local, N_σ é o número não inteiro de elétrons da camada d com projeção de spin σ . O termo $n_{m, \sigma}$ representa o número de ocupações no orbital com momento angular m , com projeção de spin σ na camada d ⁹⁰.

A expressão que determina a energia total utilizando a aproximação GGA+U, desenvolvida por Dudarev e colaboradores, apresentada a seguir:

$$E^{GGA+U} = E^{GGA} + \frac{(U - J)}{2} [(\sum_j \rho_{jj}^\sigma) - (\sum_{j,l} \rho_{jl}^\sigma \rho_{lj}^\sigma)] \quad (3.33)$$

Na Eq. 3.33, os termos ρ_{jj}^σ , ρ_{jl}^σ , ρ_{lj}^σ , são as matrizes de densidade de elétrons na camada d ⁹⁰.

3.1.6. Aproximação do Gradiente Generalizado com a correção semi-empírica de van der Waals, proposta por Grimme

A utilização do método DFT com a aproximação do gradiente generalizado, utilizando o funcional PBE, não quantifica o efeito das interações de dispersão no cálculo da energia. A proposta de Grimme visa descrever o efeito destas interações no cálculo da energia total^{91,92}.

A correção semi-empírica de Grimme propõe a adição do termo $E_{disp.}$ no cálculo da energia de Khon Shan. A equação 3.34 descreve o cálculo total da energia, a equação 3.35 descreve o cálculo da energia de dispersão do tipo GGA+vdw-D2 e a equação 3.36 descreve o cálculo para a energia de dispersão do tipo GGA+vdw-D3^{91,92}.

$$E_{DFT-D} = E_{KS-DFT} + E_{disp.} \quad (3.34)$$

$$E_{disp.} = -S_6 \sum_{i=1}^{N_{at}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{at}} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{dmp}(R_{ij}) \quad (3.35)$$

$$E_{disp.} = \sum_{AB} \sum_{n=6,8,10\dots} S_n \frac{C_n^{AB}}{r_{AB}^n} f_{d,n}(r_{AB}) \quad (3.36)$$

Na equação 3.35 que apresenta o cálculo da energia de dispersão do tipo D2, o termo S_6 é o fator de escala global que depende do funcional de densidade. O termo N_{at} é o número total de átomos, C_6^{ij} é o coeficiente de dispersão para os átomos i e j , enquanto R_{ij} é a distância interatômica e o termo f_{dmp} é a função de rampeamento⁹¹.

Já a equação 3.36 mostra o cálculo da energia de dispersão do tipo D3, o termo S_n é o fator de escala global para diferentes ordens ($n = 6, 8, 10, \dots$), o termo C_n^{AB} é a média isotópica para coeficientes de dispersão de diferentes ordens dos átomos A e B. O termo r_{AB} é a distância internuclear entre os diferentes pares dos átomos A e B, e o termo $f_{d,n}$ é a função de rampeamento para cálculos do tipo DFT-D(N), (Para $N = 0, 1, 2, 3, \dots$)⁹².

3.1.7. Condições de contorno para a descrição eletrônica de sistemas sólidos

Os cristais são caracterizados por possuírem uma estrutura molecular definida, com ligações rígidas entre os átomos constituintes e com arranjo regular periódico. Este tipo de arranjo é denominado Rede de Bravais⁹³.

A resolução da Equação de Schrödinger para elétrons de sólidos, classificados pelas Redes de Bravais, utiliza o Teorema de Blöch⁹³.

Partindo da afirmação que a energia potencial na Rede de Bravais é uma propriedade periódica (Equação 3.38) e que os autoestados do Hamiltoniano podem ser descritos por ondas planas (e^{ikr}), o teorema de Blöch pode ser definido de acordo com a Equação 3.38:

$$U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U(\mathbf{r}), \quad (3.37)$$

Em que \mathbf{R} é a variável que descreve os vetores da rede de Bravais. A partir desta definição, temos:

$$\psi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \psi_{i(\mathbf{k}, \mathbf{R})} \quad (3.38)$$

Na equação 3.39 os autoestados estão associados a autofunção de cada elétron $\psi_{i(\mathbf{k}, \mathbf{R})}$, tendo um vetor de onda \mathbf{k} (também denominado como um novo número quântico) para qualquer \mathbf{R} da Rede de Bravais⁹³.

Estes sistemas são caracterizados pela diferença dos valores do potencial efetivo na região dos núcleos e na região dos elétrons de valência. A variação dos valores de energia potencial na região do núcleo é maior do que na região de valência.

A autofunção plana satisfaz matematicamente a descrição periódica característica de sólidos cristalinos. Estes sistemas são considerados grandes, ou seja, o número de elétrons contidos neste sistema exigiria um número muito grande de autofunção planas para a sua descrição. Este fato implica em um alto custo computacional. Para reduzir esse custo computacional, desenvolveu-se os chamados pseudo-potenciais para substituir os elétrons internos, com a criação dos denominados caroços (*core*). Os pseudo-potenciais promovem uma redução na variação da energia potencial se comparados aos cálculos contendo todos os elétrons.

Nos cálculos que utilizam os pseudo-potenciais, somente os elétrons de valência são tratados de forma explícita de acordo com os métodos definidos.

A literatura descreve a classificação dos pseudo-potenciais como: Norma conservada e “*ultrasoft*”. O primeiro faz uso de um grande número de ondas planas, devido a finalidade destes pseudo-potenciais ser a de simular o potencial real. Já os pseudo-potenciais do tipo “*ultrasoft*” utilizam um menor número de ondas planas nos cálculos, dado que não representa todas as autofunções por autofunções de onda plana e tem como finalidade permitir que os cálculos sejam realizados com a menor energia de corte possível para o conjunto de bases de ondas planas^{94,95}.

Uma alternativa a metodologia com pseudo-potenciais é o método *all-electrons* que representa o potencial de duas formas. A primeira com funções de base nas regiões de centro das posições atômicas. A segunda, na região de valência, com o formalismo de ondas planas⁹⁶.

No ano de 1994, Blöchl desenvolveu o método PAW (*Projector Augmented Wave*) com a finalidade de descrever de forma precisa as rápidas oscilações das funções de onda nas proximidades do núcleo atômico. A diferença do método PAW para o método *all-electrons* está na construção das

autofunções totais (função de onda que representa todos os elétrons). Esta autofunção pode ser descrita em duas partes: a primeira por pseudo-funções, ondas planas que descrevem as funções de onda distantes dos núcleos atômicos e a segunda pelas funções *augmentation*, formada pela combinação linear das funções *all-electron* parciais e pseudo-funções de onda para a descrição de propriedades de funções de onda próximas ao núcleo⁹⁶. O método PAW atua como função de base dos métodos utilizados.

3.2. Modelagem molecular dos sistemas analisados

A modelagem de átomos, *bulks*, superfícies, sistemas de adsorção (superfície + adsorbato) foram realizados. As estruturas de entrada foram geradas e/ou obtidas de 3 formas:

- a) Manualmente;
- b) Importação de banco de dados;
- c) Gerados por programas de modelagem molecular.

As estruturas nesta pesquisa foram geradas manualmente, por arquivos de texto que informam os átomos constituintes do sistema, a quantidade de átomos, as coordenadas (cartesianas, polares ou fracionárias) dos átomos envolvidos no sistema, caso o método de otimização seja periódico, os parâmetros de cela.

As estruturas também podem ser importadas de bancos de dados que fornecem os dados conhecidos na literatura. Os *bulks* otimizados foram obtidos através dos arquivos de informação cristalográfica (*Crystallographic Information File – CIF*) (.cif). Estes arquivos podem ser obtidos no banco de dados, como da União Internacional de Cristalografia (*International Union of Crystallography – IUCr*)⁹⁷ ou ainda no banco de dados do site *Materials Project* da Universidade da Califórnia – EUA⁹⁸.

Foram também otimizadas as células unitárias do dióxido de titânio na forma rutilo e anatase e do pentóxido de vanádio. A Figura 3.1 apresenta as três células unitárias utilizadas:

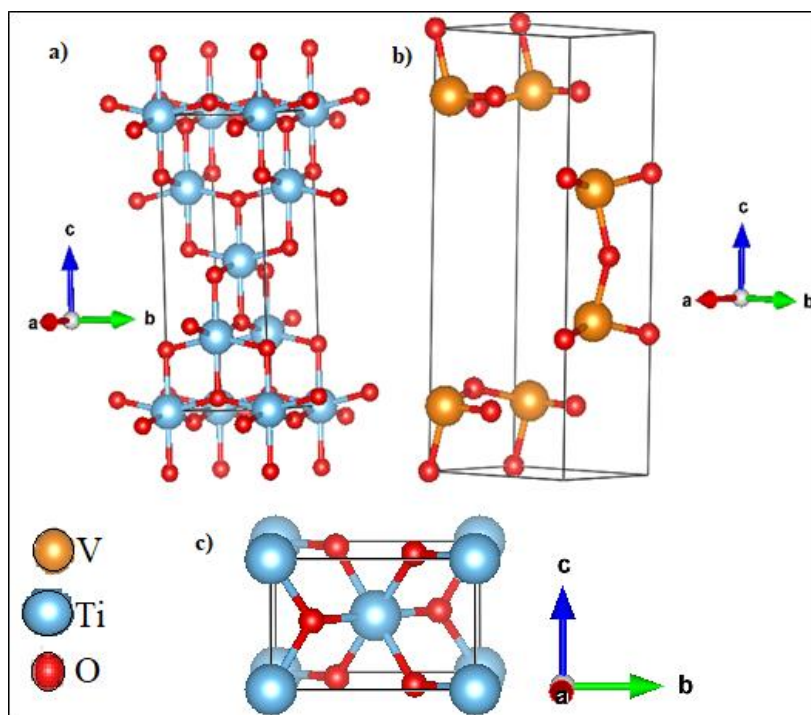


Figura 3.1 – a) Célula unitária TiO_2 anatase b) Célula Unitária V_2O_5 c) Célula Unitária TiO_2 rutilo

As estruturas da superfície e adsorções foram modeladas por meio de alguns softwares de visualização e modelagem molecular. No caso foram utilizados o VESTA (*Visualization for Electronic and Structural Analysis*),^{99,100} P4vasp¹⁰¹ e o MOLDEN¹⁰² (Molecular Electronic Density) e o XcrystDen¹⁰³ (Crystalline Structures and Densities).

A Figura 3.2 mostra a vista lateral e frontal da superfície TiO_2 anatase (101) com os átomos de titânio penta-coordenados (Ti_{5c}) e hexa-coordenados (Ti_{6c}) e oxigênio bi-coordenados (O_{2c}) e tri-coordenados (O_{3c}). Já a Figura 3.3 mostra o sistema de adsorção da superfície TiO_2 anatase (101) com a dopagem substitucional com vanádio (V_{Ti}) na camada externa.

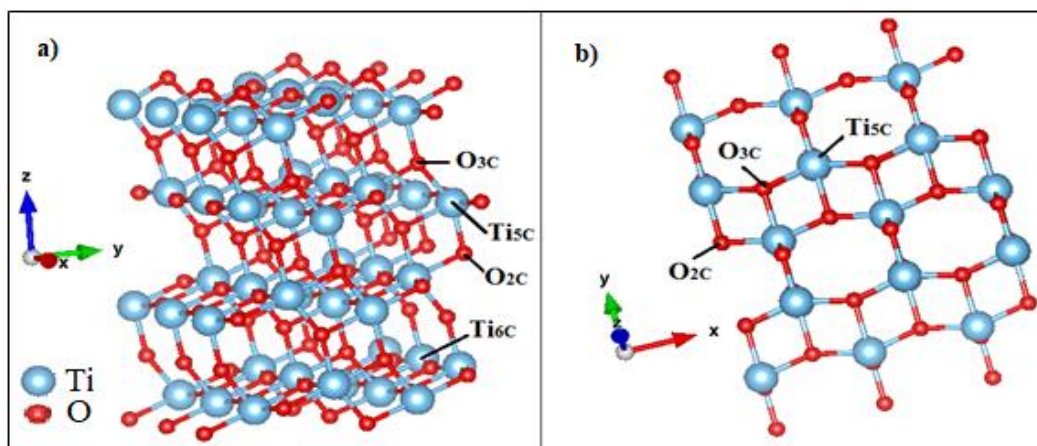


Figura 3.2 – a) Vista lateral da modelagem da superfície TiO_2 (101) anatase; b) Vista superior da modelagem da superfície anatase TiO_2 (101) anatase.

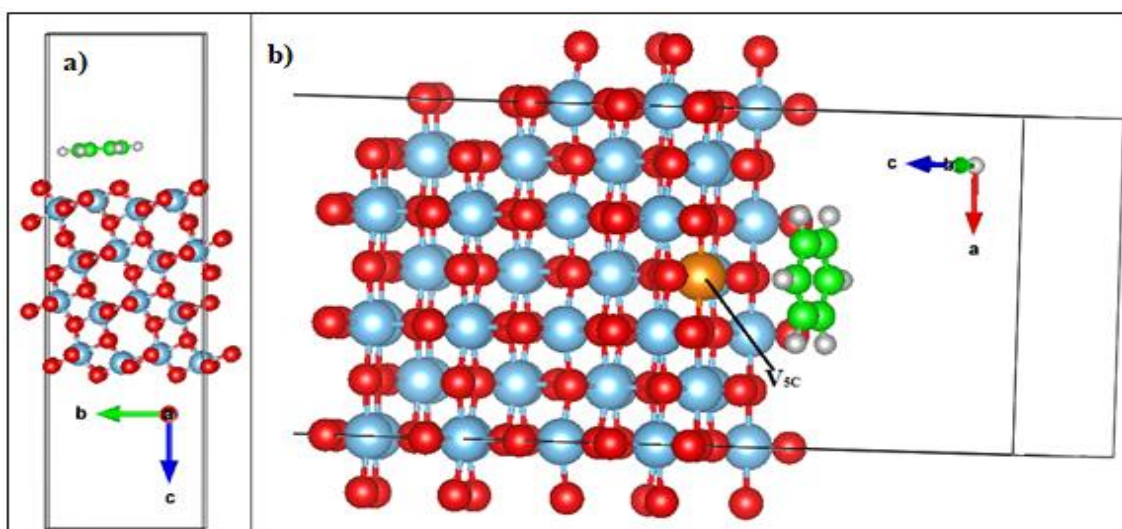


Figura 3.3 – a) Vista lateral do sistema de adsorção do benzeno na superfície TiO_2 (101) anatase dopada com vanádio (V_{Ti}). b) Vista lateral do sistema de adsorção do benzeno na superfície TiO_2 (101) anatase dopada com vanádio (V_{Ti}).

3.3. Metodologia aplicada para as otimizações e análises

Todas as otimizações foram realizadas através do software VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*)¹⁰⁴ com a versão 5.4.1.

Os métodos de cálculo escolhidos para este trabalho são métodos de mecânica quântica que utilizam o teorema de Bloch para aplicação da equação de Schrödinger em sistemas sólidos.

Neste caso, é utilizada a aproximação da teoria do funcional de densidade (DFT) e foram utilizados 2 funcionais de troca e correlação: o método GGA e o métodos híbrido GGA+U que utiliza a teoria do Hartree-Fock para determinar o funcional de troca.

Os principais parâmetros de otimização com suas respectivas palavras-chave dos *inputs* do VASP, que serão citados nos próximos tópicos são:

- Energia de corte (Energia de cutoff – ENCUT);
- Parâmetro de convergência (EDIFF);
- Tipo de relaxação (ISIF);
- Precisão do cálculo (PREC);
- Malha de pontos k (*input* KPOINTS).

No arquivo POTCAR que contém as informações das funções de onda utilizadas, foi definido o método de ondas aumentadas e projetadas (PAW) aplicadas ao funcional PBE (PAW_PBE).

Os próximos tópicos descrevem os principais detalhes do procedimento aplicado nas análises de interesse deste trabalho.

3.3.1. Otimização do parâmetro de Hubbard

Para a determinação do parâmetro de Hubbard, foram otimizadas as células unitárias do TiO₂ anatase, TiO₂ rutilo e V₂O₅ (Figura 3.1) com os métodos GGA e GGA+U.

A otimização da célula unitária do pentóxido de divanádio foi realizada com a energia de corte de 300 eV (ENCUT = 300), com o parâmetro de convergência igual a 7×10^{-4} eV (EDIFF = 0,0007), relaxação do volume total da célula unitária (ISIF=3), sendo utilizado o nível de precisão indicado pelo *software* para cálculos de alta precisão (PREC=*Accurate*). A malha de pontos k utilizada foi 6x4x2.

Para determinar o melhor valor do termo de interação elétron-elétron (U) para a utilização do método GGA+U (Tópico 3.1.5) para o átomo de vanádio, utilizou-se as seguintes palavras-chave:

- LDAU = TRUE;
- LDAUPRINT = 1;
- LDAUTYPE = 2;
- LDAUL = L1, L2;
- LDAUJ = J1, J2;
- LDAUU = U1, U2;
- LMAXMIX = 4.

A palavra-chave LDAU = TRUE, permite o cálculo do termo de troca e correlação através do método GGA+U, LDAUPRINT = 1, descreve as matrizes dos estados ocupados no arquivo de saída OUTCAR. LDAUTYPE = 2 indica a aproximação GGA+U deduzida por Dudarev e colaboradores⁹⁰. LDAUL indica o número quântico do momento angular (l) dos elétrons da camada de valência dos átomos constituintes (No caso: O – 1 (orbital p), V – 2 (orbital d)). LDAUJ, indica o valor do termo de interação de troca local dos átomos constituintes (J) (No caso: O = 0 eV, V = 0 eV). LDAUU indica o valor do termo de interação elétron-elétron dos átomos constituintes, no caso dos átomos de vanádio foi feita uma varredura entre 0 e 9 eV, já para os átomos de oxigênio foi

utilizado somente o valor 0 eV. $LMAXMIX = 4$, permite a descrição da estrutura de bandas para métodos GGA+U.

A otimização das células unitárias do dióxido de titânio anatase e rutilo foram realizadas com a energia de corte de 300 eV ($ENCUT = 300$), com o parâmetro de convergência igual a $6,0 \times 10^{-4}$ eV ($EDIFF = 0,0006$), relaxação iônica com volume de célula constante ($ISIF=2$), sendo utilizado o nível de precisão indicado pelo *software* para cálculos de alta precisão ($PREC=Accurate$). A malha de pontos k utilizada foi $3 \times 3 \times 3$.

Os parâmetros para o método GGA+U foram os mesmos aplicados ao pentóxido de divanádio, com exceção do parâmetro LDAUU para o átomo de titânio no *bulk* anatase. No caso foi feita uma varredura entre 0 e 20 eV.

3.3.2. Análise das superfícies dos catalisadores

As superfícies dos catalisadores avaliadas neste trabalho são constituídas pelo dióxido de titânio anatase na direção (101) e (001). Além das superfícies “puras” constituídas somente por TiO_2 , são realizadas monodopagens catiônica e aniônica com vanádio e nitrogênio, respectivamente, e uma co-dopagem cátion-ânion, também com vanádio e nitrogênio. Ao todo são analisados oito tipos de superfície.

Todas as dopagens são substitucionais, não foram realizados testes com dopagens intersticiais. O intuito deste trabalho é avaliar a influência das dopagens nas adsorções e nos passos da degradação, por isso a dopagem substitucional foi realizada somente na camada exterior. A escolha das dopagens substitucionais se deve as tendências encontradas nos recentes trabalhos de cálculos com superfícies e bulks dopados^{5,6,59}.

As superfícies otimizadas pelos métodos GGA e GGA+U são constituídas de 4 camadas com 144 átomos. A escolha de 4 camadas se deve aos resultados obtidos por Vargas e colaboradores¹⁰⁵ com a análise de camadas do dióxido de titânio anatase na direção (101).

A otimização das superfícies pelos métodos GGA e GGA+U foi realizada com a energia de corte de 300 eV ($ENCUT = 300$), com o parâmetro de convergência igual a $1,0 \times 10^{-4}$ eV ($EDIFF = 0,0001$). A relaxação iônica com volume de célula constante ($ISIF=2$) foi promovida somente para as 2 camadas superiores (camadas onde foram realizadas as adsorções e degradações) ou seja, para 72 átomos, para os outros 72 átomos foi realizado somente o cálculo de energia sem otimização (*single point*). O nível de precisão foi dado pela palavra-chave $PREC=Accurate$. A malha de pontos

k utilizada para a superfície foi 3x3x1. A Figura 3.4 apresenta as camadas que foram promovidas a relaxação (com pontos amarelos) e as não relaxadas para a superfície TiO₂ na direção (101) e a Figura 3.5 apresenta a mesma aplicação para a superfície TiO₂ na direção (001).

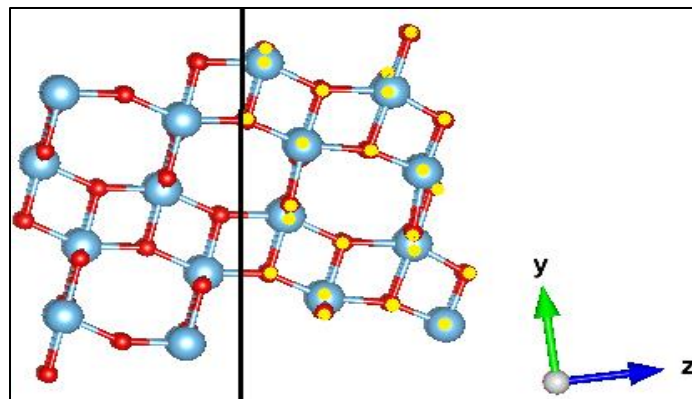


Figura 3.4 – Vista lateral da superfície com 2 camadas relaxadas (átomos marcados em amarelo) e 2 camadas não relaxadas da superfície TiO₂ (101) (4 camadas e 144 átomos).

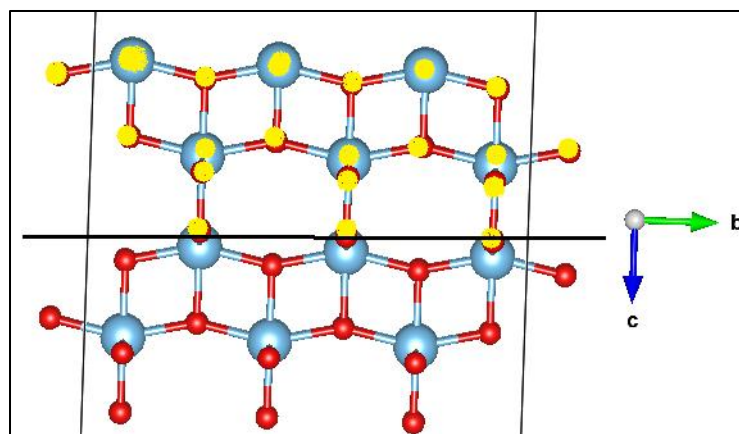


Figura 3.5 – Vista lateral da superfície com 2 camadas relaxadas (átomos marcados em amarelo) e 2 camadas não relaxadas da superfície TiO₂ (001) (4 camadas e 144 átomos).

Para análise da estabilidade da superfície em relação ao bulk, foi determinada a energia da superfície pela Equação 3.40:

$$E_{Superfície} = \frac{(E_{Slab} - nE_{Bulk})}{2A} \quad (3.40)$$

O termo E_{Slab} é a energia das 4 camadas otimizadas (2 com relaxação e 2 sem relaxação), n o número de unidades necessárias para formar toda a superfície, E_{Bulk} é a energia do bulk otimizado e A é a área da superfície. Esse método é comumente utilizado na literatura^{106,107}. A energia da superfície foi calculada somente para a superfície sem dopagem e determinada nos três métodos (GGA, GGA+U e GGA+U+vdW).

Com relação as superfícies com dopantes, foram realizadas duas análises. O primeira pela Equação 3.41, equação semelhante a Eq. 3.40, com a inserção do termo da energia do *bulk* dopado otimizado ($E_{Bulk-dop}$). Cálculos semelhantes da energia da superfície dopada também são encontrados na literatura^{108,109}. O cálculo da energia da superfície dopada, foi determinada através da Equação 3.41:

$$E_{Superfície-dop} = \frac{(E_{Slab} - (n-1)E_{Bulk} - E_{Bulk-dop})}{2A} \quad (3.41)$$

Os termos E_{Slab} , n , E_{Bulk} e A são os mesmos aplicados a Equação 3.40.

A segunda análise utilizada neste trabalho foi realização com base no cálculo da variação da energia cíclica de formação das superfícies dopadas, comparando estas com a superfície sem dopagem. Os ciclos foram calculados a partir dos resultados dos três métodos (GGA, GGA+U e GGA+U+vdW). A determinação das posições de cada dopagem foi realizada por meio das otimizações dos dopantes substitucionais em diferentes átomos na superfície externa. Esta determinação foi realizada somente no método GGA.

3.3.3. Análise das adsorções do benzeno e demais moléculas orgânicas na superfície dos catalisadores

Após ter definido o parâmetro U para os átomos de Ti e V para otimização pelo método GGA+U, analisado as melhores posições dos dopantes e avaliadas as estabilidades das superfícies, iniciou-se as adsorções do benzeno e, posteriormente, com as demais moléculas orgânicas de interesse.

As otimizações dos *slabs*, dos adsorbatos e do complexo *slab*+adsorbato nos 3 métodos (GGA, GGA+U e GGA+U+vdW) foram realizadas com a energia de corte de 300 eV (ENCUT = 300), com o parâmetro de convergência igual a 1×10^{-4} (EDIFF = 0,0001) e relaxação iônica com volume de célula constante (ISIF = 2). O nível de precisão foi dado pela palavra-chave PREC=Accurate. A malha de pontos k utilizada foi 3x3x1 em todos os sistemas.

Foram utilizadas 3 metodologias de otimização para se chegar aos valores da energia de adsorção. O protocolo 1 consiste de três etapas:

- 1) Otimização de 2 camadas da superfície, mantendo as outras 2 camadas com as posições dos átomos fixas (Etapa realizada no processo de avaliação de superfície para os métodos GGA, GGA+U e GGA+U+vdW);
- 2) Otimização do adsorbato isolado na supercélula com os mesmos parâmetros de rede da superfície;
- 3) Com a supercélula contendo a superfície otimizada na etapa 1 e o adsorbato otimizado na etapa 2, foi realizada a otimização do complexo.

Após a etapa 3, foi calculada a energia de adsorção 1 (Equação 3.42) descrita abaixo:

$$E_{\text{ads1}} = E_{\text{Slab+Adsorbato(ot)}} - E_{\text{Slab(ot)}} - E_{\text{Adsorbato(ot)}} \quad (3.42)$$

O termo $E_{\text{adsorção}}$ se refere a energia da interação entre a superfície e o adsorbato, neste caso o benzeno, $E_{\text{(Slab+Adsorbato)}}$ é a energia total obtida da otimização da etapa 3, E_{Slab} é a energia obtida na etapa 1 e $E_{\text{Adsorbato}}$ é a energia obtida na etapa 2.

Os protocolos 2 e 3 foram empregados nos casos onde o protocolo 1 não pode ser aplicado (Métodos com a correção de Hubbard e van der Waals), devido a questões de não convergência e alto custo computacional na otimização de todos os complexos estudados neste trabalho.

O protocolo 2 utilizou a geometria do complexo (*Slab+Adsorbato*) otimizado pelo método GGA e realizou o cálculo *single-point*, obtendo o valor da energia deste complexo para o método utilizado. ($E_{\text{Slab+Adsorbato-2(SP)}}$). Por fim, esta energia obtida é subtraída das energias já obtidas do *slab* ($E_{\text{slab(opt)}}$) e do adsorbato ($E_{\text{Adsorbato(opt)}}$) otimizado. O cálculo da energia de adsorção 2 (Equação 3.43) é descrito abaixo:

$$E_{\text{ads2}} = E_{\text{Slab+Adsorbato-2(SP)}} - E_{\text{Slab(ot)}} - E_{\text{Adsorbato(ot)}} \quad (3.43)$$

Por último no protocolo 3, foi utilizada a geometria do complexo *Slab+Adsorbato-2(SP)* e realizado o cálculo *single-point* do *Slab* e do *Adsorbato* separadamente, na mesma caixa e com a geometria “congelada” na mesma configuração do otimizado. O cálculo da energia de adsorção 3 (Equação 3.44) é descrito abaixo:

$$E_{\text{ads3}} = E_{\text{Slab+Adsorbato-2(SP)}} - E_{\text{Slab-Frozen(SP)}} - E_{\text{Adsorbato-Frozen(SP)}} \quad (3.44)$$

É apresentado na Figura 3.6, a seguir, um fluxograma que facilita a compreensão das metodologias aplicadas, com as avaliações das superfícies, dopagens e adsorções.

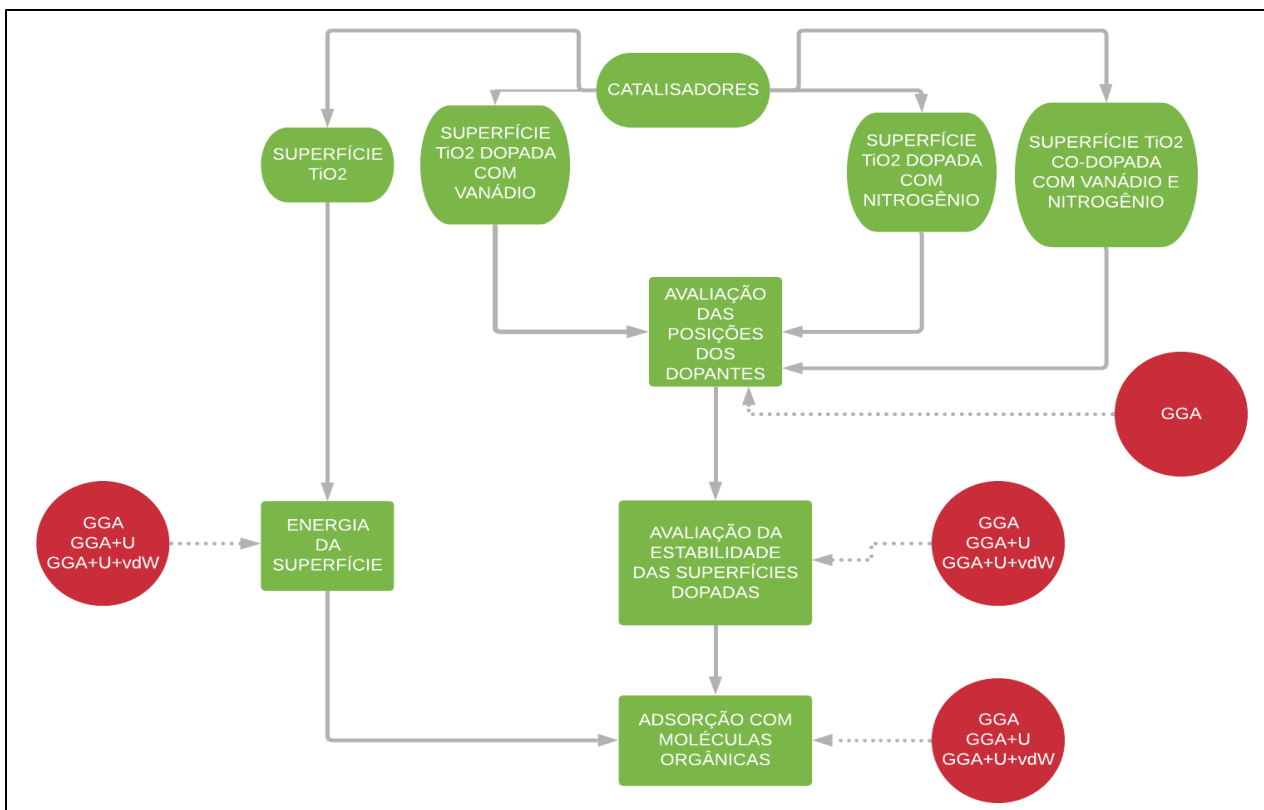


Figura 3.6 – Fluxograma da metodologia aplicada

Capítulo 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados serão abordados na seguinte sequência:

- Estudo com três valores do parâmetro de Hubbard ($U = 3, 6$ e 9 eV) na superfície (101) TiO_2 anatase, (utilizando o modelo otimizado pelo trabalho de Vargas e colaboradores)¹⁰⁵ e a sua influência na adsorção da molécula de benzeno, utilizando GGA, GGA+U, GGA+U+vdw-D2, GGA+U+vdW-D3.
- Refinamento do parâmetro de Hubbard, utilizando como referência o valor do gap experimental. Neste estudo, estendemos o número de valores do termo U para o cálculo da energia.
- Aplicação dos parâmetros de Hubbard otimizado no cálculo da adsorção com benzeno.
- Avaliação da estabilidade das superfícies (101) e (001) com 4 camadas com os métodos utilizados na adsorção.
- Determinação das posições dos dopantes na camada externa das superfícies.
- Avaliação da estabilidade das superfícies dopadas em comparação com as superfícies não dopadas.
- Avaliação da influência da dopagem nas adsorções com benzeno;
- Avaliação das adsorções das superfícies com as demais moléculas BTEX, piridina e paracetamol.

4.1. Efeito do parâmetro de Hubbard e da correção semi-empírica de Van der Waals na adsorção do benzeno na superfície de TiO₂ anatase (101)

A correção desenvolvida por Dudarev e colaboradores⁹⁰ na busca de uma melhor descrição da energia do sistema de elétrons que ocupam orbitais do tipo *d* e *f* em relação ao método GGA é fornecida pela Equação 3.33. Nesta equação, se destaca a diferença entre *U* (termo de interação elétron-elétron) e *J* (termo de interação de troca local). A alteração do valor de energia em relação ao método GGA, se dá pela diferença (*U* – *J*). Alguns trabalhos na literatura utilizando esta metodologia de aproximação, optaram por estabelecer o valor de *J* = 0 e variar somente o valor do termo *U*, opção assumida neste trabalho^{110–112}. Já a correção proposta por Grimme visa descrever o efeito das interações de dispersão no cálculo da energia total corrigindo o método GGA, neste caso, utilizando o funcional PBE^{91,92}.

Com o intuito de avaliar a influência de cada correção e da combinação simultânea das duas correções no processo de adsorção do benzeno na superfície do dióxido de titânio anatase na direção (101), foram utilizados os valores de *U* (0, 3, 6 e 9 eV) sem os termos de dispersão (vDW-D2 e vDW-D3) e combinados com estes termos. A escolha dos valores de 0 a 9 eV foi proposto neste primeiro momento pois esta é a faixa amplamente empregada na literatura^{110–113}. Os valores de energia obtidos pelos diferentes métodos estão descritos na Tabela 4.1. A Figura 4.1 mostra um gráfico comparativo com os valores obtidos das energias de adsorção em função dos métodos utilizados. Pelos resultados apresentados na Tabela 4.1 e na Figura 4.1, observa-se que a correção de Van der Waals promove um aumento na energia de adsorção do sistema. Este aumento é justificado pela adição da energia de dispersão à energia total do sistema. As correções do tipo D2 aumentaram a energia de adsorção em relação aos métodos sem a utilização das correções de Grimme na faixa de 34 a 44 kJ/mol, já as correções do tipo D3 promoveram um aumento na faixa de 45 a 64 kJ/mol fazendo o mesmo comparativo. A diferença de energia entre os dois tipos de correção é justificada devido aos diferentes valores do coeficiente de dispersão e o fator de escala. Na correção do tipo D2, na Equação 3.36, a correção da dispersão é dada pela expressão de ordem 6, $C_6^{ij} \times R_{ij}^{-6}$, produto entre o coeficiente de dispersão C_6^{ij} entre os átomos *i* e *j* e a distância inter-atômica entre os átomos *i* e *j* R_{ij}^{-6} , enquanto que a correção do tipo D3, apresenta uma maior flexibilidade nessa ordem para 8, 10, ..., promovendo uma maior flexibilidade a correção de dispersão.

Tabela 4.1 – Resultados das energias de adsorção do benzeno com a superfície TiO₂ anatase (101)

Método	Energia da Estrutura (eV)	Energia do Benzeno (eV)	Energia do Complexo (eV)	Energia de adsorção (eV)	Energia de adsorção (kJ/mol)
GGA	-1290,93281	-75,62801	-1366,66596	-0,10515	-10,09
GGA+U - (U = 3)	-1194,80917	-75,62801	-1270,52939	-0,09222	-8,85
GGA+U - (U = 6)	-1105,53579	-75,62801	-1181,24554	-0,08174	-7,85
GGA+U - (U = 9)	-1022,92990	-75,62801	-1098,76486	-0,20695	-19,87
GGA+vdW-D2	-1308,97561	-75,77597	-1385,21144	-0,45986	-44,15
GGA+U+vdW-D2 - (U = 3)	-1212,75341	-75,77597	-1289,00822	-0,47884	-45,97
GGA+U+vdW-D2 - (U = 6)	-1123,38040	-75,77597	-1199,65157	-0,49520	-47,54
GGA+U+vdW-D2 - (U = 9)	-1040,68630	-75,77597	-1117,12499	-0,66272	-63,62
GGA+ vdW-D3	-1310,09170	-75,71349	-1386,40633	-0,60114	-57,71
GGA+U+vdW-D3 - (U = 3)	-1213,86573	-75,71349	-1290,23612	-0,65689	-63,06
GGA+U+vdW-D3 - (U = 6)	-1124,49245	-75,71349	-1200,95218	-0,74623	-71,64
GGA+U+vdW-D3 - (U = 9)	-1041,78692	-75,71349	-1118,17851	-0,67810	-65,10

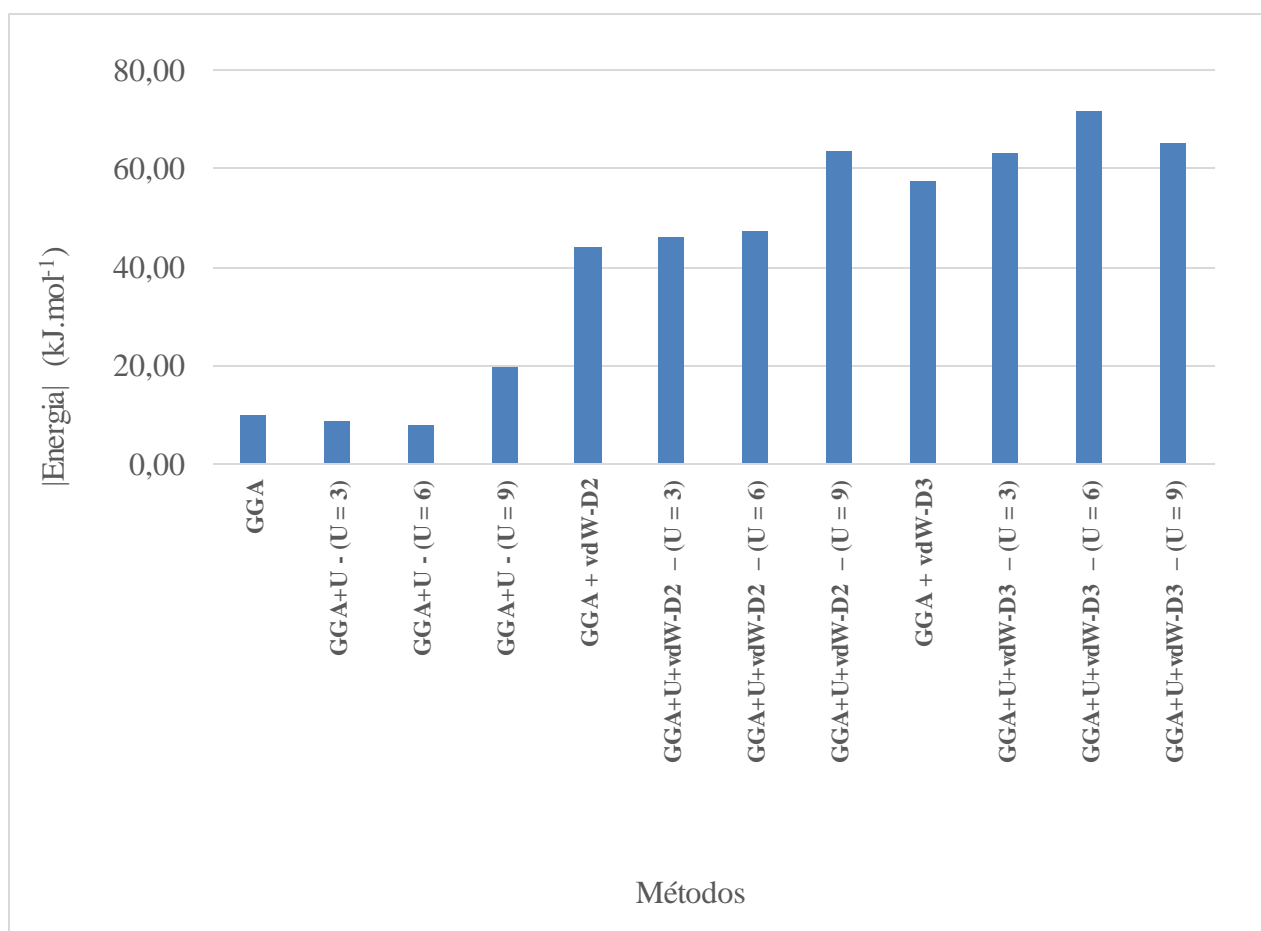


Figura 4.1 – Gráfico da energia de adsorção em função do método utilizado.

Além da energia de adsorção, os resultados das distâncias de ligação e interação, bem como o ângulo de inclinação do benzeno em relação a superfície também foram avaliados. A Tabela 4.2 apresenta os resultados das distâncias e o *gap* do complexo. As distâncias de ligação da molécula de benzeno (C-H) e da superfície TiO₂ (Ti-O) apresentaram uma pequena variação (~ 0,04 Å) dependendo da correção utilizada. As distâncias de ligação da superfície foram 1,94 Å (GGA+U), 1,98 Å (GGA+vdW) e 1,99 Å (GGA+U+vdW), foram similares aos resultados obtidos por German e colaboradores⁸⁷ de 1,87 Å, 1,90 Å e 1,99 Å, com o bulk anatase utilizando o parâmetro de Hubbard com o valor 8 eV.

As distâncias de interação (Tabela 4.2) (H...O), (Ti...C) e (C...O) ficaram entre 2,8 e 3,7 Å, caracterizando a formação de uma interação física entre a molécula de benzeno e a superfície de TiO₂, principalmente entre os átomos de oxigênio da superfície e hidrogênio do benzeno. Observa-se as menores distâncias de interação (H...O) com os maiores ângulos de inclinação do benzeno e as maiores energias de adsorção. Como exemplo o método GGA+U+vdW-D3 (U = 6 eV) com energia de adsorção de - 71,64 kJ.mol⁻¹, ângulo de inclinação de 22,06° e distância de interação (H...O) de 2,82 Å, ou ainda o método GGA+U+vdW-D3 (U = 9 eV) com energia de adsorção de - 63,62 kJ.mol⁻¹, ângulo de inclinação de 19,10° e distância de interação (H...O) de 2,81 Å.

Tabela 4.2 – Distâncias de ligação e interação do complexo de adsorção benzeno – TiO₂ anatase (101) e *gap* do complexo.

Método	Ti-O (Å)	C-H (Å)	O...H (Å)	Ti...C (Å)	C...O (Å)	Gap (eV)	E _{ads} (kJ.mol ⁻¹)
GGA	1.94	1.09	3.39	3.64	3.09	1.53	-10.09
GGA+U - (U = 3)	1.98	1.09	3.28	3.56	2.94	1.93	-8.85
GGA+U - (U = 6)	1.99	1.10	3.19	3.46	2.88	2.38	-7.85
GGA+U - (U = 9)	1.99	1.09	3.05	3.22	3.30	2.98	-19.87
GGA + vdW-D2	1.98	1.10	3.21	3.46	2.89	1.55	-44.15
GGA+U+vdW-D2 – (U = 3)	1.98	1.10	3.22	3.46	2.89	1.96	-45.97
GGA+U+vdW-D2 – (U = 6)	1.99	1.09	3.14	3.38	2.84	2.41	-47.54
GGA+U+vdW-D2 – (U = 9)	1.99	1.09	2.81	2.93	3.01	3.11	-63.62
GGA+ vdW-D3	1.98	1.10	3.31	3.58	2.96	1.52	-57.71
GGA+U+vdW-D3 – (U = 3)	1.98	1.09	3.16	3.39	2.97	1.96	-63.06
GGA+U+vdW-D3 – (U = 6)	1.99	1.09	2.82	2.95	3.13	2.60	-71.64
GGA+U+vdW-D3 – (U = 9)	1.99	1.09	3.02	3.24	2.89	2.93	-65.10

O parâmetro de Hubbard promoveu um menor efeito na adsorção em comparação com a correção de van der Waals. Observa-se em quase todos os resultados pequenas variações (positivas e negativas) na energia de adsorção em comparação com os métodos sem a correção de Hubbard. As maiores variações foram encontradas no método GGA+U+vdW-D2 ($U = 9$ eV) e GGA+U+vdW-D3 ($U = 6$ eV) na faixa de 14 a 20 kJ/mol. Estes resultados estão relacionados à maior inclinação da molécula de benzeno em relação a superfície de TiO₂ anatase (101), valores descritos na Tabela 4.3. Quanto maior a inclinação da molécula de benzeno, maior a energia de adsorção, o que foi observado para os métodos: GGA+U ($U = 9$ eV), GGA+U+vdW-D2 ($U = 9$ eV) e GGA+U+vdW-D3 ($U = 6$ eV) com os ângulos de inclinação de 19,63°, 19,10° e 22,06° respectivamente. Essa maior inclinação é justificada pela descrição dos elétrons localizados nos orbitais do tipo *d* dos átomos de titânio formando interações do tipo π localizadas na região de interação com a molécula de benzeno, o que não é observado nas otimizações sem a correção de Hubbard.

Tabela 4.3 – Ângulo de inclinação da molécula de benzeno em relação a superfície do benzeno

Método	Ângulo de Inclinação (°)
GGA	8.77
GGA+U - ($U = 3$)	6.82
GGA+U - ($U = 6$)	6.73
GGA+U - ($U = 9$)	19.63
GGA + vdW-D2	7.48
GGA+U+vdW-D2 - ($U = 3$)	7.23
GGA+U+vdW-D2 - ($U = 6$)	7.00
GGA+U+vdW-D2 - ($U = 9$)	19.10
GGA+ vdW-D3	7.16
GGA+U+vdW-D3 - ($U = 3$)	10.65
GGA+U+vdW-D3 - ($U = 6$)	22.06
GGA+U+vdW-D3 - ($U = 9$)	10.66

Na literatura é descrito o funcional LDA com o ângulo de inclinação de 45° do benzeno em relação a superfície TiO₂¹¹⁴. Resultados com a técnica de espectroscopia de estrutura fina pela absorção de raios-x estendidos (NEXAFS) com a análise do benzeno adsorvido apresenta um ângulo

de inclinação de $24^\circ (\pm 4^\circ)$ para locais ideais e $19^\circ (\pm 8^\circ)$ para locais com defeitos¹¹⁵. Nossos resultados se assemelham com o resultado obtido com a análise de locais ideais.

A Figura 4.2 mostra as distâncias de interações e os ângulos de inclinações obtidos com alguns métodos utilizados. Trabalhos publicados na literatura apresentaram resultados próximos aos apresentados aqui. Wan *et al*¹¹⁶. publicaram para este mesmo sistema, o valor da energia de adsorção de 54,15 kJ/mol e a distância de interação (C...O) de 2,69 Å, obtidos pelo método GGA periódico, usando base numérica. Resultados de ondas planas com LDA obtidos para a adsorção com benzeno, apresentaram um valor de 64 kJ/mol.¹¹⁴

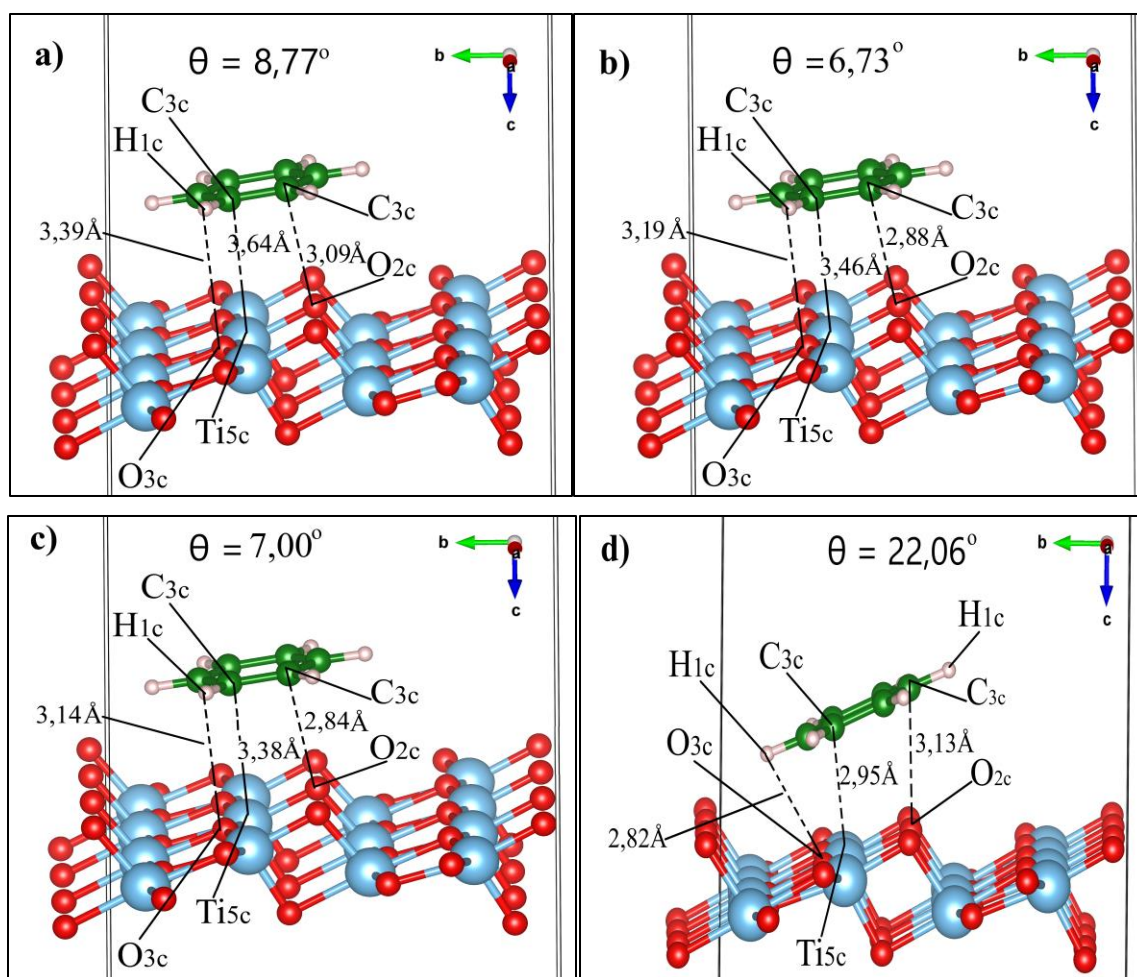
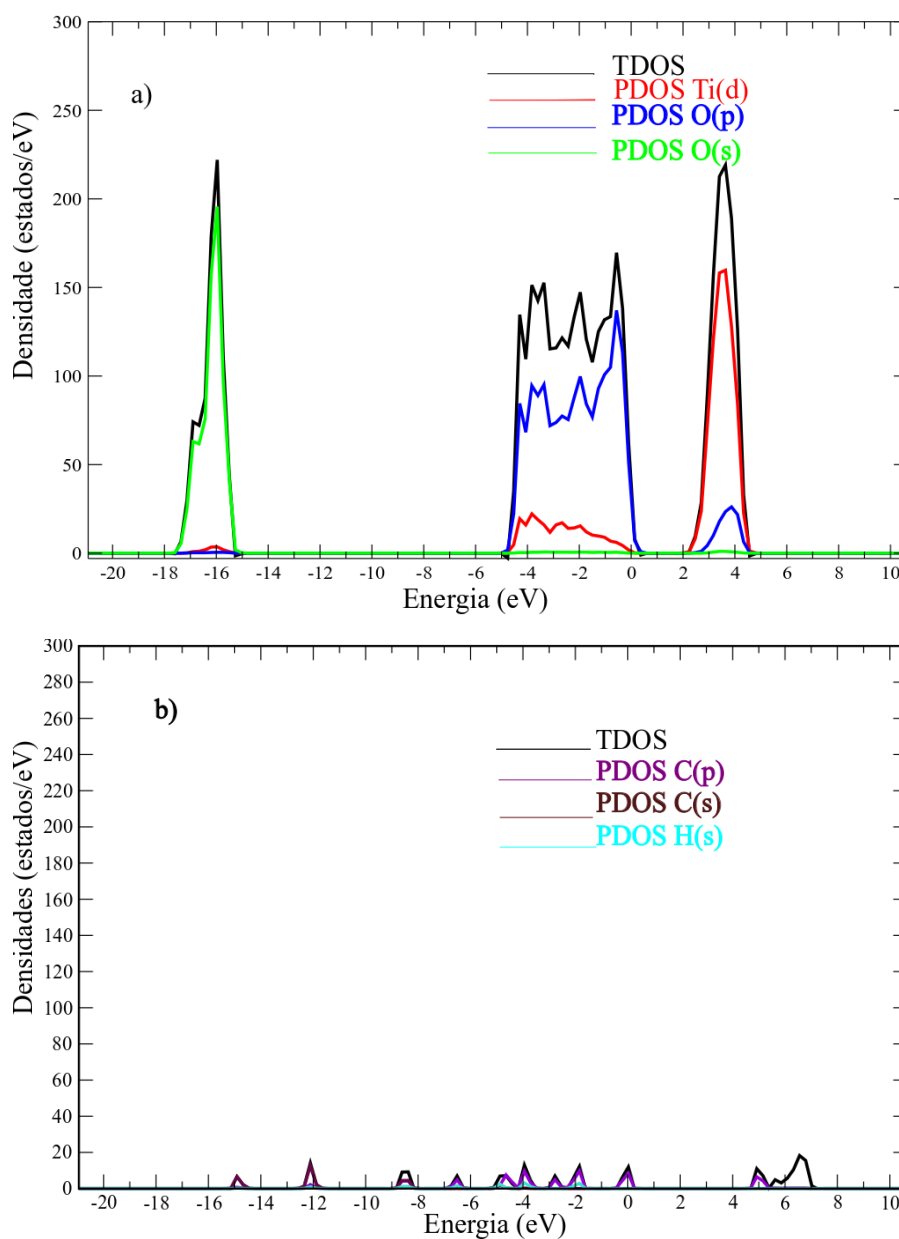


Figura 4.2- Distâncias de interações e ângulos de inclinações do benzeno obtidos a partir dos métodos GGA: a) GGA b) GGA+U (U = 6 eV) c) GGA+U+vDW-D2 (U = 6 eV) d) GGA+U+vDW-D2 (U = 9 eV).

A Figura 4.3 mostra os gráficos de densidade de estados total (TDOS) e densidade de estados parcial (PDOS) da superfície, do benzeno e do complexo, obtidos pelo método GGA. A estrutura da superfície do TiO₂ mostra a maior contribuição dos orbitais 3d do átomo de Ti na banda de condução (BC), enquanto que os orbitais 2p do átomo de O possuem maior contribuição na banda

de valência (BV). Observa-se que o benzeno gera uma contribuição para a diminuição do *gap* do complexo formando estados próximo a BV. Este decréscimo em relação a superfície deve-se principalmente ao aparecimento do estado eletrônico no valor de $E_v = 0,025$ eV, sendo esse estado caracterizado pela ligação do tipo π do anel aromático.

A influência dos métodos de correção de Hubbard e dispersão na estrutura eletrônica foi avaliada por meio da densidade de estados na Figura 4.4. Os gráficos PDOS mostram um aumento considerável no nível de energia das BV e BC usando a correção de Hubbard, para $U = 6$ eV e $U = 9$ eV, em relação ao método GGA. Não foram observadas alterações significativas para a molécula de benzeno, que está de acordo com a energia de adsorção calculada.



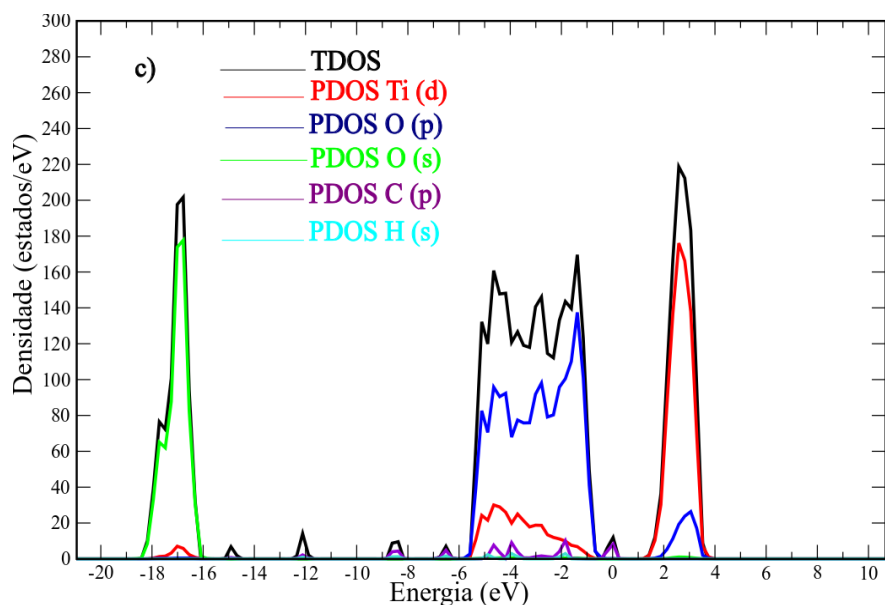


Figura 4.3 – Densidade de estados: a) superfície (101) TiO₂ anatase b) benzeno c) complexo

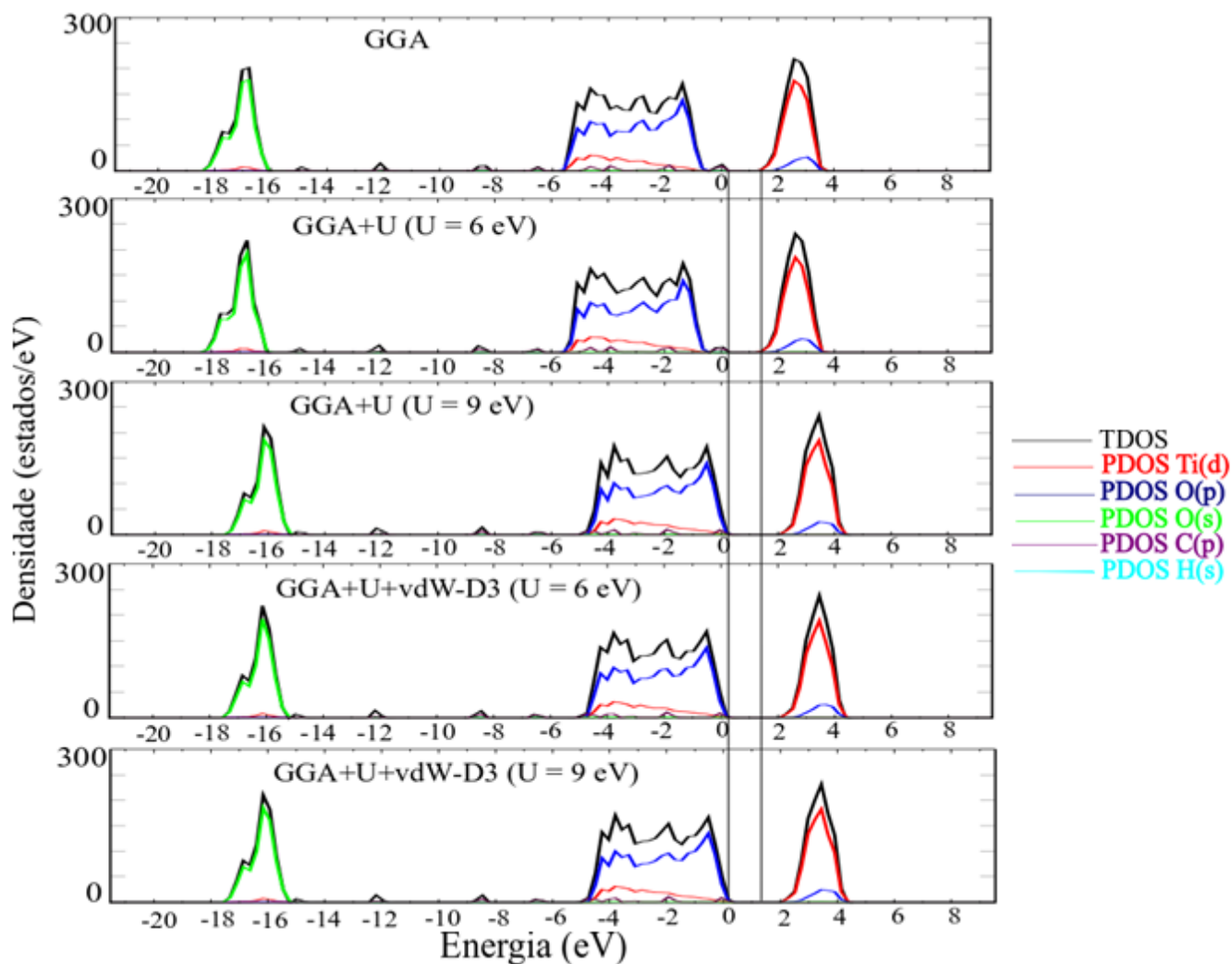


Figura 4.4 – Densidade de estados para o Hubbard ($U= 6$ e 9 eV) com as correções de Grimme

A análise da distribuição de elétrons entre a superfície e a molécula de benzeno foi realizada para entender o comportamento da distribuição de elétrons no processo de adsorção. A Figura 4.5 mostra a função de localização de elétrons (ELF) e a diferença de densidade de carga (CDD).

A análise ELF confirma a interação entre os átomos de hidrogênio da molécula de benzeno e os átomos de oxigênio da superfície. Nas análises do CDD, observou-se uma diferença significativa na densidade. Nos métodos GGA+U+vdW-D3 ($U = 6$ eV) e GGA+U+vdW-D3 ($U = 9$ eV), observou-se uma grande densidade entre os átomos de H mais próximos e os átomos de oxigênio da superfície. Essa maior densidade de elétrons, em comparação com o método GGA, deve-se à correção de Hubbard, devido à correção na descrição de elétrons do orbital *d*.

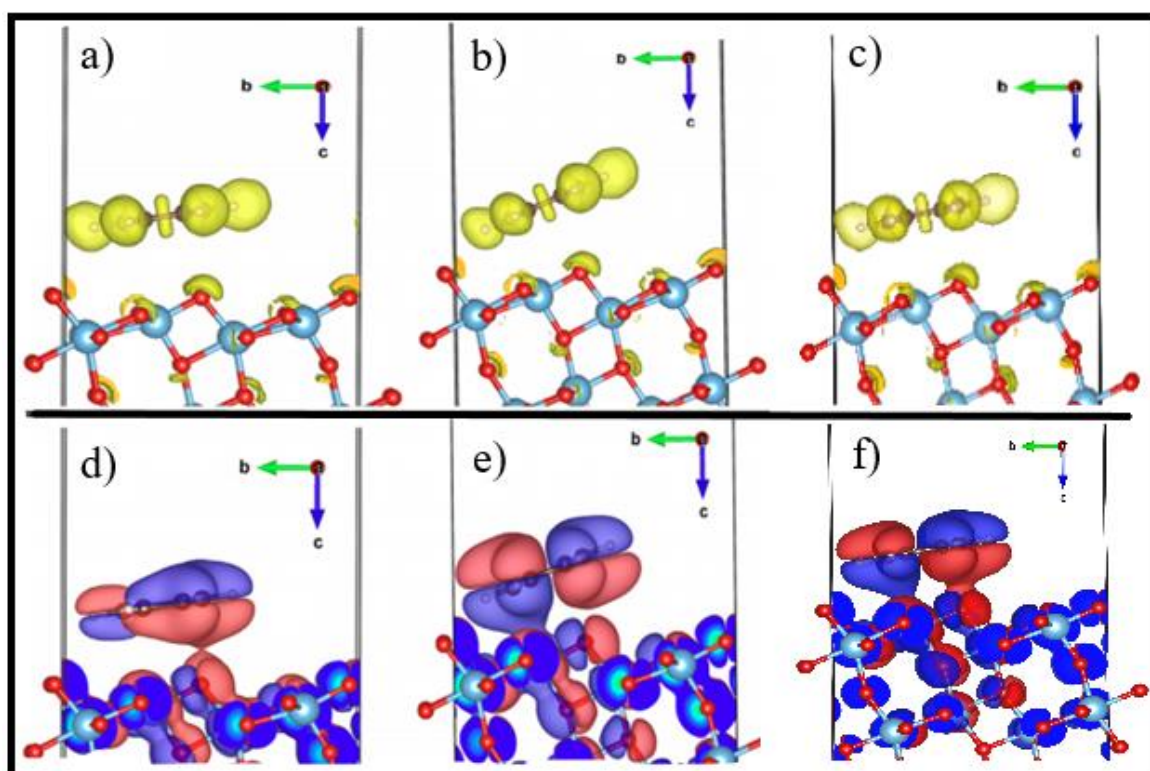


Figura 4.5 - ELF e CDD isosuperfícies da adsorção do benzeno em superfície do TiO_2 anatase (101) a) Mapa do ELF para o método GGA b) Mapa do ELF para o método GGA+U+vdW-D3 ($U = 6$ eV) c) Mapa do ELF para o método GGA+U+vdW-D3 ($U = 9$ eV) d) Mapa do CDD para o método GGA; (e) Mapa do CDD para o método GGA+U+vdW-D3 ($U = 6$ eV) f) Mapa do CDD para o método GGA+U+vdW-D3 ($U = 9$ eV). O valor da isosuperfície na análise do ELF é de 0.8 e/borh³. O valor da isosuperfície para a análise do CDD é de 0.03 e/borh³.

4.2. Refinamento do parâmetro de Hubbard em função do gap experimental

A escolha do valor de interação elétron-elétron (U) para um átomo que contenha elétrons nos orbitais do tipo d , pode ser realizada por meio de uma calibração, utilizando um óxido metálico constituído pelo átomo analisado, tendo como referência o valor do seu *gap* determinado experimentalmente e conhecido na literatura.

Os átomos que constituem os sistemas analisados são: O, Ti, V, N, C e H. Dentre estes átomos, aqueles que possuem elétrons em orbitais do tipo d são o Ti ($3d^2$) e o V ($3d^3$). Além destes, o átomo de oxigênio ($2s^2 2p^2$) também foi analisado para verificar se a diferença dos termos ($U - J$) promovia alterações significativas na descrição do sistema, já que o átomo de O é o mais abundante nos sistemas analisados.

Para a calibração do parâmetro U , foram adotados os cristais de TiO_2 na forma anatase e rutilo para análise do átomo de titânio e o cristal V_2O_5 para o átomo de vanádio, pois para estes sistemas são conhecidos na literatura os valores de *gap* e geometria da célula unitária. A Tabela 4.4 apresenta os valores da geometria dos sistemas analisados:

Tabela 4.4 – Parâmetros de rede dos sólidos TiO_2 anatase, rutilo e V_2O_5

Bulk	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α	β	γ	Volume (Å ³)	Ref.
TiO_2 (anatase)	3,784	3,784	9,515	90°	90°	90°	136,242	117
TiO_2 (rutilo)	4,587	4,587	2,954	90°	90°	90°	62,153	118
V_2O_5	3,626	4,718	11,563	90°	90°	90°	197,814	119

• Análise para o átomo de Vanádio

Os resultados do *gap* e do valor da energia do *bulk* em função do valor de U para o átomo de V encontram-se na Tabela 4.5. O valor do parâmetro U que proporcionou um valor mais próximo do *gap* experimental foi o de 2,8 eV (marcado na Tabela 4.5). Pela Tabela 4.5 percebe-se que o aumento do parâmetro U proporcionou um aumento do *gap* e uma diminuição no valor do módulo da energia, indicando que o aumento do potencial de interação elétron-elétron entre elétrons do tipo d , promove uma diminuição na estabilidade da estrutura. Contudo, o valor de $U = 2,8$ eV permitiu a determinação teórica equivalente ao valor experimental. Em relação ao método GGA, a correção

foi expressiva. No método GGA ($U = 0$), o *gap* foi 2,00 eV, já com o valor de U parametrizado, o *gap* foi 2,35 eV.

Tabela 4.5 – Resultados da variação do *gap* e da energia do sistema em função do parâmetro U – *Bulk* V_2O_5 .

U (eV)	<i>gap</i> (eV)	Desvio % (<i>gap</i> experimental)	Energia (eV)	Energia (kJ/mol)
0,0	2,00	-14,82	117,41977	11272,30
1,0	2,11	-10,35	113,31553	10878,29
2,0	2,24	-4,75	109,18399	10481,66
2,2	2,27	-3,58	108,44911	10411,11
2,4	2,29	-2,38	107,64385	10333,81
2,6	2,32	-1,17	106,84029	10256,67
2,8	2,35	0,00	106,03844	10179,69
3,0	2,38	1,28	105,23830	10102,88
4,0	2,53	7,87	101,26423	9721,37
5,0	2,69	14,63	97,33992	9344,63
6,0	2,87	22,00	93,46337	8972,48
7,0	3,04	29,27	89,63894	8605,34
8,0	3,21	36,67	85,86940	8243,46
9,0	3,39	44,23	82,15901	7887,26
Experimental ¹²⁰	2,35 eV	-	-	-

O comportamento do *gap* e da energia em relação ao valor do potencial U , apresentou um comportamento linear. Os gráficos de regressão linear para o $U \times \text{gap}$ e $U \times \text{Energia}$, nas quais os valores dos coeficientes de determinação linear R^2 são 0,9978 e 0,9998, estão nas Figuras 4.6 e 4.7, respectivamente. Na Figura 4.6, observa-se o valor U selecionado de 2,8 eV, no modelo de regressão linear, tendo como resposta o valor mais próximo do *gap* experimental de 2,35 eV. Jovanovic *et al.* obtiveram resultados semelhantes ao da Figura 4.6, utilizando uma faixa de valores de U entre 2,0 e 6,0 eV¹²¹.

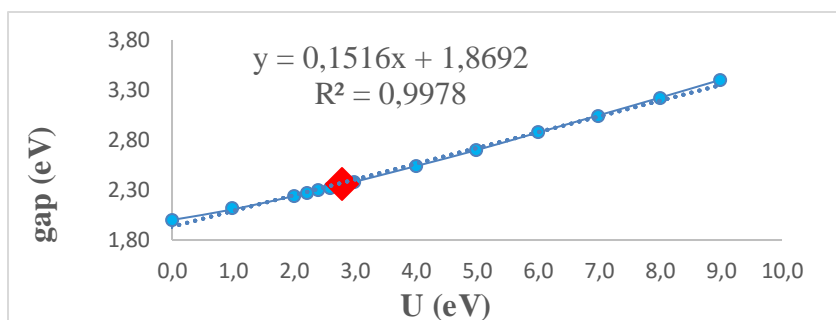


Figura 4.6 – Regressão Linear – $U \times \text{gap}$

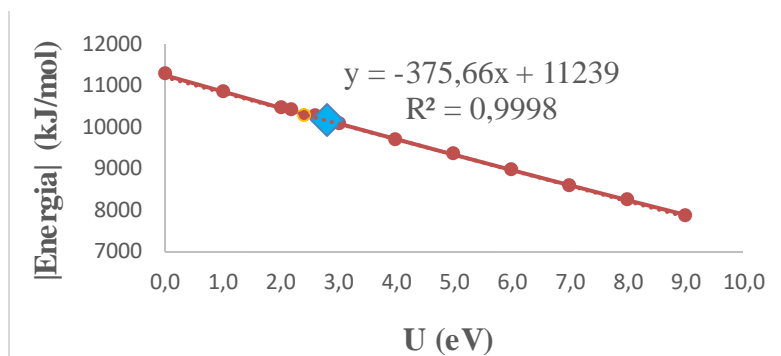


Figura 4.7 – Regressão Linear – U x |Energia|

As distâncias de ligação entre $V_{3C}-O_{2C}$ especificadas na Figura 4.8 do *bulk* V_2O_5 também foram avaliadas de acordo com a alteração do termo U. As variações nas distâncias mostram a influência do parâmetro U na geometria e, conseqüentemente, na estabilidade do cristal. Os parâmetros de rede a, b e c, o seu volume e os ângulos entre estes eixos, não sofreram alterações, devido ao tipo de otimização utilizada neste trabalho, que mantém fixa a célula unitária, otimizando somente as posições dos átomos do sistema.

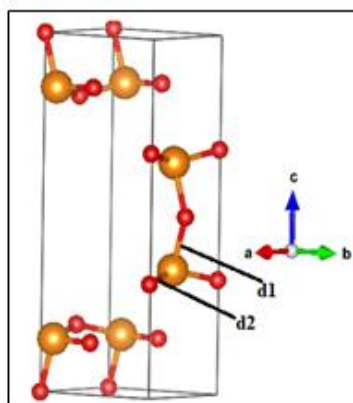


Figura 4.8 – Distâncias d1 e d2, no *bulk* V_2O_5 avaliadas de acordo com o valor de U

Em comparação com os valores experimentais, os valores das distâncias de ligação do *bulk* otimizado com os diferentes valores de U não apresentaram desvios significativos em relação a geometria experimental (< 1%).

Os valores coletados estão apresentados na Tabela 4.6 e 4.7, mostrando que os valores de U, não promoveram uma alteração significativa na geometria do cristal e na sua estabilidade.

Tabela 4.6 – Variação da distância d_1 ($V_{3C}-O_{2C}$) com o valor de U ($J = 0$ eV)

U (eV)	Distância de ligação (Å)	Desvio % (Valor Experimental)
0,0	1,79648	-0,548
1,0	1,80318	-0,177
2,0	1,80412	-0,125
2,2	1,80426	-0,117
2,4	1,80438	-0,111
2,6	1,80450	-0,104
2,8	1,80462	-0,097
3,0	1,80472	-0,092
4,0	1,80530	-0,060
5,0	1,81085	0,247
6,0	1,81435	0,441
7,0	1,81611	0,539
8,0	1,81909	0,704
9,0	1,82230	0,881
Experimental¹¹⁹	1,80638	-

Tabela 4.7 – Variação da distância d_2 ($V_{3C}-O_{2C}$) com o valor de U ($J = 0$ eV)

U (eV)	Distância de ligação (Å)	Desvio % (Valor Experimental)
0,0	2,03822	0,090
1,0	2,03686	0,023
2,0	2,03587	-0,026
2,2	2,03569	-0,034
2,4	2,03551	-0,043
2,6	2,03534	-0,052
2,8	2,03516	-0,060
3,0	2,03498	-0,069
4,0	2,03409	-0,113
5,0	2,03344	-0,145
6,0	2,03276	-0,178
7,0	2,03339	-0,147
8,0	2,03360	-0,137
9,0	2,03412	-0,111
Experimental¹¹⁹	2,03639	-

Bell e colaboradores¹¹¹ avaliaram o melhor parâmetro U para os átomos de Ti, V, Mo, e Ce pela da análise dos *bulks* contendo estes metais de transição. Contudo, utilizaram, como referencial,

os valores de entalpia de formação experimental. Para o vanádio, eles analisaram os bulks de V_2O_5 , VO_2 e V_2O_3 . Ao final, Bell e colaboradores recomendam o valor de $U = 2,0$ eV para o V.

O estudo de Xiao *et al.*¹²², avaliando as transformações de fases e a difusão cinética em eletrodos de V_2O_5 , adotou o valor de $U = 3,0$ eV, baseado nos valores do *gap* encontrados com este parâmetro. Rösch *et al.*¹²³ em um estudo com o cátodo de V_2O_5 , testaram diferentes métodos DFT (entre eles GGA+U utilizando os valores de 3,1 e 4,0 eV para o V) para determinar a estrutura eletrônica do cátodo em processos de transferência do íon lítio. Os autores utilizaram os parâmetros de rede e as distâncias das ligações V-O como referencial. O estudo teórico realizado por Scanlon *et al.*¹²⁴ descreveu a melhoria nos valores dos parâmetros de rede, estrutura eletrônica e *gap* do *bulk* V_2O_5 a partir do valor $U = 4,0$ eV, com o intuito de analisar a influência de diferentes vacâncias de oxigênio e a intercalação de íons Li.

Jain *et al.*¹²⁵ conseguiram chegar a resultados mais precisos de entalpia de formação em uma série de compostos contendo vanádio, utilizando uma mistura dos métodos GGA e GGA+U. O valor de U para o átomo de V foi de 3,1 eV.

Os diferentes valores de U encontrados na literatura se deve principalmente aos diferentes parâmetros de cálculo utilizados. A malha de pontos k , tipo de relaxação, energia de cutoff, a utilização de diferentes tipos de pseudopotenciais (PAW_PBE, PAW_PW91) geram diferenças consideráveis em um mesmo valor de U .

O valor determinado para o termo de interação elétron-elétron para o átomo de vanádio foi de 2,8 eV. Portanto, bastante próximos a alguns valores da literatura relatados nos parágrafos acima.

- **Análise para o átomo de Titânio**

Os resultados do *gap* e do valor da energia do *bulk* em função do valor de U para o átomo de Ti a partir do *bulk* anatase estão apresentados nas Tabela 4.8. O valor do parâmetro U que proporcionou um valor mais próximo do *gap* experimental para o *bulk* da anatase foi de 15,5 eV. Na tabela, percebe-se que o aumento do parâmetro U proporcionou um aumento do *gap* e uma diminuição no valor do módulo da energia. Indicando que o aumento do potencial de interação elétron-elétron dos elétrons do tipo d , promove uma diminuição na estabilidade da estrutura. Contudo, este valor de 15,5 eV não é encontrado na literatura, cujos os valores comumente reportados na literatura se encontram na faixa de 0,0 a 9,0 eV. Devido a esta questão, foi realizado um novo refinamento, utilizando como sistema o *bulk* do rutilo.

Tabela 4.8 - Resultados da variação do gap e da energia do sistema em função do parâmetro U – *Bulk TiO₂ anatase.*

U (eV)	Gap (eV)	% Desvio (Valor Experimental)	Energia (eV)	Energia (kJ/mol)
0,00	2,15	-32,92	108,23250	10390,32
1,00	2,27	-29,06	105,54474	10132,30
2,00	2,36	-26,10	102,91724	9880,06
3,00	2,43	-24,12	100,34993	9633,59
4,00	2,49	-22,15	97,84260	9392,89
5,00	2,56	-20,13	95,39497	9157,92
6,00	2,62	-18,17	93,00662	8928,64
7,00	2,68	-16,20	90,67707	8705,00
8,00	2,74	-14,30	88,40577	8486,95
9,00	2,80	-12,34	86,19215	8274,45
10,00	2,87	-10,38	84,03561	8067,42
11,00	2,93	-8,49	81,93549	7865,81
12,00	2,99	-6,51	79,89120	7669,56
13,00	3,05	-4,60	77,90216	7478,61
14,00	3,11	-2,79	75,96778	7292,91
15,00	3,17	-0,93	74,08757	7112,41
15,20	3,18	-0,55	73,71798	7076,93
15,40	3,19	-0,17	73,35054	7041,65
15,50	3,20	0,00	73,16762	7024,09
15,60	3,21	0,21	72,98523	7006,58
15,80	3,22	0,58	72,62205	6971,72
16,00	3,23	0,95	72,26100	6937,06
17,00	3,29	2,76	70,48759	6766,81
18,00	3,35	4,63	68,76687	6601,62
19,00	3,40	6,40	67,09841	6441,45
20,00	3,46	8,14	65,48175	6286,25
Experimental^{15,33}	3,20	-	-	-

Os resultados do *gap* e da energia em função do parâmetro U, obtidos a partir da otimização do *bulk* rutilo, estão apresentados na Tabela 4.9. O valor do parâmetro U que proporcionou um valor mais próximo do *gap* experimental foi de 7,4 eV. De forma similar aos resultados obtidos para o *bulk* da anatase e do *bulk* V₂O₅, percebe-se que o aumento do parâmetro U proporcionou um aumento do *gap* e uma diminuição no valor do módulo da energia, sendo observado que o aumento do potencial de interação elétron-elétron dos elétrons do tipo *d*, promove uma diminuição na estabilidade da estrutura.

Tabela 4.9 - Resultados da variação do gap e da energia do sistema em função do parâmetro U – Bulk TiO₂ rutilo.

U (eV)	gap (eV)	Desvio % (gap experimental)	Energia (eV)	Energia (kJ/mol)
0,00	2,03	-32,49	53,88023	5172,50
1,00	2,14	-28,63	52,55295	5045,08
2,00	2,26	-24,51	51,25585	4920,56
3,00	2,40	-20,15	49,98879	4798,92
4,00	2,53	-15,69	48,75154	4680,15
5,00	2,66	-11,39	47,54380	4564,20
6,00	2,79	-6,95	46,36512	4451,05
7,00	2,93	-2,21	45,21529	4340,67
7,20	2,96	-1,27	44,98874	4318,92
7,40	2,99	-0,32	44,76331	4297,28
7,60	3,05	1,58	44,31584	4254,32
7,80	3,06	2,17	44,19584	4242,80
8,00	3,08	2,55	44,09379	4233,00
9,00	3,22	7,37	43,00022	4128,02
Experimental^{15,33}	3,00 eV	-	-	-

Em relação ao método GGA, a correção foi novamente expressiva. No método GGA (U = 0 eV), os valores do *gap* foram de 2,15 eV (anatase) e de 2,03 eV (rutilo), já com os valores de U parametrizados para 15,5 eV e 7,4 eV, os valores do *gap* foram de 3,20 eV e 2,99 eV, para a anatase e rutilo, respectivamente. Essas correções permitiram as determinações teóricas equivalentes a experimental com a variação na segunda casa decimal no caso do *bulk* rutilo (~ 0,01 eV).

O comportamento do *gap* e da energia em relação ao valor do potencial U, apresentou um comportamento linear em ambos os *bulks*. Os gráficos de regressão linear para o U x *gap* e U x Energia, para o *bulk* anatase são apresentados nas Figuras 4.9 e 4.10. Este é um comportamento interessante para os sólidos estudados, uma vez que a introdução do parâmetro de Hubbard consegue descrever a correção do *gap*, entretanto para valores muito elevados para os compostos formados por TiO₂.

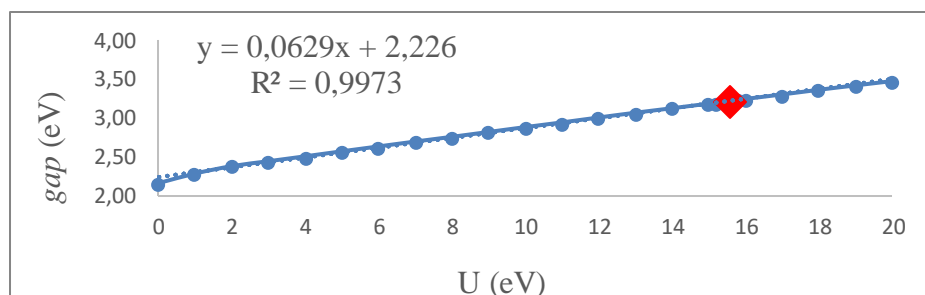


Figura 4.9 – Regressão Linear – U x *gap* – Bulk Anatase

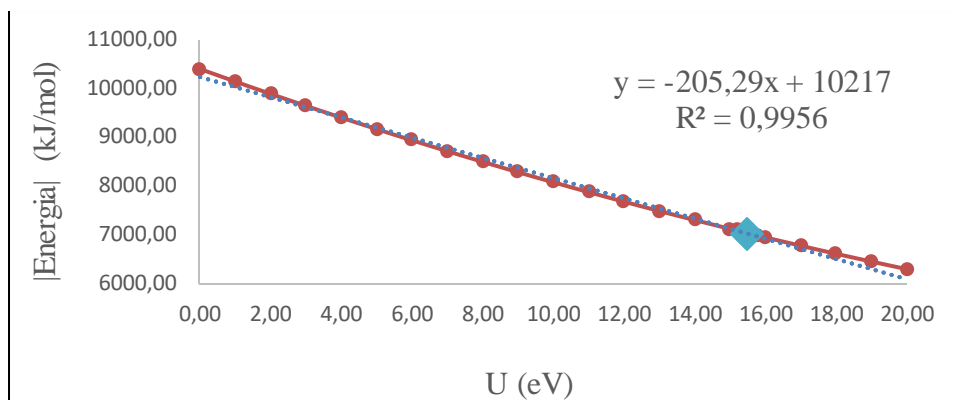


Figura 4.10 – Regressão Linear – $U \times |Energia|$ – Bulk Anatase

Os gráficos de regressão linear, $U \times gap$ e $U \times Energia$, para o *bulk* rutilo são apresentados nas Figuras 4.11 e 4.12, respectivamente. O valor de U para o *bulk* rutilo, 7,4 eV, é menor do que o valor de 15,5 eV obtido na análise do *bulk* anatase. Como já foi mencionado, este valor permitiu a correção do *gap* e também permitiu a obtenção de estruturas mais estáveis em comparação com o valor da correção ($U = 15,5$ eV) obtida na análise da anatase.

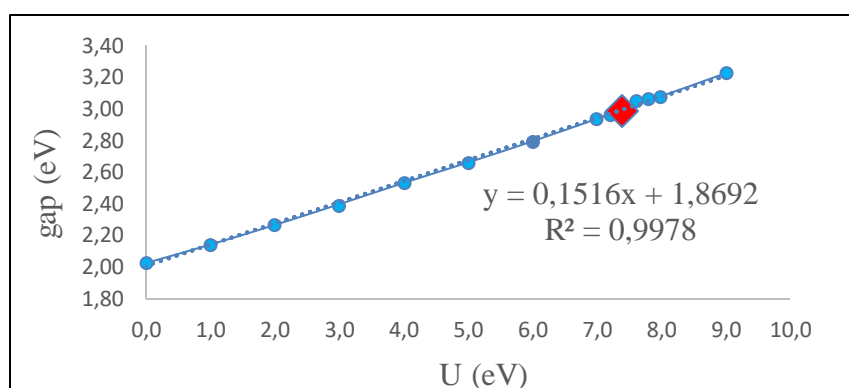


Figura 4.11 – Regressão Linear – $U \times gap$ – Bulk Rutilo

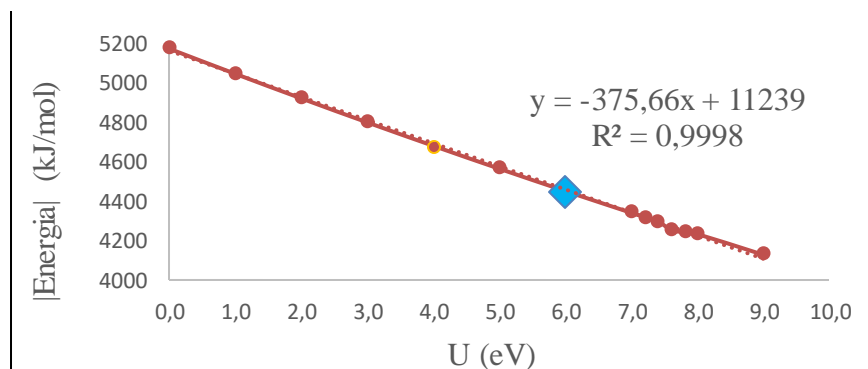


Figura 4.12 – Regressão Linear – $U \times |Energia|$ – Bulk Rutilo

Na literatura, são encontrados diversos valores para o parâmetro U , para o átomo de Ti, assim como foi observado para o átomo de vanádio. Patrick, *et al.*¹²⁶ utiliza o valor de $U = 7,5$ eV na busca

de determinar a estrutura eletrônica para as “quasipartículas” de TiO_2 . Hu, *et al.*¹¹⁰ sugere uma nova metodologia para a determinação do parâmetro U para óxidos de titânio, por meio da energia da reação de oxidação do Ti_2O_3 para TiO_2 , comparando vários métodos aproximativos, com a correção proposta por Dudarev e colaboradores e os autores utilizaram o valor de 3,0 eV.

Morgan e Watson⁸⁶ com o intuito de comparar a formação de vacâncias de O e a presença de átomos de Ti intersticiais nos cristais rutilo e anatase, utilizou o valor de 4,2 eV. Em um estudo teórico, Zhao *et al.*¹²⁷, ao avaliar a co-dopagem da superfície da anatase (101) com Cu e N, por meio de parâmetros de estrutura eletrônica e óptica, utilizou o valor de U igual a 8,0 eV e J igual a 1,0 eV.

A maioria dos estudos utiliza como base o valor do *gap* experimental como referência para a obtenção do valor deste parâmetro, apesar da literatura citar outras referências (entalpia de formação, energia de reações de oxidação)^{111,110} como metodologias alternativas.

Os valores de 15,5 eV e 7,4 eV para o átomo de titânio, obtidos a partir dos cristais anatase e rutilo, respectivamente, foram selecionados no cálculo da adsorção do benzeno com a superfície TiO_2 anatase (101).

As distâncias de ligação entre Ti-O especificadas na Figura 4.13 e 4.14 dos bulks TiO_2 anatase e rutilo, respectivamente, também foram avaliados de acordo com a alteração de U. Os resultados mostraram que os valores de U não promoveram uma alteração significativa na geometria do cristal e na sua estabilidade, assim como foi observado para o cristal V_2O_5 . Os parâmetros de rede a, b e c, o seu volume e os ângulos entre estes eixos, não sofreram alterações, devido ao tipo de otimização utilizada, que mantém fixa a célula unitária, otimizando somente as posições dos átomos no sistema.

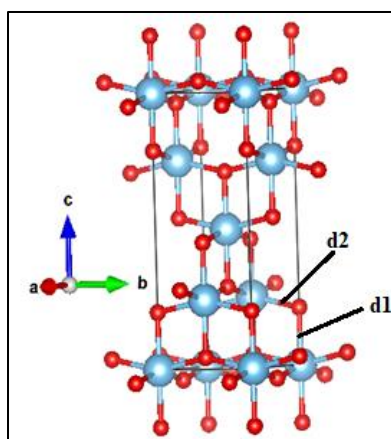


Figura 4.13 – Distâncias d1 e d2, no *bulk* TiO_2 anatase avaliadas de acordo com o valor de U

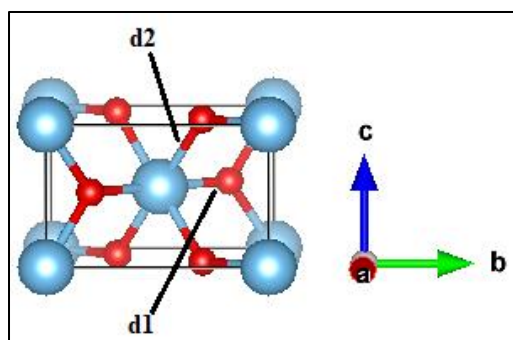


Figura 4.14 – Distâncias d_1 e d_2 , no *bulk* TiO₂ rutilo avaliadas de acordo com o valor de U

Os valores das distâncias estão nas Tabelas de 4.10 a 4.11 para o cristal anatase. Em comparação com os valores experimentais, os valores das distâncias de ligação dos *bulks* otimizados com os diferentes valores de U não apresentaram desvios significativos em relação a geometria experimental ($< 1,5\%$).

Tabela 4.10 – Variação da distância d_1 (Ti-O) do *bulk* anatase com o valor de U ($J = 0$ eV)

U (eV)	Distâncias de ligação (Å)	Desvio % (Valor Experimental)
0,00	2,01447	0,36
1,00	2,01468	0,37
2,00	2,01561	0,42
3,00	2,01661	0,47
4,00	2,01763	0,52
5,00	2,01845	0,56
6,00	2,01953	0,61
7,00	2,02054	0,66
8,00	2,02151	0,71
9,00	2,02264	0,77
10,00	2,02368	0,82
11,00	2,02482	0,88
12,00	2,02594	0,93
13,00	2,02714	0,99
14,00	2,02832	1,05
15,00	2,02965	1,12
15,20	2,02989	1,13
15,40	2,03015	1,14
15,50	2,03028	1,15
15,60	2,03042	1,16
15,80	2,03068	1,17
16,00	2,03096	1,18
17,00	2,03227	1,25

18,00	2,03360	1,31
19,00	2,03501	1,38
20,00	2,03640	1,45
Experimental¹¹⁷	2,00723	-

Tabela 4.11 – Variação da distância d2 (Ti-O) do *bulk* anatase com o valor de U (J = 0 eV)

U (eV)	Distâncias de ligação (Å)	% Desvio (Valor Experimental)
0,00	1,94813	-0,08
1,00	1,94811	-0,08
2,00	1,94791	-0,09
3,00	1,94770	-0,10
4,00	1,94751	-0,11
5,00	1,94729	-0,12
6,00	1,94709	-0,13
7,00	1,94686	-0,15
8,00	1,94664	-0,16
9,00	1,94640	-0,17
10,00	1,94619	-0,18
11,00	1,94596	-0,19
12,00	1,94571	-0,20
13,00	1,94547	-0,22
14,00	1,94522	-0,23
15,00	1,94495	-0,24
15,20	1,94490	-0,25
15,40	1,94484	-0,25
15,50	1,94482	-0,25
15,60	1,94479	-0,25
15,80	1,94474	-0,25
16,00	1,94468	-0,26
17,00	1,94441	-0,27
18,00	1,94413	-0,29
19,00	1,94385	-0,30
20,00	1,94356	-0,31
Experimental¹¹⁷	1,94970	-

Os valores das distâncias do cristal rutilo estão nas Tabelas de 4.12 a 4.13. Em comparação com os valores experimentais, os valores das distâncias de ligação dos *bulks* otimizados com os diferentes valores de U não apresentaram desvios significativos em relação a geometria experimental (< 1,2%).

Tabela 4.12 – Variação da distância d1 (Ti-O) do *bulk* rutilo com o valor de U (J = 0 eV)

U (eV)	Distância de ligação (Å)	Desvio % (Valor Experimental)
0,00	1,97349	-0,73
1,00	1,97237	-0,79
2,00	1,97125	-0,85
3,00	1,97033	-0,89
4,00	1,96939	-0,94
5,00	1,96857	-0,98
6,00	1,96771	-1,02
7,00	1,96689	-1,06
7,20	1,96680	-1,07
7,40	1,96667	-1,08
7,60	1,96653	-1,08
7,80	1,96630	-1,09
8,00	1,96613	-1,10
9,00	1,96547	-1,14
Experimental¹¹⁸	1,98805	-

Tabela 4.13 – Variação da distância d2 (Ti-O) do *bulk* rutilo com o valor de U (J = 0 eV)

U (eV)	Distância de ligação (Å)	Desvio % (Valor Experimental)
0,00	1,95307	0,49
1,00	1,95381	0,53
2,00	1,95452	0,56
3,00	1,95515	0,59
4,00	1,95574	0,63
5,00	1,95628	0,65
6,00	1,95684	0,68
7,00	1,95737	0,71
7,20	1,95747	0,71
7,40	1,95752	0,72
7,60	1,95768	0,72
7,80	1,95779	0,73
8,00	1,95787	0,73
9,00	1,95830	0,76
Experimental¹¹⁸	1,94359	-

- **Análise para o átomo de Oxigênio**

Para avaliação do parâmetro U para o átomo de oxigênio, foi utilizado a célula unitária do sólido TiO₂ anatase. Os resultados com a varredura do valor de U (0 a 9 eV) no átomo de oxigênio estão na Tabela 4.14.

Tabela 4.14 – Resultados do gap do sistema em função do parâmetro U (Átomo de Oxigênio) – Bulk TiO₂ anatase

U (eV)	gap (eV)
0,00	1,82
1,00	2,46
2,00	1,85
3,00	0,02
4,00	1,81
5,00	0,03
6,00	1,74
7,00	0,09
8,00	0,09
9,00	0,09
Experimental^{15,33}	3,2 eV

O gráfico da Figura 4.15 apresenta o comportamento dos resultados do valor do potencial U aplicado ao oxigênio. Como era de se esperar, o resultado demonstra que a aproximação GGA+U não interfere na interação elétron-elétron dos elétrons do orbital p do oxigênio para este sistema. O resultado mostra que não há a necessidade de buscar valores de U para átomos não metálicos utilizados (O, N, C, H).

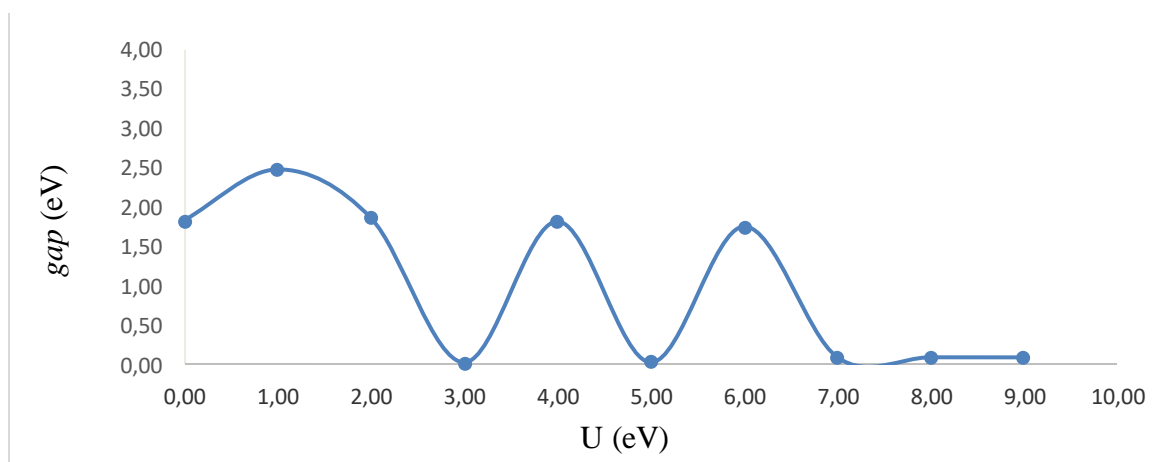


Figura 4.15 – Valores do gap em relação ao parâmetro U aplicado ao átomo de oxigênio

4.3. Adsorção do benzeno com a superfície TiO₂ anatase (101) com os valores do termo U, determinados para o átomo de Ti

Os valores do parâmetro U, 7,4 e 15,5 eV, obtidos com a análise dos *bulks* rutilo e anatase, respectivamente, permitiram a determinação teórica da estrutura eletrônica equivalente aos valores experimentais.

Foram avaliadas as adsorções do benzeno na superfície TiO₂ anatase (101) utilizando estes valores para o átomo de titânio, bem com a sua combinação com as correções de Van der Waals do tipo vdW-D2 e vdW-D3.

Os resultados obtidos através das otimizações são apresentados na Tabela 4.15.

Tabela 4.15 – Energia de Adsorção do benzeno na superfície do TiO₂ anatase (101) com os parâmetros de U (7,4 e 15,5 eV)

Método	Energia da Estrutura (eV)	Energia do Benzeno (eV)	Energia do Complexo (eV)	Energia de Adsorção (eV)	Energia de Adsorção (kJ/mol)
GGA+U (U = 7,4 eV)	-1066,16963	-75,62801	-1141,91299	-0,11535	-11,07
GGA+U+vdW-D2 (U = 7,4 eV)	-1083,96791	-75,77597	-1160,37200	-0,62811	-60,30
GGA+U+vdW-D3 (U = 7,4 eV)	-1085,08085	-75,71349	-1161,46342	-0,66907	-64,23
GGA+U (U = 15,5 eV)	-865,83079	-75,62801	-941,72691	-0,26812	-25,74
GGA+U+vdW-D2 (U = 15,5 eV)	-883,43483	-75,77597	-959,93306	-0,72226	-69,34
GGA+U+vdW-D3 (U = 15,5 eV)	-884,49575	-75,71349	-961,03497	-0,82572	-79,27

Os resultados da Tabela 4.15 mostram que no processo de adsorção, a correção de van der Waals possui uma maior contribuição em relação a correção de Hubbard, independentemente do valor do parâmetro U. Estes resultados seguem a mesma tendência dos resultados da Tabela 4.1. Para simplificar a análise dos novos resultados com Hubbard, na adsorção do benzeno, os dados da Tabela 4.1 e da Tabela 4.15 foram duplicados na Tabela 4.16, abrangendo assim uma maior rede de parâmetros de Hubbard. Com a inclusão dos valores de U=7.4 eV e U=15.5 eV, observa-se uma clara tendência na energia de adsorção, que será discutida nos próximos parágrafos.

Tabela 4.16 – Energia de adsorção do benzeno na superfície do TiO₂ anatase (101) com todos os métodos

Método	Energia da Estrutura (eV)	Energia do Benzeno (eV)	Energia do Complexo (eV)	Energia de Adsorção (eV)	Energia de Adsorção (kJ/mol)
GGA	-1290,93281	-75,62801	-1366,66596	-0,10515	-10,09
GGA+U (U = 3,0 eV)	-1194,80917	-75,62801	-1270,52939	-0,09222	-8,85
GGA+U (U = 6,0 eV)	-1105,53579	-75,62801	-1181,24554	-0,08174	-7,85
GGA+U (U = 7,4 eV)	-1066,16963	-75,62801	-1141,91299	-0,11535	-11,07
GGA+U (U = 9,0 eV)	-1022,92990	-75,62801	-1098,76486	-0,20695	-19,87
GGA+U (U = 15,5 eV)	-865,83079	-75,62801	-941,72691	-0,26812	-25,74
GGA+vdW-D2	-1308,97561	-75,77597	-1385,21144	-0,45986	-44,15
GGA+U+vdW-D2 (U = 3,0 eV)	-1212,75341	-75,77597	-1289,00822	-0,47884	-45,97
GGA+U+vdW-D2 (U = 6,0 eV)	-1123,38040	-75,77597	-1199,65157	-0,49520	-47,54
GGA+U+vdW-D2 (U = 7,4 eV)	-1083,96791	-75,77597	-1160,37200	-0,62811	-60,30
GGA+U+vdW-D2 (U = 9,0 eV)	-1040,68630	-75,77597	-1117,12499	-0,66272	-63,62
GGA+U+vdW-D2 (U = 15,5 eV)	-883,43483	-75,77597	-959,93306	-0,72226	-69,34
GGA+vdW-D3	-1310,09170	-75,71349	-1386,40633	-0,60114	-57,71
GGA+U+vdW-D3 (U = 3,0 eV)	-1213,86573	-75,71349	-1290,23612	-0,65689	-63,06
GGA+U+vdW-D3 (U = 6,0 eV)	-1124,49245	-75,71349	-1200,95218	-0,74623	-71,64
GGA+U+vdW-D3 (U = 7,4 eV)	-1085,08085	-75,71349	-1161,46342	-0,66907	-64,23
GGA+U+vdW-D3 (U = 9,0 eV)	-1041,78692	-75,71349	-1118,17851	-0,67810	-65,10
GGA+U+vdW-D3 (U = 15,5 eV)	-884,49575	-75,71349	-961,03497	-0,82572	-79,27

Ao relacionar o valor do parâmetro U em relação a energia de adsorção, temos os seguintes comportamentos apresentados no gráfico da Figura 4.16, em que, os métodos utilizando os valores 7,4, 9,0 e 15,5 eV seguem uma mesma tendência de aumento nos valores da energia de adsorção, tanto nos métodos sem a correção de van der Waals e com ambas as correções (D2 e D3).

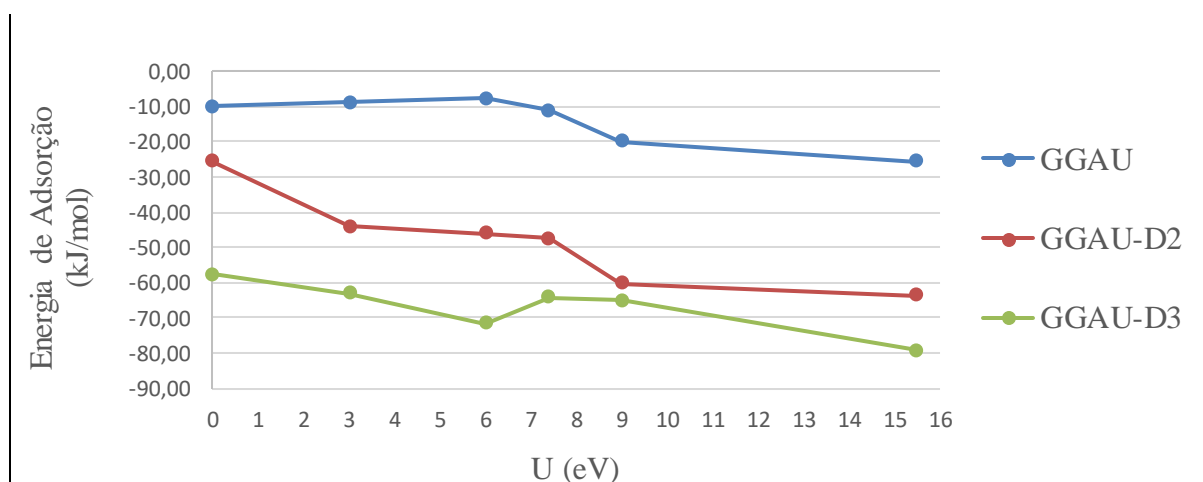


Figura 4.16 – Energia de adsorção em relação ao valor do parâmetro de interação U

Os valores das energias de adsorção do parâmetro U de valor 15,5 eV são os maiores entre os três diferentes tipos de métodos calculados, 25,74, 69,34 e 79,27 kJ/mol para os métodos GGAU, GGAU+vdW-D2 e GGAU+vdW-D3, respectivamente. Estes resultados estão relacionados com a maior inclinação da molécula de benzeno em relação a superfície, no caso 20,05°, 19,65° e 24,10° dos métodos GGAU, GGAU+vdW-D2 e GGAU+vdW-D3, respectivamente. Este valor de U , promoveu a correção da estrutura eletrônica do bulk anatase, como observado na Tabela 4.8, que trata da otimização do valor de U para o átomo de titânio. Contudo, o valor de 15,5 eV não é comumente utilizado na literatura para promover a correção da descrição de elétrons em orbitais do tipo d , por ser considerado um alto valor a ser adotado neste tipo de correção. Como mencionado anteriormente, os valores comuns na literatura estão entre 0 e 9 eV.

O valor de 7,4 eV promoveu a correção da estrutura eletrônica do bulk rutilo (Tabela 4.9) e os valores da energia de adsorção com este valor de U seguiram o mesmo comportamento, independente do uso ou não da correção de van der Waals. Além disto, o incremento na energia de adsorção dos valores de U maiores que 7,4 eV foram menores que 3 kJ/mol. Por estes motivos, o valor de 7,4 eV foi o valor de U adotado para a correção de Hubbard para o átomo de Ti nos cálculos das demais adsorções realizadas.

4.4. Avaliação da Estabilidade das Superfícies com 4 camadas com os métodos utilizados na adsorção

Tendo avaliado o valor do parâmetro de Hubbard em 7.4 eV, foi estudada a formação da superfície de TiO₂. As superfícies TiO₂ anatase (101) e (001), compostas de 4 camadas, foram otimizadas com a malha de pontos k 3x3x1 e a energia de corte de 300 eV. A célula de anatase utilizada contém 4 unidades de TiO₂, cada camada contém 3 células de TiO₂. Em estado sólido, um importante valor é a energia da superfície, que é comumente utilizada para avaliar a estabilidade da superfície formada. A energia da superfície foi calculada de acordo com a Equação 3.40 para os 4 métodos adotados neste trabalho (GGA, GGA+U, GGA+U+vdW-D2 e GGA+U+vdW-D3), onde $U=7,4$ eV, em que os resultados obtidos para a superfície (101) estão apresentados na Tabela 4.17.

Os resultados apresentados na Tabela 4.17 da energia de superfície na direção (101) obtido pelo método GGA (0,53 J/m²), GGA+U (0,74 J/m²), GGA+U+vdW-D2 (0,97 J/m²) e GGA+U+vdW-D3 (1,04 J/m²) mostraram que a superfície de dióxido de titânio com 4 camadas é menos estável do que o *bulk*, neste contexto convém salientar que o termo anglicano *bulk* será utilizado para se referir a célula unitária da estrutura 3D do material, com três unidades de TiO₂. A

energia da superfície é determinada pela quebra das ligações no sólido para a formação da superfície, por isto as energias de formação da superfície se apresentam menos favoráveis energeticamente que o sólido (*bulk*) do material, conforme esperado. A diferença observada entre os métodos GGA, GGA+U e os métodos GGA+U+vdW se deve a correção do termo de interação elétron-elétron nos átomos de Ti (No caso $U = 7,4$ eV) e aos coeficientes de dispersão da correção de Van der Waals, promovendo estruturas de menor estabilidade em relação ao método GGA. Estes resultados estão de acordo com os resultados das calibrações realizadas (Tabelas 4.8 e 4.9), a medida que se aumenta o parâmetro U, observa-se a diminuição da estabilidade do *slab*.

Tabela 4.17 – Energia total do sistema – Superfície TiO₂ anatase (101)

Parâmetros / Métodos	GGA	GGA+U	GGA+U+D2	GGA+U+D3
Energia do <i>Slab</i> (eV)	-1290,93284	-1066,16963	-1083,96791	-1085,08085
Energia da célula (eV)	-108,23250	-89,76159	-91,52614	-91,71279
Número de camadas	4	4	4	4
Parâmetro de rede* a (Å)	11,396	11,396	11,396	11,396
Parâmetro de rede* b (Å)	10,430	10,430	10,430	10,430
Área Superficial (Å ²)	118,860	118,860	118,860	118,860
Energia da Superfície (eV/Å ²)	0,03	0,05	0,06	0,07
Energia da Superfície (J/m²)	0,53	0,74	0,97	1,04
German <i>et al</i>⁸⁷	0,29	0,28	-	-
Labat <i>et al</i>¹²⁸	0,53	-	-	-

*Parâmetro de rede em relação ao *slab* (ou supercélula), utilizado para cálculo da área superficial.

German *et al*⁸⁷, em um estudo recente, obtiveram o valor de 0,29 J/m² para o método GGA e 0,28 J/m² para o método GGA+U, utilizando o valor de $U = 8$ eV, para a superfície da anatase na direção (101). Estes resultados apresentaram valores positivos como os obtidos. Labat *et al*¹²⁸ calcularam a energia da superfície (101) TiO₂ anatase formada por 10 camadas, o valor encontrado foi 0,526 J/m² (GGA), próximo ao obtido neste trabalho.

A Tabela 4.18 apresenta os resultados da Energia de Superfície (001) obtidos pelo método GGA (3,84 J/m²), GGA+U (5,06 J/m²), GGA+U+vdW-D2 (5,30 J/m²) e GGA+U+vdW-D3 (5,38 J/m²). Estes resultados mostraram que esta superfície de dióxido de titânio com 4 camadas é menos estável do que o *bulk* e a superfície (101). Este resultado é coerente com os resultados da literatura que afirmam que a superfície (101) é termodinamicamente mais estável do que a superfície (001), sendo esta conhecida por sua maior reatividade¹⁴.

Tabela 4.18 – Energia total do sistema - Superfície TiO₂ anatase (001)

Parâmetros / Métodos	GGA	GGA+U	GGA+U+D2	GGA+U+D3
Energia do Slab (eV)	-1216,36230	-968,40534	-984,52177	-985,06355
Energia do Bulk (eV)	-108,23250	-89,76159	-91,52614	-91,71279
Número de Bulks	12	12	12	12
Parâmetro de rede a (Å)	15,138	15,138	15,138	15,138
Parâmetro de rede b (Å)	11,354	11,354	11,354	11,354
Área Superficial (Å ²)	171,877	171,877	171,877	171,877
Energia da Superfície (eV/Å ²)	0,24	0,32	0,33	0,34
Energia da Superfície (J/m²)	3,84	5,06	5,30	5,38

Assim como foi observada a diferença entre os métodos GGA, GGA+U e os métodos GGA+U+vdW na superfície (101), também ocorreu o mesmo comportamento na superfície (001) com a obtenção de estruturas de menor estabilidade em relação ao método GGA, com os parâmetros de Hubbard e de van der Waals.

Selloni e Lazzeri¹²⁹ obtiveram o valor de 0,90 J/m² utilizando o método DFT, para a superfície (001), Lazaro *et. al*¹³⁰ obteve o valor de 3,10 J/m² para a superfície (001) com 4 camadas, com o método DFT/B3LYP, sendo este resultado mais próximo ao obtido no nosso trabalho. Entretanto, é conveniente salientar que a precaução de usarmos valores menores de U, também demonstra ser uma boa diretiva, uma vez que maiores valores de U, tendem a levar a maiores energias de superfície.

4.5. Determinação das posições dos dopantes na camada externa das superfícies

A dopagem das superfícies de dióxido de titânio foi realizada na camada externa, com o intuito de avaliar a influência das dopagens na energia de adsorção e na estrutura eletrônica dos complexos formados. Nesta primeira etapa, foi realizada a avaliação das possíveis dopagens substitucionais, com o intuito de determinar a melhor posição para se fazer a substituição. Esta etapa foi realizada com o método GGA, com o valor da energia do *slab* da supercélula.

4.5.1. Análise da monodopagem com vanádio

Para análise da dopagem substitucional do átomo de vanádio substituindo o átomo de titânio (V_{Ti}), foram avaliadas 6 diferentes posições na superfície (101). Os resultados obtidos destas 6

diferentes posições são mostrados na Tabela 4.19. A Figura 4.17 apresenta as posições de P1 a P6 utilizadas na Tabela 4.19.

Tabela 4.19 – Energia total dos *slabs* das superfícies monodopadas com vanádio em função da posição do dopante na superfície (101), obtido com GGA

Posição	Coordenação	Energia (eV)	ΔE^* (eV)	ΔE^* (kJ/mol)
P1	5c	-1289,67826	0,02910	2,79
P2	5c	-1289,70736	0,00000	0,00
P3	5c	-1289,68591	0,02145	2,06
P4	6c	-1289,69114	0,01622	1,56
P5	5c	-1289,44038	0,26698	25,63
P6	6c	-1289,56827	0,13909	13,35

* ΔE em relação a P2.

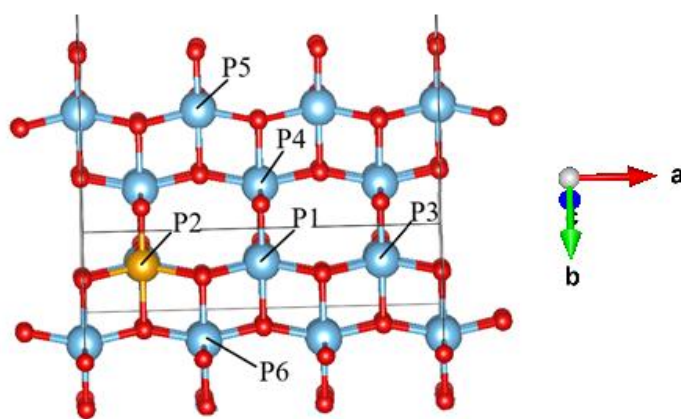


Figura 4.17 – Posições (P1-P6) avaliadas das monodopagens com vanádio (V_{Ti}) na superfície (101) de TiO_2 anatase. A monodopagem com vanádio está representada pela posição P2, átomo de vanádio na cor laranja.

Primeiramente foram avaliadas as posições de P1 a P3, sendo estes átomos de vanádio substituídos, pentacoordenados (V_{5c}). Como era esperado, a variação entre estes pontos foi pequena ($< 2,8$ kJ/mol), mostrando que estas dopagens nas posições de mesmo alinhamento na direção do parâmetro *a* possuem valores próximos de energia, ou seja, não existe diferenças significativas na energia do *slab* nas monodopagens com vanádio realizadas no mesmo alinhamento. Esta pequena diferença, também é devida ao tamanho da supercélula utilizada.

As posições P4, P5 e P6 não estão no alinhamento dos átomos P1 a P3 e as posições P4 e P6 são de átomos hexacoordenados. A monodopagem da posição P4 apresentou uma pequena variação em relação a posição P1 (variação de 1,56 kJ/mol) e as posições P5 e P6 uma maior variação em relação P1, de 25,63 kJ/mol e 13,35 kJ/mol, respectivamente.

Observa-se que, em princípio, o número de coordenação não influencia significativamente na estabilidade da dopagem. No entanto, é importante salientar que esta variação em grande parte é devida ao tamanho da supercélula utilizada. Isto indica a necessidade de fazer estudo com uma maior supercélula para garantir que os efeitos de borda na quebra da simetria, não comprometam os resultados. Em geral, pode se dizer que a posição P2 (vanádio pentacoordenado) apresentou a maior estabilidade em comparação com as outras posições. Devido a este resultado, a monodopagem da superfície (101) TiO₂ anatase com vanádio (V_{Ti}) na posição P2 foi utilizada nas adsorções com esta superfície.

Em relação a superfície (001) a monodopagem substitucional com vanádio, também foi avaliada em 6 diferentes posições. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 4.20. A Figura 4.18 apresenta as posições de P1 a P6 utilizadas na Tabela 4.20.

Tabela 4.20 – Energia total dos slabs das superfícies monodopadas com vanádio em função da posição do dopante na superfície (001), obtido com GGA

Posição	Coordenação	Energia (eV)	ΔE^* (eV)	ΔE^* (kJ/mol)
P1	3c	-1200,09114	0,02110	2,03
P2	3c	-1200,09295	0,01928	1,85
P3	3c	-1200,09289	0,01934	1,86
P4	3c	-1200,11223	0,00000	0,00
P5	3c	-1200,11157	0,00066	0,06
P6	3c	-1200,09239	0,01985	1,91

* Em relação a P4.

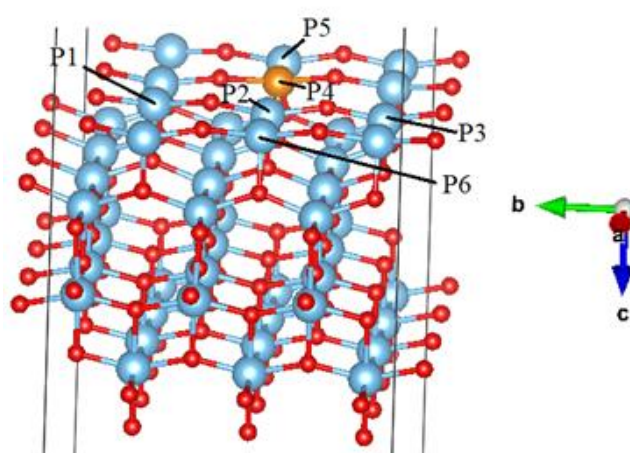


Figura 4.18 – Posições (P1-P6) avaliadas das monodopagens com vanádio (V_{Ti}) na superfície (001) de TiO₂ anatase. A monodopagem com vanádio está representada pela posição P4, átomo de vanádio na cor laranja

Novamente, avaliamos primeiro as posições de P1 a P3 que estão no mesmo alinhamento na direção do parâmetro *b*. Observa-se que a variação na energia dos *slabs* é menor do que 2,1 kJ/mol. Essa pequena diferença mostra que não há diferenças significativas na monodopagem com vanádio nas posições de mesmo alinhamento em *b*.

As monodopagens nas posições P4, P5 e P6 não estão no mesmo alinhamento na direção do parâmetro *b*, das posições P1, P2 e P3. Contudo, os valores de energia das posições de P4 a P6, foram próximos aos valores das posições de P1 a P3, com uma diferença menor que 2,0 kJ/mol.

Observou-se que essa proximidade nos resultados se deve a todos os átomos substituídos (V_{Ti}) possuírem a mesma geometria e número de coordenação. A pequena variação observada se deve as diferenças nas geometrias obtidas no processo de otimização. Desta forma, será utilizada a superfície com a monodopagem na posição P4, por apresentar o menor valor de energia (-1200,11223 eV). Neste caso, foi observado que as posições tricoordenadas apresentam uma maior consistência. A grande questão ao adicionar o dopante substitucional é a quebra da simetria do sistema que, em princípio, requer uma maior supercélula para a superfície (101), ao contrário da superfície (001).

4.5.2. Análise da monodopagem com nitrogênio

Para análise da dopagem substitucional do átomo de oxigênio pelo átomo de nitrogênio (No), foram avaliadas 9 diferentes posições na superfície (101). Os resultados obtidos para estas 9 diferentes posições são mostrados na Tabela 4.21. A Figura 4.19 apresenta as posições de P1 a P9 utilizadas na Tabela 4.21.

Tabela 4.21 – Energia total dos *slabs* das superfícies monodopadas com nitrogênio em função da posição do dopante na superfície (101), obtido com GGA

Posição	Coordenação	Energia (eV)	ΔE^* (eV)	ΔE^* (kJ/mol)
P1	2c	-1288,85050	0,19235	18,47
P2	2c	-1288,86013	0,18272	17,54
P3	2c	-1288,85162	0,19123	18,36
P4	3c	-1289,01306	0,02979	2,86
P5	3c	-1289,04285	0,00000	0,00
P6	3c	-1289,02233	0,02052	1,97
P7	3c	-1289,01136	0,03149	3,02
P8	3c	-1289,01327	0,02958	2,84
P9	2c	-1288,86838	0,17447	16,75

* ΔE em relação a P5.

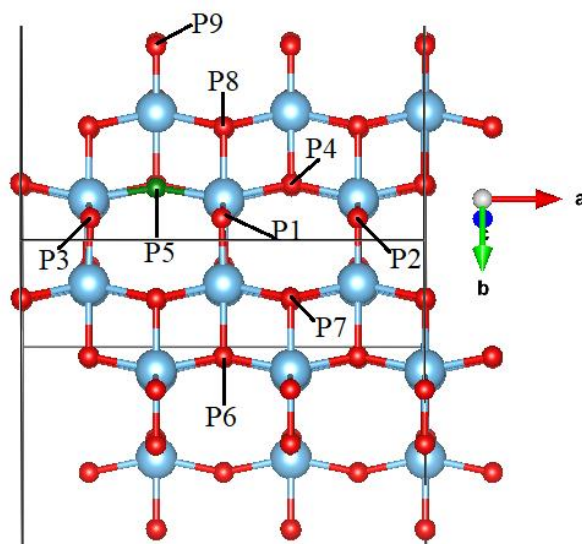


Figura 4.19 – Posições (P1-P9) avaliadas das monodopagens com nitrogênio (N) na superfície (101) de TiO₂ anatase. A monodopagem com nitrogênio está representada pela posição P5, átomo de nitrogênio na cor verde.

Utilizando a mesma sequência que o estudo com vanádio, primeiro foram avaliadas as posições de P1 a P3, sendo estes átomos de nitrogênio substituídos, bicoordenados (N_{2c}). Como era esperado, a variação entre estes pontos foi pequena (< 1 kJ/mol), mostrando que estas dopagens nas posições de mesmo alinhamento na direção do parâmetro *a* possuem valores próximos de energia, ou seja, não existe diferenças significativas na energia do *slab* nas monodopagens com nitrogênio bicoordenado realizadas no mesmo alinhamento na direção *a*.

As posições P4 e P5 (átomos tricoordenados) que não estão no alinhamento dos átomos P1 a P3, mostram uma menor energia do *slab* para a substituição dos átomos P4 e P5 em comparação com os átomos bicoordenados. Entre P4 e P5, também não houve uma diferença significativa de energia (2,86 kJ/mol).

As posições P6, P7 e P8, são átomos de nitrogênio tricoordenados fora do alinhamento da direção das posições P4 e P5. As diferenças de energia não foram significativas (< 3,02 kJ/mol). E por último, foi avaliado a posição P9, que se trata de um nitrogênio bicoordenado. Esta substituição apresentou resultados semelhantes das posições de P1 a P3.

Os resultados da Tabela 4.21 mostraram que o número de coordenação influenciou na energia do *slab*. As dopagens substitucionais em posições tricoordenadas apresentaram *slabs* mais estáveis do que as dopagens em posições bicoordenadas. O *slab* monodopado com nitrogênio na posição P5 apresentou o menor valor de energia entre as posições tricoordenadas e foi selecionado para ser utilizado nas adsorções com moléculas orgânicas.

Em relação a superfície (001), as monodopagens substitucionais com nitrogênio foram avaliadas em 6 diferentes posições. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 4.22. A Figura 4.20 apresenta as posições de P1 a P6 utilizadas na Tabela 4.22.

Tabela 4.22 – Energia total dos *slabs* das superfícies monodopadas com nitrogênio em função da posição do dopante na superfície (001), obtido com GGA

Posição	Coordenação	Energia (eV)	ΔE^* (eV)	ΔE^* (kJ/mol)
P1	2c	-1197,17080	0,01389	1,33
P2	2c	-1197,17076	0,01393	1,34
P3	2c	-1197,17812	0,00657	0,63
P4	2c	-1197,16715	0,01754	1,68
P5	2c	-1197,18415	0,00054	0,05
P6	2c	-1197,18468	0,00000	0,00

* ΔE em relação a P6.

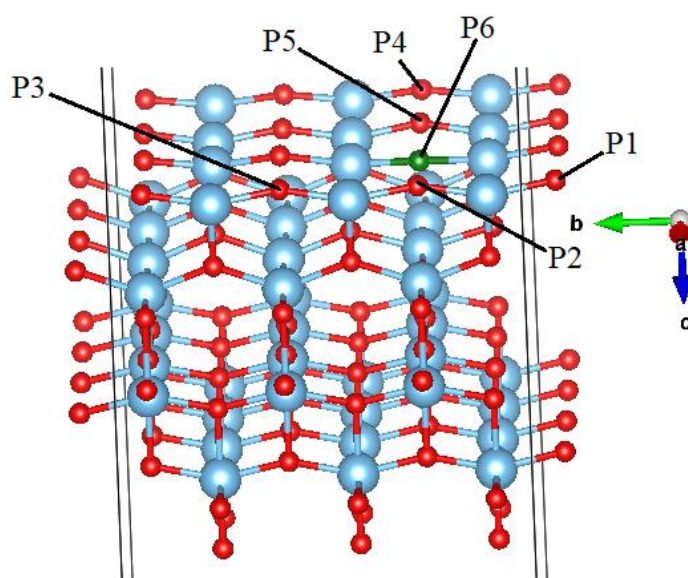


Figura 4.20 – Posições (P1-P6) avaliadas das monodopagens com nitrogênio (N_O) na superfície (001) de TiO₂ anatase. A monodopagem com nitrogênio está representada pela posição P6, átomo de nitrogênio na cor verde.

As posições de P1 a P3 que estão no mesmo alinhamento na direção *b*, mostram uma variação na energia dos *slabs* menor do que 1,00 kJ/mol. Essa pequena diferença mostra que não há diferenças significativas na monodopagem com nitrogênio nas posições de mesmo alinhamento em *b*.

As monodopagens nas posições P4, P5 e P6 não estão no mesmo alinhamento na direção *b*, das posições P1, P2 e P3. Contudo, os valores de energia das posições de P4 a P6, foram próximos aos valores das posições de P1 a P3, com uma diferença menor que 1,00 kJ/mol.

Observou-se que essa proximidade nos resultados se deve a todos os átomos substituídos (N_O) possuírem a mesma geometria e número de coordenação. Assim como foi observado na monodopagem com vanádio, as diferenças observadas não foram significativas. A superfície (001) monodopada com nitrogênio, será utilizada na posição P6, na continuidade deste trabalho, por apresentar o menor valor de energia (-1197,18468 eV).

4.5.3. Análise da co-dopagem com vanádio e nitrogênio

Este estudo também avaliou a possibilidade de co-dopagem na camada externa com os elementos vanádio e nitrogênio. Foram avaliadas as configurações em que os átomos de V_{Ti} e N_O estão ligados e não ligados. Foram testadas 11 combinações da co-dopagem na camada externa da superfície (101). Os resultados obtidos por estas 11 combinações são apresentados na Tabela 4.23. A metodologia aplicada na avaliação da co-dopagem partiu da posição da monodopagem do vanádio mais estável observada no estudo anterior. Neste caso, a posição P2, alternando a posição da dopagem do nitrogênio pela camada externa. Primeiramente, foram avaliadas as combinações com os átomos de vanádio e nitrogênio ligados entre si (Combinações de C1 a C5). A Figura 4.21, apresenta as combinações de C1 a C11 utilizadas na Tabela 4.23. A Figura 4.22 mostra especificamente a combinação C3, para exemplificar a co-dopagem estudada.

Tabela 4.23 – Energia total dos *slabs* das superfícies co-dopadas com vanádio e nitrogênio em função da combinação dos dopantes na superfície (101), obtida com GGA.

Combinação	Átomos dopantes	Coordenação do átomo de Nitrogênio	Energia (eV)	ΔE^* (eV)	ΔE^* (kJ/mol)
C1	Ligantes	3c	-1289,60750	0,86365	82,91
C2	Ligantes	3c	-1289,92214	0,54901	52,70
C3	Ligantes	3c	-1290,47114	0,00000	0,00
C4	Ligantes	3c	-1289,92099	0,55015	52,81
C5	Ligantes	2c	-1290,09124	0,37990	36,47
C6	Não-Ligantes	3c	-1289,58473	0,88642	85,10
C7	Não-Ligantes	3c	-1289,44481	1,02633	98,53
C8	Não-Ligantes	2c	-1289,26241	1,20874	116,04
C9	Não-Ligantes	3c	-1289,49244	0,97870	93,96
C10	Não-Ligantes	3c	-1289,56497	0,90618	86,99
C11	Não-Ligantes	2c	-1289,27105	1,20009	115,21

* ΔE em relação a C3.

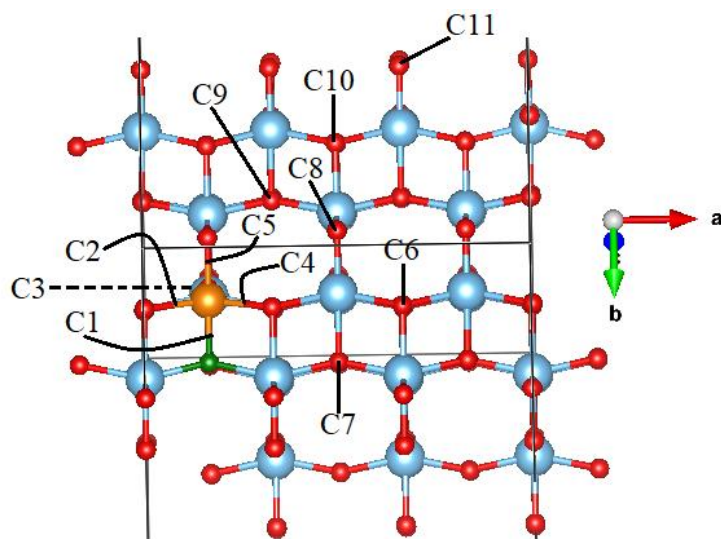


Figura 4.21 – Combinações (C1-C11) da co-dopagem V_{Ti} - N_O na superfície (101) de TiO_2 anatase. O átomo de vanádio representado na cor laranja e o átomo de nitrogênio na cor verde na combinação C1.

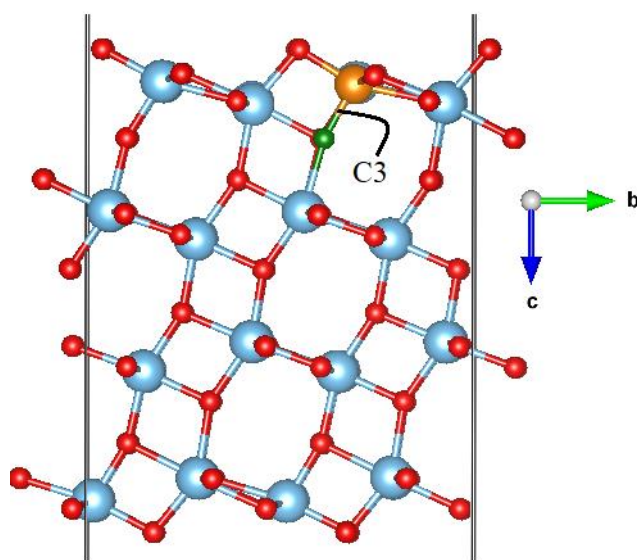


Figura 4.22 – Combinação C3 da co-dopagem V_{Ti} - N_O na superfície (101) de TiO_2 anatase. O átomo de vanádio representado na cor laranja e o átomo de nitrogênio na cor verde.

Os resultados da Tabela 4.23 mostram que houve uma maior estabilidade na combinação C3, com a menor energia do *slab* em comparação com as demais combinações.

As combinações dos dopantes não ligantes apresentaram uma maior energia do *slab* do que as combinações ligantes, o que era esperado, já que há uma maior interação quando os dopantes estão ligados entre si. O átomo de vanádio apresenta um elétron a mais do que o átomo de titânio, enquanto o átomo de nitrogênio apresenta 1 elétron a menos do que o átomo de oxigênio. A ligação

entre estes elementos promove esta compensação eletrônica, sendo este o fator que justifica um menor valor de *slab* para as combinações com os dopantes ligantes. Assim, a combinação C3 apresentou a menor energia do *slab* e foi utilizada nos processos de adsorção com as moléculas orgânicas.

Os resultados da co-dopagem na superfície (001) são apresentados na Tabela 4.24, em que foram avaliadas 7 combinações, com os átomos dopantes nas condições de ligantes e não ligantes. A Figura 4.23 apresenta as combinações de C1 a C7 utilizadas na Tabela 4.24.

Tabela 4.24 – Energia total dos *slabs* das superfícies co-dopadas com vanádio e nitrogênio em função da combinação dos dopantes na superfície (001), obtido com GGA

Combinação	Átomos dopantes	Coordenação do átomo de Nitrogênio	Energia (eV)	ΔE^* (eV)	ΔE^* (kJ/mol)
C1	Ligantes	2c	-1201,20893	0,00000	0,00
C2	Ligantes	2c	-1200,84665	0,36227	34,78
C3	Ligantes	3c	-1201,11875	0,09018	8,66
C4	Não-Ligantes	2c	-1200,64421	0,56472	54,21
C5	Não-Ligantes	2c	-1200,75017	0,45876	44,04
C6	Não-Ligantes	2c	-1200,29401	0,91492	87,83
C7	Não-Ligantes	2c	-1200,41273	0,79620	76,44

* ΔE em relação a C1.

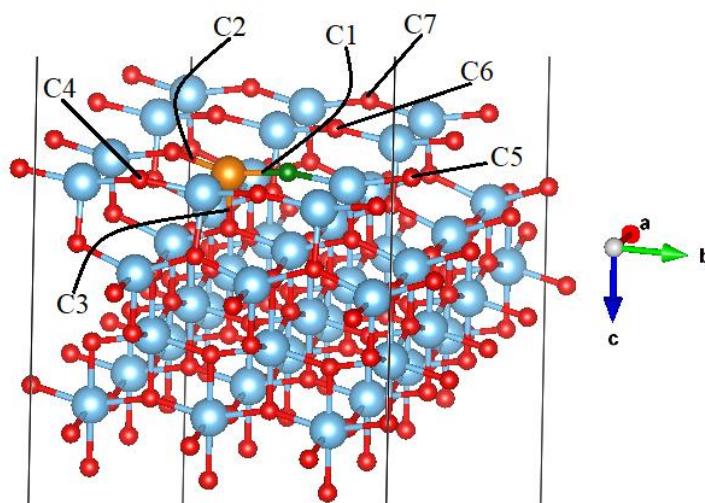


Figura 4.23 – Combinações (C1-C7) da co-dopagem $V_{Ti}-N_O$ na superfície (001) de TiO_2 anatase.

O átomo de vanádio representado na cor laranja e o átomo de nitrogênio na cor verde na combinação C1.

Para a superfície (001), os resultados da Tabela 4.24 mostram que houve uma maior estabilidade na combinação C1, com a menor energia do *slab* em comparação com as demais combinações tendo V_{Ti} e N_O como ligantes. Ou seja, a ligação entre o átomo de vanádio tricoordenado V_{3c} com o átomo de nitrogênio bicoordenado N_{2c} , apresentou o *slab* mais estável. Diferente da superfície (101), o *slab* com nitrogênio tricoordenado não apresentou o menor valor de energia.

As combinações dos dopantes não ligantes apresentaram uma maior energia do *slab* do que as combinações ligantes, assim como na superfície (101), justificando-se pela compensação eletrônica entre os átomos de nitrogênio e vanádio. Assim, a combinação C1 apresentou a menor energia do *slab*, portanto foi utilizada essas conformações nos processos de adsorção com as moléculas orgânicas.

4.6. Avaliação da estabilidade das superfícies dopadas em comparação com as superfícies não dopadas

Após a avaliação da estabilidade da superfície sem dopantes e a determinação das posições dos dopantes, foram comparadas as estabilidades das superfícies com dopantes em relação as sem dopantes. Foram avaliadas as superfícies monodopadas com vanádio, nitrogênio e co-dopadas com estes mesmos elementos.

A avaliação foi realizada através de dois caminhos, sendo o primeiro através da energia da superfície dopada (Eq. 3.41) e a segunda, através do cálculo da variação da energia cíclica contendo a etapa de formação do *slab* dopado. Este segundo caminho foi usar o cálculo das energias de átomos, células e dos *slabs*, tanto os dopados como os não dopados. Os 4 métodos adotados nas adsorções com moléculas orgânicas foram (GGA, GGA+U ($U = 7,4$ eV), GGA+U+vdW-D2 ($U = 7,4$ eV) e GGA+U+vdW-D3 ($U = 7,4$ eV)).

4.6.1. A estabilidade da superfície dopada com vanádio

Os resultados obtidos para a energia da superfície para os *slabs* TiO_2 anatase (101) dopados com vanádio (V_{Ti}) encontram-se na Tabela 4.25, que mostram que a energia da superfície dopada segue a mesma tendência nos valores de energia que a superfície sem dopagem nos 4 métodos. A diferença entre os valores da E_{sup} dopados e não dopados do método GGA apresentaram uma pequena diferença ($0,01$ J/m²), enquanto os resultados utilizando a correção de Hubbard (Ti ($U =$

7,4 eV) e V (U = 2,8 eV)) e de van der Waals na superfície (101) apresentaram uma diferença de até 0,08 J/m² em relação a superfície não dopada. Essa diferença é devido a dopagem substitucional (V_{Ti}) que promoveu o aumento da energia e uma menor estabilidade na superfície.

Tabela 4.25 – Energia de superfície TiO₂ anatase (101) dopada com vanádio

Parâmetros / Métodos	GGA	GGA+U	GGA+U+D2	GGA+U+D3
Energia do Slab (eV)	-1289,70736	-1065,50742	-1083,28084	-1084,37574
Energia da célula (eV)	-108,23250	-89,76159	-91,52614	-91,71279
Número de camadas	4	4	4	4
Energia da célula dopada (eV)	-106,86545	-90,23220	-91,99242	-92,13530
Número de células dopadas	1	1	1	1
Parâmetro de rede* a (Å)	11,396	11,396	11,396	11,396
Parâmetro de rede* b (Å)	10,430	10,430	10,430	10,430
Área Superficial (Å ²)	118,860	118,860	118,860	118,860
Energia da Superfície (eV/Å ²)	0,032	0,051	0,065	0,070
Energia da Superfície (J/m²)	0,52	0,81	1,04	1,12
Energia da Superfície sem dopagem (J/m²)	0,53	0,74	0,97	1,04
ΔE_{sup} (J/m²)	-0,01	0,07	0,07	0,08

*Parâmetro de rede em relação ao *slab* (ou supercélula), utilizado para cálculo da área superficial.

Os resultados obtidos para a energia da superfície para os *slabs* TiO₂ anatase (001) dopados com vanádio (V_{Ti}) encontram-se na Tabela 4.26, que mostram que a energia da superfície dopada também seguiu a mesma tendência nos valores da E_{sup} da superfície sem dopagem, comparando em todos os métodos, assim como foi observado para a superfície (101). O ΔE_{sup} do método GGA, apresentou um valor positivo de 0,69 J/m², mostrando que a superfície dopada com vanádio é mais instável. Contudo, utilizando a correção de Hubbard (Ti (U = 7,4 eV) e V (U = 2,8 eV)) e de van der Waals na superfície (001), os valores da E_{sup} apresentaram diferenças negativas de até 0,27 J/m². A descrição da correlação eletrônica dos elétrons nos orbitais do tipo *d*, dada pela correção de Hubbard, promoveu a diferença dos resultados em relação ao método GGA. De acordo com os resultados dos métodos GGA+U, GGA+U+vdW-D2 e GGA+U+vdW-D3, a dopagem substitucional na superfície (001) promoveu um aumento da estabilidade, ao contrário do que foi observado na superfície (101).

Tabela 4.26 – Energia de superfície TiO₂ anatase (001) dopada com vanádio

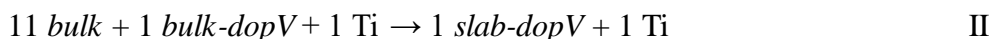
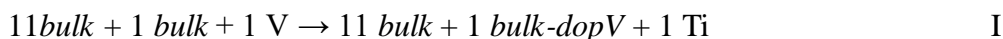
Parâmetros / Métodos	GGA	GGA+U*	GGA+U+D2*	GGA+U+D3*
Energia do Slab (eV)	-1200,11223	-966,88252	-983,22079	-983,93675
Energia da célula (eV)	-108,23250	-89,75836	-91,52019	-91,70895

Número de camadas	4	4	4	4
Energia da célula dopada (eV)	-106,86545	-83,12175	-84,88129	-85,02451
Número de células dopadas	1	1	1	1
Parâmetro de rede a** (Å)	15,138	15,138	15,138	15,138
Parâmetro de rede b** (Å)	11,354	11,354	11,354	11,354
Área Superficial (Å ²)	171,877	171,877	171,877	171,877
Energia da Superfície (eV/Å ²)	0,283	0,301	0,315	0,320
Energia da Superfície (J/m²)	4,53	4,82	5,04	5,11
Energia da Superfície sem dopagem (J/m²)	3,84	5,06	5,30	5,38
ΔE_{sup} (J/m²)	0,69	-0,24	-0,26	-0,27

*Valores obtidos do cálculo *single point* dos respectivos métodos, utilizando a geometria obtida através da otimização do método GGA. A otimização com o respectivo método não foi alcançada.
 **Parâmetro de rede em relação ao *slab* (ou supercélula), utilizado para cálculo da área superficial.

Para comparar os resultados obtidos a partir da Equação 3.41, foi realizado um esquema no formato de uma variação cíclica, contendo etapas de formação do *slab* sem dopagem e do *slab* dopado.

O esquema da variação cíclica com as 4 etapas está representado abaixo. A etapa I representa o processo de dopagem substitucional de uma célula de três unidades de TiO₂ na camada externa (cada camada compreende três células), formando o *bulk* dopado com vanádio (*bulk-dopV*). Para simplificar, a notação utilizou-se o termo *bulk* para representar esta célula de três unidades de TiO₂, dopada ou não dopada. Na etapa II, é representada a formação do *slab* dopado com vanádio (*slab-dopV*) a partir da ligação entre três camadas sem dopagem mais a camada dopada (*bulk-dopV*). Na etapa III, tem-se a representação da substituição do átomo dopante pelo átomo substituído anteriormente e por último na etapa IV a representação da decomposição do *slab* nos *bulks* que o formaram completando o ciclo. A ideia é relativa ao ciclo de Born-Harber, bastante utilizado, como por exemplo, para a determinação de energia de rede.^{131–133}



A comparação entre as energias de formação das superfícies com e sem dopagem é obtida pelo inverso do resultado da soma das etapas I, II e IV, que forma a etapa III (-E3). A Tabela 4.27 apresenta os resultados da energia cíclica para a monodopagem com vanádio na superfície (101). Os resultados obtidos desta variação da energia cíclica, mostram que a monodopagem com vanádio

promove uma diminuição da estabilidade. Estes resultados se assemelham com os resultados da Tabela 4.25, exceto pelo resultado do método GGA, que nesta última tabela apresenta resultados semelhantes da Energia da Superfície. Os métodos com a correção de Hubbard e de van der Waals, apresentaram uma maior diferença no valor de E3 em relação ao método GGA, devido a descrição eletrônica dos elétrons do tipo *d*.

Tabela 4.27 – Valores de energia obtidos para o cálculo da variação da energia cíclica para a superfície (101) monodopada com vanádio (V_{Ti}).

Composto Otimizado	Métodos			
	GGA (eV)	GGA+U (eV)	GGA+U+D2 (eV)	GGA+U+D3 (eV)
Átomo Ti	-1,37405	3,35471	3,35459	3,35332
Átomo V	-1,11039	1,74489	1,74473	1,74373
<i>Bulk</i> TiO ₂	-108,23250	-89,76159	-91,52614	-91,71279
<i>Bulk</i> TiO ₂ -dopV	-106,86545	-90,2322	-91,99292	-92,13530
<i>Slab</i> TiO ₂	-1290,93284	-1066,16963	-1083,96791	-1085,08085
<i>Slab</i> TiO ₂ -dopV	-1289,70736	-1065,50742	-1083,28084	-1084,37574
Soma das Etapas I, II e IV (eV)				
EI	1,10339	1,13921	1,14308	1,18708
EII	7,71559	12,10227	15,49962	16,60025
EIV	-7,85716	-10,96945	-14,34577	-15,47263
-EIII	0,96182	2,27203	2,29693	2,31470

Os resultados da variação da energia cíclica da superfície (001) são apresentados na Tabela 4.28. O resultado do método GGA da Tabela 4.28 apresentou uma diferença de aproximadamente 4,03 eV, mostrando uma maior estabilidade da superfície dopada em relação as superfícies não dopadas.

Tabela 4.28 – Valores de energia obtidos para o cálculo da variação da energia cíclica para a superfície (001) monodopada com vanádio (V_{Ti}).

Composto Otimizado	Métodos			
	GGA (eV)	GGA+U (eV)*	GGA+U+D2 (eV)*	GGA+U+D3 (eV)*
Átomo Ti	-1,37405	-1,37231	-1,37243	-1,37370
Átomo V	-1,11039	1,74463	1,74351	1,74351
<i>Bulk</i> TiO ₂	-108,23250	-89,75836	-91,52009	-91,87095
<i>Bulk</i> TiO ₂ -dopV	-106,86545	-83,12175	-84,88129	-85,02451
<i>Slab</i> TiO ₂	-1196,34144	-958,43063	-974,92141	-976,12976
<i>Slab</i> TiO ₂ -dopV	-1200,11223	-966,88252	-983,22079	-983,93675
Soma das Etapas I, II e IV (eV)				

EI	1,10339	3,51967	3,52286	3,72923
EII	97,31072	103,58119	108,38149	111,66821
EIV	-102,44856	-118,66969	-123,31967	-126,32164
-EIII	-4,03445	-11,56883	-11,41532	-10,92420

*Valores obtidos do cálculo *single point* dos respectivos métodos, utilizando a geometria obtida através da otimização do método GGA. A otimização com o respectivo método não foi alcançada.

Os resultados dos métodos GGA+U, GGA+U+vDW-D2 e GGA+U+vDW-D3 mostram valores de $-E_3$ maiores que 10,00 eV. Estes resultados mostram uma maior estabilidade da superfície dopada em relação a superfície pura. A diferença entre 6,00 e 8,00 eV entre o método GGA e os demais se deve a diferença na metodologia de otimização empregada.

Observa-se que para a superfície (101) a dopagem substitucional com vanádio, promove uma diminuição na sua estabilidade, já para a superfície (001) a dopagem substitucional promoveu um aumento da estabilidade nesta superfície, em concordância com o obtido com a energia da superfície.

4.6.2. A estabilidade da superfície dopada com nitrogênio

Os resultados obtidos para a energia da superfície para os *slabs* TiO₂ anatase (101) e (001) dopados com nitrogênio (N_O), estão nas Tabelas 4.29 e 4.30, em que mostram que a energia da superfície dopada segue a mesma tendência nos valores de energia que a superfície sem dopagem nos métodos. A ΔE_{sup} do método GGA é igual a zero, enquanto os resultados utilizando a correção de Hubbard (Ti (U = 7,4 eV) e V (U = 2,8 eV)) e de Van der Waals na superfície (101) apresentaram uma diminuição de até 0,02 J/m². Observa-se que pelos resultados da energia da superfície não é possível descrever uma diferença significativa na estabilidade pela monodopagem com nitrogênio.

Tabela 4.29 – Energia de superfície TiO₂ anatase (101) dopada com nitrogênio

Parâmetros / Métodos	GGA	GGA+U	GGA+U+D2	GGA+U+D3
Energia do Slab (eV)	-1289,04285	-1064,31478	-1082,11714	-1083,25703
Energia da célula (eV)	-108,23250	-89,76159	-91,52614	-91,71279
Número de camadas	11	11	11	11
Energia da célula dopada (eV)	-106,37732	-87,65109	-89,46711	-89,65964
Número de células dopadas	1	1	1	1
Parâmetro de rede a* (Å)	11,396	11,396	11,396	11,396
Parâmetro de rede b* (Å)	10,430	10,430	10,430	10,430
Área Superficial (Å ²)	118,860	118,860	118,860	118,860
Energia da Superfície (eV/Å ²)	0,033	0,045	0,059	0,064
Energia da Superfície (J/m²)	0,53	0,72	0,95	1,03

Energia da Superfície sem dopagem (J/m²)	0,53	0,74	0,97	1,04
ΔE_{sup} (J/m²)	0,00	-0,02	-0,02	-0,01

*Parâmetro de rede em relação ao *slab* (ou supercélula), utilizado para cálculo da área superficial.

Em relação a superfície (001), os resultados da Tabela 4.30 mostram que a energia da superfície dopada também seguiu a mesma tendência nos valores de energia que as superfícies sem dopagem nos 4 métodos, assim como foi observado para a superfície (101). A ΔE_{sup} do método GGA apresentou uma diferença de 0,80 J/m², enquanto os resultados utilizando a correção de Hubbard (Ti (U = 7,4 eV) e V (U = 2,8 eV)) e de van der Waals na superfície (001) apresentou resultados próximos (variação menor do que 0,03 eV). Não foi observada uma diferença significativa na dopagem com nitrogênio na superfície (001) por meio desta metodologia.

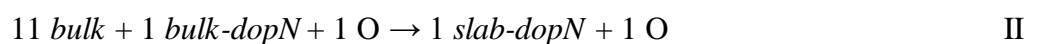
Tabela 4.30 – Energia de superfície TiO₂ anatase (001) dopada com nitrogênio

Parâmetros / Métodos	GGA	GGA+U*	GGA+U+D2*	GGA+U+D3*
Energia do Slab (eV)	-1197,18468	-965,95955	-982,33830	-983,03384
Energia da célula (eV)	-108,23250	-89,76159	-91,52614	-91,71279
Número de camadas	11	11	11	11
Energia da célula dopada (eV)	-106,37732	-87,65109	-89,46711	-89,65964
Número de células dopadas	1	1	1	1
Parâmetro de rede a** (Å)	15,138	15,138	15,138	15,138
Parâmetro de rede b** (Å)	11,354	11,354	11,354	11,354
Área Superficial (Å ²)	171,877	171,877	171,877	171,877
Energia da Superfície (eV/Å ²)	0,290	0,317	0,331	0,336
Energia da Superfície (J/m²)	4,64	5,08	5,30	5,37
Energia da Superfície sem dopagem (J/m²)	3,84	5,06	5,30	5,38
ΔE_{sup} (J/m²)	0,80	0,02	0,00	-0,01

*Valores obtidos do cálculo *single point* dos respectivos métodos, utilizando a geometria obtida através da otimização do método GGA. A otimização com o respectivo método não foi alcançada.

**Parâmetro de rede em relação ao *slab* (ou supercélula), utilizado para cálculo da área superficial.

A análise com a variação da energia cíclica para esta dopagem é semelhante ao que foi realizado com o vanádio, tendo como diferença a descrição da substituição do átomo de nitrogênio pelo átomo de oxigênio. A descrição das 4 etapas é dada a seguir:





A Tabela 4.31 apresenta os resultados da variação da energia cíclica para a monodopagem com nitrogênio na superfície (101). A análise da Tabela 4.31 mostra que no método GGA, a diferença entre a energia da superfície dopada e não dopada está entre 1,80 e 1,90 eV, o que também foi observado nos métodos com a correção de Hubbard e de van der Waals. Estas informações mostram que a dopagem substitucional do átomo de oxigênio pelo átomo de nitrogênio promoveram uma diminuição na estabilidade da superfície (101) TiO₂ anatase de forma semelhante a monodopagem do vanádio. Neste ponto é interessante verificar que os 4 métodos apresentam a mesma tendência que a observada na energia de superfície.

Tabela 4.31 – Valores de energia obtidos para o cálculo da variação da energia cíclica para a superfície (101) monodopada com nitrogênio (No)

Composto Otimizado	Métodos			
	GGA (eV)	GGA+U (eV)	GGA+U+D2 (eV)	GGA+U+D3 (eV)
Átomo O	-0,19860	-0,19860	-0,19860	-0,19861
Átomo N	-0,18839	-0,18839	-0,18840	-0,18841
<i>Bulk</i> TiO ₂	-108,23250	-89,76159	-91,52614	-91,71279
<i>Bulk</i> TiO ₂ -dopN	-106,37732	-87,65109	-89,46711	-89,65964
<i>Slab</i> TiO ₂	-1290,93284	-1066,16963	-1083,96791	-1085,08085
<i>Slab</i> TiO ₂ -dopN	-1289,04285	-1064,31478	-1082,11714	-1083,25703
Soma das Etapas I, II e IV (eV)				
EI	1,84497	2,10029	2,04883	2,04295
EII	7,89197	10,7138	14,13751	15,2433
EIV	-7,85716	-10,96945	-14,34577	-15,47263
-EIII	1,87978	1,84464	1,84057	1,81362

Os resultados da variação da energia cíclica da superfície (001) são apresentados na Tabela 4.32. O resultado do método GGA da Tabela 4.32 apresentou uma diferença de energia de aproximadamente 0,85 eV, mostrando uma maior estabilidade da superfície dopada em relação a superfície não dopada.

Tabela 4.32 – Valores de energia obtidos para o cálculo da variação da energia cíclica para a superfície (001) monodopada com nitrogênio (N_O).

Composto Otimizado	Métodos			
	GGA (eV)	GGA+U (eV)*	GGA+U+D2 (eV)*	GGA+U+D3 (eV)*
Átomo O	-0,19860	-0,19860	-0,19854	-0,19855
Átomo N	-0,18839	-0,18839	-0,18841	-0,18842
Bulk TiO₂	-108,23250	-89,75836	-91,52009	-91,70895
Bulk TiO₂-dopN	-106,37732	-87,64596	-89,45955	-89,65393
Slab TiO₂	-1196,34144	-958,43063	-974,92141	-976,12976
Slab TiO₂-dopN	-1197,18468	-965,95955	-983,22079	-983,93675
Soma das Etapas I, II e IV (eV)				
EI	1,84497	2,10219	2,05041	2,04489
EII	99,75014	109,02837	112,95975	114,51563
EIV	-102,44856	-118,66969	-123,31967	-124,37764
-EIII	-0,85345	-7,51871	-8,30951	-7,81712

*Valores obtidos do cálculo *single point* dos respectivos métodos, utilizando a geometria obtida através da otimização do método GGA. A otimização com o respectivo método não foi alcançada.

Os resultados dos métodos GGA+U, GGA+U+vDW-D2 e GGA+U+vDW-D3 mostram uma diferença de valores de E3 maiores que 7,00 eV. Estes resultados mostram uma maior estabilidade da superfície dopada em relação a superfície pura. A diferença entre 6,00 e 8,00 eV entre o método GGA e os demais se deve a diferença na metodologia de otimização empregada.

Observou-se que para a superfície (101) a dopagem com nitrogênio promoveu uma diminuição da estabilidade, enquanto na superfície (001) a dopagem promoveu um aumento na estabilidade.

4.6.3. A estabilidade da superfície co-dopada com vanádio e nitrogênio

Os resultados obtidos para as energias das superfícies para os *slabs* TiO₂ anatase (101) e (001) dopados com vanádio e nitrogênio (V_{Ti}--N_O), estão nas Tabelas 4.33 e 4.34. A energia da superfície (101) co-dopada, segue a mesma tendência da energia da superfície sem dopagem nos 4 métodos. A ΔE_{sup} do método GGA apresentou uma diferença de 0,06 J/m², enquanto os resultados utilizando a correção de Hubbard (Ti (U = 7,4 eV) e V (U = 2,8 eV)) e de van der Waals na superfície (101) apresentou uma diminuição de até 0,08 J/m². Por estes resultados, foi observado que a co-dopagem (V_{Ti}--N_O) promoveu uma diminuição da energia da superfície e um aumento na sua estabilidade.

Tabela 4.33 – Energia de superfície TiO₂ anatase (101) co-dopada com vanádio e nitrogênio

Parâmetros / Métodos	GGA	GGA+U	GGA+U+D2	GGA+U+D3
Energia do Slab (eV)	-1290,47114	-1067,76857	-1085,60940	-1086,71094
Energia da célula (eV)	-108,23250	-89,76159	-91,52614	-91,71279
Número de camadas	11	11	11	11
Energia da célula dopada (eV)	-106,92694	-90,27624	-92,08528	-92,23576
Número de células dopadas	1	1	1	1
Parâmetro de rede* a (Å)	11,396	11,396	11,396	11,396
Parâmetro de rede* b (Å)	10,430	10,430	10,430	10,430
Área Superficial (Å ²)	118,860	118,860	118,860	118,860
Energia da Superfície (eV/Å ²)	0,030	0,042	0,056	0,060
Energia da Superfície (J/m²)	0,47	0,67	0,89	0,97
Energia da Superfície sem dopagem (J/m²)	0,53	0,74	0,97	1,04
ΔE_{sup} (J/m²)	-0,06	-0,07	-0,08	-0,07

*Parâmetro de rede em relação ao *slab* (ou supercélula), utilizado para cálculo da área superficial.

Em relação a superfície (001), os resultados da Tabela 4.34 mostram que as energias das superfícies dopada também seguiu a mesma tendência nos valores de energia que as superfícies sem dopagem nos 4 métodos, assim como foi observado para a superfície (101). A ΔE_{sup} do método GGA apresentou uma diferença de 0,64 J/m², enquanto os valores utilizando a correção de Hubbard (Ti (U = 7,4 eV) e V (U = 2,8 eV)) e de van der Waals na superfície (001) apresentaram uma pequena diferença de 0,04 J/m², mostrando que pela Energia da Superfície não há uma diferença significativa na estabilidade da superfície co-dopada.

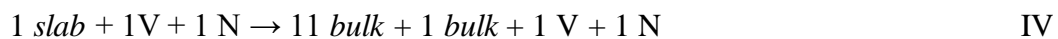
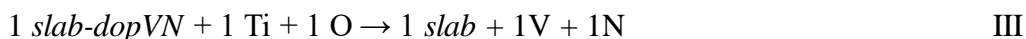
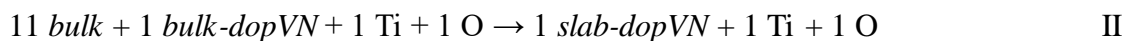
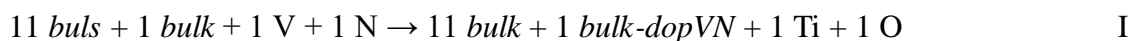
Tabela 4.34 – Energia de superfície TiO₂ anatase (001) co-dopada com vanádio e nitrogênio

Parâmetros / Métodos	GGA	GGA+U*	GGA+U+D2*	GGA+U+D3*
Energia do Slab (eV)	-1201,20893	-967,90892	-984,30526	-984,93883
Energia da célula (eV)	-108,23250	-89,75836	-91,52019	-91,70895
Número de camadas	11	11	11	11
Energia da célula dopada (eV)	-106,92694	-90,23677	-92,04700	-92,19682
Número de células dopadas	1	1	1	1
Parâmetro de rede* a (Å)	15,138	15,138	15,138	15,138
Parâmetro de rede* b (Å)	11,354	11,354	11,354	11,354
Área Superficial (Å ²)	171,877	171,877	171,877	171,877
Energia da Superfície (eV/Å ²)	0,280	0,319	0,333	0,338
Energia da Superfície (J/m²)	4,48	5,10	5,33	5,40
Energia da Superfície sem dopagem (J/m²)	3,84	5,06	5,30	5,38
ΔE_{sup} (J/m²)	0,64	0,04	0,03	0,02

*Valores obtidos do cálculo *single point* dos respectivos métodos, utilizando a geometria obtida através da otimização do método GGA. A otimização com o respectivo método não foi alcançada.

**Parâmetro de rede em relação ao *slab* (ou supercélula), utilizado para cálculo da área superficial.

A análise com a variação da energia cíclica é semelhante ao que foi realizado com as monodopagens de vanádio e nitrogênio, tendo como diferença a descrição de ambas as substituições (vanádio por titânio e nitrogênio por oxigênio). A descrição das 4 etapas é dada abaixo:



A Tabela 4.35 apresenta os resultados da variação da energia cíclica para a co-dopagem com vanádio e nitrogênio na superfície (101). Os resultados das variações de energia entre as etapas 2 e 4, apresentadas na Tabela 4.35 são coerentes com os resultados obtidos da Energia da Superfície. No método GGA, observa-se a maior diferença (aproximadamente 0,19 eV) entre a energia da superfície co-dopada e a não dopada, já nos métodos GGA+U, GGA+U+vdW-D2 e GGA+U+vdW-D3 observa-se um menor valor de E3 (entre 0,03 e 0,05 eV). Esta informação mostra que a co-dopagem substitucional dos átomos de titânio e oxigênio pelos átomos de vanádio e nitrogênio, respectivamente, não promoveu uma diferença significativa na estabilidade da superfície (101) TiO₂ anatase.

Tabela 4.35 – Valores de energia obtidos para o cálculo da variação da energia cíclica para a superfície (101) co-dopada com vanádio e nitrogênio (V_{Ti}--N_O).

Composto Otimizado	Métodos			
	GGA (eV)	GGA+U (eV)	GGA+U+D2 (eV)	GGA+U+D3 (eV)
Átomo Ti	-1,37405	3,35471	3,35459	3,35332
Átomo V	-1,11039	1,74489	1,74473	1,74373
Átomo O	-0,19860	-0,19860	-0,19860	-0,19861
Átomo N	-0,18839	-0,18839	-0,18840	-0,18841
Bulk TiO₂	-108,23250	-89,76159	-91,52614	-91,71279
Bulk TiO₂-dopVN	-106,92694	-90,27624	-92,08528	-92,23576
Slab TiO₂	-1290,93284	-1066,16963	-1083,96791	-1085,08085
Slab TiO₂-dopVN	-1290,47114	-1067,76857	-1085,60940	-1086,71094
Soma das Etapas I, II e IV (eV)				
EI	1,03169	1,08496	1,04052	1,07642
EII	7,0133	9,88516	13,26342	14,36551
EIV	-7,85716	-10,96945	-14,34577	-15,47263
-EIII	0,18783	0,00067	-0,04183	-0,03070

Os resultados da variação da energia cíclica da superfície (001) são apresentados na Tabela 4.36. O resultado do método GGA da Tabela 4.36 apresentou o valor de E3 de aproximadamente -5,14 eV, mostrando uma maior estabilidade da superfície co-dopada em relação a superfície não dopada.

Tabela 4.36 – Valores de energia obtidos para o cálculo com a variação da energia cíclica para a superfície (001) co-dopada com vanádio e nitrogênio ($V_{Ti}-No$)

Composto Otimizado	Métodos			
	GGA (eV)	GGA+U (eV)*	GGA+U+D2 (eV)*	GGA+U+D3 (eV)*
Átomo Ti	-1,37405	-1,37231	-1,37243	-1,37370
Átomo V	-1,11039	1,74463	1,74351	1,74351
Átomo O	-0,19860	-0,19860	-0,19854	-0,19855
Átomo N	-0,18839	-0,18839	-0,18841	-0,18842
Bulk TiO ₂	-108,23250	-89,75836	-91,52009	-91,87095
Bulk TiO ₂ -dopVN	-106,92694	-90,23677	-92,04700	-92,19682
Slab TiO ₂	-1196,34144	-958,43063	-974,92141	-976,12976
Slab TiO ₂ -dopVN	-1201,20893	-967,90892	-984,30526	-984,93883
Soma das Etapas I, II e IV (eV)				
EI	1,03169	-3,60556	-3,65298	-3,45321
EII	96,27551	109,66981	114,46273	117,83844
EIV	-102,44856	-118,66969	-123,31967	-126,32164
-EIII	-5,14136	-12,60544	-12,50992	-11,93641

*Valores obtidos do cálculo *single point* dos respectivos métodos, utilizando a geometria obtida através da otimização do método GGA. A otimização com o respectivo método não foi alcançada.

Os resultados dos métodos GGA+U, GGA+U+vDW-D2 e GGA+U+vDW-D3 mostram valores de EIII maiores que -11,00 eV. Estes resultados mostram uma maior estabilidade da superfície dopada em relação a superfície pura. A diferença entre 6,00 e 8,00 eV entre o método GGA e os demais se deve a diferença na metodologia de otimização empregada.

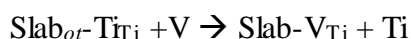
Observou-se que para a metodologia com a variação da energia cíclica, a co-dopagem na superfície (101) não alterou de forma significativa a sua estabilidade, enquanto que na superfície (001), a co-dopagem substitucional promoveu um aumento na estabilidade.

4.7. Avaliação da estabilidade das superfícies dopadas através da energia de relaxação do dopante

Após as avaliações de estabilidade pela energia da superfície dopada e da variação da energia cíclica, foi realizada uma nova avaliação por meio da energia de relaxação do dopante, em que foi avaliada somente a superfície (101) do TiO₂ anatase.

Foram realizadas as modificações substitucionais nos *slabs* já otimizados e realizado o cálculo *single-point* com a geometria obtida nas otimizações. Este protocolo foi realizado nos métodos GGA, GGA+U, GGA+U+vdW-D2, GGA+U+vdW-D3 (Com o valor de U = 7,4 eV).

A partir do valor da energia obtida da otimização da superfície dopada com vanádio, $E(\text{Slab}_{\text{opt-dopV}})$, e do valor obtido por meio do cálculo *single point* da substituição V_{Ti} , $E(\text{Slab}-V_{\text{Ti}})$, a partir da geometria da superfície sem dopagem, foi obtido a energia de relaxação do dopante (E_{RD}). Colocando em termos de reação teremos, para o caso do vanádio:



Este mesmo protocolo foi realizado nas superfícies (101) TiO₂ anatase, monodopadas com nitrogênio e co-dopada com vanádio e nitrogênio.

A Tabela 4.37 apresenta os resultados das energias de relaxação do dopante, em que mostram que a formação do defeito pela substituição com o dopante promove uma desestabilização da superfície (101) TiO₂ anatase.

Tabela 4.37 – Valores da energia de relaxação do dopante (E_{RD})

Monodopagem com vanádio				
Método	$E(\text{Slab}_{\text{opt-dopV}})$ (eV)	$E(\text{Slab}-V_{\text{Ti}})$ (eV)	E_{RD} (eV)	E_{RD} (kJ/mol)
GGA	-1289,70736	-1289,40062	-0,30674	-29,45
GGA+U+vdW-D2	-1083,28084	-1083,18982	-0,09102	-8,74
GGA+U+vdW-D3	-1084,37574	-1084,21144	-0,16430	-15,77
Monodopagem com nitrogênio				
Método	$E(\text{Slab}_{\text{opt-dopN}})$ (eV)	$E(\text{Slab}-\text{No})$ (eV)	E_{RD} (eV)	E_{RD} (kJ/mol)
GGA	-1290,47114	-1290,00640	-0,46474	-44,62
GGA+U	-1064,31478	-1064,03825	-0,27654	-26,55
GGA+U+vdW-D2	-1082,11714	-1081,19462	-0,92252	-88,56
GGA+U+vdW-D3	-1083,25703	-1082,65747	-0,59956	-57,56

Co-dopagem com vanádio e nitrogênio				
Método	$E(\text{Slab}_{\text{opt-dopVN}})$ (eV)	$E(\text{Slab-V}_{\text{Ti}}\text{-NO})$ (eV)	E_{RD} (eV)	E_{RD} (kJ/mol)
GGA	-1290,47114	-1290,00640	-0,46474	-44,62
GGA+U	-1067,76857	-1066,92465	-0,84392	-81,02
GGA+U+vdW-D2	-1085,60940	-1084,77261	-0,83679	-80,33
GGA+U+vdW-D3	-1086,71094	-1085,74140	-0,96954	-93,08

Os 4 métodos utilizados apresentaram a mesma tendência na tabela, diferenciando-se apenas nos valores das energias relaxação do dopante (E_{RD}). As estruturas co-dopadas ($\text{V}_{\text{Ti}}\text{-NO}$) apresentaram uma maior estabilização em relação as monodopagens, com os valores da energia de relaxação dos co-dopantes (E_{RD}) entre -44,62 kJ/mol e -93,08 kJ/mol, o que era esperado, devido a dupla substituição.

Os resultados obtidos pela Tabela 4.37, não foram coerentes com os resultados da energia da superfície monodopada com vanádio e nitrogênio e com as variações de energia cíclica, mostrando que a dopagem substitucional nestes casos, promoveu uma estabilização no sistema. Já os resultados da co-dopagem corroboraram com os resultados GGA+U+vdW-D2 e GGA+U+vdW-D3, da superfície (101), comparando com a Tabela 4.35. Ao mesmo tempo podemos dizer que as energias de relaxação da co-dopagem, foram maiores em relação as energias das monodopagens, também em concordância com os cálculos da variação da energia cíclica.

4.8. Estudo da influência das dopagens na adsorção com benzeno

Uma das formas de promover a otimização de processos fotocatalíticos é por meio dopagem do catalisador, como já foi mencionado anteriormente, com o intuito de calcular a influência de diferentes dopantes na energia de adsorção, nas distâncias de interação e na estrutura eletrônica do complexo no processo de adsorção, foi realizada a adsorção da molécula de benzeno com os três tipos de superfícies estudadas, em que foram analisadas a adsorção com a monodopagem com vanádio e nitrogênio e, por último, a co-adsorção com vanádio e nitrogênio.

4.8.1 Adsorção com a superfície monodopada com vanádio

A Tabela 4.38 apresenta os resultados da energia de adsorção pelos três protocolos utilizados para determinar a energia de adsorção do benzeno nas superfícies (101) e (001) TiO₂ anatase sem dopagem e monodopados com vanádio.

Conforme as Equações 3.42, 3.43, e 3.44 (Figura 4.24), a energia da Equação 3.42 (Protocolo 1) pode ser relacionada a energia de adsorção, a energia da Equação 3.43 (Protocolo 2) seria comparável a uma energia de adsorção aproximada, já que não foi feita a relaxação do complexo, enquanto que a energia da Equação 3.44 (Protocolo 3) está relacionada com a energia de interação. Primeiramente foi observada a alteração da energia de adsorção promovida pela dopagem na superfície (101). Na maioria das adsorções, observa-se uma diminuição da energia de adsorção na superfície dopada em relação à energia de adsorção na superfície sem dopagem. Comparando as energias de adsorção das superfícies (101) otimizadas pelo método GGA (otimizações realizadas somente pelo protocolo 1), observou-se uma diminuição na energia de adsorção em torno de 5,56 kJ/mol.

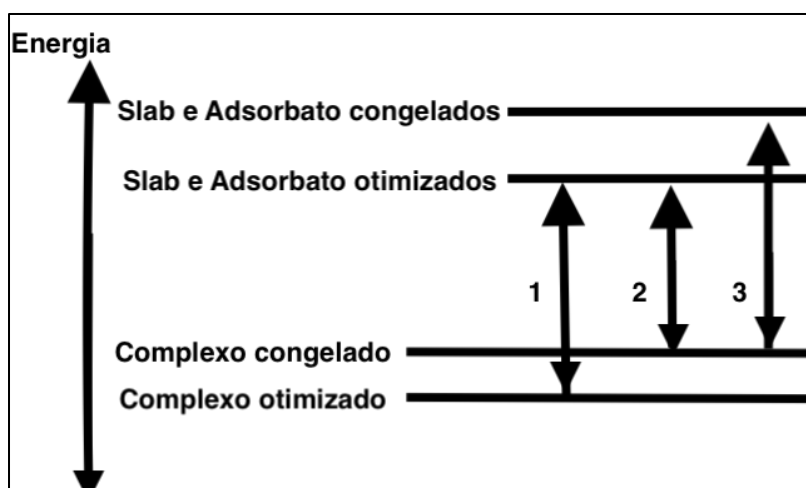


Figura 4.24 - Representação esquemática dos protocolos utilizados para o cálculo da energia de adsorção. No caso do complexo congelado, refere-se a geometria GGA utilizada, e no caso do slab e adsorbato congelados, referem-se a geometria mantida a mesma que a do complexo.

Tabela 4.38 – Valores das energias de adsorção do benzeno nas superfícies (101) e (001) TiO₂ anatase, sem dopagem e monodopadas com vanádio

<i>Slab</i>	Método	Protocolo	Energia de Adsorção (kJ/mol)	ΔE^{**} (kJ/mol)
sup-101	GGA	1	-10,09	-
sup-101	GGA+U	1	-11,07	-
sup-101	GGA+U+vdW-D2	1	-60,30	-
sup-101	GGA+U+vdW-D3	1	-64,23	-
sup-101-dopV	GGA	1	-4,53	5,56
sup-101-dopV	GGA+U	2	6,32	17,40
sup-101-dopV	GGA+U	3	-10,93	0,14
sup-101-dopV	GGA+U+vdW-D2	2	-49,41	10,89
sup-101-dopV	GGA+U+vdW-D2	3	-41,49	18,81
sup-101-dopV	GGA+U+vdW-D3	2	-63,35	0,88
sup-101-dopV	GGA+U+vdW-D3	3	-48,68	15,55
sup-001	GGA	1	-26,00	-
sup-001	GGA+U	2	283,76	-
sup-001	GGA+U	3	-19,03	-
sup-001	GGA+U+vdW-D2	2	218,13	-
sup-001	GGA+U+vdW-D2	3	-65,35	-
sup-001	GGA+U+vdW-D3	2	190,73	-
sup-001	GGA+U+vdW-D3	3	-70,13	-
sup-001-dopV	GGA	1	-25,77	0,22
sup-001-dopV*	GGA+U	2	-89,66	-373,42
sup-001-dopV*	GGA+U	3	-36,45	-17,42
sup-001-dopV*	GGA+U+vdW-D2	2	-136,04	-354,16
sup-001-dopV*	GGA+U+vdW-D2	3	-84,69	-19,34
sup-001-dopV*	GGA+U+vdW-D3	2	-145,19	-335,92
sup-001-dopV*	GGA+U+vdW-D3	3	-88,51	-18,38

*Valores obtidos do cálculo *single point* dos respectivos métodos, utilizando a geometria obtida através da otimização do método GGA. A otimização com o respectivo método não foi alcançada. **Variação de energia em relação a superfície sem dopagem com o mesmo método [$\Delta(\Delta E) = \Delta E_{\text{dopado}} - \Delta E_{\text{puro}}$].

Para os cálculos com correção de Hubbard foi utilizado o valor de $U = 7,4$ eV para o átomo de Ti e $U = 2,8$ eV para o átomo de V. As adsorções realizadas com os *slabs* sup-101-dopV pelos métodos GGA+U, GGA+U+vdW-D2 e GGA+U+vdW-D3, apresentaram variações nas energia de adsorção em relação as adsorções realizadas com os *slabs* sup-101 entre 0,14 kJ/mol a 18,81 kJ/mol. As energias destes complexos foram obtidas pelo cálculo *single point*, utilizando a geometria obtida da otimização com o método GGA, obteve-se as energias de adsorção a partir do protocolo 2 e posteriormente calculando a energia dos *slabs* e da molécula de benzeno, através do cálculo *single*

point sem alteração da geometria do complexo obtido no protocolo 2 (*slabs* e benzeno congelados) foram obtidas as energias de adsorção a partir do protocolo 3.

A energia de adsorção obtida pelo protocolo 2, não contém as contribuições da energia de distorção no complexo, promovidas pelos métodos GGA+U, GGA+U+vdW-D2 e GGA+U+vdW-D3. Já a energia de adsorção obtida pelo protocolo 3, não contém as contribuições das distorções do *slab* e do benzeno nestes mesmos métodos. A contribuição da energia de distorção, nestes cálculos, é a mesma obtida pelo método GGA.

Apesar das diferenças entre os protocolos na obtenção dos valores da energia de adsorção, foi observado que as superfícies (101) dopadas com vanádio apresentaram a mesma tendência de resultados em relação as superfícies (101) sem dopagem (sup-101), com o aumento da energia de adsorção com a utilização da correção de van der Waals, tanto para o método GGA+U+vdW-D2 quanto o GGA+U+vdW-D3. Entretanto, a dopagem com vanádio apresentou uma diminuição da energia de adsorção, o que mostra que o vanádio não contribui para a melhora da adsorção de benzeno.

Fazendo um comparativo entre as superfícies (101) e (001) com e sem dopagem, é interessante notar que, na maioria das adsorções realizadas, os valores das energias de adsorção nas superfícies (001) são maiores em comparação com as adsorções nas superfícies (101). Estes resultados são coerentes com a afirmação de que a superfície (001) é mais reativa do que a superfície (101).¹⁴

Em relação as superfícies (001) com e sem dopagem, foi observado um aumento da energia de adsorção com a utilização da correção de van der Waals, tanto para o método GGA+U+vdW-D2 quanto o GGA+U+vdW-D3.

As energias das superfícies (001) obtidas pelo protocolo 2 apresentaram valores discrepantes em relação aos valores obtidos pelas demais adsorções da Tabela 4.38. Todas apresentaram altos valores positivos da energia de adsorção, indicando uma forte repulsão da molécula de benzeno em relação a superfície. Este resultado não condiz com os demais resultados, mostrando que as contribuições da energia de distorção obtida pelos métodos com a correção de Hubbard e de van der Waals são significativas para a descrição deste processo. É esperado que ocorra um decréscimo da energia de adsorção por este protocolo conforme descrito na Figura 4.24. Portanto, os resultados obtidos com o protocolo 2 não foram considerados.

Os resultados das energias de adsorção nas superfícies (001) TiO₂ anatase obtidas pelo protocolo 3, mostram que a monodopagem com vanádio, promove um aumento na energia de adsorção nesta superfície.

A Tabela 4.39 mostra a menor distância de interação entre o átomo de oxigênio (O_{2c}) da superfície e o átomo de hidrogênio (H_{1c}) da molécula de benzeno, a distância dos átomos dopantes de vanádio V_{5c} (sup-101-dopV) e V_{3c} (sup-001-dopV) com o átomo de carbono mais próximo (C_{3c}) da molécula de benzeno nas superfícies dopadas, esta mesma distância, com os átomos de titânio (Ti_{5c} (sup-101-dopV) e Ti_{3c} (sup-001-dopV)) nas mesmas posições do dopante nas superfícies sem dopagem e o *gap* do complexo.

A distância de interação entre o átomo de oxigênio bi-coordenado (O_{2c}) e o átomo de hidrogênio (H_{1c}) da molécula de benzeno nas adsorções com o *slab* sup-101 (GGA) foi de 3,44 Å, enquanto a distância observada na adsorção com o *slab* sup-101-dopV foi de 3,72 Å. Este resultado é coerente com os valores das energias de adsorção da Tabela 4.38, já que ocorreu uma diminuição da energia de adsorção com a monodopagem com vanádio e, por consequência, uma maior distância entre o *slab* e a molécula. As menores distâncias de interação observadas na superfície (101) foram com o *slab* sup-101 obtida pelo método GGA+U+vdW-D3 que apresentou uma energia de -64,23 kJ/mol com a distância de interação entre o O_{2c} e o H_{1c} de 3,28 Å e de 4,22 Å entre o Ti_{5c} e o C_{3c} da molécula de benzeno, o que é justificado pelo uso da correção de van der Waals.

Tabela 4.39 – Valores das distâncias de interação e *gap* dos complexos das adsorções com benzeno sem dopantes e monodopados com vanádio obtidos pelo Protocolo 1

<i>Slab</i>	Método	Distância da interação (Å) (O...H)	Distância da interação (Å) (V/Ti...C)	<i>gap</i> do complexo (eV)
sup-101	GGA	3,44	4,46	1,526
sup-101	GGA+U	3,31	4,29	2,630
sup-101	GGA+U+vdW-D2	3,35	4,12	2,800
sup-101	GGA+U+vdW-D3	3,28	4,22	2,660
sup-101-dopV	GGA	3,72	4,48	1,000
sup-001	GGA	2,56	4,27	0,012
sup-001-dopV	GGA	2,58	4,23	0,003

Em relação a adsorção com o *slab* sup-001, observa-se que a monodopagem com vanádio, não promoveu alterações significativas no processo de adsorção, com uma pequena variação nas distâncias de interação, de 0,02 Å para a interação entre O_{2c} e o H_{1c} e de 0,04 Å entre Ti_{3c} e C_{3c} e V_{3c} e C_{3c} , resultado coerente com a energia de adsorções dos complexos (-26,00 kJ/mol para adsorção com *slab* sup-001 e -25,77 kJ/mol com o *slab* sup-001-dopV, ambos com o método GGA e obtidos pelo protocolo 1.

O *gap* do complexo da adsorção com o *slab* sup-101 foi de 1,56 eV (GGA) e aumenta nas adsorções GGA+U (2,630 eV), GGA+U+vdW-D2 (2,800 eV) e GGA+U+vdW-D3 (2,660 eV) devido a utilização da correção de Hubbard. A monodopagem com vanádio promoveu uma diminuição do *gap* do complexo (*slab* sup-101-dopV), com o *gap* de 1,00 eV (GGA). Já nas adsorções com os *slabs* sup-001 e sup-001-dopV, também é observado uma diminuição do *gap*, embora esta diferença não seja significativa.

A Figura 4.25 mostra a representação das adsorções com a superfície sem dopagem e com a monodopagem com vanádio, com as representações das distâncias de interação entre O_{2c} e o H_{1c} e Ti_{5c} e o C_{3c}.

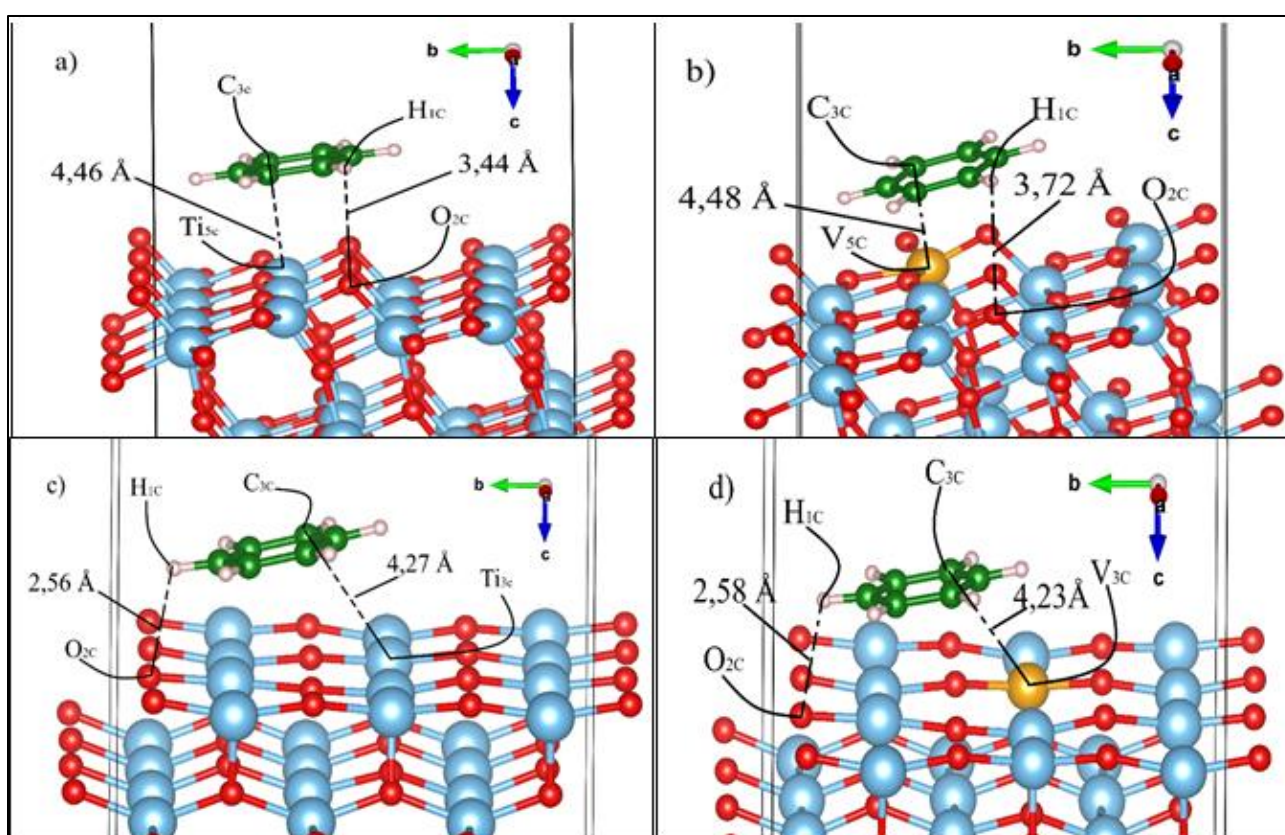


Figura 4.25 – Distâncias de interação das adsorções com benzeno realizadas com o método GGA:
a) Sup-101; b) Sup-101-dopV; c) Sup-001; d) Sup-001-dopV

A Figura 4.26 mostra os gráficos de densidade de estados total (TDOS) e densidade de estados parcial (PDOS) do sistema benzeno e superfície (101), sem dopagem e monodopada com vanádio. Ambas as estruturas mostram a maior contribuição dos orbitais *3d* dos átomos de Ti na banda de condução (BC), enquanto que os orbitais *2p* do átomo de O possuem maior contribuição na banda de valência (BV). Observa-se a contribuição dos orbitais *2p* do átomo de C na diminuição do *gap* do complexo formando estados próximo a BV, sendo esta formação de estados, caracterizada pela

ligação do tipo π do anel aromático da molécula de benzeno. Em relação a estrutura dopada (Figura 4.26b), observa-se a contribuição dos orbitais $3d$ do átomo de V, próximo a região da BC (Ev $\sim 0,5$ eV). Observa-se também que a contribuição de um átomo dopante é pequena, o que sugere que o aumento do número de dopantes possa promover o aumento no número de estados próximos a BC, acentuando a diminuição do gap da estrutura.

Esta formação de estados é interessante nos processos fotocatalíticos, por facilitar a liberação de elétrons e/ou a formação de buracos (sítios positivos) a partir do catalisador, pela incidência de luz solar (predominantemente UV-B e UV-A). Isto possibilita a redução de custo do processo, uma vez que não utiliza a luz UV artificial (UV-C, onda ultravioleta do tipo C, que contém uma maior quantidade de energia em relação as ondas do tipo UV-B e UV-A).

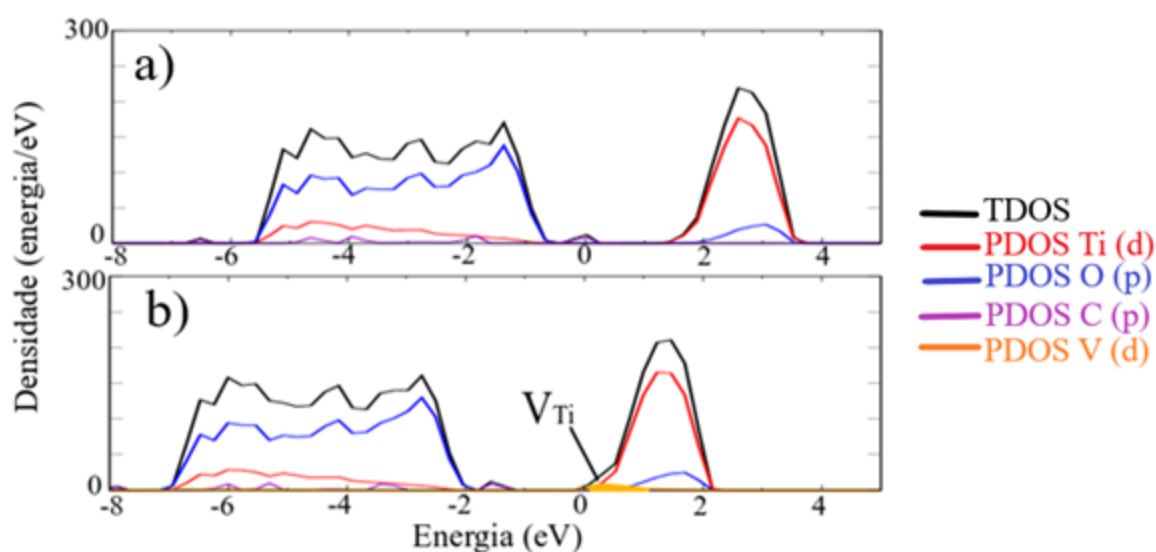


Figura 4.26 – Densidades de estados: a) Complexo sup-101-benzeno (GGA); b) Complexo sup-101-dopV-benzeno (GGA)

Antes das análises dos complexos das adsorções realizadas na superfície (001), é importante mostrar a estrutura eletrônica da superfície isolada. Na Figura 4.27 encontra-se o gráfico de densidade de estados total (TDOS) e parcial (PDOS) da superfície (001) obtida através do método GGA.

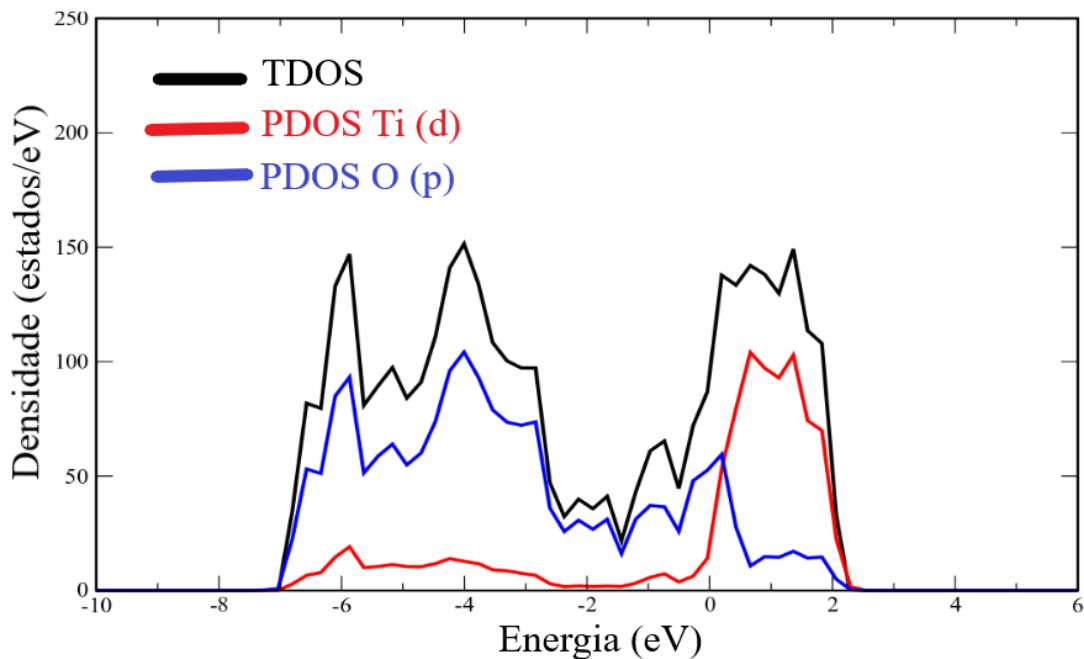


Figura 4.27 – Densidades de estados total e parcial (TDOS e PDOS) da superfície (001) TiO_2 anatase

De forma semelhante a superfície (101), o gráfico da Figura 4.27 mostra uma maior contribuição dos orbitais $3d$ dos átomos de Ti na banda de condução (BC), enquanto que os orbitais $2p$ do átomo de O possuem maior contribuição na banda de valência (BV). Contudo, não há uma região de separação entre estas bandas, justificando os baixos valores de *gap* encontrados nos complexos. Esta não separação se deve ao método GGA, que não descreve de maneira adequada a estrutura eletrônica de óxidos metálicos.

A Figura 4.28 mostra os gráficos de densidade de estados total (TDOS) e densidade de estados parcial (PDOS) dos complexos da superfície (001) sem dopagem e monodopada com vanádio. De forma semelhante às superfícies (101), os orbitais $3d$ dos átomos de Ti possuem maior contribuição na banda de condução (BC), enquanto que os orbitais $2p$ do átomo de O possuem maior contribuição na banda de valência (BV). Os orbitais $2p$ do átomo de C não promovem uma contribuição na BV. O *gap* entre a BV e BC é inexistente. Em relação a estrutura dopada (Figura 4.28b), observa-se uma pequena contribuição dos orbitais $3d$ do átomo de V, próximo a região da BC ($E_v \sim 0,5$ eV), mas que não é significativo.

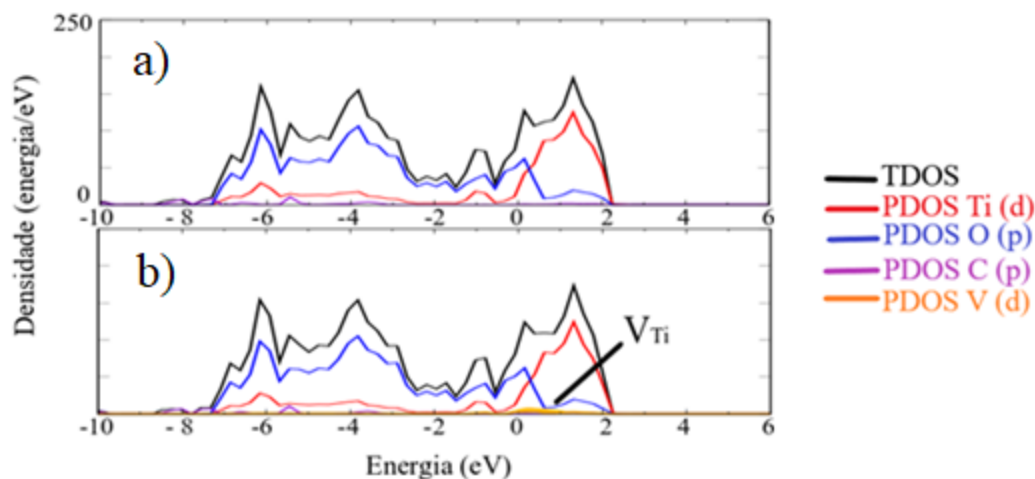


Figura 4.28 – Densidades de estados: a) Complexo sup-001-benzeno (GGA); b) Complexo sup-001-dopV-benzeno (GGA)

4.8.2 Adsorção com a superfície monodopada com nitrogênio

A Tabela 4.40 apresenta os resultados da energia de adsorção pelos três protocolos utilizados para determinar a energia de adsorção do benzeno nas superfícies (101) e (001) TiO₂ anatase sem dopagem e monodopados com nitrogênio. Os procedimentos dos protocolos 1, 2 e 3 são os mesmos que foram executados na monodopagem com vanádio.

De forma similar ao que foi observado com a monodopagem do vanádio e na maioria dos métodos e protocolos, observa-se uma diminuição da energia de adsorção em relação a superfície sem dopagem. Comparando as energias de adsorção das superfícies (101) (sup-101 e sup-101-dopN) otimizadas pelo método GGA (otimizações realizadas somente pelo protocolo 1), observou-se uma diminuição na energia de adsorção em torno de 1,41 kJ/mol.

Tabela 4.40 – Valores das energias de adsorção do benzeno nas superfícies (101) e (001) TiO₂ anatase, sem dopagem e monodopadas com nitrogênio

<i>Slab</i>	Método	Protocolo	Energia de Adsorção (kJ/mol)	ΔE^{**} (kJ/mol)
sup-101	GGA	1	-10,09	-
sup-101	GGA+U	1	-11,07	-
sup-101	GGA+U+vdW-D2	1	-60,30	-
sup-101	GGA+U+vdW-D3	1	-64,23	-
sup-101-dopN	GGA	1	-8,68	1,41
sup-101-dopN	GGA+U	2	150,49	161,56
sup-101-dopN	GGA+U	3	-9,85	1,23

sup-101-dopN	GGA+U+vdW-D2	1	-47,10	13,20
sup-101-dopN	GGA+U+vdW-D3	2	80,27	144,50
sup-101-dopN	GGA+U+vdW-D3	3	-58,18	6,05
sup-001	GGA	1	-26,00	-
sup-001	GGA+U	2	283,76	-
sup-001	GGA+U	3	-19,03	-
sup-001	GGA+U+vdW-D2	2	218,13	-
sup-001	GGA+U+vdW-D2	3	-65,35	-
sup-001	GGA+U+vdW-D3	2	190,73	-
sup-001	GGA+U+vdW-D3	3	-70,13	-
sup-001-dopN	GGA	1	-17,99	8,00
sup-001-dopN*	GGA+U	2	-24,79	-308,56
sup-001-dopN*	GGA+U	3	-20,89	-1,86
sup-001-dopN*	GGA+U+vdW-D2	2	-59,13	-277,26
sup-001-dopN*	GGA+U+vdW-D2	3	-55,50	9,85
sup-001-dopN*	GGA+U+vdW-D3	2	-68,46	-259,19
sup-001-dopN*	GGA+U+vdW-D3	3	-64,23	5,90

*Valores obtidos do cálculo *single point* dos respectivos métodos, utilizando a geometria obtida através da otimização do método GGA. A otimização com o respectivo método não foi alcançada. **Variação de energia em relação a superfície sem dopagem de mesmo método.

As adsorções com os *slabs* sup-101-dopN realizadas pelos métodos GGA+U e GGA+U+vdW-D3 com a utilização do protocolo 2, apresentaram valores discrepantes em relação aos valores obtidos pelas demais adsorções da Tabela 4.40. Todas foram positivas, indicando uma alta repulsão e mostrando que as contribuições da energia de distorção dos métodos com a correção de Hubbard e de van der Waals são significativas para a descrição do processo de adsorção feito, por estes métodos. Semelhante ao que ocorreu com as adsorções das superfícies com o *slab* sup-001.

Os resultados obtidos pelo protocolo 3 apresentaram diferenças na energia de adsorção de 1,23 kJ/mol a 6,05 kJ/mol. A adsorção com o *slab* sup-101-dopN pelo método GGA+U+vdW-D2 foi obtida por meio do protocolo 1, apresentando também um aumento da energia de adsorção, no valor de 13,20 kJ/mol.

As superfícies (101) dopadas com nitrogênio (sup-101-dopN) apresentaram a mesma tendência de resultados em relação as superfícies (101) sem dopagem (sup-101), com o aumento da energia de adsorção com a utilização da correção de van der Waals, tanto para o método GGA+U+vdW-D2 quanto o GGA+U+vdW-D3.

Em relação as superfícies (001) dopadas com nitrogênio (sup-001-dopN) foi observado uma diminuição na energia de adsorção em relação as superfícies (001) sem dopagem (sup-001), nos métodos com a utilização da correção de Van der Waals, seguindo os protocolos 2 e 3 na obtenção da energia de adsorção. Exceto para o método GGA obtido pelo protocolo 1 e pelos métodos GGA+U+vdW-D2 e GGA+U+vdW-D3 obtidos pelo protocolo 3.

A Tabela 4.41 mostra as distâncias de interação entre o átomo de nitrogênio dopante (N_{2C}) das superfícies dopadas e o átomo de hidrogênio (H_{1C}) mais próximo da molécula de benzeno, a mesma distância entre o átomo hidrogênio (H_{1C}) com o átomo de oxigênio (O_{2C}) na posição do dopante nas superfícies sem dopagem. Também mostra as menores distâncias entre um átomo de oxigênio (O_{2C}) das superfícies e um átomo de hidrogênio (H_{1C}) do benzeno e os valores do *gap* do complexo.

Os complexos que foram obtidos pelos protocolos 2 e 3 não possuem a descrição do *gap* do complexo e as suas distâncias de interação são as mesmas do que as obtidas pelo protocolo 1, devido a execução do cálculo *single point*. No caso da Tabela 4.41, os complexos formados com o *slab* sup-101, sup-101-dopN (GGA e GGA+U+vdW-D2), sup-001 (GGA) e sup-001-dopN (GGA) não se enquadram nesta condição.

Tabela 4.41 – Valores das distâncias de interação e *gap* dos complexos das adsorções com benzeno sem dopantes e monodopados com nitrogênio obtidos pelo Protocolo 1

<i>Slab</i>	Método	Distância da interação (Å) (O...H)	Distância da interação (Å) (O/N...H)	<i>gap</i> do complexo (eV)
sup-101	GGA	3,44	4,78	1,526
sup-101	GGA+U	3,31	4,74	2,630
sup-101	GGA+U+vdW-D2	3,35	4,78	2,800
sup-101	GGA+U+vdW-D3	3,28	4,70	2,660
sup-101-dopN	GGA	3,29	4,68	1,870
sup-101-dopN	GGA+U+vdW-D2	3,18	4,64	2,622
sup-001	GGA	2,56	4,03	0,012
sup-001-dopN	GGA	3,04	4,28	0,019

As menores distâncias de interação entre o átomo de oxigênio bi-coordenado (O_{2C}) e o átomo de hidrogênio (H_{1C}) da molécula de benzeno nas adsorções com o *slab* sup-101-dopN foram de 3,29 Å e 3,18 Å (para os métodos GGA e GGA+U+vdW-D2, respectivamente) enquanto esta mesma distância nas adsorções com o *slab* sup-101 variaram de 3,28 Å a 3,44 Å. Não foi observado uma relação entre as distâncias de interação e a energia de adsorção do complexo, já que as adsorções

com *slab* sup-101-dopN apresentaram menores distâncias e menores energias em comparação com as adsorções dos *slabs* sup-101. O mesmo comportamento foi observado para as distâncias entre o dopante (N_{2C}) e o átomo de hidrogênio (H_{1C}) mais próximo, em comparação com o átomo de oxigênio da mesma posição (O_{2C}). As distâncias desta interação para as adsorções com o *slab* sup-101 variaram entre 4,70 e 4,78 Å, enquanto as adsorções com o *slab* sup-101-dopN foram de 4,64 Å e 4,68 Å.

Em relação a adsorção com o *slab* sup-001, observa-se que a monodopagem com nitrogênio, promoveu um aumento nas distâncias de interação. Foi observado na adsorção com o *slab* sup-001 (GGA) na menor distância de interação entre O_{2C} e H_{1C} a medida de 2,56 Å, enquanto as adsorções com o *slab* sup-001-dopN a distância foi de 3,04 Å. A distância entre o átomo de oxigênio localizado na mesma posição do dopante na superfície sem dopantes foi de 4,03 Å, já a distância entre o dopante N_{2C} e H_{1C} , foi de 4,28 Å. Neste caso, novamente foi observado que a menor distância de interação apresenta uma maior energia de adsorção (-26,00 kJ/mol para adsorção com *slab* sup-001 e -17,99 kJ/mol com o *slab* sup-001-dopN ambos com o método GGA, obtidos pelo protocolo 1).

A monodopagem com nitrogênio promoveu um aumento do *gap* do complexo no método GGA, o que pode ser observado na adsorção com o *slab* sup-101-dopN, com o *gap* de 1,87 eV, enquanto o *gap* do *slab* sup-101 foi de 1,52 eV. O valor do *gap* do complexo obtido pelo método GGA+U+vdW-D2, seguiu a mesma tendência do complexo obtido pelo mesmo método com o *slab* sup-101, devido ao uso da correção de Hubbard no átomo de Ti, apresentando uma pequena diminuição (0,222 eV). Houve um pequeno aumento no valor do *gap* do complexo do *slab* sup-001-dopN em relação a adsorção com o *slab* sup-001, embora não seja significativo.

A Figura 4.29 mostra os gráficos de densidade de estados total (TDOS) e densidade de estados parcial (PDOS) dos complexos da superfície (101) sem dopagem e monodopada com nitrogênio. Em relação a estrutura dopada (item b), observa-se a contribuição dos orbitais $2p$ do átomo de N, próximo a região da BV (Ev ~ 0,0 eV). De forma similar à monodopagem do vanádio, observa-se também que a contribuição de um átomo dopante é pequena, o que sugere que o aumento do número de dopantes possa promover o aumento no número de estados próximos a BV, acentuando a diminuição do *gap* da estrutura e como já foi comentado anteriormente, promovendo a otimização no processo fotocatalítico.

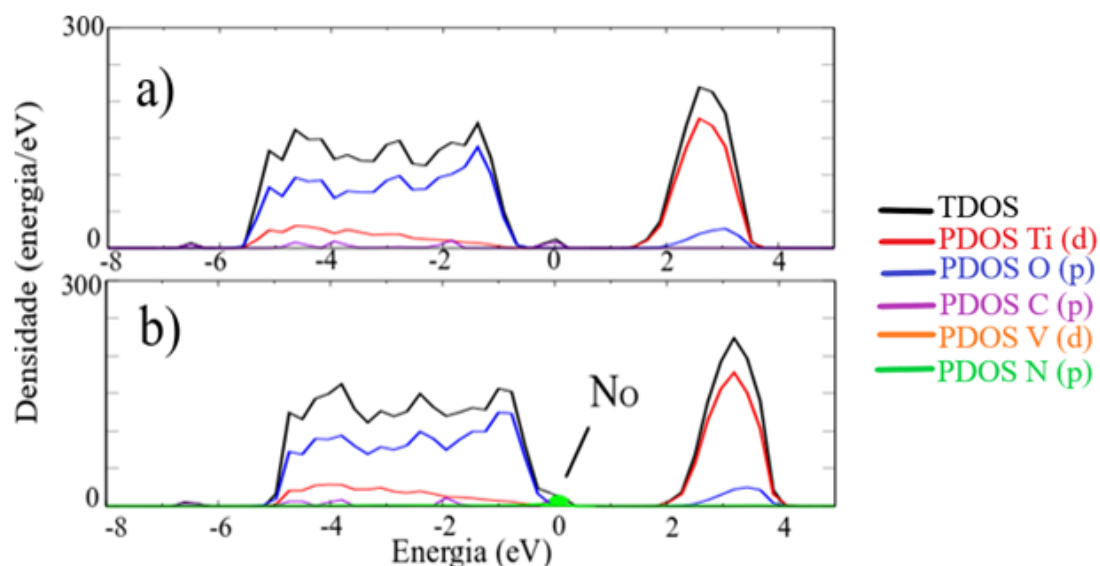


Figura 4.29 – Densidades de estados: a) Complexo sup-101-benzeno (GGA); b) Complexo sup-101-dopN-benzeno (GGA)

A Figura 4.30 mostra os gráficos de densidade de estados total (TDOS) e densidade de estados parcial (PDOS) dos complexos da superfície (001) sem dopagem e monodopada com nitrogênio. Em relação a estrutura dopada (item b), observa-se uma pequena contribuição dos orbitais $2p$ do átomo de N, próximo a região da BV ($E_v \sim -2,8$ eV), mas que não promove alterações significativas.

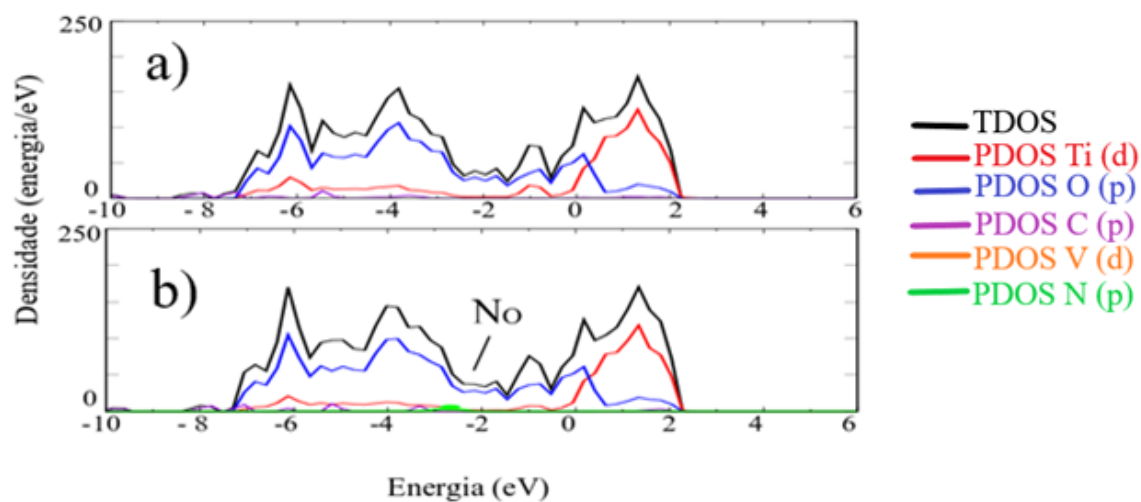


Figura 4.30 – Densidades de estados: a) Complexo sup-001-benzeno (GGA); b) Complexo sup-001-dopN-benzeno (GGA)

4.8.3. Adsorção com a superfície co-dopada com vanádio e nitrogênio

A Tabela 4.42 apresenta os resultados da energia de adsorção utilizando os três protocolos utilizados para determinar a energia de adsorção do benzeno nas superfícies (101) e (001) TiO₂ anatase sem dopagem e co-dopados com vanádio e nitrogênio. Os procedimentos dos protocolos 1, 2 e 3 são os mesmos que foram executados na monodopagem com vanádio e nitrogênio.

Tabela 4.42 – Valores das energias de adsorção do benzeno nas superfícies (101) e (001) TiO₂ anatase, sem dopagem e co-dopadas com vanádio e nitrogênio

<i>Slab</i>	Método	Protocolo	Energia de Adsorção (kJ/mol)	ΔE^{**} (kJ/mol)
sup-101	GGA	1	-10,09	-
sup-101	GGA+U	1	-11,07	-
sup-101	GGA+U+vdW-D2	1	-60,30	-
sup-101	GGA+U+vdW-D3	1	-64,23	-
sup-101-dopVN	GGA	1	-10,21	-0,12
sup-101-dopVN	GGA+U	2	123,59	134,66
sup-101-dopVN	GGA+U	3	-11,27	-0,20
sup-101-dopVN	GGA+U+vdW-D2	1	-67,17	-6,87
sup-101-dopVN	GGA+U+vdW-D3	2	53,57	117,80
sup-101-dopVN	GGA+U+vdW-D3	3	-57,74	6,49
sup-001	GGA	1	-26,00	-
sup-001	GGA+U	2	283,76	-
sup-001	GGA+U	3	-19,03	-
sup-001	GGA+U+vdW-D2	2	218,13	-
sup-001	GGA+U+vdW-D2	3	-65,35	-
sup-001	GGA+U+vdW-D3	2	190,73	-
sup-001	GGA+U+vdW-D3	3	-70,13	-
sup-001-dopVN	GGA	1	-26,17	-0,17
sup-001-dopVN*	GGA+U	2	-54,64	-338,40
sup-001-dopVN*	GGA+U	3	-22,09	-3,07
sup-001-dopVN*	GGA+U+vdW-D2	2	-94,42	-312,54
sup-001-dopVN*	GGA+U+vdW-D2	3	-61,94	3,40
sup-001-dopVN*	GGA+U+vdW-D3	2	-106,93	-297,66
sup-001-dopVN*	GGA+U+vdW-D3	3	-71,74	-1,62

*Valores obtidos do cálculo *single point* dos respectivos métodos, utilizando a geometria obtida através da otimização do método GGA. A otimização com o respectivo método não foi alcançada. **Variação de energia em relação a superfície sem dopagem com o mesmo método.

As adsorções realizadas com as superfícies (101) co-dopadas, apresentaram resultados semelhantes nos métodos GGA e GGA+U em comparação com as adsorções das superfícies (101)

sem dopagem. As adsorções com os métodos GGA e GGA+U+vdW-D2 foram realizadas seguindo o protocolo 1. Na adsorção com o *slab* sup-101-dopVN realizada com o método GGA+U+vdW-D2, foi observado um aumento na energia de adsorção em 6,89 kJ/mol em relação a superfície sem dopagem. Já o resultado obtido pelo método GGA+U+vdW-D3 (protocolo 3) apresentou uma diminuição de 6,49 kJ/mol.

Os resultados do protocolo 2 das sup-101-dopVN apresentaram alta repulsão, devido à ausência das contribuições da energia de distorção, o mesmo caso, já citado anteriormente, de algumas superfícies monodopadas com vanádio e nitrogênio.

As adsorções com as superfícies (001) sem dopagem (sup-001) e co-dopadas (sup-001-dopVN), apresentaram valores semelhantes na energia de adsorção, variando entre 0,17 kJ/mol e 3,40 kJ/mol, nas adsorções realizadas seguindo os protocolos 1 e 3. As adsorções com os *slabs* sup-001-dopVN seguindo o protocolo 2 nos métodos GGA+U, GGA+U+vdW-D2 e GGA+U+vdW-D3, apresentaram os maiores valores na energia de adsorção em relação aos demais valores obtidos na Tabela 4.42. Estes valores são justificados pela ausência de otimização dos *slabs* e do complexo nos métodos citados, mostrando que a contribuição da energia de distorção é necessária para a descrição da energia de adsorção.

A Tabela 4.43 apresenta as menores distâncias de interação entre um átomo de oxigênio (O_{2C}) da superfície e um átomo de hidrogênio (H_{1C}) mais próximo, da molécula de benzeno, também mostra as distâncias entre os átomos dopantes V_{Ti5C}(sup101-dopVN), V_{Ti3C}(sup-001-dopVN) e o átomo de carbono (C_{3C}) mais próximo, para as superfícies dopadas, esta mesma distância, entre o átomo de titânio Ti_{5C}(sup101-dopVN) e Ti_{3C}(sup-001-dopVN) e o átomo de carbono (C_{3C}) mais próximo para as superfícies sem dopagem e os valores obtidos do *gap* dos complexos.

Tabela 4.43 – Valores das distâncias de interação e *gap* dos complexos das adsorções com benzeno sem dopantes e co-dopados com vanádio e nitrogênio obtidos pelo Protocolo 1

<i>Slab</i>	Método	Distância da interação (Å) (O...H)	Distância da interação (Å) (Ti/V...C)	<i>gap</i> do complexo (eV)
sup-101	GGA	3,44	4,46	1,526
sup-101	GGA+U	3,31	4,29	2,630
sup-101	GGA+U+vdW-D2	3,35	4,13	2,800
sup-101	GGA+U+vdW-D3	3,28	4,23	2,660
sup-101-dopVN	GGA	3,44	4,49	1,425
sup-101-dopVN	GGA+U+vdW-D2	3,39	4,12	2,540
sup-001	GGA	2,56	4,27	0,012
sup-001-dopVN	GGA	2,84	4,36	0,003

Da mesma forma das análises das monodopagens, os complexos que foram obtidos pelos protocolos 2 e 3, não possuem a descrição do *gap* do complexo e as suas distâncias de interação são as mesmas do que as obtidas pelo protocolo 1, devido a execução do cálculo *single point*. No caso da Tabela 4.43, os complexos formados com o *slab* sup-101, sup-101-dopVN (GGA e GGA+U+vdW-D2), sup-001 (GGA) e sup-001-dopVN (GGA) não se enquadram nesta condição.

As menores distâncias de interação entre o átomo de oxigênio bicoordenado (O_{2C}) e o átomo de hidrogênio (H_{1C}) da molécula de benzeno nas adsorções com o *slab* sup-101-dopVN foram de 3,44 Å e 3,39 Å para os métodos GGA e GGA+U+vdW-D2, respectivamente enquanto esta mesma distância nas adsorções com o *slab* sup-101 variaram de 3,28 Å a 3,44 Å. Este resultado está de acordo com o esperado, já que as variações das energias entre as superfícies sem dopagens e co-dopadas também são pequenas. O mesmo comportamento foi observado para as distâncias entre os átomos de vanádio dopante (V_{Ti5C}) e o átomo de carbono (C_{3C}) mais próximo, em relação a distância do átomo de titânio (Ti_{5C}) na mesma posição do dopante e o átomo de carbono (C_{3C}) mais próximo nas superfícies sem dopagem. Comparando as adsorções dos *slabs* sup-101 e sup-101-dopVN no método GGA, há uma diferença de 0,03 Å e no método GGA+U+vdW-D2, a diferença foi de 0,01 Å. Por estes resultados, foi verificado que a co-dopagem com vanádio e nitrogênio não interfere nas distâncias de interação na superfície (101) TiO_2 anatase.

Em relação a adsorção com os *slabs* sup-001-dopVN, observa-se que a co-dopagem promoveu um aumento na distância de interação em relação as superfícies sem dopagem. Foi observado na adsorção com o *slab* sup-001 na menor distância de interação entre O_{2C} e H_{1C} a medida de 2,56 Å, já para a sup-001-dopVN a distância de 2,84 Å. A distância entre o átomo de titânio (Ti_{3C}) na posição do dopante e o átomo de carbono (C_{3C}) mais próximo também foi menor que a mesma distância com o átomo dopante (V_{Ti3C}). Foi observado que a co-dopagem na superfície (001) promoveu um aumento das distâncias de interação.

Em relação ao *gap* do complexo no método GGA, foi observado uma pequena diminuição em relação ao *gap* do complexo co-dopado (*slab* sup-101-dopVN), com o *gap* de 1,425 eV, enquanto o *gap* do *slab* sup-101 foi de 1,526 eV. Já a adsorção da superfície co-dopada com o método GGA+U+vdW-D2 seguiu a mesma tendência de resultados da superfície sem dopagem, com a utilização do mesmo método, mas também houve a diminuição do *gap*. As adsorções com os *slabs* sup-001 e sup-001-dopVN é observado uma diminuição do *gap* na superfície co-dopada, embora esta diferença não seja significativa.

A Figura 4.31 mostra os gráficos de densidade de estados total (TDOS) e densidade de estados parcial (PDOS) dos complexos da superfície (101) sem dopagem e co-dopada com vanádio e nitrogênio. Em relação

a estrutura co-dopada (item b), observa-se a contribuição dos orbitais $2p$ do átomo de N, próximo a região da BV ($E_v \sim 0,0$ eV) e da contribuição dos orbitais $3d$ do átomo de V na região da BC ($E_v \sim 1,8$ eV). A combinação da dopagem por um metal e um ametal, promove a formação de estados nas duas bandas, possibilitando uma maior redução do *gap* do complexo. Esta redução não foi observada pelo método GGA, mas no método GGA+U+vdW-D2 (Figura 4.27-c), observa-se uma diferença de 0,26 eV da superfície dopada em relação a superfície sem dopagem no mesmo método.

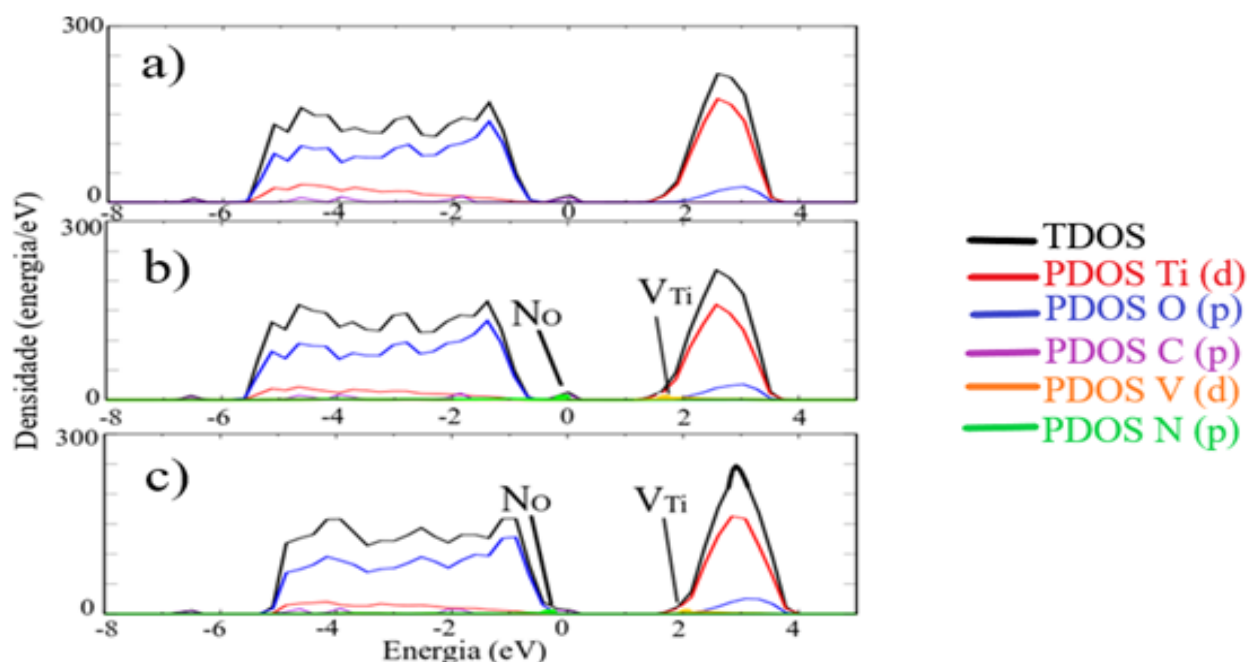


Figura 4.31 – Densidades de estados: a) Complexo sup-101-benzeno (GGA); b) Complexo sup-101-dopVN-benzeno (GGA) c) Complexo sup-101-dopVN-benzeno (GGA+U+D2)

A Figura 4.32 mostra os gráficos de densidade de estados total (TDOS) e densidade de estados parcial (PDOS) dos complexos da superfície (001) sem dopagem e co-dopada com vanádio e nitrogênio. Em relação a estrutura dopada (item b), observa-se uma pequena contribuição dos orbitais $2p$ do átomo de N, próximo a região da BV ($E_v \sim -2,5$ eV), enquanto os orbitais $3d$ dos átomos de V formam novos estados na região da BC ($E_v \sim 0,0$ eV), mas ambas contribuições não promovem alterações significativas.

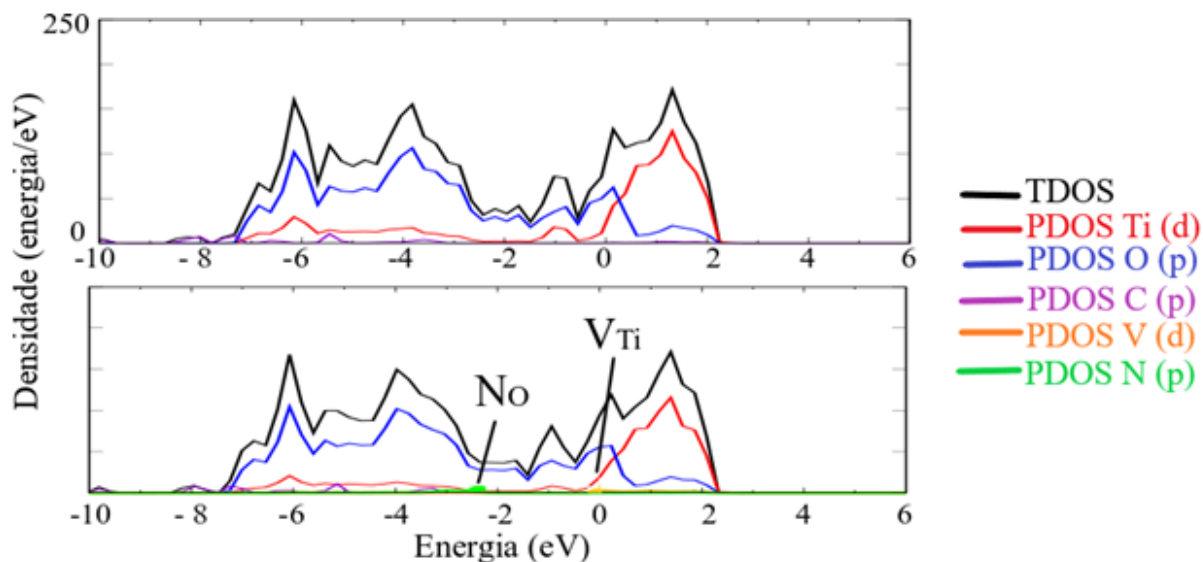


Figura 4.32 – Densidades de estados: a) Complexo sup-001-benzeno (GGA); b) Complexo sup-001-dopVN-benzeno (GGA)

4.9. Aspectos acerca da adsorção de moléculas orgânicas nas superfícies (101) e (001) TiO₂ anatase

Foram realizadas adsorções com algumas das superfícies avaliadas (superfícies (101) e (001) TiO₂ anatase com e sem dopantes) com as moléculas orgânicas, tolueno, etilbenzeno, o-xileno, m-xileno, p-xileno, piridina e o fármaco paracetamol.

A Tabela 4.44 apresenta os resultados da energia de adsorção obtida pelos métodos GGA, GGA+U, GGA+U+vdW-D2 e GGA+U+vdW-D3. Estes resultados foram obtidos seguindo o Protocolo 1, em que mostraram todas as adsorções na superfície (101) sem dopagem, ocorreu a mesma tendência de resultados observada com a adsorção da molécula de benzeno de acordo com os métodos utilizados.

Tabela 4.44 – Energia de adsorção (kJ/mol) das moléculas orgânicas nas superfícies (101) e (001) nos métodos GGA, GGA+U, GGA+U+vdW-D2 e GGA+U+vdW-D3 (U = 7,4 eV)

Adsorbato/Superfície (Método)	Sup-101 (GGA)	Sup-101 (GGA+U)	Sup-101 (GGA+U- vdW-D2)	Sup-101 (GGA+U- vdW-D3)	Sup-001 (GGA)	Sup-101- dopV (GGA)	Sup-101- dopN (GGA)
Tolueno	-12,13	-15,44	-66,21	-73,88	-24,36	-22,38	-15,78
Etilbenzeno	-5,30	-19,34	-77,00	-89,50	-	-	-15,87
o-Xileno	-14,86	-30,64	-88,21	-101,95	-26,69	-	-
m-Xileno	-7,60	-18,26	-77,11	-99,44	-7,04	-	-
p-Xileno	-7,80	-10,06	-58,09	-75,46	-6,52	-	-
Piridina	-9,73	-14,05	-56,77	-57,85	-15,83	-	-
Paracetamol	-1,94	-19,53	-59,23	-78,76	-29,49	-	-

O gráfico de linhas da Figura 4.33 apresenta os resultados das energias de adsorção dos diferentes adsorbatos, mostrando as mesmas tendências observadas com a molécula de benzeno.

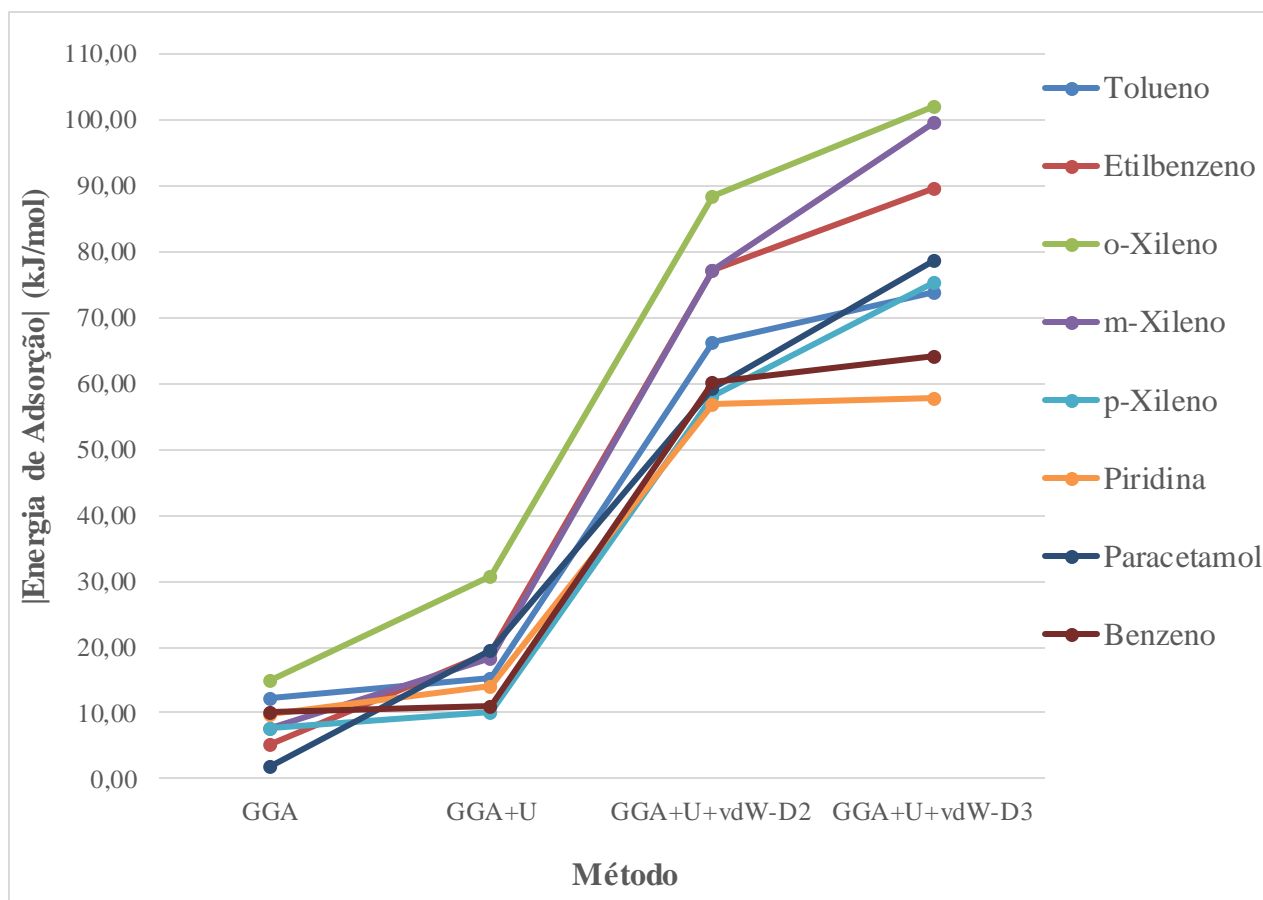


Figura 4.33 – Módulo da energia de adsorção (kJ/mol) das moléculas orgânicas na superfície (101) nos métodos GGA, GGA+U, GGA+U+vdW-D2 e GGA+U+vdW-D3 ($U = 7,4$ eV)

Estes resultados mostraram que a correção de van der Waals promove um aumento significativo na energia de adsorção independente da molécula orgânica a ser adsorvida. As moléculas de piridina (C_5H_5N) e paracetamol ($C_8H_9NO_2$) que possuem átomos de N e O, (diferentemente das moléculas de BTEX que são compostas somente por C e H), não apresentaram uma influência significativa na energia de adsorção, bem como na tendência dos valores da energia de adsorção em relação aos métodos utilizados.

A adsorção da superfície (101) com a molécula o-xileno apresentou os maiores valores da energia de adsorção em todos os métodos. A otimização obtida com o método GGA+U+vdW-D3 obteve uma energia de adsorção de -101,95 kJ/mol. A maior disponibilidade de átomos de H concentrados em uma região, próximos aos átomos de O da superfície justificam esta maior

interação em comparação com as adsorções com m-xileno (-99,44 kJ/mol) e p-xileno (-75,46 kJ/mol).

Os menores valores da energia de adsorção, com a utilização dos métodos com as correções de van der Waals, foram observadas com a molécula de piridina, -56,77 kJ/mol (GGA+U+vdW-D2) e -57,85 kJ/mol (GGA+U+vdW-D3). Este resultado também é justificado pelo número de átomos de H, contudo com uma menor disponibilidade (5 átomos de H) para interagirem com os átomos de O da superfície.

Os gráficos comparativos da Figura 4.34 mostram os resultados das energias de adsorção nas superfícies (101) e (001) anatase, obtidas pelo método GGA.

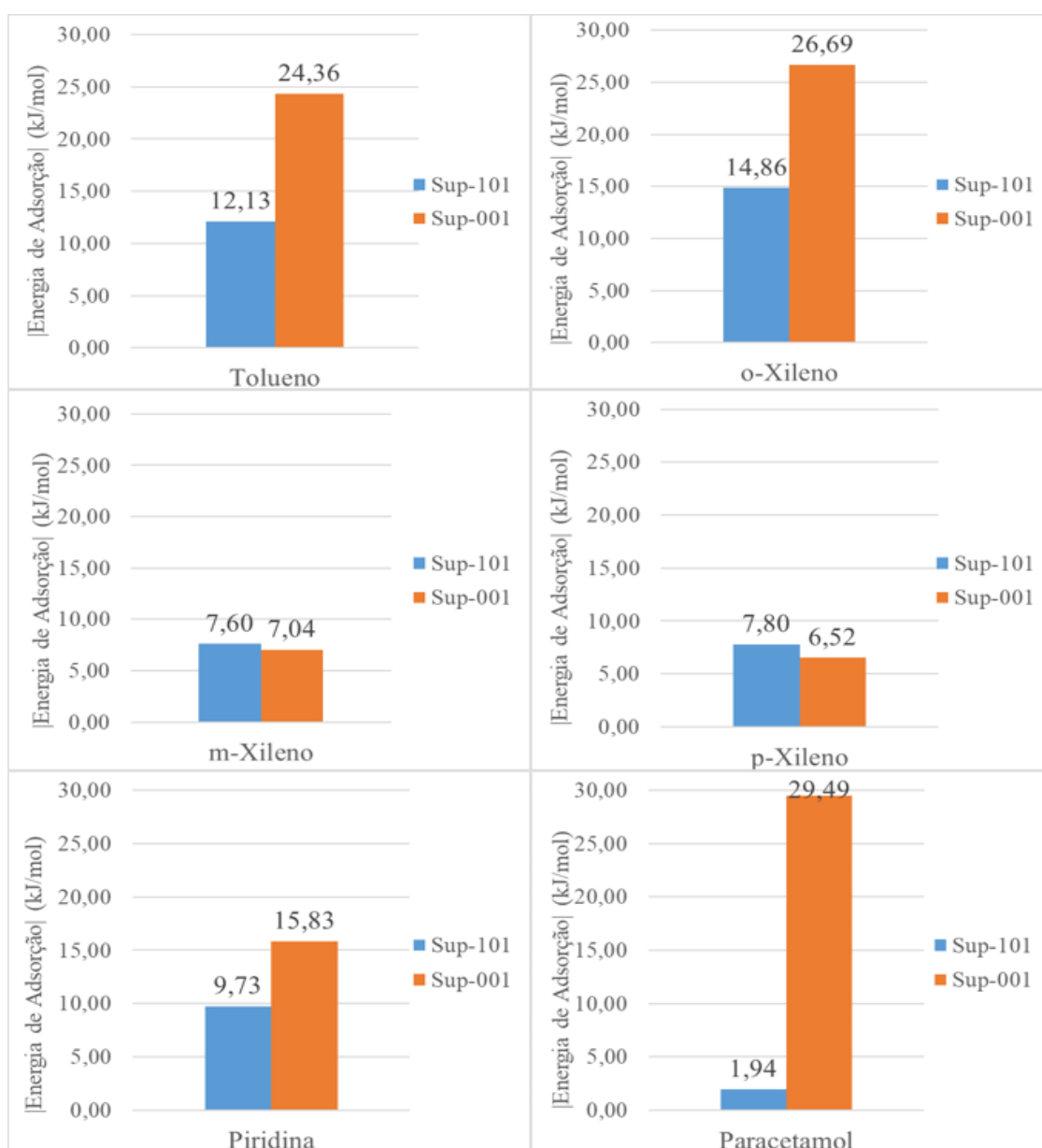


Figura 4.34 – Gráficos comparativos das energias de adsorção nas superfícies (101) e (001)

Os gráficos da Figura 4.34 mostraram uma maior interação entre as moléculas de tolueno, o-xileno, piridina e paracetamol e a superfície (001). Nas adsorções com m-xileno e p-xileno, a energia de adsorção foi maior na superfície (101), mas com uma pequena diferença em relação as adsorções nas superfícies (001). Estes resultados são coerentes com o resultado da adsorção do benzeno no método GGA, (-10,09 kJ/mol com a superfície (101) e -26,00 kJ/mol com a superfície (001)) e com a descrição da literatura que afirma que as superfícies (001) TiO₂ anatase apresentam uma maior reatividade em relação as superfícies (101), que são termodinamicamente mais estáveis^{14,37,134}.

Foram obtidas as adsorções da superfície (101) monodopada com V_{Ti} e N_O com a molécula de tolueno e a adsorção desta mesma superfície monodopada com N_O com a molécula de etilbenzeno, em todos os casos, obtidos com o método GGA.

Na adsorção da sup-101-dopV com tolueno (-22,38 kJ/mol) houve um aumento na energia de adsorção em relação a adsorção com sup-101 (-12,13 kJ/mol), ao contrário do que foi observado na adsorção com benzeno, cujo a adsorção com a sup-101-dopV promoveu uma diminuição na energia de adsorção em relação a superfície sem dopantes, -10,09 kJ/mol na adsorção com a sup-101 e -4,53 kJ/mol com a sup-101-dopV. Este resultado indica que a influência da monodopagem com vanádio pode aumentar ou diminuir a energia de adsorção, dependendo do adsorbato. O mesmo resultado foi observado nas adsorções com a sup-101-dopN com tolueno e etilbenzeno, que promoveram um aumento nas energias de adsorção em relação a sup-101.

A Tabela 4.45 apresenta as menores distâncias de interação entre o átomo de H_{1C} das moléculas orgânicas com o átomo de O_{2C} mais próximo da superfície e as menores distâncias entre os átomos de C_{3C} do adsorbato com o átomo de Ti nas superfícies (101) e (001). Os valores do gap do complexo também são apresentados.

Tabela 4.45 – Distâncias de interação (Å) e *gap* (eV) dos complexos de adsorção (U = 7,4 eV)

Distância de Interação (O...H)	Sup-101 (GGA)	Sup-101 (GGA+U)	Sup-101 (GGA+U- vdW-D2)	Sup-101 (GGA+U- vdW-D3)	Sup-001 (GGA)	Sup-101- dopV (GGA)	Sup-101- dopN (GGA)
Tolueno	3,25	3,08	2,90	2,84	2,73	3,06	3,06
Etilbenzeno	2,52	2,60	2,39	2,43	-	-	3,57
o-Xileno	2,55	2,84	2,62	2,62	2,90	-	-
m-Xileno	2,87	2,86	2,69	2,92	3,95	-	-
p-Xileno	2,65	2,94	2,75	2,80	3,87	-	-
Piridina	3,77	3,68	3,06	3,69	3,23	-	-
Paracetamol	3,34	3,99	3,46	3,38	2,47	-	-
Distância de Interação (C...Ti)	Sup-101 (GGA)	Sup-101 (GGA+U)	Sup-101 (GGA+U- vdW-D2)	Sup-101 (GGA+U- vdW-D3)	Sup-001 (GGA)	Sup-101- dopV (GGA)	Sup-101- dopN (GGA)
Tolueno	3,67	3,35	5,01	5,07	2,89	3,75	3,72
Etilbenzeno	4,48	5,26	2,39	2,43	-	-	5,02
o-Xileno	3,93	3,20	2,90	2,92	3,14	-	-
m-Xileno	3,97	4,34	4,22	4,14	5,07	-	-
p-Xileno	4,82	3,67	3,43	3,55	5,02	-	-
Piridina	3,46	3,39	2,91	3,34	3,29	-	-
Paracetamol	3,60	3,65	3,09	3,00	4,00	-	-
Gap	Sup-101 (GGA)	Sup-101 (GGA+U)	Sup-101 (GGA+U- vdW-D2)	Sup-101 (GGA+U- vdW-D3)	Sup-001 (GGA)	Sup-101- dopV (GGA)	Sup-101- dopN (GGA)
Tolueno	1,19	2,37	2,62	2,41	0,02	0,11	1,88
Etilbenzeno	0,93	2,47	2,73	2,63	-	-	1,88
o-Xileno	0,90	2,24	2,38	2,37	0,03	-	-
m-Xileno	0,86	2,20	2,34	2,35	0,01	-	-
p-Xileno	0,72	1,86	1,97	1,95	0,01	-	-
Piridina	1,03	2,20	2,49	2,19	0,00	-	-
Paracetamol	0,50	0,76	1,72	1,74	0,01	-	-

Foi observado que as menores distâncias entre os átomos de H da molécula orgânica e os átomos de O das superfícies, ficaram na faixa de 2,3 a 3,9 Å, indicando a formação de interações físicas entre estes átomos. As menores distâncias entre os átomos de C e Ti, ficaram na faixa de 2,8 a 5,3 Å. Estes resultados se assemelham aos obtidos com a molécula de benzeno.

As distâncias da adsorção da molécula de o-xileno com a sup-101, obtida pelo método GGA+U+vdW-D3 que apresentou a maior energia de adsorção (-101,95 kJ/mol) entre todas as adsorções realizadas, apresentou uma distância de interação O...H de 2,618 Å e Ti...C de 2,920 Å. Não foi observado uma alteração significativa nas distâncias de interação devido a aplicação das correções de van der Waals. A Figura 4.35 mostra a representação das adsorções do fármaco paracetamol nas superfícies (101) e (001).

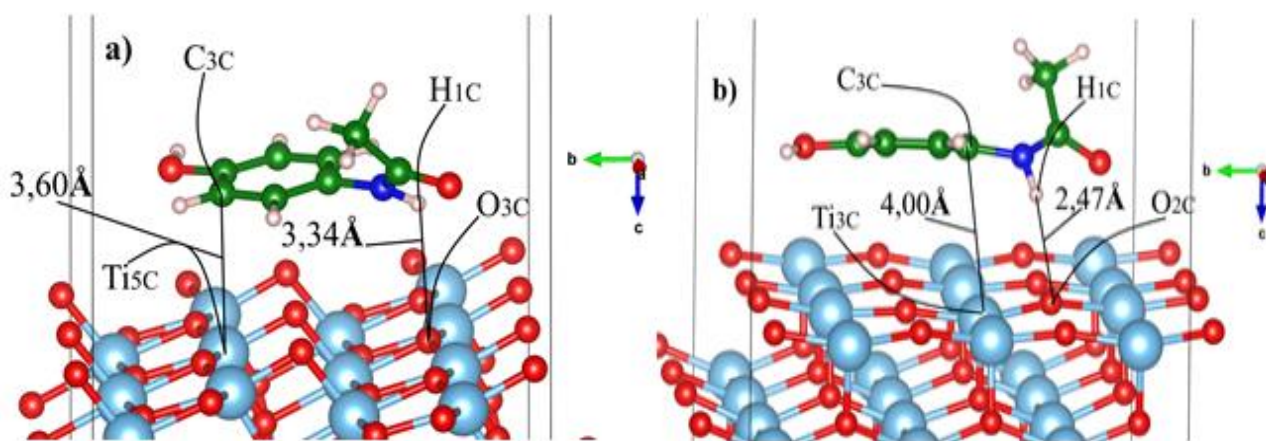


Figura 4.35 – a) Representação da adsorção da molécula de paracetamol na superfície (101) TiO_2 anatase; b) Representação da adsorção da molécula de paracetamol na superfície (001) TiO_2 anatase.

Os resultados de *gap* foram semelhantes aos obtidos na adsorção com benzeno. Novamente a correção de Hubbard possibilitou uma alteração significativa nos valores do *gap* em relação aos métodos GGA que subestimam os valores da BV e BC, como exemplo, os valores do *gap* dos complexos com a sup-001 foram próximos a 0,00 eV. Estes valores foram obtidos devido a utilização do método GGA.

As Figuras 4.36 e 4.37 mostram os gráficos de densidade de estados dos complexos formados entre a sup-101 e a molécula de piridina e paracetamol, respectivamente. Ambos complexos foram obtidos pelo método GGA+U+vdW-D2.

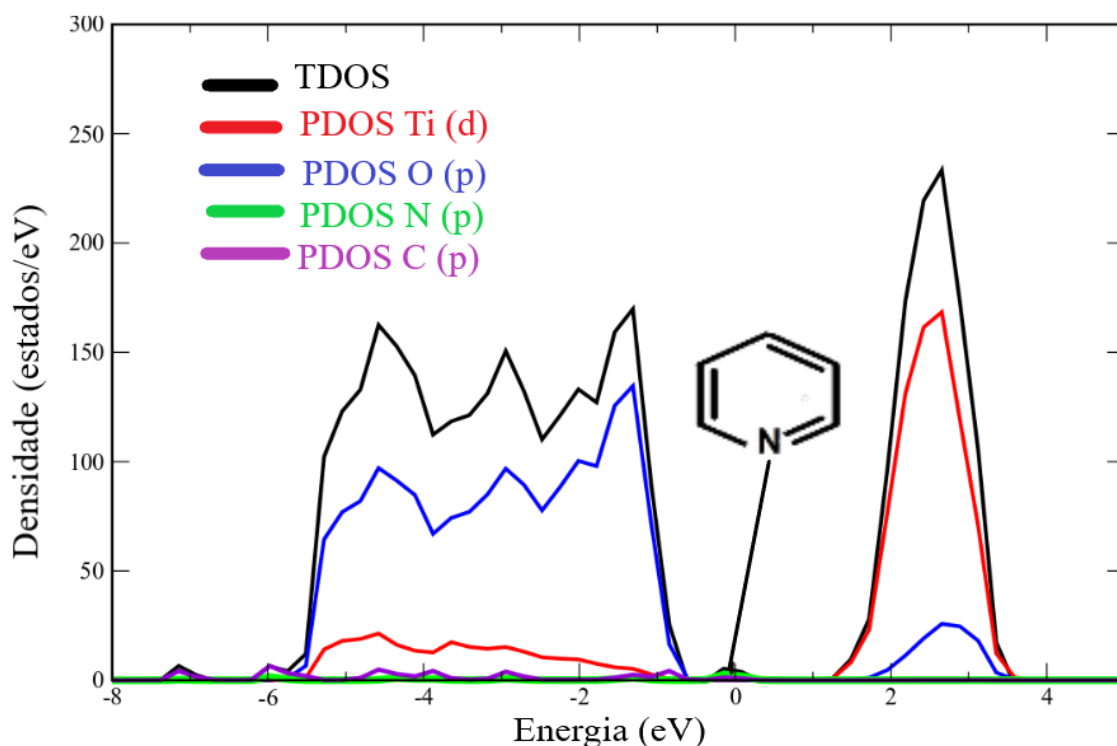


Figura 4.36 – DOS do complexo formado pela sup-101 e a molécula de piridina (GGA+U+vdW-D2)

A Figura 4.36 mostra os gráficos de densidade de estados total (TDOS) e densidade de estados parcial (PDOS) do complexo da superfície (101) com a molécula de piridina. Em relação a estrutura foi observada a contribuição dos orbitais $2p$ do átomo de N (ligado ao anel aromático) próximo a região da BV ($E_v \sim 0,0$ eV). Esta contribuição promove a diminuição do *gap* do complexo, que no método GGA+U+vdW-D2 foi de 2,49 eV.

Já a Figura 4.37 mostra os gráficos de densidade de estados total (TDOS) e densidade de estados parcial (PDOS) do complexo da superfície (101) com a molécula de paracetamol. Em relação a estrutura também foi observada a contribuição dos orbitais $2p$ do átomo de N (presente na cadeia carbônica) próximo a região da BV ($E_v \sim -1,2$ eV) e também a contribuição dos orbitais $2p$ dos átomos de O (presentes na molécula) também próximos a região da BV ($E_v \sim -0,8$ eV). Estas contribuições promoveram uma diminuição do *gap* do complexo, que no método GGA+U+vdW-D2 foi de 1,72 eV.

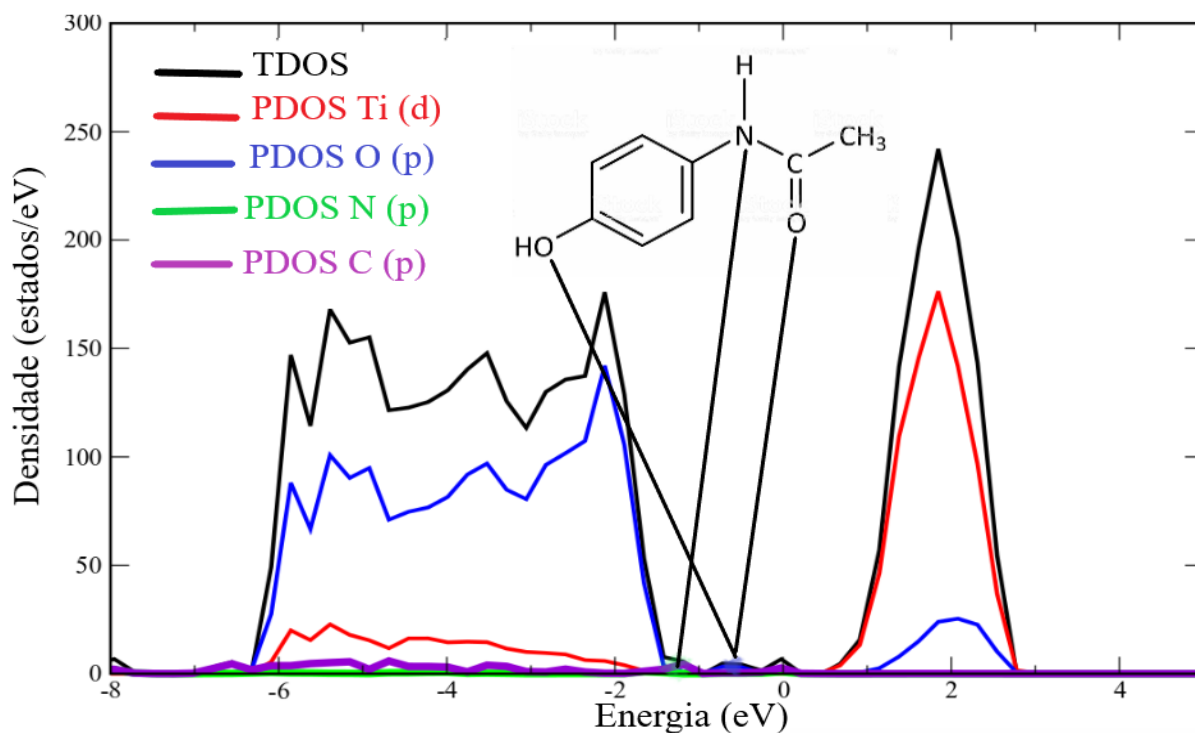


Figura 4.37 – DOS do complexo formado pela sup-101 e a molécula de paracetamol (GGA+U+vdW-D2)

A análise da distribuição da densidade eletrônica entre a superfície e as moléculas de piridina e paracetamol foi realizada em ambos os processos de adsorção. A Figura 4.38 mostra a função de localização de elétrons (ELF) e a diferença de densidade de carga (CDD).

A análise ELF confirma tanto a interação entre os átomos de hidrogênio da molécula de piridina, quanto da molécula de paracetamol com os átomos de oxigênio da superfície. Nas análises do CDD, observou-se uma diferença significativa na densidade. Foi observado uma maior densidade eletrônica entre os átomos de H mais próximos e os átomos de oxigênio da superfície, em ambas as adsorções. Este comportamento foi semelhante ao observado a molécula de benzeno e o átomo de nitrogênio na molécula de piridina e os átomos de nitrogênio e oxigênio na molécula de paracetamol, não promoveram alterações significativas na distribuição de elétrons entre as moléculas e as superfícies.

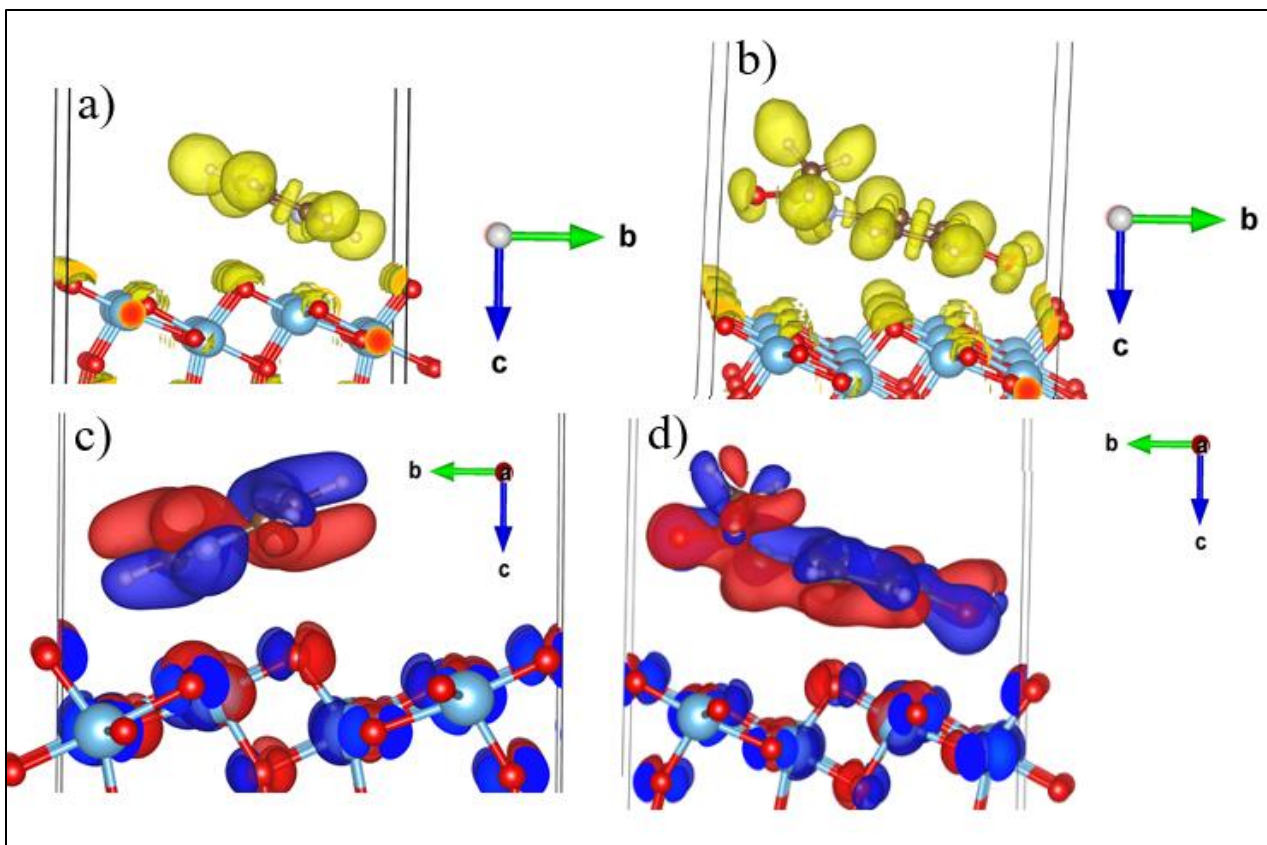


Figura 4.38 - ELF e CDD isosuperfícies da adsorção das moléculas de piridina e paracetamol na superfície do TiO_2 anatase (101), obtidas pelo método GGA+U+vdW-D2 a) Mapa do ELF para adsorção da piridina b) Mapa do ELF para adsorção do paracetamol c) Mapa do CDD para adsorção da piridina d) Mapa do CDD para adsorção do paracetamol. O valor da isosuperfície na análise do ELF é de 0.8 e/borh^3 . O valor da isosuperfície para a análise do CDD é de 0.03 e/borh^3 .

Capítulo 5

5. CONCLUSÕES

Foram realizados cálculos de primeiros princípios usando condições de contorno periódicas, com ondas planas como funções de base. O objetivo foi o tratamento da adsorção de moléculas orgânicas em superfícies (001) e (101) do dióxido de titânio, puro e dopado com V e N. As seguintes conclusões podem ser elencadas:

- A utilização da correção de Hubbard permitiu uma melhor descrição da estrutura eletrônica do complexo formado pela superfície (101) TiO₂ anatase com a molécula de benzeno. A correção de Van der Waals promoveu um aumento considerável na energia de adsorção e o uso simultâneo das duas correções permitiu uma melhor descrição do processo de interação envolvido.
- A calibração do parâmetro de interação elétron-elétron (U, Parâmetro de Hubbard) para os átomos de Ti e V, utilizando a metodologia GGA+U, possibilitou a correção dos valores teóricos do intervalo da banda de valência e da banda de condução (*gap*) para valores em concordância aos encontrados na literatura.
- O valor de U = 7,4 eV selecionado para promover a correção na descrição dos elétrons localizados nos orbitais do tipo *d* dos átomos de Ti, foi adequado para promover correções na estrutura eletrônica nas adsorções com benzeno e demais moléculas orgânicas.
- A análise das energias das superfícies TiO₂ anatase (101) e (001) compostas com 4 camadas sendo as 2 camadas externas otimizadas e sem dopantes, indicou que estas estruturas são menos estáveis do que as estruturas dos *bulks* que as formaram, como esperado para a formação de uma superfície. Este resultado mostra que o número de 4 camadas foi adequado para as 2 superfícies. Os resultados obtidos com as correções de Hubbard e Van der Waals apresentaram menor estabilidade em comparação com o método GGA. Os resultados indicaram que a superfície (001) é menos estável do que a superfície (101) o que é coerente com resultados experimentais/teóricos da literatura.
- A análise das diferentes dopagens realizadas possibilitou a determinação das posições mais estáveis das dopagens substitucionais para as monodopagens de V_{Ti} e N_O e para a co-dopagem com V_{Ti}-N_O;
- Por meio das análises de estabilidades das superfícies dopadas (energia da superfície dopada, variação da energia cíclica e energia de relaxação) foi possível classificar as diferentes superfícies e dopagens. A superfície (101) mostra uma desestabilização com a monodopagem com vanádio e nitrogênio, já a co-dopagem não apresentou diferenças significativas nas análises da energia da superfície dopada e da variação da energia cíclica. Já a superfície (001) apresentou uma maior

estabilidade em todas as dopagens pelas análises da energia da superfície dopada e da variação da energia cíclica.

- A análise da estabilidade de superfícies por meio da energia de relaxação do dopante indicou que todas as superfícies com dopantes diminuíram sua estabilidade.
- As monodopagens com vanádio e nitrogênio promoveram uma diminuição na energia de adsorção na superfície (101) em relação a superfície sem dopantes. Na superfície (001), a monodopagem com vanádio promoveu um aumento da energia de adsorção e a monodopagem com nitrogênio, foi observada uma diminuição. As superfícies co-dopadas apresentaram resultados próximos as superfícies sem dopantes. Os gráficos de DOS, mostraram que as diferentes dopagens promoveram alterações significativas na BC e BV, indicando o potencial da aplicação experimental na otimização em um processo fotocatalítico.
- As adsorções com as moléculas orgânicas tolueno, etilbenzeno, isômeros do xileno, piridina e paracetamol, mostraram um aumento da energia de adsorção com a inclusão do termo de Hubbard e de correção de dispersão (GGA, GGA+U, GGA+U+vdW-D2 e GGA+U+vdW-D3). A superfície (001) apresentou uma maior energia de adsorção em relação a superfície (101) na maioria das adsorções.

5.1. Perspectivas futuras

- A avaliação da eficiência das adsorções obtidas pelo protocolo 3 em relação as adsorções obtidas pelo protocolo 1, a avaliação das adsorções das superfícies dopadas com as moléculas orgânicas que não foram realizadas neste estudo, são informações relevantes;
- O estudo teórico dos mecanismos de degradação de compostos orgânicos aromáticos nas superfícies do TiO_2 , a avaliação da absorção óptica nos catalisadores não dopados e dopados e o efeito de co-adsorções e análises de dinâmica molecular com os compostos orgânicos voláteis, mostram ser relevantes contribuições a serem estudadas.

Capítulo 6

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Arasteh, J.; Naseh, M. DFT Study of Arsine (AsH₃) Gas Adsorption on Pristine, Stone-Wales-Defected, and Fe-Doped Single-Walled Carbon Nanotubes. *Struct. Chem.* **2019**, *30* (1), 97–105.
- (2) Moghadami, R.; Vessally, E.; Babazadeh, M.; Es'haghi, M.; Bekhradnia, A. Electronic and Work Function-Based Sensors for Acetylsalicylic Acid Based on the AlN and BN Nanoclusters: DFT Studies. *J. Clust. Sci.* **2019**, *30* (1), 151–159.
- (3) Al-Wahaibi, L. H.; Santhosh Kumar, N.; El-Emam, A. A.; Venkataramanan, N. S.; Ghabbour, H. A.; Al-Tamimi, A.-M. S.; Percino, J.; Thamocharan, S. Investigation of Potential Anti-Malarial Lead Candidate 2-(4-Fluorobenzylthio)-5-(5-Bromothiophen-2-Yl)-1,3,4-Oxadiazole: Insights from Crystal Structure, DFT, QAIM and Hybrid QM/MM Binding Energy Analysis. *J. Mol. Struct.* **2019**, *1175*, 230–240.
- (4) Gong, P.; Zhang, L.; Yuan, X.; Liu, X.; Diao, X.; Zhao, Q.; Tian, Z.; Sun, J.; Liu, Z.; You, J. Multifunctional Fluorescent PEGylated Fluorinated Graphene for Targeted Drug Delivery: An Experiment and DFT Study. *Dye. Pigment.* **2019**, *162*, 573–582.
- (5) Na Phattalung, S.; Limpijumng, S.; Yu, J. Passivated Co-Doping Approach to Bandgap Narrowing of Titanium Dioxide with Enhanced Photocatalytic Activity. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *200*, 1–9.
- (6) El Koura, Z.; Rossi, G.; Calizzi, M.; Amidani, L.; Pasquini, L.; Miotello, A.; Boscherini, F. XANES Study of Vanadium and Nitrogen Dopants in Photocatalytic TiO₂ Thin Films. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20* (1), 221–231.
- (7) Colmenares, J. C.; Xu, Y. *Heterogeneous Photocatalysis, From Fundamentals to Green Applications*; 2016; Vol. 93.
- (8) Miranda, N. T.; Sequinel, R.; Hatanaka, R. R.; de Oliveira, J. E.; Flumignan, D. L. Ultrafast Gas Chromatography Method with Direct Injection for the Quantitative Determination of Benzene, Toluene, Ethylbenzene, and Xylenes in Commercial Gasoline. *J. Sep. Sci.* **2017**, *40* (7), 1508–1515.
- (9) Słomińska, M.; Konieczka, P.; Namieśnik, J. The Fate of BTEX Compounds in Ambient Air. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2014**, *44* (5), 455–472.

- (10) Scriven, E. F. V.; Murugan, R. Pyridine and Pyridine Derivatives. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2005; pp 1–53.
- (11) Gumbi, B. P.; Moodley, B.; Birungi, G.; Ndungu, P. G. Detection and Quantification of Acidic Drug Residues in South African Surface Water Using Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Chemosphere* **2017**, *168*, 1042–1050.
- (12) Veras, T. B.; Luiz Ribeiro de Paiva, A.; Duarte, M. M. M. B.; Napoleão, D. C.; da Silva Pereira Cabral, J. J. Analysis of the Presence of Anti-Inflammatories Drugs in Surface Water: A Case Study in Beberibe River - PE, Brazil. *Chemosphere* **2019**, *222*, 961–969.
- (13) Tran, H. T. T.; Kosslick, H.; Ibad, M. F.; Fischer, C.; Bentrup, U.; Vuong, T. H.; Nguyen, L. Q.; Schulz, A. Photocatalytic Performance of Highly Active Brookite in the Degradation of Hazardous Organic Compounds Compared to Anatase and Rutile. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *200*, 647–658.
- (14) Lazzeri, M.; Vittadini, A.; Selloni, A. Structure and Energetics of Stoichiometric TiO₂ Anatase Surfaces. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2001**, *63* (15), 1554091–1554099.
- (15) Shayegan, Z.; Lee, C.-S.; Haghghat, F. TiO₂ Photocatalyst for Removal of Volatile Organic Compounds in Gas Phase – A Review. *Chem. Eng. J.* **2017**.
- (16) Scariot, Al. *Conservação Da Biodiversidade Legislação e Políticas Públicas*; 2010.
- (17) Jatobá, S. U. S.; Cidade, L. C. F.; Vargas, G. M. Ecologia Política: Diferentes Visões Da Sustentabilidade e Do Território. *Soc. e Estado* **2009**, *24* (1), 47–87.
- (18) Lim, S. S.; Vos, T.; Flaxman, A. D.; Danaei, G.; Shibuya, K.; Adair-Rohani, H.; Amann, M.; Anderson, H. R.; Andrews, K. G.; Aryee, M.; et al. A Comparative Risk Assessment of Burden of Disease and Injury Attributable to 67 Risk Factors and Risk Factor Clusters in 21 Regions, 1990–2010: A Systematic Analysis for the Global Burden of Disease Study 2010. *Lancet* **2012**, *380* (9859), 2224–2260.
- (19) Dehghani, M. H.; Norouzian, A.; Fazlzadeh, M.; Ghaffari, H. R. Exposure and Risk Assessment of BTEX in Indoor Air of Gyms in Tehran, Iran. *Microchem. J.* **2019**, *150* (June), 104135.
- (20) Masih, A.; Lall, A. S.; Taneja, A.; Singhvi, R. Exposure Profiles, Seasonal Variation and Health Risk Assessment of BTEX in Indoor Air of Homes at Different Microenvironments of a Terai Province of Northern India. *Chemosphere* **2017**, *176*, 8–17.

- (21) Arya, G.; Tadayon, S.; Sadighian, J.; Jones, J.; de Mutsert, K.; Huff, T. B.; Foster, G. D. Pharmaceutical Chemicals, Steroids and Xenoestrogens in Water, Sediments and Fish from the Tidal Freshwater Potomac River (Virginia, USA). *J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.* **2017**, *52* (7), 686–696.
- (22) US-EPA. Guidance for Implementation and Use of EPA Method 1631 for the Determination of Low-Level Mercury (40 CFR Part 136). *Environ. Int.* **1987**, *13* (6), 475–489.
- (23) Conama. Resolução n 357, 18 de Março de 2005. *Diário Of.* **2005**, No. 053, 58–63.
- (24) Roy, J. W.; Grapentine, L.; Bickerton, G. Ecological Effects from Groundwater Contaminated by Volatile Organic Compounds on an Urban Stream's Benthic Ecosystem. *Limnologia* **2017**.
- (25) Reis, H.; Araujo, C.; Reis, C.; Reis, H.; Araujo, C.; Russell, C.; Welsh, S.; Sharip, A.; Kim, P. Inhalational Chemical Exposure Resulting in Myelogenous Leukemia Inhalational Chemical Exposure Resulting in Myelogenous Leukemia. *Int. J. Biomed. Res.* **2017**, No. March, 2–5.
- (26) Santiago, F.; Lima, S.; Pinheiro, T.; Silvestre, R. T.; Otero, U. B.; Tabalipa, M. M.; Kosyakova, N.; Ornellas, M. H.; Liehr, T.; Alves, G. Benzene Poisoning, Clinical and Blood Abnormalities in Two Brazilian Female Gas Station Attendants: Two Case Reports. *BMC Res. Notes* **2017**, *10* (1), 52.
- (27) González-Alonso, S.; Merino, L. M.; Esteban, S.; López de Alda, M.; Barceló, D.; Durán, J. J.; López-Martínez, J.; Aceña, J.; Pérez, S.; Mastroianni, N.; et al. Occurrence of Pharmaceutical, Recreational and Psychotropic Drug Residues in Surface Water on the Northern Antarctic Peninsula Region. *Environ. Pollut.* **2017**, *229*, 241–254.
- (28) Bielen, A.; Šimatović, A.; Kosić-Vukšić, J.; Senta, I.; Ahel, M.; Babić, S.; Jurina, T.; González Plaza, J. J.; Milaković, M.; Udiković-Kolić, N. Negative Environmental Impacts of Antibiotic-Contaminated Effluents from Pharmaceutical Industries. *Water Res.* **2017**, *126*, 79–87.
- (29) Alam, U.; Khan, A.; Raza, W.; Khan, A.; Bahnemann, D.; Muneer, M. Highly Efficient Y and V Co-Doped ZnO Photocatalyst with Enhanced Dye Sensitized Visible Light Photocatalytic Activity. *Catal. Today* **2017**, *284*, 169–178.
- (30) Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **1972**, *238* (5358), 37–38.
- (31) Nogueira, R. F. P.; Jardim, W. F. A Fotocatálise Heterogênea e Sua Aplicação Ambiental. *Quim. Nova* **1998**, *21* (1), 69–72.

- (32) Nosaka, Y.; Nosaka, A. Y. Generation and Detection of Reactive Oxygen Species in Photocatalysis. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (17), 11302–11336.
- (33) Hashimoto, K.; Irie, H.; Fujishima, A. TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, *44* (12), 8269–8285.
- (34) Vequizo, J. J. M.; Matsunaga, H.; Ishiku, T.; Kamimura, S.; Ohno, T.; Yamakata, A. Trapping-Induced Enhancement of Photocatalytic Activity on Brookite TiO₂ Powders: Comparison with Anatase and Rutile TiO₂ Powders. *ACS Catal.* **2017**, *7* (4), 2644–2651.
- (35) Hurum, D. C.; Agrios, A. G.; Gray, K. A.; Rajh, T.; Thurnauer, M. C. Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO₂ Using EPR. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (19), 4545–4549.
- (36) Wang, Y.; Lkhamjav, S.; Qiu, B.; Dong, C.; Dong, C.; Zhou, Y.; Shen, B.; Xing, M.; Zhang, J. A Facile Strategy to Prepare Fe³⁺ Modified Brookite TiO₂ with High Photocatalytic Activity under Ultraviolet Light and Visible Light. *Res. Chem. Intermed.* **2017**, *43* (4), 2055–2066.
- (37) Wen, C. Z.; Jiang, H. B.; Qiao, S. Z.; Yang, H. G.; Lu, G. Q. (Max). Synthesis of High-Reactive Facets Dominated Anatase TiO₂. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (20), 7052.
- (38) Yang, H. G.; Sun, C. H.; Qiao, S. Z.; Zou, J.; Liu, G.; Smith, S. C.; Cheng, H. M.; Lu, G. Q. Anatase TiO₂ Single Crystals with a Large Percentage of Reactive Facets. *Nature* **2008**, *453* (7195), 638–641.
- (39) Kuvarega, A. T.; Khumalo, N.; Dlamini, D.; Mamba, B. B. Polysulfone/N,Pd Co-Doped TiO₂ Composite Membranes for Photocatalytic Dye Degradation. *Sep. Purif. Technol.* **2018**, *191*, 122–133.
- (40) Nishiyama, N.; Yamazaki, S. Effect of Mixed Valence States of Platinum Ion Dopants on the Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide under Visible Light Irradiation. *ACS Omega* **2017**, *2* (12), 9033–9039.
- (41) Ambrožová, N.; Reli, M.; Šihor, M.; Kuśtrowski, P.; Wu, J. C. S.; Kočí, K. Copper and Platinum Doped Titania for Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *430*, 475–487.
- (42) Ravishankar, T. N.; Vaz, M. de O.; Ramakrishnappa, T.; Teixeira, S. R.; Dupont, J. Ionic Liquid Assisted Hydrothermal Syntheses of Au Doped TiO₂ NPs for Efficient Visible-Light Photocatalytic Hydrogen Production from Water, Electrochemical Detection and Photochemical Detoxification of Hexavalent Chromium (Cr⁶⁺). *RSC Adv.* **2017**, *7* (68), 43233–43244.

- (43) Singh, J.; Satpati, B.; Mohapatra, S. Structural, Optical and Plasmonic Properties of Ag-TiO₂ Hybrid Plasmonic Nanostructures with Enhanced Photocatalytic Activity. *Plasmonics* **2017**, *12* (3), 877–888.
- (44) Houšková, V.; Štengl, V.; Bakardjieva, S.; Murafa, N.; Tyrpekl, V. Efficient Gas Phase Photodecomposition of Acetone by Ru-Doped Titania. *Appl. Catal. B Environ.* **2009**, *89* (3–4), 613–619.
- (45) Menéndez-Flores, V. M.; Ohno, T. High Visible-Light Active Ir-Doped-TiO₂ Brookite Photocatalyst Synthesized by Hydrothermal Microwave-Assisted Process. *Catal. Today* **2014**, *230*, 214–220.
- (46) Bhethanabotla, V. C.; Russell, D. R.; Kuhn, J. N. Assessment of Mechanisms for Enhanced Performance of Yb/Er/Titania Photocatalysts for Organic Degradation: Role of Rare Earth Elements in the Titania Phase. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *202*, 156–164.
- (47) Shen, C.; Pang, K.; Du, L.; Luo, G. Green Synthesis and Enhanced Photocatalytic Activity of Ce-Doped TiO₂ Nanoparticles Supported on Porous Glass. *Particuology* **2017**, *34*, 103–109.
- (48) Wang, T.; Shen, D.; Xu, T.; Jiang, R. Photocatalytic Degradation Properties of V-Doped TiO₂ to Automobile Exhaust. *Sci. Total Environ.* **2017**, *586*, 347–354.
- (49) Moradi, V.; Jun, M. B. G.; Blackburn, A.; Herring, R. A. Significant Improvement in Visible Light Photocatalytic Activity of Fe Doped TiO₂ Using an Acid Treatment Process. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *427*, 791–799.
- (50) Zhou, Y.; Yang, L.; Jiang, L.; Song, Y.; Xu, Q. Synthesis and Characterization of Visible-Light-Active Mesoporous Titania by Doping Ni and N. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2017**, *28* (23), 18164–18172.
- (51) Devi, L. G.; Kottam, N.; Murthy, B. N.; Kumar, S. G. Enhanced Photocatalytic Activity of Transition Metal Ions Mn²⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺ Doped Polycrystalline Titania for the Degradation of Aniline Blue under UV/Solar Light. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2010**, *328* (1–2), 44–52.
- (52) Hou, H.; Gao, F.; Shang, M.; Wang, L.; Zheng, J.; Liu, Q.; Yang, Z.; Xu, J.; Yang, W. Enhanced Visible-Light Responsive Photocatalytic Activity of N-Doped TiO₂ Thoroughly Mesoporous Nanofibers. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2017**, *28* (4), 3796–3805.
- (53) Zhang, Y.; Chen, J.; Hua, L.; Li, S.; Zhang, X.; Sheng, W.; Cao, S. High Photocatalytic Activity of Hierarchical SiO₂@C-Doped TiO₂ Hollow Spheres in UV and Visible Light towards Degradation of Rhodamine B. *J. Hazard. Mater.* **2017**, *340*, 309–318.

- (54) Behpour, M.; Foulady-Dehaghi, R.; Mir, N. Considering Photocatalytic Activity of N/F/S-Doped TiO₂ Thin Films in Degradation of Textile Waste under Visible and Sunlight Irradiation. *Sol. Energy* **2017**, *158* (June), 636–643.
- (55) Pham, T. D.; Lee, B. K. Selective Removal of Polar VOCs by Novel Photocatalytic Activity of Metals Co-Doped TiO₂/PU under Visible Light. *Chem. Eng. J.* **2017**, *307*, 63–73.
- (56) Wang, Y.; Zhang, Y.; Li, P. Pt/N Co-Doped Titanium Dioxide Visible-Light-Active Photocatalyst: Preparation and Characterization. *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* **2017**, *81*, 012022.
- (57) Lei, X. F.; Xue, X. X.; Yang, H.; Chen, C.; Li, X.; Niu, M. C.; Gao, X. Y.; Yang, Y. T. Effect of Calcination Temperature on the Structure and Visible-Light Photocatalytic Activities of (N, S and C) Co-Doped TiO₂ Nano-Materials. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *332*, 172–180.
- (58) Zhang, J.; Tse, K.; Wong, M.; Zhang, Y.; Zhu, J. A Brief Review of Co-Doping. *Front. Phys.* **2016**, *11* (6).
- (59) Huang, H.-C.; Yang, C.-L.; Wang, M.-S.; Ma, X.-G. Enhanced Photocatalytic Performance of Anatase TiO₂ Substitutionally Co-Doped with La and N. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2017**, *170* (June), 233–238.
- (60) Yao, M.; Ji, Y.; Wang, H.; Ao, Z.; Li, G.; An, T. Adsorption Mechanisms of Typical Carbonyl-Containing Volatile Organic Compounds on Anatase TiO₂ (001) Surface: A DFT Investigation. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (25), 13717–13722.
- (61) Zhang, W.; Yin, J.; Tang, X.; Zhang, P.; Ding, Y. Density Functional Theory Studies on the Structural and Physical Properties of Cu-Doped Anatase TiO₂ (101) Surface. *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures* **2017**, *85* (101), 259–263.
- (62) Qi, K.; Zasada, F.; Piskorz, W.; Indyka, P.; Gryboś, J.; Trochowski, M.; Buchalska, M.; Kobielski, M.; Macyk, W.; Sojka, Z. Self-Sensitized Photocatalytic Degradation of Colorless Organic Pollutants Attached to Rutile Nanorods - Experimental and Theoretical DFT+D Studies. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (10), 5442–5456.
- (63) Hemeryck, A.; Motta, A.; Lacaze-Dufaure, C.; Costa, D.; Marcus, P. DFT-D Study of Adsorption of Diaminoethane and Propylamine Molecules on Anatase (101) TiO₂ Surface. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *426* (101), 107–115.
- (64) Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*; Dover Publications, 1996.
- (65) Sakurai, J. J.; Napolitano, J. *Mecanica Quantica Moderna*. 2013, p 547.

- (66) Levine, I. N. *Quantum Chemistry*; 2006.
- (67) Hartree, D. R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part II. Theory and Methods. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1928**, *24* (03), 426.
- (68) Hartree, D. R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1928**, *24* (1), 89–110.
- (69) Slater, J. C. Note on Hartree's Method. *Phys. Rev.* **1930**, *35* (2), 210–211.
- (70) Fock, V. „Selfconsistent Field" Mit Austausch Für Natrium. *mit Austausch für Natrium, Z. Phys* **1930**, *61* (77), 795–805.
- (71) Morgon, N.; Coutinho, K. *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*; 2007.
- (72) Custodio, R.; Morgon, N. H. Teoria Do Funcional de Densidade. *Química Nova*. Química Nova 1995, pp 44–55.
- (73) Thomas, L. H. The Calculation of Atomic Fields. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1927**, *23* (5), 542–548.
- (74) Fermi, E. Statistical Method to Determine Some Properties of Atoms. *Rend. Accad. Naz. Lincei* **1927**, *6* (December), 602–607.
- (75) Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. B* **1964**, *136*, B-864-B-871.
- (76) Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **1965**, *140* (4A), A1133–A1138.
- (77) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77* (18), 3865–3868.
- (78) Perdew, J. P.; Yue, W. Accurate and Simple Density Functional for the Electronic Exchange Energy: Generalized Gradient Approximation. *Phys. Rev. B* **1986**, *33* (12), 8800–8802.
- (79) Becke, A. D. Correlation Energy of an Inhomogeneous Electron Gas: A Coordinate-Space Model. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88* (2), 1053–1062.
- (80) Miehlich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H. Results Obtained with the Correlation Energy Density Functionals of Becke and Lee, Yang and Parr. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157* (3), 200–206.
- (81) Wang, Y.; Perdew, J. P. Correlation Hole of the Spin-Polarized Electron Gas, with Exact Small-Wave-Vector and High-Density Scaling. *Phys. Rev. B* **1991**, *44* (24), 13298–13307.

- (82) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Perdew, Burke, and Ernzerhof Reply. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80* (4), 891.
- (83) Anisimov, V. I.; Zaanen, J.; Andersen, O. K. Band Theory and Mott Insulators: Hubbard U Instead of Stoner I. *Phys. Rev. B* **1991**, *44* (3), 943–954.
- (84) Anisimov, V. I.; Korotin, M. A.; Zaanen, J.; Andersen, O. K. Spin Bags, Polarons, and Impurity Potentials in $\text{La}_2\text{-XSrxCuO}_4$ from First Principles. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68* (3), 345–348.
- (85) Finazzi, E.; Di Valentin, C.; Pacchioni, G.; Selloni, A. Excess Electron States in Reduced Bulk Anatase TiO_2 : Comparison of Standard GGA, GGA+U, and Hybrid DFT Calculations. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129* (15).
- (86) Morgan, B. J.; Watson, G. W. Intrinsic N-Type Defect Formation in TiO_2 : A Comparison of Rutile and Anatase from GGA+U Calculations. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (5), 2321–2328.
- (87) German, E.; Faccio, R.; Mombrú, A. W. Comparison of Standard DFT and Hubbard-DFT Methods in Structural and Electronic Properties of TiO_2 Polymorphs and H-Titanate Ultrathin Sheets for DSSC Application. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *428*, 118–123.
- (88) Fradkin, E. *Field Theories of Condensed Matter Physics*; 2013.
- (89) Liechtenstein, A. I.; Anisimov, V. I.; Zaanen, J. Density-Functional Theory and Strong Interactions: Orbital Ordering in Mott-Hubbard Insulators. *Phys. Rev. B* **1995**, *52* (8), 5467–5471.
- (90) Dudarev, S. L.; Botton, G. A.; Savrasov, S. Y.; Humphreys, C. J.; Sutton, A. P. Electron-Energy-Loss Spectra and the Structural Stability of Nickel Oxide: An LSDA+U Study. *Phys. Rev. B* **1998**, *57* (3), 1505–1509.
- (91) Grimme, S. Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27* (15), 1787–1799.
- (92) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132* (15), 154104.
- (93) Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*; 2010.
- (94) Hamann, D.; Schlüter, M.; Chiang, C. Norm-Conserving Pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.* **1979**, *43* (20), 1494–1497.
- (95) Vanderbilt, D. Soft Self-Consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism. *Phys. Rev. B* **1990**, *41* (11), 7892–7895.

- (96) Blöchl, P. E. Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B* **1994**, *50* (24), 17953–17979.
- (97) International Union of Crystallography, 1954. *Nature*. 1953, p 613.
- (98) Mathew, K.; Montoya, J. H.; Faghaninia, A.; Dwarakanath, S.; Aykol, M.; Tang, H.; Chu, I. heng; Smidt, T.; Bocklund, B.; Horton, M.; et al. Atomate: A High-Level Interface to Generate, Execute, and Analyze Computational Materials Science Workflows. *Comput. Mater. Sci.* **2017**, *139*, 140–152.
- (99) Momma, K.; Izumi, F. VESTA: A Three-Dimensional Visualization System for Electronic and Structural Analysis. *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, *41* (3), 653–658.
- (100) Momma, K.; Izumi, F. VESTA 3 for Three-Dimensional Visualization of Crystal, Volumetric and Morphology Data. *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44* (6), 1272–1276.
- (101) P4VASP, the VASP Visualization Tool. **2020**. <http://www.p4vasp.at/#/>. Visualizado as 03:34 h do dia 15/01/2020.
- (102) Schaftenaar, G.; Noordik, J. H. Molden: A Pre- and Post-Processing Program for Molecular and Electronic Structures. *J. Comput. Aided. Mol. Des.* **2000**, *14* (2), 123–134.
- (103) Kokalj, A. XCrySDen—a New Program for Displaying Crystalline Structures and Electron Densities. *J. Mol. Graph. Model.* **1999**, *17* (3–4), 176–179.
- (104) Kresse, G.; Marsman, M.; Furthmüller, J. Vienna Ab-Initio Simulation Package: VASP the GUIDE. *VASP manual*. 2014.
- (105) Vargas, M. R.; De Castro, E. A. S.; Politi, J. R. S.; Martins, J. B. L. Otimização de Parâmetros de Corte Em Cálculos Periódicos DFT de Ondas Planas Para Superfícies (110) Rutilo e (101) Anatase Do TiO₂. *Rev. Virtual Quim.* **2016**, *8* (2), 536–548.
- (106) Farias, S. A. S.; Longo, E.; Gargano, R.; Martins, J. B. L. CO₂ Adsorption on Polar Surfaces of ZnO. *J. Mol. Model.* **2013**, *19* (5), 2069–2078.
- (107) Yang, Y.; Feng, Q.; Wang, W.; Wang, Y. First-Principle Study on the Electronic and Optical Properties of the Anatase TiO₂ (101) Surface. *J. Semicond.* **2013**, *34* (7), 073004.
- (108) Chen, Q.; Tang, C.; Zheng, G. First-Principles Study of Anatase (101) Surfaces Doped with N. *Phys. B Condens. Matter* **2009**, *404* (8–11), 1074–1078.
- (109) Mowbray, D. J.; Martinez, J. I.; García Lastra, J. M.; Thygesen, K. S.; Jacobsen, K. W. Stability and Electronic Properties of TiO₂ Nanostructures With and Without B and N Doping. *J.*

Phys. Chem. C **2009**, *113* (28), 12301–12308.

(110) Hu, Z.; Metiu, H. Choice of U for DFT+ U Calculations for Titanium Oxides. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (13), 5841–5845.

(111) Lutfalla, S.; Shapovalov, V.; Bell, A. T. Calibration of the DFT/GGA+U Method for Determination of Reduction Energies for Transition and Rare Earth Metal Oxides of Ti, V, Mo, and Ce. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7* (7), 2218–2223.

(112) Morgan, B. J.; Watson, G. W. A DFT+U Description of Oxygen Vacancies at the TiO₂ Rutile (110) Surface. *Surf. Sci.* **2007**, *601* (21), 5034–5041.

(113) Tosoni, S.; Lamiel-Garcia, O.; Fernandez Hevia, D.; Doña, J. M.; Illas, F. Electronic Structure of F-Doped Bulk Rutile, Anatase, and Brookite Polymorphs of TiO₂. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (23), 12738–12746.

(114) Zhou, J.; Dag, S.; Senanayake, S. D.; Hathorn, B. C.; Kalinin, S. V.; Meunier, V.; Mullins, D. R.; Overbury, S. H.; Baddorf, A. P. Adsorption, Desorption, and Dissociation of Benzene on TiO₂ (101) and Pd/TiO₂: Experimental Characterization and First-Principles Calculations. *Phys. Rev. B* **2006**, *74* (12), 125318.

(115) Reiß, S.; Krumm, H.; Niklewski, A.; Staemmler, V.; Wöll, C. The Adsorption of Acenes on Rutile TiO₂ (110): A Multi-Technique Investigation. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116* (17), 7704–7713.

(116) Wan, Q.; Xu, Y.; Zhang, X. Adsorption Mechanism of Typical Gases Exhaled by Lung Cancer Patients on the Anatase TiO₂ (101) Surface. *J. Sensors* **2018**, *2018*, 1–7.

(117) Horn, M.; Schwebdtfeger, C. F.; Meagher, E. P. Refinement of the Structure of Anatase at Several Temperatures. *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* **1972**, *136* (1–6).

(118) Swoer, R. J.; Sryrrm, J. R.; Lanson, C. H in Rutile-Type Compounds: I. Single Crystal Neutron and X-Ray Diffraction Study of H in Rutile. **1995**, *80*, 448–453.

(119) Shklover, V.; Haibach, T.; Ried, F.; Nesper, R.; Novák, P. Crystal Structure of the Product of Mg²⁺ Insertion into V₂O₅ Single Crystals. **1996**, *323* (123), 317–323.

(120) Kannewurf, C. R.; Kenny, N.; Whitmore, D. H. Optical Absorption Coefficients of Vanadium Pentoxide Single Crystals*. **1966**, *27*, 1237–1246.

(121) Jovanović, A.; Dobrota, A. S.; Rafailović, L. D.; Mentus, S. V.; Pašti, I. A.; Johansson, B.; Skorodumova, N. V. Structural and Electronic Properties of V₂O₅ and Their Tuning by Doping with 3d Elements – Modelling Using the DFT+ U Method and Dispersion Correction. *Phys. Chem.*

Chem. Phys. **2018**, *20* (20), 13934–13943.

(122) Xiao, R.; Xie, J.; Luo, T.; Huang, L.; Zhou, Y.; Yu, D.; Chen, C.; Liu, Y. Phase Transformation and Diffusion Kinetics of V₂O₅ Electrode in Rechargeable Li and Mg Batteries: A First-Principle Study. *J. Phys. Chem. C* **2018**, acs.jpcc.7b11488.

(123) Suthirakun, S.; Genest, A.; Rösch, N. Modeling Polaron-Coupled Li Cation Diffusion in V₂O₅ Cathode Material. *J. Phys. Chem. C* **2018**, acs.jpcc.7b10321.

(124) Scanlon, D. O.; Walsh, A.; Morgan, B. J.; Watson, G. W. An Ab Initio Study of Reduction of V₂O₅ through the Formation of Oxygen Vacancies and Li Intercalation. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (26), 9903–9911.

(125) Jain, A.; Hautier, G.; Ong, S. P.; Moore, C. J.; Fischer, C. C.; Persson, K. A.; Ceder, G. Formation Enthalpies by Mixing GGA and GGA+U Calculations. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2011**, *84* (4), 1–10.

(126) Patrick, C. E.; Giustino, F. GW Quasiparticle Bandgaps of Anatase TiO₂ Starting from DFT+U. *J. Phys. Condens. Matter* **2012**, *24* (20), 1–9.

(127) Zhao, Y.; Lin, Y.; Wang, G.; Jiang, Z.; Zhang, R.; Zhu, C. Electronic and Optical Performances of (Cu, N) Codoped TiO₂ /g-C₃N₄ Heterostructure Photocatalyst: A Spin-Polarized DFT + U Study. *Sol. Energy* **2018**, *162* (May), 306–316.

(128) Labat, F.; Baranek, P.; Adamo, C. Structural and Electronic Properties of Selected Rutile and Anatase TiO₂ Surfaces: An Ab Initio Investigation. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4* (2), 341–352.

(129) Lazzeri, M.; Selloni, A. Stress-Driven Reconstruction of an Oxide Surface: The Anatase TiO₂ (001)-(1x4) Surface. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87* (26), 266105.

(130) Lazaro, S. de; Penteadó, R. F.; Tebcherani, S. M.; Berger, D.; Varela, J. A.; Kubaski, E. T. Energia de Superfície Para Nanossuperfícies de TiO₂ Na Direção (001). *Quim. Nova* **2012**, *35* (5), 920–923.

(131) Heinz, H.; Suter, U. W. Atomic Charges for Classical Simulations of Polar Systems. **2004**, 18341–18352.

(132) Legendre, S.; Svensson, S.; Bj, O. Absolute Core-Level Binding Energy Shifts between Atom and Solid: The Born – Haber Cycle Revisited for Free Nanoscale Metal Clusters. **2008**, *167*, 38–44.

- (133) Moody, G. J.; Thomas, J. D. R. Lattice Energy and Chemical Prediction Use of the Kapustinskii Equations and the Born-Haber Cycle. *J. Chem. Educ.* **1965**, *42*(4) (9), 204.
- (134) Wang, Y.; Liu, J.; Wang, M.; Pei, C.; Liu, B.; Yuan, Y.; Liu, S.; Yang, H. Enhancing the Sensing Properties of TiO₂ Nanosheets with Exposed {001} Facets by a Hydrogenation and Sensing Mechanism. *Inorg. Chem.* **2017**.

Capítulo 7

7. ANEXOS

7.1. Artigo publicado

Effect of Hubbard parameter and semi-empirical van der Waals correction on benzene adsorption over TiO₂ (101) anatase

ABSTRACT

The present study evaluated the effects of the Hubbard correction and the semi-empirical correction of Grimme on adsorption of benzene on the TiO₂ anatase surface (101) in relation to the GGA method with the PBE functional. The values of the electron-electron interaction parameter (U) between 0 and 9 eV, Van der Waals corrections of type VDW-D2 and VDW-D3 separately and associated in the same calculation were used. The Hubbard method with these values and the dispersion term promoted an increase in the adsorption energy.

KEYWORDS: GGA+U, Adsorption, TiO₂, VDW-D2, VDW-D3.

Authors: Gustavo Olinto da Silva^a, João, B. L. Martins^a – a – Universidade de Brasília, Instituto de Química, Laboratório de Química Computacional, CP 4478, Brasília-DF 70904-970, Brazil

INTRODUCTION

Photocatalysis is an alternative among advanced oxidative processes (AOP) and has been the target of theoretical studies in order to understand, evaluate and optimize the process involved.¹⁻³ The density functional theory (DFT) using the generalized gradient approximation (GGA) is commonly used in describing solid state structures and in the photocatalysis. However, it presents some limitations, such as the description of energy states of the valence and conduction bands, as well as the interaction energy.^{4,5} In recent years, the widespread use of density functional theory for catalysis studies including periodic boundary conditions with Hubbard correction appears as a stage for the improvement for these studies.⁶⁻¹³ Currently, DFT including dispersion and Hubbard term was used to yield accurate adsorption enthalpies for systems including the important contribution from van der Waals interactions.^{14,15} Alternatives to the description limitations of the DFT-GGA method, these corrections are added in order to promote a better understanding of adsorption process.^{16,17}

7.2. Poster publicado no QUITEL (2018) – Santiago – Chile



XLIV Congreso Internacional de Químicos Teóricos de Expresión Latina
International Congress of Theoretical Chemists of Latin Expression



Site Influence of V and N doping on anatase TiO₂ surface

Gustavo Olinto da Silva (PG)^{a*}, João B. L. Martins (PQ)^a, José R. S. Politi (PQ)^a
a – University of Brasilia, Chemistry Institute, Computational Chemistry Laboratory, CP 4478, Brasilia, DF, Brazil.
gustavo_olinto@hotmail.com

Keywords: GGA, TiO₂, doping.

INTRODUCTION

Theoretical chemistry studies contribute to a better understanding of atomic-scale systems. The area of knowledge finds applicability in photocatalytic studies that fit into a set of processes called Advanced Oxidative Processes (POAs) that promote the degradation of pollutants through oxidizing agents, in the absence or presence of activated catalysts. Among the catalysts used in the photocatalytic process, the anatase titanium dioxide catalyst stands out for its applicability, however it still has some limitations. One way to contour this situation is the doping of the catalysts, which can be accomplished through a cationic and anionic monodoping or through a co-doping, which can be cationic-cationic, anionic-anionic or cationic-anionic.¹⁻³

OBJECTIVE

Analysis of possible substitutional doping in the outer layer of the surface of the anatase TiO₂ catalyst (101).

METHODOLOGY

All calculations were performed using VASP software (Vienna Ab initio Simulation Package) with version 5.4.1. The DFT method was used, using the Generalized Gradient Approximation (GGA) with the Perdew-

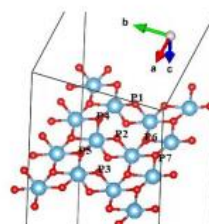


Figure 2 – Positions of monodoping substitutional N_{2o} process in slab.

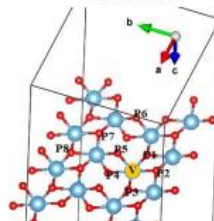


Table 2 - Results of optimizations with different positions of the monodoping N_{2o}

Doping (Positions in the same alignment) (Bi-coordinated atom)	Energy (Slab) (eV)	ΔE (eV) about P1	ΔE (KJ/mol) about P1
P1	-1266,60187	0,00000	0,00000
P2	-1266,60098	0,00089	0,08521
P3	-1266,60443	-0,00256	-0,24590
Doping (Positions in the same alignment) (Tri-coordinated atom)	Energy (Slab) (eV)	ΔE (eV) about P1	ΔE (KJ/mol) about P1
P4	-1266,61610	-0,01423	-1,36582
P5	-1266,62575	-0,02388	-2,29217
Doping (Positions on the same layer) (Tri-coordinated atom)	Energy (Slab) (eV)	ΔE (eV) about P5	ΔE (KJ/mol) about P5
P5	-1266,62575	0,00000	0,00000
P6	-1266,63628	-0,01054	-1,01170
P7	-1266,74733	-0,11105	-10,66075

Table 3 - Results of optimizations with different positions of co-doping V₁₇-N_{2o}

Co-doping (Position V-N bond)	Energy (Slab) (eV)	ΔE (eV) about P1	ΔE (KJ/mol) about P1
P1	-1267,89617	0,00000	0,00000
P2	-1267,85991	0,03626	3,48123
P3	-1267,84257	0,05361	5,14626
P4	-1267,85146	0,04471	4,29338
P5	-1267,86509	0,03109	2,98443
Co-doping	Energy (Slab)	ΔE (eV) about	ΔE (KJ/mol) about

7.3. Tabela completa com os resultados das adsorções com benzeno

<i>Slab</i>	Método	Protocolo	Energia do <i>Slab</i> (eV)	Energia do Benzeno (eV)	Energia do Complexo (eV)	Energia de Adsorção (eV)	Energia de Adsorção (kJ/mol)	ΔE^{**} (kJ/mol)
sup-101	GGA	1	-1290,93284	-75,62801	-1366,66596	-0,10512	-10,09	-
sup-101	GGA+U	1	-1066,16963	-75,62801	-1141,91299	-0,11535	-11,07	-
sup-101	GGA+U+vdW-D2	1	-1083,96791	-75,77597	-1160,37200	-0,62811	-60,30	-
sup-101	GGA+U+vdW-D3	1	-1085,08085	-75,71349	-1161,46342	-0,66907	-64,23	-
sup-101-dopV	GGA	1	-1289,70736	-75,62801	-1365,38260	-0,04723	-4,53	5,56
sup-101-dopV	GGA+U	2	-1065,50742	-75,62801	-1141,06957	0,06586	6,32	17,40
sup-101-dopV	GGA+U	3	-1065,32849	-75,62722	-1141,06957	-0,11385	-10,93	0,14
sup-101-dopV	GGA+U+vdW-D2	2	-1083,28084	-75,77597	-1159,57148	-0,51467	-49,41	10,89
sup-101-dopV	GGA+U+vdW-D2	3	-1083,36413	-75,77513	-1159,57148	-0,43222	-41,49	18,81
sup-101-dopV	GGA+U+vdW-D3	2	-1084,37574	-75,71349	-1160,74914	-0,65990	-63,35	0,88
sup-101-dopV	GGA+U+vdW-D3	3	-1084,46689	-75,77513	-1160,74914	-0,50712	-48,68	15,55
sup-101-dopN	GGA	1	-1289,04285	-75,62801	-1364,76130	-0,09045	-8,68	1,41
sup-101-dopN	GGA+U	2	-1064,31478	-75,62801	-1138,37518	1,56761	150,49	161,56
sup-101-dopN	GGA+U	3	-1062,65239	-75,62022	-1138,37518	-0,10257	-9,85	1,23
sup-101-dopN	GGA+U+vdW-D2	1	-1082,11714	-75,77597	-1158,38377	-0,49065	-47,10	13,20
sup-101-dopN	GGA+U+vdW-D3	2	-1083,25703	-75,71349	-1158,13440	0,83612	80,27	144,50
sup-101-dopN	GGA+U+vdW-D3	3	-1081,82256	-75,70580	-1158,13440	-0,60605	-58,18	6,05
sup-101-dopVN	GGA	1	-1290,47114	-75,62801	-1366,20550	-0,10635	-10,21	-0,12
sup-101-dopVN	GGA+U	2	-1067,76857	-75,62801	-1142,10920	1,28739	123,59	134,66
sup-101-dopVN	GGA+U	3	-1066,36493	-75,62686	-1142,10920	-0,11741	-11,27	-0,20
sup-101-dopVN	GGA+U+vdW-D2	1	-1085,60940	-75,77597	-1162,08503	-0,69965	-67,17	-6,87
sup-101-dopVN	GGA+U+vdW-D3	2	-1086,71094	-75,71349	-1161,86646	0,55797	53,57	117,80
sup-101-dopVN	GGA+U+vdW-D3	3	-1085,55259	-75,71236	-1161,86646	-0,60151	-57,74	6,49

sup-001	GGA	1	-1196,34144	-75,62861	-1272,24083	-0,27079	-26,00	-
sup-001	GGA+U	2	-968,40536	-75,62861	-1041,07808	2,95588	283,76	-
sup-001	GGA+U	3	-965,28084	-75,59903	-1041,07808	-0,19820	-19,03	-
sup-001	GGA+U+vdW-D2	2	-984,51934	-75,77597	-1058,02318	2,27214	218,13	-
sup-001	GGA+U+vdW-D2	3	-981,59558	-75,74691	-1058,02318	-0,68069	-65,35	-
sup-001	GGA+U+vdW-D3	2	-985,06355	-75,71349	-1058,79029	1,98676	190,73	-
sup-001	GGA+U+vdW-D3	3	-982,37661	-75,68316	-1058,79029	-0,73052	-70,13	-
sup-001-dopV	GGA	1	-1195,77813	-75,62861	-1271,67521	-0,26847	-25,77	0,22
sup-001-dopV*	GGA+U	2	-966,88252	-75,62801	-1043,44448	-0,93395	-89,66	-373,42
sup-001-dopV*	GGA+U	3	-967,47186	-75,59295	-1043,44448	-0,37966	-36,45	-17,42
sup-001-dopV*	GGA+U+vdW-D2	2	-983,22079	-75,77597	-1060,41381	-1,41704	-136,04	-354,16
sup-001-dopV*	GGA+U+vdW-D2	3	-983,79068	-75,74098	-1060,41381	-0,88215	-84,69	-19,34
sup-001-dopV*	GGA+U+vdW-D3	2	-983,93675	-75,71349	-1061,16266	-1,51241	-145,19	-335,92
sup-001-dopV*	GGA+U+vdW-D3	3	-984,56353	-75,67712	-1061,16266	-0,92201	-88,51	-18,38
sup-001-dopN	GGA	1	-1197,18468	-75,62801	-1273,00012	-0,18743	-17,99	8,00
sup-001-dopN*	GGA+U	2	-965,95955	-75,62801	-1041,84584	-0,25828	-24,79	-308,56
sup-001-dopN*	GGA+U	3	-966,00927	-75,61895	-1041,84584	-0,21761	-20,89	-1,86
sup-001-dopN*	GGA+U+vdW-D2	2	-982,33830	-75,77597	-1058,73024	-0,61596	-59,13	-277,26
sup-001-dopN*	GGA+U+vdW-D2	3	-982,38593	-75,76623	-1058,73024	-0,57808	-55,50	9,85
sup-001-dopN*	GGA+U+vdW-D3	2	-983,03384	-75,71349	-1059,46047	-0,71314	-68,46	-259,19
sup-001-dopN*	GGA+U+vdW-D3	3	-983,08837	-75,70301	-1059,46047	-0,66909	-64,23	5,90
sup-001-dopVN	GGA	1	-1196,79854	-75,62801	-1272,69916	-0,27261	-26,17	-0,17
sup-001-dopVN*	GGA+U	2	-967,90892	-75,62801	-1044,10605	-0,56913	-54,64	-338,40
sup-001-dopVN*	GGA+U	3	-968,25863	-75,61730	-1044,10605	-0,23013	-22,09	-3,07
sup-001-dopVN*	GGA+U+vdW-D2	2	-984,30526	-75,77597	-1061,06474	-0,98351	-94,42	-29,07
sup-001-dopVN*	GGA+U+vdW-D2	3	-984,65509	-75,76442	-1061,06474	-0,64524	-61,94	3,40
sup-001-dopVN*	GGA+U+vdW-D3	2	-984,93833	-75,71349	-1061,76566	-1,11383	-106,93	-297,66
sup-001-dopVN*	GGA+U+vdW-D3	3	-985,31698	-75,70134	-1061,76566	-0,74734	-71,74	-1,62

7.4. Tabela completa com os resultados das adsorções com as demais moléculas orgânicas

Superfície	Molécula	Método	Energia do Slab (eV)	Energia da Molécula (eV)	Energia do Complexo (eV)	Energia de Adsorção (eV)	Energia de Adsorção (kJ/mol)
Sup-101	Tolueno	GGA	-1290,93284	-92,19313	-1383,25232	-0,12635	-12,13
Sup-101	Tolueno	GGA+U	-1066,16963	-92,19313	-1158,52355	-0,16078	-15,44
Sup-101	Tolueno	GGA+U+vdW-D2	-1083,96791	-92,42624	-1177,08381	-0,68967	-66,21
Sup-101	Tolueno	GGA+U+vdW-D3	-1085,08085	-92,32522	-1178,17569	-0,76961	-73,88
Sup-101-dopV	Tolueno	GGA	-1289,70736	-92,19313	-1382,13363	-0,23314	-22,38
Sup-101-dopN	Tolueno	GGA	-1289,04285	-92,19313	-1381,40033	-0,16435	-15,78
Sup-001	Tolueno	GGA	-1196,34144	-92,19290	-1288,78809	-0,25375	-24,36
Sup-101	Etilbenzeno	GGA	-1290,93284	-108,60160	-1399,58970	-0,05525	-5,30
Sup-101	Etilbenzeno	GGA+U	-1066,16963	-108,60160	-1174,97268	-0,20144	-19,34
Sup-101	Etilbenzeno	GGA+U+vdW-D2	-1083,96791	-108,93700	-1193,70696	-0,80205	-77,00
Sup-101	Etilbenzeno	GGA+U+vdW-D3	-1085,08085	-108,79202	-1194,80520	-0,93232	-89,50
Sup-101-dopN	Etilbenzeno	GGA	-1289,04285	-108,60160	-1397,80981	-0,16535	-15,87
Sup-101	o-Xileno	GGA	-1290,93284	-108,62077	-1399,70843	-0,15482	-14,86
Sup-101	o-Xileno	GGA+U	-1066,16963	-108,62077	-1175,10955	-0,31915	-30,64
Sup-101	o-Xileno	GGA+U+vdW-D2	-1083,96791	-108,96144	-1193,84824	-0,91889	-88,21
Sup-101	o-Xileno	GGA+U+vdW-D3	-1085,08085	-108,80621	-1194,94908	-1,06202	-101,95
Sup-001	o-Xileno	GGA	-1196,34144	-108,62044	-1305,23993	-0,27805	-26,69
Sup-101	m-Xileno	GGA	-1290,93284	-108,74353	-1399,75549	-0,07912	-7,60
Sup-101	m-Xileno	GGA+U	-1066,16963	-108,74353	-1175,10340	-0,19024	-18,26
Sup-101	m-Xileno	GGA+U+vdW-D2	-1083,96791	-109,06195	-1193,83307	-0,80321	-77,11
Sup-101	m-Xileno	GGA+U+vdW-D3	-1085,08085	-108,92136	-1195,03807	-1,03585	-99,44
Sup-001	m-Xileno	GGA	-1196,34144	-108,74327	-1305,15807	-0,07337	-7,04
Sup-101	p-Xileno	GGA	-1290,93284	-108,74520	-1399,75926	-0,08122	-7,80
Sup-101	p-Xileno	GGA+U	-1066,16963	-108,74520	-1175,01962	-0,10479	-10,06

Sup-101	p-Xileno	GGA+U+vdW-D2	-1083,96791	-109,06881	-1193,64181	-0,60509	-58,09
Sup-101	p-Xileno	GGA+U+vdW-D3	-1085,08085	-108,93327	-1194,80018	-0,78606	-75,46
Sup-001	p-Xileno	GGA	-1196,34144	-108,74080	-1305,15012	-0,06788	-6,52
Sup-101	Piridina	GGA	-1290,93284	-70,79641	-1361,83062	-0,10136	-9,73
Sup-101	Piridina	GGA+U	-1066,16963	-70,79641	-1137,11240	-0,14636	-14,05
Sup-101	Piridina	GGA+U+vdW-D2	-1083,96791	-70,91910	-1155,47840	-0,59139	-56,77
Sup-101	Piridina	GGA+U+vdW-D3	-1085,08085	-70,87130	-1156,55479	-0,60264	-57,85
Sup-001	Piridina	GGA	-1196,34144	-70,79350	-1267,29979	-0,16485	-15,83
Sup-101	Paracetamol	GGA	-1290,93284	-126,27040	-1417,22342	-0,02017	-1,94
Sup-101	Paracetamol	GGA+U	-1066,16963	-126,27040	-1192,64344	-0,20340	-19,53
Sup-101	Paracetamol	GGA+U+vdW-D2	-1083,96791	-126,69939	-1211,28426	-0,61697	-59,23
Sup-101	Paracetamol	GGA+U+vdW-D3	-1085,08085	-126,50355	-1212,40488	-0,82047	-78,76
Sup-001	Paracetamol	GGA	-1196,34144	-126,22560	-1322,87420	-0,30716	-29,49