

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA
E DE MATERIAIS

ESTUDO DE ADSORÇÃO E REDUÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE UTILIZANDO
NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS COM COMPLEXOS DE TITÂNIO

por

Ana Paula Schwarz

Tese de Doutorado

Porto Alegre – RS

2017

ANA PAULA SCHWARZ

ESTUDO DE ADSORÇÃO E REDUÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE UTILIZANDO
NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS COM COMPLEXOS DE TITÂNIO

Tese submetida ao programa de Pós-Graduação em de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutorado em
Engenharia.

Orientador: Carlos P. Bergmann

Coorientador: Solange Binoto Fagan

Porto Alegre

2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Rui Vicente Oppermann

Vice-reitora: Jane Fraga Tutikian

ESCOLA ENGENHARIA

Diretor: Luiz Carlos Pinto da Silva filho

Vice-diretor: Carla Schwengber ten Caten

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

Coordenador: Carlos Perez Bergmann

Vice-coordenador: Afonso Reguly

CIP - Catalogação na Publicação

Schwarz, Ana Paula
ESTUDO DE ADSORÇÃO E REDUÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE
UTILIZANDO NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS COM
COMPLEXOS DE TITÂNIO / Ana Paula Schwarz. -- 2017.
111 f.

Orientador: Carlos Perez Bergmann.
Coorientador: Solange Binotto Fagan.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-
Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2017.

1. Nanotubos de carbono. 2. funcionalização. 3.
cromo hexavalente. 4. adsorção. 5. complexos de
titânio. I. Perez Bergmann, Carlos, orient. II.
Binotto Fagan, Solange, coorient. III. Título.

ANA PAULA SCHWARZ

ESTUDO DE ADSORÇÃO E REDUÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE
UTILIZANDO NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS COM COMPLEXOS
DE TITÂNIO

Esta tese foi analisada e julgada adequada para obtenção de título de doutorado em Engenharia de Materiais e aprovado em sua forma final pelo orientador e banca examinadora designada pelo programa de pós-graduação em Engenharia de Minas, Metaurgica e Materiais na Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador - Carlos Pérez Bergmann

Coordenador - Carlos Pérez Bergmann

Aprovado em 22 de junho de 2017

BANCA EXAMINADORA:

Fernando Machado Machado (Doutor) - UFPEL

Sabrina Arcaro (Doutora)- UFRGS

Annelise Kopp Alves (Doutora)- - UFRGS

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, por ser essencial em minha vida, autor da minha vida, socorro presente na hora da angústia, ao meu pai Henrique, minha mãe Nilve e aos meus irmãos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ser o criador da minha vida, por estar sempre presente em todos os momentos, e nunca me desamparar nos momentos de angústia.

Dedico os meus mais sinceros agradecimentos:

- Ao meu pai, Henrique, e à minha mãe, Nilve, que sempre me deram amor, valores, apoio e incentivo, que me abraçaram nos momentos angustiantes e vibraram comigo nas conquistas, e nunca me deixaram desistir.

- Aos meus irmãos de sangue, Stefanie e Fernando e a irmã que Deus me deu, Tamiris, por estarem sempre junto comigo, e acreditarem em mim. E à minha sobrinha linda, Luiza, que enche meus dias de alegria.

- À toda a minha família, que sempre esteve comigo, pelo carinho, incentivo e amor de todos.

- Ao meu orientador Carlos Bergmann, por aceitar o desafio de me orientar, e acreditar no meu potencial.

- À minha coorientadora, Solange Binotto Fagan, pelo incentivo, oportunidades, pelos valores passados, por acreditar em mim, e principalmente pela amizade sincera. Agradeço pela confiança no meu trabalho, por sempre estimular minha formação, e por ser este grande exemplo de profissional e ser humano, com a qual tenho orgulho de conviver.

- Aos colegas/amigos da UNIFRA, meus companheiros de jornada, sempre prontos para colaborar na construção do meu conhecimento, pelo estímulo, companhia e amizade durante esses anos. Em especial a minha grande amiga Aline Silva que é minha ouvinte favorita e uma grande amiga que sempre torceu pelo meu sucesso.

- Aos colegas do LASIMON, pela amizade e contribuição na minha formação multidisciplinar. Em especial à Mariana Zancan por estar sempre disposta a ajudar no desenvolvimento deste trabalho e pela amizade verdadeira.

- Ao CENAPAD-SP pelo suporte computacional para a realização dos cálculos deste trabalho.

- Aos meus amigos que mesmo estando muitas vezes distantes, sempre torceram por mim. Em especial, aos amigos que sempre me incentivaram durante este trabalho, Larissa Holsbach (*in memoriam*), Claudia Figueiredo, Giovana Tamiozzo, Roberta Alves, dividindo comigo novas experiências, medos e conquistas.

Enfim, obrigada a todos aqueles que contribuíram de maneira direta ou indireta para que eu pudesse crescer como pessoa e profissional durante estes anos.

ESTUDO DE ADSORÇÃO E REDUÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE UTILIZANDO NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS COM COMPLEXOS DE TITÂNIO

RESUMO

Esta tese apresenta um estudo original das propriedades estruturais e eletrônicas dos nanotubos de carbono de parede simples (NTCPS) por meio de complexos de titânio e a possibilidade de adsorção e redução do cromo hexavalente Cr (VI) utilizando a teoria da densidade funcional. Cr (VI) é um dos principais poluentes ambientais, sua remoção apresenta várias dificuldades, e resulta em poluição ambiental, causando problemas de saúde. A adsorção de Cr (VI) foi investigada a partir das moléculas de cromato e dicromato no semicondutor NTCPS funcionalizado com complexos de TiO_2 , TiO_4H_4 e $Ti_2O_6H_4$. Os resultados sugerem que os NTCPS funcionalizados são grandes candidatos à adsorção de Cr (VI). Além disso, as estruturas de banda eletrônica mudaram na região próxima à energia de Fermi das bandas de valência e de condução para os NTCPS pristino e funcionalizados com sistemas de cromo. Após adsorção de Cr (VI) nos sistemas, observa-se a formação de moléculas com menor toxicidade e atividade carcinogênica o que não ocorreu sem a presença dos nanotubos.

Palavras-chave: Nanotubos de carbono, funcionalização, cromo hexavalente, adsorção, complexos de titânio.

STUDY OF ADSORPTION AND REDUCTION OF HEXAVALENT CHROMIUM USING CARBON NANOTUBES FUNCTIONALIZED WITH TITANIUM COMPLEXES

ABSTRACT

This thesis presents an original study of the structural and electronic properties of doped single-walled carbon nanotubes (SWCNT) through titanium complexes and the possibility of adsorption and reduction of hexavalent chromium Cr(VI) using density functional theory. Cr(VI) is one of the major environment pollutants, its removal presents several difficulties, and it results in industrial pollution, causing health problems. The adsorption of Cr(VI) was investigated from the chromate and dichromate molecules in semiconductor SWCNT functionalized with TiO_2 , TiO_4H_4 and $\text{Ti}_2\text{O}_6\text{H}_4$ complexes. The results suggest that the functionalized SWCNT are great candidates to adsorb Cr(VI). In addition, the electronic band structures changed in the region near the Fermi energy of the valence and conduction bands for the pristine and functionalized SWCNT with chromium systems. After adsorption of Cr(VI) in the systems, the formation of molecules with less toxicity and carcinogenic activity is observed, which did not occur without the presence of the nanotubes.

nanotubes.

Keywords: Carbon nanotubes, functionalization, chromium hexavalent, adsorption, titanium complexes.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

a - parâmetro de rede;

\vec{a}_1 - vetor de rede da rede hexagonal;

\vec{a}_2 - vetor rede da rede hexagonal;

AE – referentes a todos os elétrons;

\vec{b}_1 - vetor de base da rede recíproca;

\vec{b}_2 - vetor de base da rede recíproca;

BSSE - erro de superposição de base;

BSE – elétrons retroespalhados;

BO - Born-Oppernheimer (BO),

\vec{C} - vetor quiral;

C₆₀ – fulereno;

\vec{C}_h - vetor quiral,

DFT - teoria do funcional densidade;

d_R - máximo divisor comum de $2m+n$ e $2n+m$;

d - o máximo divisor comum de (n,m)

d_t - diâmetro do tubo;

DZ - base *double- ζ* ;

E - energia total do sistema;

E_{AB} - energia do sistema;

E_A - energia do sistemas A isolado.

E_B - energias do sistema B isolado;

F_{HK} - Funcional de Hohenberg-Kohn

FTIR - espectroscopia do infravermelho com Transformada de Fourier;

GGA - aproximação do gradiente generalizado;

\hat{H} - operador hamiltoniano do sistema,

\hat{H}_{el} - operador Hamiltoniano eletrônico;

$\hat{H}_{nuclear}$ - Hamiltoniano nuclear

\vec{K}_j - vetor da rede recíproca;

\vec{K}_1 - vetor unitário ao longo da circunferência do tubo;

\vec{K}_2 - vetor unitário ao longo do eixo do tubo;

l - momento angular;

LACER – Laboratório de cerâmicos;

LCAO - combinação linear de orbitais atômicos;

LDA - aproximação de densidade local;

k - constante de velocidade;

M - íon metálico;

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MET- Microscopia Eletrônica de Transmissão

MZ - base *multiple- ζ* ;

NAO - orbitais atômicos numéricos localizados

NTCPM – nanotubos de paredes múltiplas;

NTCPS - nanotubo de carbono de parede simples;

NTC - Nanotubo de Carbono;

OPW - onda plana ortogonalizada;

P_l - operador de projeção para momento angular l .

PBE – Perdew, Burke e Ernzerhof;

PS – pseudopotencial;

q_e - concentração de metal no adsorvente no equilíbrio;

q_t - concentração de metal no tempo t ;

\vec{R} - vetor unitário da rede direta,

R -radical orgânico;

SE – elétrons secundários;

SZ - base *single- ζ* ;

SIESTA - Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms;

T - energia cinética de partículas não interagentes;

\vec{T} - vetor translação;

\hat{T} - operador energia cinética dos íons;

\hat{T}_e - operador energia cinética dos elétrons;

t_1 - coeficientes em função de (n,m) ;

t_2 - coeficiente em função de (n,m) ;
 $V_{at}^{local}(\vec{r})$,- operador de longo alcance
 V_{ext} - potencial externo;
 V_{ee} - energia potencial da interação elétron-elétron
 \hat{V}_{ee} - potencial de interação entre elétrons;
 \hat{V}_{ie} - potencial de interação elétron-íon;
 \hat{V}_{ii} - potencial de interação entre íons;
 $V_{ion,l}^{PS}$ - potencial iônico;
 $\hat{V}_{ion,l}^{PS}(r)$ - operador do pseudopotencial iônico;
 $V_{ion,local}^{PS}(r)$ - potencial local;
 $V_{nonlocal,l}(r)$ - potencial não local;
 $V[\rho;r]$ - potencial autoconsistente de um elétron;
 $V_H[\rho;r]$ - potencial de Hartree;
 $V_{xc}(\rho(r))$ - potencial de troca e correlação.
XPS - espectroscopia fotoeletrônica de raio X;
 v_{eff} - potencial efetivo de Kohn-Sham;
 v_{xc} - no potencial de troca (*exchange*)
 Ψ - função de onda do estado do sistema;
 θ – ângulo quiral, teta;
 ϕ - função de onda iônica;
 $\phi_l^{PS,0}$ - referência atômica da pseudofunção de onda
 χ - função de onda eletrônica;
 ρ - densidade eletrônica
 Ψ_i - autofunção;
 ε_{xc} - energia de troca e correlação por elétron em um gás de elétrons homogêneo;
moléculas,;
 φ_i - orbitais pseudo-atômicos;

ζ - função zeta;

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Distribuição eletrônica do carbono no estado fundamental.....	23
Figura 3.2	Representação do caráter dos orbitais atômicos s e p . Os lobos de sinais opostos em p_x , p_y e p_z são mostrados em preto e branco.	24
Figura 3.3	Mostra o arranjo tetraédrico da hibridização sp^3 ao redor do carbono e as quatro ligações simples entre o carbono e o hidrogênio.....	25
Figura 3.4	Mostra a estrutura da hibridização sp^2 para o carbono, com os orbitais híbridos sp^2 e puros p	26
Figura 3.5	Mostra os orbitais sp e p que compõem a estrutura plana linear da hibridização sp	26
Figura 3.6	a) NTC de camada simples; b) NTC de camadas múltiplas.....	27
Figura 3.7:	Diagrama de formação de NTCs a partir de uma folha de grafite, mostrando os vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 e o vetor quiral \vec{C}	29
Figura 3.8	Estruturas de NTC de acordo com o ângulo quiral θ : NTC <i>armchair</i> ; NTC quiral; NTC <i>zigzag</i>	31
Figura 3.9	a) Estrutura de rede hexagonal e seus vetores unitários, \vec{a}_1 e \vec{a}_2 . b) Zona de Brillouin correspondente e seus vetores primitivos no espaço recíproco.....	34
Figura 3.10	Estrutura de bandas eletrônicas para: (a) <i>armchair</i> (9,9) metálico; (b) <i>zigzag</i> (15,0) semicondutor de <i>gap</i> quase nulo; e <i>zigzag</i> (16,0) semicondutor com <i>gap</i> maior. Alinha em vermelho representa o nível de Fermi.....	35
Figura 3.11	Esquema do sistema redox do cromo.....	39
Figura 3.12	Diagrama de potencial redox Eh-pH para o cromo.....	40
Figura 3.13	Diagrama de especiação do Cr (VI).....	41
Figura 4.1	Fluxograma do procedimento teórico dos cálculos realizados neste trabalho.....	43
Figura 4.2	Representação de uma parte da supercélula, onde dois átomos de hidrogênio interagem entre si (no detalhe).....	62

Figura 5.1	(a) Estrutura atômica de um NTCPS (8,0) relaxado. (b) Bandas de Energia do NTCPS com as suas densidades de cargas para as regiões indicadas na figura. (EF = Energia de Fermi).....	69
Figura 5.2	(a) Estrutura atômica relaxada do óxido de titânio (TiO ₂). (b) Níveis de energia do TiO ₂ com as densidades de carga.....	70
Figura 5.3	(a) Estrutura atômica relaxada do complexo de titânio (TiO ₄ H ₄). (b) Níveis de energia do TiO ₄ H ₄ com as densidades de carga.....	71
Figura 5.4	(a) Estrutura atômica relaxada do complexo de titânio (Ti ₂ O ₆ H ₄) e suas distâncias atômicas. (b) Níveis de energia do Ti ₂ O ₆ H ₄ com as suas densidades de carga.....	72
Figura 5.5	(a) Estrutura atômica relaxada do cromato (CrO ₄) e suas distâncias atômicas. (b) Níveis de energia do CrO ₄ com as suas densidades de carga e os plots de carga para HOMO e LUMO. A esfera de cor verde corresponde ao átomo de cromo, esta cor será mantida como padrão para estes átomos no decorrer do trabalho.....	73
Figura 5.6	(a) Estrutura atômica relaxada do dicromato (Cr ₂ O ₇) e suas distâncias atômicas. (b) Níveis de energia do Cr ₂ O ₇ com as suas densidades de carga e os plots de carga para HOMO e LUMO.....	74
Figura 5.7	(a) Estrutura atômica inicial do sistema TiO ₂ + CrO ₄ e suas distâncias atômicas. (b) Estrutura atômica relaxada do sistema TiO ₂ + CrO ₄ . (c) Níveis de energia do sistema, com as suas densidades de carga e os plots de carga.....	76
Figura 5.8	(a) Estrutura atômica inicial do sistema TiO ₄ H ₄ + CrO ₄ e suas distâncias atômicas. (b) Estrutura atômica relaxada do sistema TiO ₄ H ₄ + CrO ₄ . (c) Níveis de energia do sistema, com as suas densidades de carga e os plots de carga.....	78
Figura 5.9	(a) Estrutura atômica inicial do sistema Ti ₂ O ₆ H ₄ + CrO ₄ . (b) Estrutura atômica relaxada do sistema Ti ₂ O ₆ H ₄ + CrO ₄ (c) Níveis de energia do sistema, com as suas densidades de carga e os plots de carga.....	79
Figura 5.10	(a) Estrutura atômica inicial do sistema TiO ₂ + Cr ₂ O ₇ e suas distâncias atômicas. (b) Estrutura atômica relaxada do sistema Ti ₂ O ₆ H ₄ + CrO ₄ . (c) Níveis de energia do sistema, com as suas densidades de carga e os plots de carga.....	80

Figura 5.11 (a) Estrutura atômica inicial do sistema $\text{TiO}_4\text{H}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_7$ e suas distâncias atômicas. (b) Estrutura atômica relaxada do sistema $\text{TiO}_4\text{H}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_5$. (c) Níveis de energia do sistema, com as suas densidades de carga e os plots de carga.....82

Figura 5.12 (a) Estrutura atômica inicial do sistema $\text{Ti}_2\text{O}_6\text{H}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_7$ com o Hidrogênio próximo e suas distâncias atômicas. (b) Estrutura atômica relaxada do sistema $\text{Ti}_2\text{O}_6\text{H}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_7$ com o Hidrogênio próximo (c) Níveis de energia do sistema, com as suas densidades de carga e os plots de carga.....83

Figura 5.13 Configurações mais estáveis dos sistemas T(8,0)+ complexos de Titânio. a) Localização dos quatro arranjos utilizados no carbono do anel hexagonal do nanotubo. b) Estruturas atômicas relaxadas dos sistemas estudados e as distâncias entre o NTCPS e dos complexos de titânio.....85

Figura 5.14 Configurações mais estáveis dos sistemas T(8,0)+complexo de titânio). a) Localização das quatro configurações utilizadas no anel hexagonal do nanotubo. b) Bandas eletrônicas dos sistemas estudados. A energia de Fermi é representada pela linha pontilhada.....87

Figura 5.15 (a) Localização das quatro configurações utilizadas no anel hexagonal do nanotubo. (b) Configuração inicial do sistema T(8,0)+ $\text{TiO}_2+\text{Cr}_2\text{O}_5$. (c) Estruturas de banda eletrônica das configurações C1, C2, C3 e C4 do sistema T(8,0)+ $\text{TiO}_2+\text{Cr}_2\text{O}_5$. A energia de Fermi é representada por uma linha pontilhada. Abaixo das bandas de energia estão as respectivas densidades de carga para os níveis de banda de valência e os níveis de banda de condução acima das faixas de energia.....89

Figura 5.16 (a) Localização das quatro configurações utilizadas no anel hexagonal de carbono do NTCPS. (b) Configuração inicial do sistema T(8,0)+ $\text{TiO}_2+\text{CrO}_4$. (C) Estruturas de banda eletrônica para as configurações C1, C2, C3 e C4 do sistema T(8,0)+ $\text{TiO}_2+\text{CrO}_4$. A energia de Fermi é representada por uma linha pontilhada. Além disso, são mostradas as respectivas densidades de carga para os níveis de banda de valência (abaixo das bandas de energia) e os níveis de banda de condução (acima das faixas de energia).....92

Figura 5.17 (a) Localização de quatro configurações utilizadas no anel hexagonal do nanotubo. (b) Configurações iniciais do sistema T(8,0)+ $\text{TiO}_4\text{H}_4+\text{Cr}_2\text{O}_5$. (C) Estruturas de banda eletrônica para configurações C1, C2, C3 e C4 para o sistema T(8,0)+ $\text{TiO}_4\text{H}_4+\text{Cr}_2\text{O}_5$. A energia de Fermi é representada por uma linha pontilhada. Além disso, as respectivas

densidades de carga estão representadas para a banda de valência (abaixo das bandas de energia) e os níveis de banda de condução (acima das bandas de energia).....93

Figura 5.18 (a) Localização das quatro configurações utilizadas no anel hexagonal do NTCPS. (b) Configuração inicial do sistema $T(8,0)+TiO_4H_4+CrO_4$. (c) Estruturas de banda eletrônica das configurações C1, C2, C3 e C4 do sistema $T(8,0)+TiO_4H_4+CrO_4$. A energia de Fermi é representada por uma linha pontilhada. Além disso, as respectivas densidades de carga são mostradas para a valência, abaixo das bandas de energia e para os níveis de banda de condução, acima das bandas de energia.95

Figura 5.19 (a) Localização das quatro configurações utilizadas no anel hexagonal do nanotubos de carbono. (b) Configuração inicial do sistema $T(8,0)+Ti_2O_6H_4+Cr_2O_5$. (c) Estruturas de bandas eletrônicas das configurações C1, C2, C3 e C4 do sistema $T(8,0)+Ti_2O_6H_4+Cr_2O_5$. A energia de Fermi é representada por uma linha pontilhada. As densidades de carga de cada 85m dos níveis são mostrados, os de banda de valência abaixo das bandas de energia e as bandas de condução acima das bandas de energia.97

Figura 5.20 (a) Localização de quatro configurações utilizadas no anel hexagonal do nanotubo. (b) Configuração inicial do sistema $T(8,0)+Ti_2O_6H_4+CrO_4$. (C) Estruturas de banda eletrônica para configurações C1, C2, C3 e C4 para o sistema $T(8,0)+Ti_2O_6H_4+CrO_4$. A energia de Fermi é representada por uma linha pontilhada. Além disso, as respectivas densidades de carga estão representadas para a banda de valência (abaixo das bandas de energia) e os níveis de banda de condução (acima das bandas de energia).....98

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	19
2. OBJETIVOS	22
3. REVISÃO DA LITERATURA	23
3.1. CARBONO	23
3.1.1. <i>Hibridização do Carbono</i>	24
3.1.2 <i>Formas alotrópicas</i>	27
3.2. PROPRIEDADES DOS NANOTUBOS DE CARBONO	28
3.2.1 <i>Propriedades Estruturais</i>	28
3.3 FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO E APLICAÇÕES	35
3.4. CROMO	38
4. METODOLOGIA	42
4.1 EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER PARA SISTEMAS DE MUITO CORPOS	43
4.2 APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER	44
4.3 TEORIA DO FUNCIONAL DENSIDADE	46
4.3.3 <i>Equações de Kohn-Sham</i>	50
4.4 PSEUDOPOTENCIAL	55
4.5 PROGRAMA SIESTA	59
4.6 CÁLCULO DE ENERGIA DE LIGAÇÃO	65
5. RESULTADOS	67
5.1 PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ESTRUTURAIS DOS NANOTUBOS E MOLÉCULAS ISOLADOS	68
5.2 PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ESTRUTURAIS DA ADSORÇÃO DO CROMATO E DICROMATO AOS COMPOSTOS DE TITÂNIO: TiO_2 , TiO_4H_4 E $Ti_2O_6H_4$	74
5.3 PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ESTRUTURAIS DA ADSORÇÃO DAS MOLÉCULAS EM NANOTUBOS	83
6. CONCLUSÕES	99
REFERÊNCIAS	101

1. INTRODUÇÃO

O estudo de novos materiais consiste atualmente numa área muito bem estabelecida, eles vêm sendo extensamente estudados e com diversas abordagens tanto teóricas como experimentais. Os materiais nanoestruturados têm como característica possuir dimensões menores que 100 nanômetros (nm). Estes materiais, devido as suas dimensões reduzidas, têm apresentado propriedades surpreendentes, pois apresentam modificações significativas em suas propriedades quando comparados as dos materiais que não são nanoestruturados. Os Nanotubos de Carbono (NTCs) são um exemplo de nanomateriais que apresentam propriedades determinadas pelo tamanho e morfologia. Os NTCs são macromoléculas cilíndricas com diâmetro da ordem de dezenas de Angstroms e comprimento da ordem de microns. Eles foram elucidados por Iijima em 1991, e desde então vêm tendo um grande destaque devido ao seu pequeno tamanho, grande área superficial, alta força mecânica e propriedades eletrônicas distintas. Os NTCs são moléculas que apresentam uma interessante rede bidimensional entre os átomos de carbono com uma configuração do tipo sp^2 (IJIMA, 1991).

Os NTCs apresentam propriedades mecânicas que os colocam entre os materiais mais fortes, flexíveis e resistentes conhecidos na natureza, eles possuem propriedades eletrônicas muito importantes, podendo ter propriedades metálicas ou semicondutoras, dependendo do diâmetro e quiralidade do tubo (FAGAN, 2003). Teoricamente, eles podem ser obtidos enrolando-se uma folha de grafeno e conforme forem as suas condições de síntese pode-se obter nanotubos de parede simples ou múltiplas. Durante o enrolamento da folha de grafeno podem ser gerados nanotubos de diferentes quiralidades, eles são: quirais, *zig-zag* ou *armchair*. Parâmetros geométricos, como o diâmetro do tubo e a quiralidade, são extremamente importantes para definir as propriedades eletrônicas dos NTCs. (O'CONNEL, 2006)

As possibilidades de aplicações dos NTCs aumentam com a funcionalização destes, pois permitem a manipulação de suas propriedades eletrônicas. Os NTCs funcionalizados que apresentam as propriedades eletrônicas desejáveis podem ser grandes adsorvedores de metais pesados devido a sua grande área superficial (FAGAN; FAZZIO; MOTA, 2006; SOUZA FILHO; FAGAN, 2007).

Paralelamente, a poluição de metais pesados é um problema ambiental devido aos seus efeitos tóxicos e acumulação nos seres vivos. Mais especificamente, o cromo é um metal pesado existente no meio ambiente em dois estados: o trivalente (Cr(III)) e o hexavalente (Cr(VI)). O cromo ocorre naturalmente em plantas, rochas, solos e poeiras vulcânicas, estando tanto na forma trivalente como na forma hexavalente, entretanto a última configuração é muito mais tóxica do que a primeira. O Cr(VI) é um metal pesado extremamente tóxico e de difícil remoção do meio ambiente, estando presente primeiramente na forma de íons, cromato e dicromato (HU *et al.*, 2009).

Os NTCPSs interagem com metais de transição, como o titânio, e mostraram que eles podem levar a uma gama ainda mais diversificada de aplicações em dispositivos como sensores (FAGAN; FAZZIO; MOTA, 2006; MOTA; FAGAN; FAZZIO, 2007). A sua funcionalidade é explorada para o seu uso em sensores, eletroeletrônicos e eletromecânica em nanoescala devido à sua alta resistência e flexibilidade mecânica (SOUZA FILHO; FAGAN, 2007). Estas estruturas modificadas podem ser usadas para facilitar a interação entre nanotubos e moléculas orgânicas e biológicas, e com outros grupos químicos, como drogas ou moléculas tóxicas (FREITAS, 2006; FU *et al.*, 2002).

Portanto, um dos motivadores desta tese é o estudo de adsorção de cromo hexavalente em nanotubos funcionalizados, e entre eles está o estudo de Jun Hu e seus colaboradores. Eles estudaram experimentalmente a remoção de cromo em soluções aquosas usando nanotubos de carbono oxidrilados do Cr(VI), realizaram estudos cinéticos, das isotermas de adsorção, dos mecanismos de adsorção e ainda caracterizaram o estado do cromo adsorvido nas superfícies dos NTCs. A remoção do Cr(VI) por NTCs oxidados é maior em solução com baixo pH. Foi constatado que os principais mecanismos de remoção de Cr(VI) são: interações eletrostáticas, troca iônica, e redução de Cr(VI) a Cr(III) e posterior interação dessa espécie com o NTC. A redução mostrou-se o principal mecanismo de adsorção de cromo por NTCs oxidados. A reação redox de adsorção entre o Cr(VI) e a superfície dos NTCs oxidados levou a formação de Cr(III), e posteriormente, a adsorção desse Cr(III) sobre os NTCs, ou seja, na superfície dos nanotubos há o Cr hexavalente com também o trivalente. Logo, este estudo evidenciou que a remoção do Cr(VI) é eficaz e sem a liberação significativa de Cr(III) para o meio (HU *et al.*, 2009)

Logo, assumindo a importância dos estudos teóricos (de primeiros princípios) como estudos iniciais para posteriores estudos experimentais, neste trabalho foram realizados o estudo da funcionalidade de nanoestruturas modificadas quimicamente para aplicação em

sensores químicos. Foram realizadas simulações computacionais dessas estruturas e estudos dos nanosistemas a base de carbono, ou seja, sensores químicos para obtenção de moléculas tóxicas que apresentam dificuldade de remoção do meio ambiente. Foram avaliados teoricamente os efeitos das propriedades eletrônicas e estruturais nos NTCPSs devido a adsorção química e também a possibilidade de adsorção do Cr(VI) nestes NTCPSs funcionalizados e também da redução do cromo hexavalente. Foram investigadas a adsorção do Cr(VI), a partir da molécula de dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$) e cromato (CrO_4^{-2}), em nanotubos de carbono de parede simples (NTCPSs), semicondutores do tipo (8,0), funcionalizados com TiO_2 , TiO_4H_4 e $\text{Ti}_2\text{O}_6\text{H}_4$. Os cálculos foram realizados através de simulações de primeiros princípios fazendo uso da teoria do funcional densidade por meio do código computacional SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms), para a avaliação das propriedades estruturais e eletrônicas dos compostos adsorvidos. Foram observadas interações químicas que mostraram alterações das propriedades eletrônicas e estruturais dos NTCPSs originais.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi o estudo teórico da redução e/ou adsorção de cromo hexavalente em nanotubos de carbono funcionalizados com diferentes grupos, de estruturas de titânio. No estudo teórico foi utilizado o programa SIESTA para realização de simulações de primeiros princípios fazendo uso da teoria da funcional densidade, com o intuito de analisar as propriedades estruturais e eletrônicas dos sistemas estudados.

Para atingir o objetivo proposto, foi necessário alcançar os seguintes objetivos específicos:

- Estudar o código computacional SIESTA;
- Realizar e otimizar as coordenadas das estruturas a serem estudadas teoricamente:
 - montar as estruturas separadamente, relaxar coordenadas e analisar estas moléculas (T(8,0), Cr₂O₇, CrO₄, TiO₂, TiO₄H₄ e Ti₂O₆H₄);
 - montar os primeiros sistemas complexos de titânio + cromato e T(8,0)+ complexos de titânio), realizar os calculos e analisar os resultados;
 - montar os sistemas finais (T(8,0)+ complexos de titânio + cromato), realizar os calculos e analisar os resultados.
- Construir bandas de energia, realizar cálculos de energia total, LDOS.
- Avaliar as propriedades eletrônicas e as propriedades estruturais dos sistemas, entre outros;
- Analisar e discutir os resultados teóricos.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. CARBONO

O carbono consiste de um elemento químico de grande abundância na natureza, ele existe em várias formas polimórficas e no estado amorfo também, além disso, é muito importante na formação de diversos materiais orgânicos e inorgânicos. Pode ser considerado um dos elementos mais versáteis da natureza, pois apresenta abundância de formas de ligação tanto a átomos de carbono como a outros elementos químicos. Na tabela periódica, ele é o sexto elemento, se encontra no grupo 4, apresenta caráter não metálico, é tetravalente (C^{+4}) (ver Figura 3.1) e apresenta distribuição eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2$. (CALLISTER JR; WILLIAM D, 2006) Quanto a sua distribuição eletrônica, os elétrons pertencentes a camada K ocupam o orbital s, estes são classificados como elétrons de caroço, logo não participam das ligações químicas do átomo. Os elétrons da camada L, dois em cada subnível, constituem a camada de valência, eles podem fazer parte das ligações do átomo, formando até quatro ligações análogas.

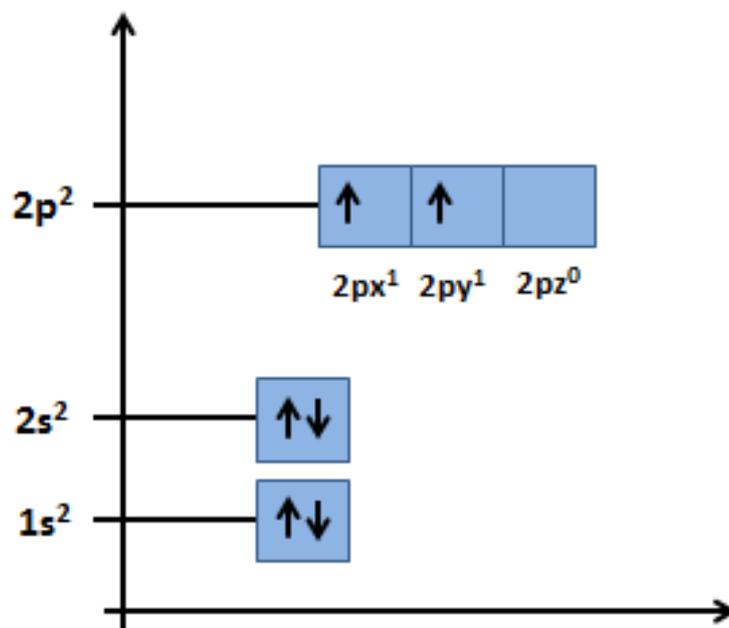


Figura 3.1: Distribuição eletrônica do carbono no estado fundamental (adaptado de (UNIVERSIDADE CASTELO BRANCO, 2007)).

As formas alotrópicas em que o carbono se apresenta são: a forma amorfa, o diamante, a grafita, os fulerenos e os nanotubos. As formas amorfas do carbono são: carvão, carbono vítreo fibras de carbono e o carbono amorfo. Esta característica do carbono de se apresentar em diferentes estruturas, assim como as suas propriedades físico-químicas, se devem a capacidade de carbono se apresentar em três diferentes estados eletrônicos híbridos ao formar ligações químicas, sp , sp^2 e sp^3 .

3.1.1. Hibridização do Carbono

Como já mencionado anteriormente, o carbono possui número atômico igual a seis, assim, no estado fundamental, possui seis elétrons distribuídos da seguinte forma: $1s^2 2s^2 2p^2$. O orbital s apresenta simetria esférica e os orbitais p não são esfericamente simétricos, isto ocorre para que eles possam formar combinações lineares com os estados s que têm caráter direcional: um estado p único tem dois lóbulos de sinal oposto apontando em direções diametralmente opostas, conforme mostra a Figura 3.2 (KAXIRAS, 2003).

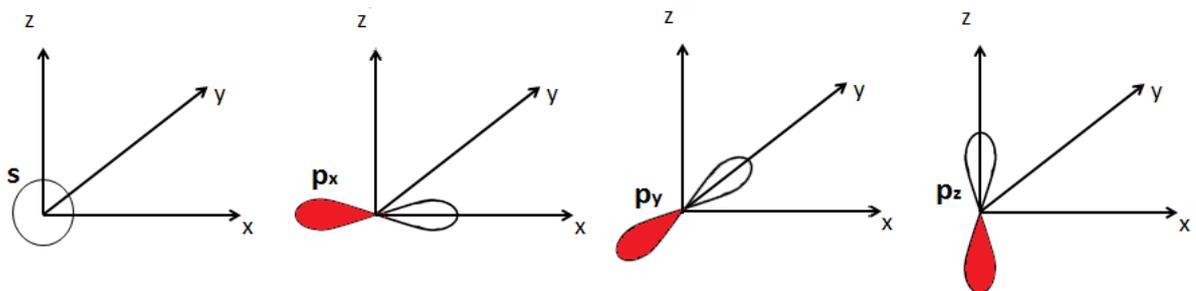


Figura 3.2: Representação do caráter dos orbitais atômicos s e p . Os lobos de sinais opostos em p_x , p_y e p_z são mostrados em vermelho e branco (adaptado de (UNIVERSIDADE CASTELO BRANCO, 2007)).

Conhecendo a configuração eletrônica do carbono, tem-se que ele possui quatro elétrons na camada de valência ($2s^2 2p^2$), para os átomos de carbono formarem ligações do tipo covalente com outros compostos, o seu estado eletrônico ($1s^2 2s^2 2p^2$) deverá ser modificado. Essa alteração de estado eletrônico ocorre por causa da diferença de energia ser pequena, entre os níveis $2s$ e $2p$, quando comparada com a energia das ligações químicas, desse modo, podendo se combinar sem dificuldades. A combinação de elétrons do orbital $2s$ com do orbital $2p$ é chamada hibridização sp^n dos átomos de carbono, e ele pode estar hibridizado de três formas: sp^1 , sp^2 e sp^3 . Esta formação de orbitais híbridos ocorre por causa da sobreposição de orbitais s e p da camada de valência.

3.1.1.1 Hibridização sp^3

Os orbitais do tipo sp^3 apresentam arranjo tetraédrico com quatro ligações simples (σ) e são formados pela combinação de um orbital s com outros três orbitais p (p_x, p_y, p_z), com um ângulo de $109^{\circ}28'$. Estes orbitais sp^3 são formados quando os orbitais s e os componentes do orbital p adquirem a mesma energia atingindo certo estado excitado. Um exemplo são as ligações do metano (CH_4), onde há quatro ligações do tipo sp^3 entre o carbono e o hidrogênio (Figura 3.3).

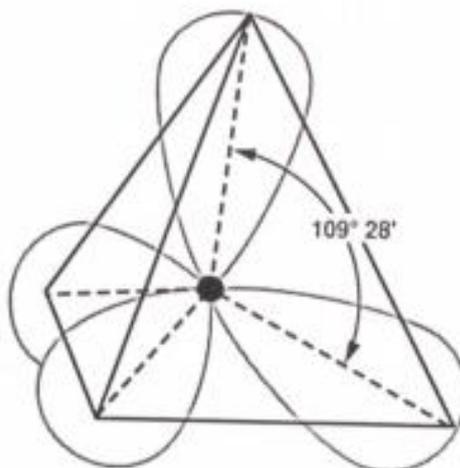


Figura 3.3: Mostra o arranjo tetraédrico da hibridização sp^3 . Fonte: (VILLANUEVA, 2003)

3.1.1.2 Hibridização sp^2

Os orbitais do tipo sp^2 apresentam arranjo trigonal plana formando um ângulo de 120° entre si. Esses orbitais são formados a partir de um orbital s e dois orbitais p (p_x, p_y), a mistura destes orbitais resulta em três orbitais híbridos do tipo sp^2 . Sendo assim, três dos quatro elétrons de valência do carbono estão em orbitais sp^2 , o quarto elétron, então, se localiza em um orbital π normal ao plano das ligações simples (σ) (SAITO; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 1999). Esse orbital p puro do tipo sp^2 é responsável pela ligação covalente do tipo π . Um exemplo deste tipo de hibridização é o etileno (C_2H_4), onde há uma ligação dupla, uma do tipo σ e outra do tipo π , entre os átomos de carbono e cada carbono tem duas ligações simples (σ) com dois átomos de hidrogênio (KAXIRAS, 2003) (ver Figura 3.4).

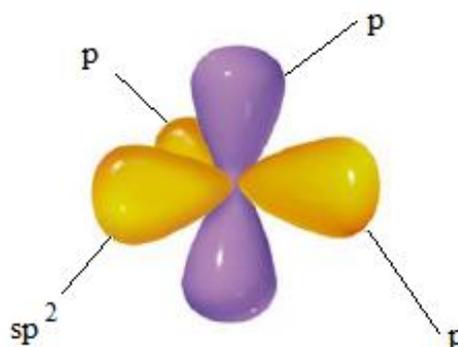


Figura 3.4: Mostra a estrutura da hibridização sp^2 para o carbono, com os orbitais híbridos sp^2 e puros p . Fonte: (adaptado de (CAREY, 2000)).

3.1.1.3 Hibridização sp

No carbono com hibridização sp , o arranjo apresenta uma geometria molecular linear e um ângulo de 180° entre os orbitais híbridos. Ou seja, dois elétrons formam dois orbitais híbridos simétricos, as ligações σ , e os outros dois elétrons da valência formam duas ligações do tipo π . Na hibridização sp , ocorre a mistura de 1 orbital s e um orbital p produzindo dois novos orbitais sp , este tipo de orbital híbrido surge em carbono com duas ligações duplas ou uma ligação tripla, onde haverá uma ligação σ e duas π . Na Figura 3.5 pode-se ver que no carbono há os seguintes orbitais: dois híbridos do tipo sp e dois puros do tipo p .

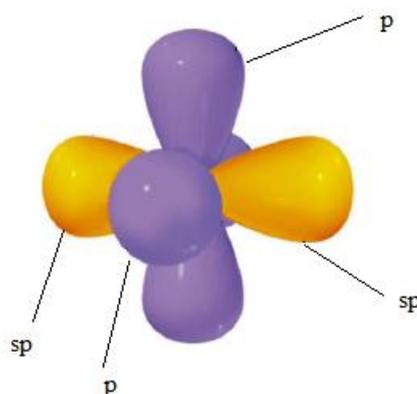


Figura 3.5: Mostra os orbitais sp e p que compõem a estrutura plana linear da hibridização sp . Fonte: (adaptado de (CAREY, 2000))

3.1.2 Formas alotrópicas

O carbono é um elemento muito versátil encontrado na natureza, ele existe em diversas formas polimórficas e também no seu estado amorfo, isso se deve as diferentes formas que os átomos de carbono se ligam entre si, ou seja, devido aos quatro elétrons de valência do carbono. O diamante, a grafita, os fulerenos e os nanotubos de carbono são alótropos do carbono encontrados na natureza e se diferem pelo arranjo geométrico, ou seja, organização dos átomos de carbono (CALLISTER JR; WILLIAM D, 2006). Em seguida, serão discutidas as características, propriedades e principais diferenças dos nanotubos de carbono.

3.1.2.1 Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono foram elucidados em 1991, por Sumiu Iijima, ao estudar a superfície dos eletrodos de grafite em um equipamento de descarga elétrica para síntese de fulerenos (IJIMA, 1991). Ele observou pela microscopia eletrônica de transmissão (MET) que haviam compostos formados por múltiplas camadas de grafeno enrolados de forma cilíndrica, estas estruturas cilíndricas apresentavam um espaçamento de 0,34nm, um diâmetro externo em torno de 4 a 30 nm, diâmetro interno da ordem de 2,2 nm e comprimento de até 1 μm .

Os nanotubos de carbono podem ser classificados de duas formas, nanotubos de multicamadas e os nanotubos de camada simples, descobertos através de estudos posteriores, por Iijima e Ichihashi, onde apresentaram estudos da síntese de NTCPSs (ver Figura 3.6) (IJIMA; ICHIHASHI, 1993).

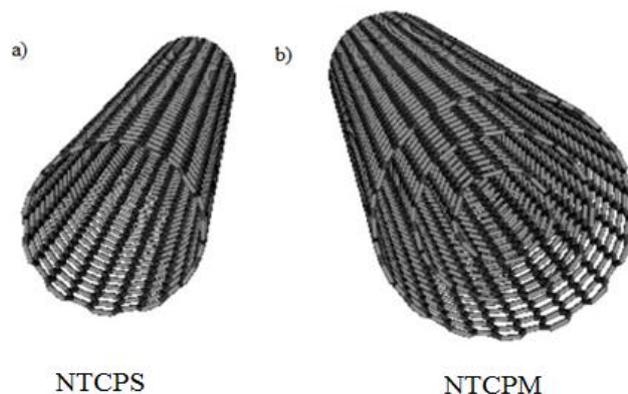


Figura 3.6: a) NTC de camada simples; b) NTC de camadas múltiplas. Fonte: (Imagem extraída de: (SCARSELLI; CASTRUCCI; DE CRESCENZI, 2012).

Os NTCPSs podem ser gerados, teoricamente, através do enrolamento de uma folha de grafeno, conforme o grafeno é enrolado pode-se conseguir propriedades diferentes dos NTCs, os tubos resultantes podem ser metálicos (*armchair*) ou semicondutores (*zig-zag* ou mistos). Os NTCs são materiais com propriedades muito interessantes, são altamente estáveis, apresentam propriedades mecânicas que os tornam um dos materiais mais fortes, flexíveis e resistentes na natureza, propriedades eletrônicas, podendo ser metálico ou semicondutor de acordo com sua quiralidade ou diâmetro; e ainda, possuem, alta superfície de absorção, o que os torna de grande interesse para utilização em sensores químicos e biológicos (FAGAN, 2003).

3.2. PROPRIEDADES DOS NANOTUBOS DE CARBONO

Os nanotubos de carbono são considerados materiais especiais, por apresentarem propriedades interessantes devido ao seu tamanho e morfologia. Eles são formados por arranjos hexagonais de carbono formando pequenos cilindros, além disso, podem ter diâmetros de poucos Angstroms a centenas de nanômetros e comprimento podendo chegar até alguns centímetros (IJIMA, 1991). Eles ainda podem ser metálicos ou semicondutores, dependendo do seu diâmetro ou quiralidade, o que os torna importante também por suas propriedades eletrônicas. (DRESSELHAUS; DRESSELHAUS; AVOURIS, 2001; SOUZA FILHO; FAGAN, 2007). A seguir serão discutidas e apresentadas as propriedades estruturais dos nanotubos de carbono, bem como as eletrônicas e alguns métodos de obtenção.

3.2.1 Propriedades Estruturais

Um NTC é definido como uma molécula cilíndrica e “oca”, formada por uma camada de carbonos ligados entre si com uma configuração eletrônica sp^2 . Estruturalmente, os nanotubos de carbono são descritos em termos da quiralidade do tubo, a qual é definida pelo vetor quiral \vec{C} , que determina a direção de enrolamento da folha de grafeno, e o ângulo quiral θ (BELIN; EPRON, 2005).

Partindo da estrutura do grafeno, ou seja, de uma rede hexagonal bidimensional formada por carbonos, pode-se descrever a estrutura dos nanotubos. A célula unitária de um NTC é definida pelo vetor quiral \vec{C} , que é escrito em função dos vetores de rede do grafeno

\vec{a}_1 e \vec{a}_2 e pelo vetor de translação \vec{T} . O vetor quiral, que descreve a circunferência do tubo como:

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n, m) \quad (3.1)$$

Onde \vec{C}_h consiste no vetor quiral, o qual define a posição relativa de dois sítios cristalograficamente equivalentes ao longo da circunferência do tubo, este vetor também é conhecido como vetor Hamada com n e m inteiros e \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores unitários da rede hexagonal (ver Figura 3.7).

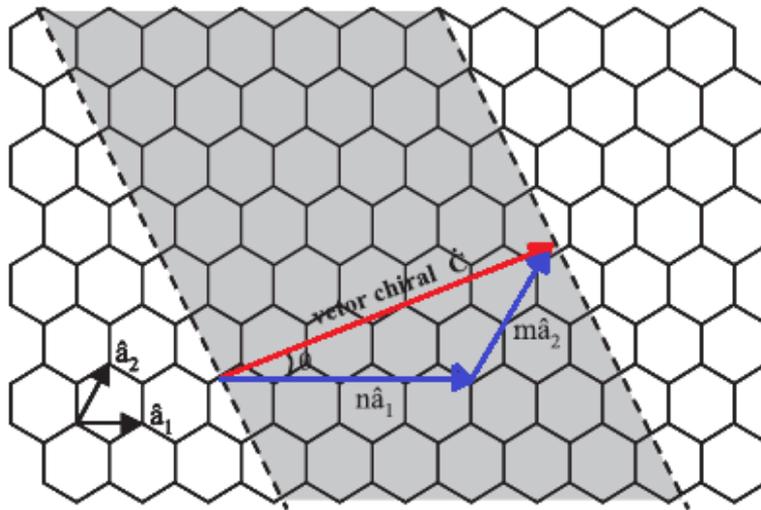


Figura 3.7: Diagrama de formação de NTCs a partir de uma folha de grafite, mostrando os vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 e o vetor quiral \vec{C} . Fonte: modificado de (FAGAN, 2003).

Os vetores unitários da rede hexagonal, \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , no espaço real são dados em coordenadas (x, y) , $\left(\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right)a, \frac{a}{2}\right)$ e $\left(\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right)a, -\frac{a}{2}\right)$, respectivamente, onde a é a constante de rede (FAGAN, 2003). Sabendo que o comprimento da ligação carbono-carbono no nanotubo é em torno de $1,42\text{\AA}$, com algumas pequenas alterações devido aos efeitos de curvatura, pode-se calcular a relação entre os vetores de unitários (\vec{a}_1 e \vec{a}_2) e o parâmetro de rede a :

$$a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = \sqrt{3} \cdot a_{C-C} = \sqrt{3}(1,42) = 2,46 \text{ \AA} \quad (3.2)$$

A partir do vetor quiral, \vec{C}_h , pode-se obter o diâmetro e o ângulo quiral do nanotubo, desprezando os efeitos da curvatura no comprimento das ligações a_{C-C} . O comprimento da circunferência do nanotubo é dado por $|\vec{C}_h| = \pi d_t$ e o diâmetro do tubo pode ser escrito conforme a equação 3.3, já que $|\vec{C}_h|$ é determinado em termos de a_{C-C} e dos índices m e n :

$$d_t = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi} \quad (3.3)$$

O ângulo quiral dos nanotubos, θ , consiste no ângulo entre os vetores \vec{C}_h e \vec{a}_1 e pode ser definido a partir dos índices n e m :

$$\cos \theta = \frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{|\vec{C}_h| \cdot |\vec{a}_1|} \theta = \cos^{-1} \left(\frac{n + m/2}{\sqrt{n^2 + nm + m^2}} \right) \quad (3.4)$$

Logo, ao enrolar a folha de grafeno, se o ângulo quiral θ for igual a 30° , o NTC de será chamado *armchair*, ou seja, serão obtidos tubos (n,n) , com $m=n \neq 0$. Caso $\theta=0^\circ$, serão formados tubos $(n,0)$, que são chamados de *zigzag*. E se, o ângulo quiral θ estiver entre 0° e 30° ($0^\circ < \theta < 30^\circ$), o tubo formado será chamado de quiral, e $n \neq m \neq 0$ (Figura 3.5).

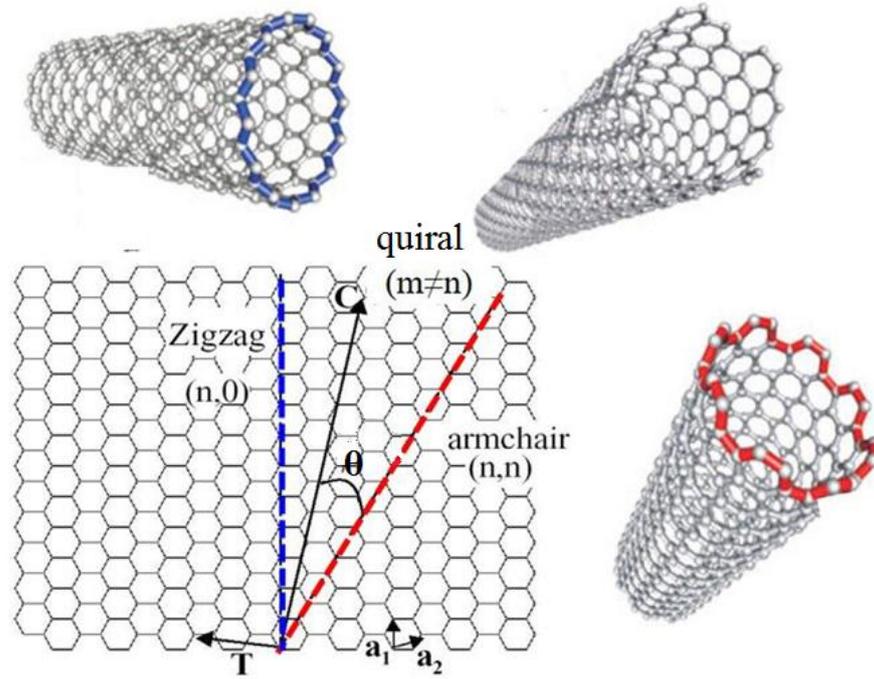


Figura 3.8: Estruturas de NTC de acordo com o ângulo quiral θ : NTC *armchair*; NTC quiral; NTC *zigzag*. Fonte: modificado de: (TÎLMACIU; MORRIS, 2015)

Devido à simetria axial da estrutura, a célula unitária do nanotubo se repetirá ao longo de seu eixo periodicamente, então com o intuito de delimitar a célula unitária é necessário definir o vetor de translação, \vec{T} . O vetor \vec{T} descreve a célula unitária de um nanotubo na direção axial a partir dos vetores de rede (\vec{a}_1 e \vec{a}_2), este é paralelo ao eixo do nanotubo e normal ao vetor quiral, e pode ser expresso pela Equação (3.5) (DRESSELHAUS; DRESSELHAUS; AVOURIS, 2001).

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2 \equiv (t_1, t_2) \quad (3.5)$$

Sendo possível determinar os coeficientes t_1 e t_2 em função de (n, m) , considerando $\vec{C}_h \cdot \vec{T} = 0$, já que eles são perpendiculares, as relações dos vetores unitários e a equação anterior (Eq. 3.5)(Equação 3.6):

$$t_1 = \frac{2m+n}{d_R}, \quad t_2 = \frac{2n+m}{d_R} \quad (3.6)$$

Onde d_R é o máximo divisor comum de $2m+n$ e $2n+m$ e pode ser expresso por:

$$\begin{cases} d, & \text{se } (n-m) \text{ não é múltiplo de } 3d \\ 3d, & \text{se } (n-m) \text{ é múltiplo de } 3d \end{cases} \quad (3.7)$$

na qual d é o máximo divisor comum de (n,m) (SAITO; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 1999).

A área da célula unitária do NTC é definida pelo produto vetorial do vetor quiral $|\vec{C}_h \times \vec{T}|$, e do vetor translação, e a área de um hexágono é dada por $|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|$, a divisão destas áreas, como na Equação 3.8, define o número de hexágonos por célula unitária N em função de (n,m) , considerando que cada hexágono possua dois átomos de carbono.

$$N = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2(m^2 + n^2 + nm)}{d_R} = \frac{2L^2}{a^2 d_R} \quad (3.8)$$

Desse modo, tem-se a célula unitária do nanotubo definida pelos vetores quiral e translação, logo é importante conhecer a magnitude do vetor \vec{T} , dada pela equação 3.9:

$$T = |\vec{T}| = \frac{\sqrt{3}|\vec{C}_h|}{d_R} \quad (3.9)$$

Na rede direta o vetor unitário é definido por $\vec{R} = (\vec{a}_1, \vec{a}_2)$, já descritos anteriormente em coordenadas x e y , da mesma maneira os vetores de base da rede recíproca, \vec{b}_1 e \vec{b}_2 . Na rede recíproca, os vetores unitários são \vec{K}_2 ao longo do eixo e \vec{K}_1 ao longo da circunferência do tubo, obtidos pela seguinte relação:

$$R_i K_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (3.10)$$

onde \vec{R}_i são os vetores da rede direta (\vec{C}_i e \vec{T} para $i=1$ e 2), e \vec{K}_j são vetores da rede recíproca, \vec{K}_1 e \vec{K}_2 que são definidos como:

$$\vec{K}_1 = \frac{1}{N}(-t_2\vec{b}_1 + t_1\vec{b}_2), \quad \vec{K}_2 = \frac{1}{N}(m\vec{b}_1 - n\vec{b}_2) \quad (3.11)$$

onde os vetores \vec{b}_1 e \vec{b}_2 da rede recíproca do grafeno, que pode ser representados respectivamente por $\left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a}\right)$ e $\left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a}\right)$ (SAITO, *et al.*, 1998).

3.2.2 Propriedades Eletrônicas

Os NTCs possuem propriedades muito interessantes e por isso são muito visados para aplicações eletrônicas, por exemplo, como sensores, nanoprocessadores, nanochips. Os NTCs podem apresentar propriedades metálica, semicondutora ou a baixas temperaturas podem ser supercondutores. Essas propriedades variam de acordo com as suas propriedades estruturais, ou seja, diâmetro e quiralidade. As propriedades eletrônicas do nanotubos de carbono de camada simples (NTCPS), em geral, variam com os índices de Hamada (n,m) e com o tipo de configuração estrutural(SOUZA FILHO; FAGAN, 2007).

- Um tubo (n,m) é semi-metálico, quando ($n - m$) é múltiplo de três, senão, ele será um nanotubo semicondutor.
- Todos os nanotubos *armchair* (n,n) são metálicos.
- Os tubos *zigzag* ou mistos com n não múltiplo de 3, são semicondutores, e o *gap* de energia é inversamente proporcional ao diâmetro do tubo.

As características eletrônicas dos NTCPSs são obtidas a partir da análise da zona de Brillouin do grafeno (Figura 3.9), tem-se que as condições de contorno para os NTCPSs são diferentes das do grafeno, porém as condições ao longo do eixo do nanotubo são as mesmas e o número de estados permitidos é grande nessa direção. Já as condições de contorno periódicas ao longo da circunferência, perpendiculares ao eixo do tubo, são finitas, e o número de estados permitidos é bastante limitado. Essas condições na direção circunferencial impõem que os vetores de onda associados a esta direção sejam quantizados, enquanto que os vetores de onda da direção axial permanecem contínuos, em outras palavras, como os NTCs

não são infinitos em todas as direções é imposta a quantização dos vetores de onda \vec{k} na direção correspondente no espaço recíproco.

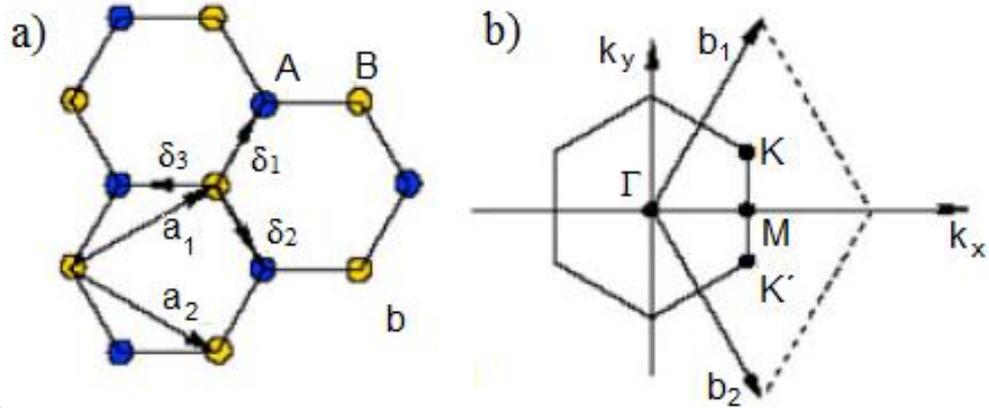


Figura 3.9: a) Estrutura de rede hexagonal e seus vetores unitários, \vec{a}_1 e \vec{a}_2 . b) Zona de Brillouin correspondente e seus vetores primitivos no espaço recíproco. Fonte: Adaptado de: (TORRES-SILVA; LÓPEZ-BONILLA, 2011)

Assim, se para um NTC uma das linhas de corte, resultantes da quantização circunferencial, passa através do ponto K da zona de Brillouin, onde as bandas π^* e π são degeneradas do grafeno, as bandas de energia unidimensionais apresentam *gap* de energia nulo. Tomando que no NTC a densidade de estados no nível de Fermi possui valor diferente de zero, tem-se que estes NTCs têm caráter metálico, o que pode ser visto na Figura 3.10(a). Porém, os nanotubos que possuem o comportamento de semicondutor, têm um *gap* de energia finito entre os limites das bandas de condução e de valência. A Figura 3.10 mostra primeiramente a representação da estrutura eletrônica de bandas para NTCs (5,5) metálicos, seguida de NTCs (9,0) semicondutores que apresenta *gap* quase nulo e por último para NTCs (10,0) também semicondutores, porém com *gap* da ordem de 1,0 eV.

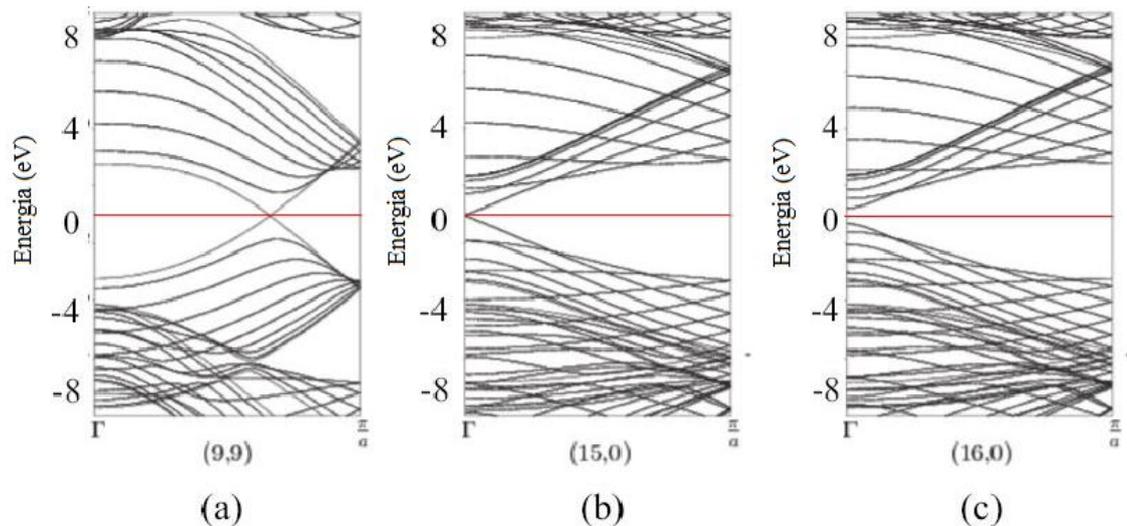


Figura 3.10: Estrutura de bandas eletrônicas para: (a) *armchair* (9,9) metálico; (b) *zigzag* (15,0) semicondutor de *gap* quase nulo; e *zigzag* (16,0) semicondutor com *gap* maior. Alinha em vermelho representa o nível de Fermi. Fonte: adaptado de: (BO XU; JIANG YIN; ZHIGUO LIU, 2013).

3.3 FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO E APLICAÇÕES

A funcionalização de nanotubos de carbono consiste numa potencial forma de utilização destes, as possibilidades de aplicações aumentam com a funcionalização dos nanotubos, pois permite a manipulação de suas propriedades (HU *et al.*, 2009; SOUZA FILHO; FAGAN, 2007). Assim, átomos ou moléculas podem ser adsorvidos ou ligados aos nanotubos, alterando suas propriedades originais, o que os torna ainda mais interessantes e com novas e diferentes propriedades (BERGMANN; MACHADO, 2015; SOUZA FILHO; FAGAN, 2007). Ou seja, existem inúmeras razões para funcionalizar NTCs, essas moléculas quimicamente ligadas aos nanotubos podem facilitar a interação dos NTCs com moléculas orgânicas e biológicas (SUN *et al.*, 2002), com outros grupos químicos, também à vírus e bactérias, (SRIVASTAVA *et al.*, 2004) e eles podem ser utilizados como sensores de gases e moléculas tóxicas (HU *et al.*, 2009; KUO; WU; WU, 2008; MACHADO *et al.*, 2011, 2012). Upadhyayula e seus colaboradores, em 2009, realizaram um estudo sobre as possíveis tecnologias de aplicações de NTCs para remover contaminantes da água potável. Eles realizaram uma revisão detalhada das aplicações de NTCs como meio adsorvente de moléculas patogênicas, matéria orgânica natural, e toxinas de cianobactérias dos sistemas de água potável. Com base na literatura estudada por eles a utilização de NTCs na remoção de contaminantes da água potável mostrou-se promissor (UPADHYAYULA *et al.*, 2009).

Os NTCs funcionalizados que apresentam as propriedades eletrônicas desejáveis podem ser grandes adsorvedores de metais pesados devido a sua grande área superficial. Outra potencial aplicação dos NTCPSs funcionalizados consiste na remoção de gases (DA SILVA; FAGAN; MOTA, 2004; FU *et al.*, 2002) e moléculas tóxicas (FAGAN *et al.*, 2004; GIRÃO *et al.*, 2010; KALIDHASAN; RAJESH, 2009) de ambientes além de portadores de moléculas biológicas. Por exemplo, devido aos riscos causados a saúde e ao meio-ambiente pela exposição de moléculas tóxicas, existe a necessidade de monitorar o teor de contaminantes químicos águas naturais e nos efluentes industriais e os nanotubos consistem em um material potencial para remover estes contaminantes. Assim, os sensores químicos revelam grandes perspectivas na sua utilização no monitoramento de efluentes (YAMAMOTO *et al.*, 2003).

Uma interessante aplicação dos NTCPSs funcionalizados é o uso como sensores biológicos implantáveis no corpo humano. Um exemplo é monitorizar continuamente os níveis de glicose, explorando a propriedade de fluorescência dos tubos, eles são recobertos com uma molécula reativa à glicose, e encapsulados em tubos de vidro (BARONE *et al.*, 2004). Outros trabalhos experimentais que utilizam NTCs utilizam carboxilas e se mostram capazes de absorver salmonela, poluentes e cianobactérias, Upadhyayula e colaboradores afirmam que os NTCs apresentam alta taxa de absorção de bactérias e poluentes da água, podendo chegar a uma taxa 30 vezes maior que a do carvão ativado (UPADHYAYULA *et al.*, 2009).

Os nanotubos juntamente com metais de transição estão sendo amplamente estudados, pois os metais de transição constituem um grave problema ambiental quando se fala em poluição de metais pesados, devido aos seus efeitos tóxicos e sua acumulação na cadeia alimentar e corpo humano (GAO *et al.*, 2009; KALIDHASAN; RAJESH, 2009; TUZEN; SOYLAK, 2007). Entre os metais pesados poluentes, o cromo é considerado um poluente ambiental de alta prioridade, ele é bastante difundido no uso de metais de acabamento, curtimento de couro, indústria de galvanização e indústrias têxtil. Chao e seu grupo realizaram estudos da adsorção de cromo por nanopartículas de CeO_2 (céria) suportadas em nanotubos de carbono alinhados, este estudo mostrou-se promissor nas aplicações no tratamento para água potável (DI *et al.*, 2006). Outros estudos também foram realizados com o intuito de estudar eletrodos de compósitos de NTCs cobertos com fios de platina para detecção de cromo em amostras reais (ABBASPOUR; IZADYAR, 2007), avaliar a remoção de Cr(VI) de água poluída utilizando NTCs suportando carbono ativado (ATIEH, 2011).

Entretanto, estudos teóricos demonstraram que os átomos de Ti apresentam maior interação com átomos de C localizados na superfície do que entre eles (MOTA; FAGAN; FAZZIO, 2007; DA SILVA; FAGAN; MOTA, 2004; FAGAN *et al.*, 2005)]. Outro estudo de Liu e colegas de trabalho apresentaram uma análise das propriedades teóricas de transporte eletrônico do revestimento de Ti, mostrando que Ti possui afinidade com a formação de carboneto e sua taxa de difusão é menor que outros metais (DAI, 2002). Já no trabalho de Mota e colaboradores, há uma análise da interação das moléculas de CO com um nanofio de Ti linear que cobre um semicondutor NTCPS (sistema NTCPS / Ti). Foram analisadas alterações nas propriedades estruturais e eletrônicas dos sistemas resultantes com diferentes concentrações de CO. Além disso, observou-se que os sistemas resultantes são muito sensíveis à concentração de CO adsorvida no sistema NCTPS / Ti, que altera o original NTCPSs semicondutores para metálicos após serem Coberto com Ti (MOTA; FAGAN; FAZZIO, 2007).

Valencia e colaboradores. (VALENCIA; GIL; FRAPPER, 2010, 2015) estudaram a funcionalização do grafeno e NTCPS do tipo (8,0) com átomos individuais de metal de transição 3d (entre cromo e titânio) usando cálculos DFT. Valência e colaboradores, em 2010, determinaram as potenciais superfícies de energia para os adatomas adsorvidos no grafeno para avaliar as barreiras de energia de difusão. Eles descobriram que os metais Sc, Ti, Fe e Co poderiam ser isolados na superfície do grafeno, enquanto que todos os outros átomos de metais de transição 3d se difundiam, formando possíveis agregados. Em 2015, Valência e colaboradores não observaram variações significativas de tendências quando passaram de grafeno para NTCPS e que os sistemas que contêm Sc, Ti, Co e Fe são bons candidatos para o armazenamento de hidrogênio (VALENCIA; GIL; FRAPPER, 2010, 2015).

Da mesma forma, Manadé e colaboradores investigaram a adsorção de átomos de metais de transição em grafeno, resultando em um ajuste de suas propriedades eletrônicas, magnéticas, de armazenamento, de detecção e catalíticas. Neste estudo, eles forneceram Cálculos DFT, incluindo dispersão, estrutura, energia, difusividade, propriedades magnéticas e dopantes para todos os adatomas de metal de transição 3d, 4d e 5d adsorvidos em grafeno (MANADÉ; VIÑES; ILLAS, 2015). Neste trabalho, eles observaram que os metais de transição preferem se “sentar” em locais vazios quando adsorvidos quimicamente, mas em locais de ponte ou de topo quando adsorvidos fisicamente (átomos com configurações 5d e 10d) e que as barreiras de energia de difusão seguem as tendências da energia de adsorção (MANADÉ; VIÑES; ILLAS, 2015).

Como já abordado inicialmente, um grande motivador para esta tese. Foi o estudo de Jun e colaboradores. Eles estudaram a adsorção de íons metálicos em NTCPMs por estudos cinéticos e avaliação dos mecanismos de isothermas de adsorção. O estudo demonstrou que o NTCPM pode efetivamente remover Cr(VI) de solução aquosa sob uma ampla gama de condições experimentais, sem liberação significativa de Cr(III) Neste estudo foi observado que a redução foi o principal mecanismo de adsorção de cromo por NTCPMs.(HU *et al.*, 2009) Além disso, muitos estudos têm sido realizados experimentalmente com NTCPs, complexos de Ti e Cr: Cr(III) e Cr (VI). Tuzen e Soylak estabeleceram um processo com base na adsorção de Cr(VI) -APDC (pirrolidina de amônio Ditiocarbamato) quelatos de NTCPMs para Cr em amostras de água natural (TUZEN; SOYLAK, 2007).

.Resumidamente, os nanotubos apresentam características que os tornam um material com grande aplicação em dispositivos químicos, compósitos estruturais dispositivos eletrônicos, entre outros. Isto ocorre, pois possuem uma grande estabilidade química, elevada resistência mecânica e interessantes propriedades eletrônicas, ou seja, eles podem ser semicondutores ou metálicos variando a quiralidade dos nanotubos.

3.4. CROMO

O cromo foi descoberto em 1797 pelo químico francês Louis Vauquelin, então, foi chamado de cromo (do grego chroma, "cor") por causa das diversas cores encontradas em seus compostos. O cromo consiste em um elemento químico de símbolo Cr, pertencente ao grupo 6 da Tabela Periódica, com número atômico 24, é o 21º elemento mais abundante da Terra (cerca de 122 ppm) e o sexto mais abundante entre os metais de transição. O estado de oxidação do cromo varia de +2 até +6. Na natureza ele é encontrado, preferencialmente, na forma trivalente, geralmente associado ao ferro, no minério da cromita férrica, FeCr_2O_4 , encontrada principalmente na África do Sul, com 96% das reservas mundiais, Rússia e Filipinas. As pedras preciosas, esmeralda e rubi, devem suas cores para os traços de cromo (MOHAN; PITTMAN JR., 2006).

O cromo é um metal branco, de cor acinzentada, brilhante que se deixa polir e limar, é duro e apresenta elevada resistência contra a corrosão. É um metal de transição com massa atômica 52, ponto de fusão 1890°C e de ebulição de 2482°C . Possui densidade de $7,14\text{g/cm}^3$, é insolúvel na água, mas solúvel em ácidos fortes, e ele não se oxida ao ar em temperatura

ambiente. O elemento Cr se encontra presente no ar, em alimentos e faz parte de sistemas biológicos. Também é encontrado nos solos em concentrações variáveis, mas inferiores a concentrações tóxicas. Na água, o cromo está presente devido às atividades humanas que possuem este elemento como subproduto (KOTAŚ; STASICKA, 2000).

O cromo possui diferentes estados de oxidação, mas nem todos apresentam a mesma estabilidade, o cromo trivalente consiste na forma mais estável. Na Figura 3.11 são mostradas as inter-relações entre estes estados de oxidação, onde pode-se observar a redução do Cr(VI) em Cr (III) (NRIAGU; NIEBOER, 1988)). Considerando os aspectos termodinâmicos, os valores de potencial padrão elétrico (E^0) positivos indicam que a forma reduzida é favorecida, enquanto que os valores negativos denotam que as espécies oxidadas são relativamente mais estáveis. Assim, pode-se notar que o Cr (III) é a forma mais estável de cromo em solução, devido a alta energia requerida para convertê-lo em estado de oxidação mais alto ou mais baixo (FREITAS, 2006). Todas as formas do cromo são tóxicas dependendo da suas concentrações, porém o cromo hexavalente na forma de cromato é o mais perigoso, sendo mais nocivo que o cromo trivalente (Cr(III)).

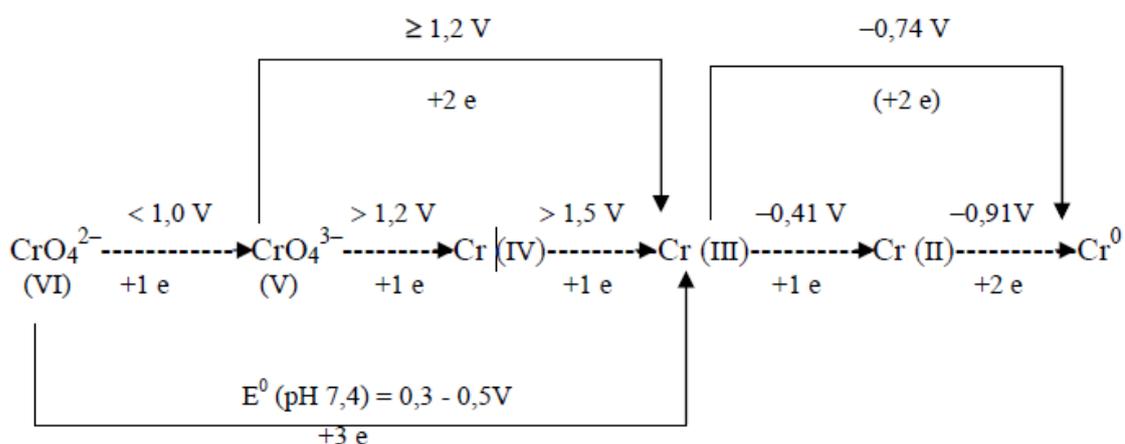


Figura 3.11: Esquema do sistema redox do cromo. Fonte: (MOHAN; PITTMAN JR., 2006).

3.4.1 Cromo Hexavalente

O cromo ocorre naturalmente em plantas, rochas, solos e poeiras vulcânicas, estando tanto na forma trivalente como na forma cromato hexavalente, entretanto a última configuração é muito mais tóxica do que a primeira. O Cr(VI) é muito usado como agente oxidante seletivo para substratos orgânicos, as suas soluções ácidas são utilizadas como padrões de absorção na região do Ultravioleta/Luz Visível e como padrões de dosimetria de

radiações. Além disso, ele é considerado carcinogênico devido a sua natureza oxidante e à sua mobilidade através das membranas animais. A redução do Cr (VI) em Cr (III) desempenha um importante papel no impacto ambiental. Já que o cromo hexavalente é um metal pesado extremamente tóxico e de difícil remoção do meio ambiente (AGRAWAL; SINGH, 2016; MOHAN; PITTMAN JR., 2006).

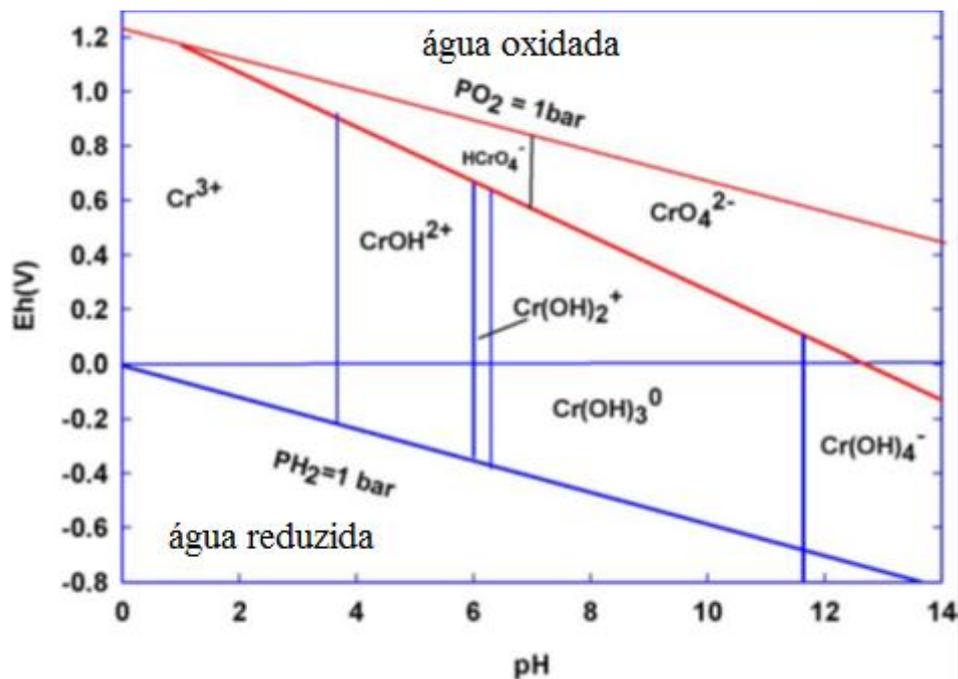


Figura 3.12: Diagrama de potencial redox Eh-pH para o cromo. Fonte: (MOHAN; PITTMAN JR., 2006).

O diagrama de potencial redox Eh-pH apresentado na Figura 3.12 mostra dados de equilíbrio e indica os diferentes estados de oxidação e formas químicas existentes dentro dos limites especificados de Eh e pH. O estado de oxidação mais termodinamicamente estável sob condições redutoras é o do cromo trivalente, já o Cr(VI) pode permanecer estável por períodos significativos. O Cr (III) predomina em pH menores que 3,0 e o cromo hexavalente existe principalmente como sais de ácido crômico (H_2CrO_4), cromato de íons de hidrogênio (HCrO_4^-) e íons cromato (CrO_4^{2-} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), sendo o H_2CrO_4 predominante em pH menores que 1,0, o HCrO_4^- em pHs entre 1,0 e 6,0, e CrO_4^{2-} nos pHs acima de 6,0 (Figura 3.13). O íon dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) forma-se quando a concentração de cromo excede cerca de 1 g/l. (MOHAN E PITTMAN, 2006).

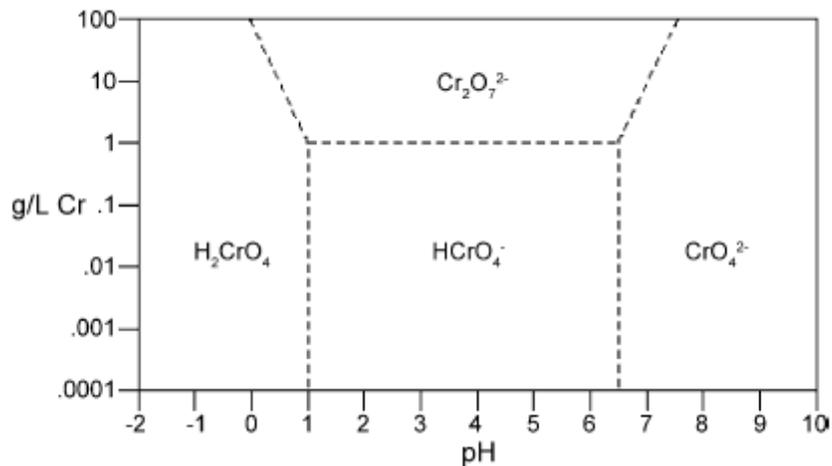


Figura 3.13: Diagrama de especiação do Cr (VI). Fonte: (MOHAN; PITTMAN JR., 2006).

A exposição aguda ao Cr (VI) causa náusea, diarreia, danos ao fígado e aos rins, dermatite, hemorragia interna e problemas respiratórios. (KUMAR; RAY; CHAKRABORTY, 2007). A inalação de cromo hexavalente pode causar toxicidade aguda, irritação e ulceração do septo nasal e respiratória sensibilização (asma). A sua ingestão pode afetar funções renais e hepáticas. O contacto do Cr(VI) com a pele pode resultar em danos intoxicação sistêmica ou até mesmo queimaduras graves, e interferência com a cicatrização de cortes. Se não tratado prontamente, pode levar à ulceração e dermatite de contato alérgica crônica grave e a exposição ocular pode causar danos permanentes. (MOHAN; PITTMAN JR., 2006)

As principais espécies de cromo hexavalente presentes em soluções aquosas são os íons bicromato (HCrO_4^-), cromato (CrO_4^{2-}) e dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), além de ácido crômico (H_2CrO_4), que ocorre em meio ácido concentrado (ver Figura 3.13). As fontes mais conhecidas e abundantes de cromo hexavalente são as indústrias de aço inoxidável, de curtimento do couro, de galvanoplastia e de manufatura de tintas e pigmentos. Ainda é possível encontrar Cr (VI) em produtos contra ferrugem, tecidos e em *toner* utilizados em máquinas fotocopadoras e impressoras. As concentrações de cromo encontradas nos efluentes de indústrias de galvanoplastia, normalmente, estão em torno de 50 a 100 mg/l, sendo que a concentração máxima permitida para o cromo é de 0,1 mg/l (conforme legislação ambiental- (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2008)).

4. METODOLOGIA

O estudo teórico de materiais é um problema bastante fundamentado nos dias de hoje, assim pode-se entender melhor as principais propriedades estruturais e eletrônicas com base em processos bem estabelecidos, ou seja, cálculos usando a teoria do funcional densidade (DFT) com aproximações de densidade local (LDA) ou do gradiente generalizado (GGA) acoplado aos pseudopotenciais de primeiros princípios ou de simulações computacionais envolvendo dinâmica molecular. Estes métodos constituem o estado da arte em cálculos de primeiros princípios de materiais e são assim chamados de métodos *ab initio*.

A simulação computacional consiste em uma valiosa ferramenta para melhor compreender e analisar os sistemas a níveis microscópicos, em especial de materiais na escala nanométrica. Tratando-se particularmente da simulação computacional utilizando o método *ab initio*, ou seja, de Primeiros Princípios. Este pode possibilitar uma melhor análise de propriedades eletrônicas, assim como melhor entender os materiais nanométricos, além de prever novas propriedades destes materiais e auxiliar no entendimento de resultados experimentais.

Neste trabalho foi utilizado, para simulação computacional, o método de Primeiros Princípios, este artifício utiliza a metodologia da mecânica quântica, baseado na densidade eletrônica, ou seja, a teoria do funcional da densidade – DFT. Para esta simulação foi utilizado o código SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*), que realiza cálculos de estrutura eletrônica e de dinâmica molecular para moléculas e superfícies. (SOLER *et al.*, 2002) Os resultados destas simulações de primeiros princípios são encontrados a partir das hipóteses e equações básicas da mecânica quântica. A metodologia adotada para realização dos cálculos pode ser observada na Figura 4.1.

Para estudar sistemas de forma *ab initio*, inicialmente é resolvida a equação de Schrodinger para sistemas de muitos corpos e são utilizadas algumas aproximações como: aproximação de Born-Oppernheimer (BO), Teoria da funcional densidade (DFT), funções densidade, supercélula e pseudopotencial (PS). Ao longo deste capítulo será discutida a solução da equação de Schrödinger e as aproximações necessárias, assim como as ferramentas de cálculo usadas neste trabalho.

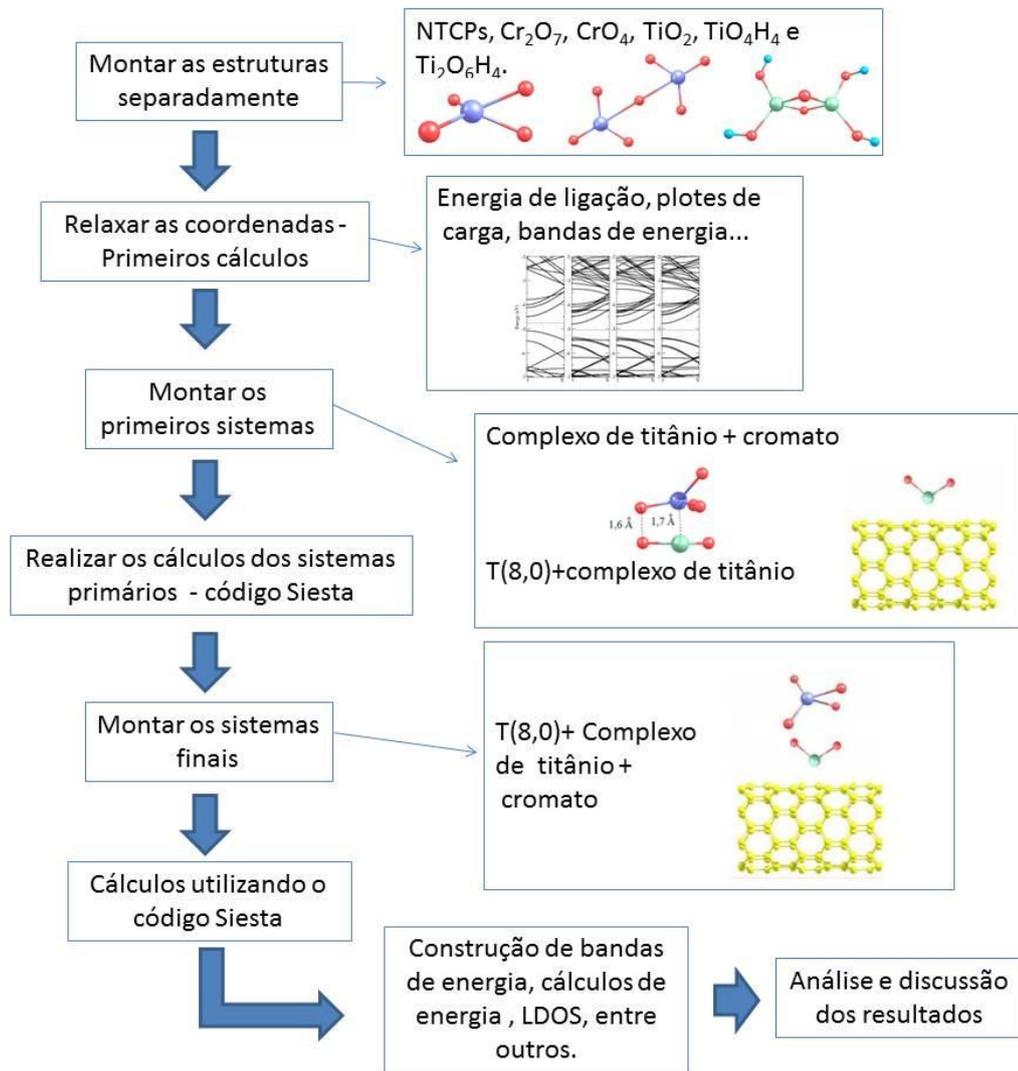


Figura 4.1: Fluxograma do procedimento teórico dos cálculos realizados neste trabalho.

4.1 EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER PARA SISTEMAS DE MUITO CORPOS

A função de onda de um sistema é que define o estado do sistema, as propriedades físicas e químicas deste sistema. Logo, deve-se trabalhar com a equação de Schrödinger na forma independente do tempo e não relativística para determinar a estrutura do estado fundamental de um sistema de muitos corpos. Deste modo a equação a ser resolvida tem a forma geral a seguir:

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R})\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (4.1)$$

Onde $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ é a função de onda do estado do sistema, E é a energia total do sistema descrita pelo estado Ψ e \vec{r} e \vec{R} consistem nas posições dos elétrons e núcleos que compõem o sistema, respectivamente. O Hamiltoniano pode ser escrito como:

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = \hat{T}(\vec{R}) + \hat{V}_{ii}(\vec{R}) + \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) + \hat{V}_{ie}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (4.2)$$

onde $\hat{H}(\vec{r}, \vec{R})$ é o operador hamiltoniano do sistema, $\hat{T}(\vec{R}) = \sum_k \frac{P_k^2}{2M_k}$ consiste no operador energia cinética dos íons, $\hat{V}_{ii}(\vec{R}) = \frac{1}{2} \sum_{kk'} \frac{Z_k Z_{k'}}{|\vec{R}_k - \vec{R}_{k'}|}$ representa o potencial de interação entre íons, $\hat{T}_e(\vec{r}) = \sum_i \frac{P_i^2}{2}$ é o operador energia cinética dos elétrons e $\hat{V}_{ee}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ e $\hat{V}_{ie}(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_{ki} \frac{Z_k}{|\vec{R}_k - \vec{r}_i|}$ são os potenciais de interação entre elétrons e elétron-íon respectivamente.

Com a finalidade de determinar o estado de um sistema e deduzir os valores das propriedades físicas e químicas necessita-se conhecer a função de onda do elemento em questão. Para isso é preciso resolver a equação de Schrödinger, levando então à equações para sistemas de muitos corpos o que faz com que aproximações tornam-se essenciais para a descrição das propriedades físicas e químicas dos sistemas. A seguir serão apresentadas as aproximações de Born-Oppenheimer, teoria do Funcional Densidade (DFT), pseudopotencial, entre outras.

4.2 APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

Com base no conhecimento da estrutura atômica, onde os átomos são compostos por elétrons, carregados negativamente, e pelo núcleo, carregado positivamente, e também considerando que o núcleo possui uma massa em torno de duas mil vezes maior que a massa dos elétrons. Em consequência desta diferença de massa os elétrons possuem velocidade muito maior que a dos núcleos. Com base nestas informações Born e Oppenheimer, em 1927, propuseram uma aproximação adiabática para resolver a equação de Schrödinger. (BORN;

OPPENHEIMER, 1927) Esta aproximação reduz consideravelmente o número de partículas envolvidas no cálculo das propriedades do sistema, uma vez que desacopla o movimento dos elétrons do movimento dos núcleos.

Assim, pode se considerar que o movimento dos elétrons se dá em um campo de núcleos fixos, ou seja, ocorre a separação dinâmica eletrônica da nuclear, e os núcleos passam a ser tratados então de maneira clássica. Realizando o desacoplamento da função de onda de muitos corpos, tem-se então o problema de muitos corpos reduzido a uma resolução da dinâmica nuclear. Assim, esta aproximação pode ser representada por um produto de funções de onda, conforme a Equação 4.3:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \phi(\vec{R}) \chi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (4.3)$$

sendo $\phi(\vec{R})$ é a função de onda iônica, a qual é uma função de onda dependente das posições nucleares e $\chi(\vec{r}, \vec{R})$ consiste na função de onda eletrônica, que é a função de distribuição dos elétrons para um arranjo nuclear fixo.

Logo, para escrever o Hamiltoniano eletrônico despreza-se o termo $T_i(\vec{R})$, que é o operador energia cinética dos íons, e considera-se o potencial de interação entre os íons, $V_{ii}(\vec{R})$ uma constante na equação 4.2. O Hamiltoniano eletrônico pode ser escrito então da seguinte maneira:

$$\hat{H}_{el} \Psi(\vec{r}) = \left(T_e(\vec{r}) + V_{ee}(\vec{r}) + V_{ie}(\vec{r}, \vec{R}) \right) \Psi(\vec{r}) = E_{el} \Psi(\vec{r}) \quad (4.4)$$

onde \hat{H}_{el} é o operador hamiltoniano eletrônico, considerando os elétrons em um arranjo nuclear fixo.

Tendo resolvida a parte eletrônica, pode-se partir para a solução do problema nuclear seguindo o mesmo caminho na formulação da questão do movimento dos elétrons, já que os elétrons se movem com altíssima velocidade quando comparada a velocidade dos núcleos. Seguindo então estas considerações, substitui-se as coordenadas eletrônicas pelos seus valores médios, o que leva ao Hamiltoniano nuclear para o movimento dos núcleos em um campo médio dos elétrons,

$$\hat{H}_{nuclear} = T_i(\vec{R}) + (T_e(\vec{r}) + V_{ee}(\vec{r}) + V_{ie}(\vec{r}, \vec{R})) + V_{ii}(\vec{R}) = T_i(\vec{R}) + E_{el} + V_{ii}(\vec{R}) \quad (4.5)$$

Continuando, tem-se:

$$\hat{H}_{nuclear} = T_i(\vec{R}) + E_t \quad (4.6)$$

Sendo E_t o potencial devido aos movimentos nucleares. A aproximação de Born-Oppenheimer consiste em uma técnica muito importante e útil, ela é utilizada na maioria dos estudos teóricos (SOLER *et al.*, 2002)

4.3 TEORIA DO FUNCIONAL DENSIDADE

As propriedades químicas das moléculas como também as propriedades eletrônicas dos sólidos são determinadas pelas interações dos elétrons uns com os outros e com o núcleo. Mesmo conhecendo as equações da Mecânica Quântica para muitos elétrons, era impossível resolvê-las com exatidão, isso levou a desenvolvimento de métodos para solucioná-las.

Logo, a Teoria do Funcional Densidade consiste em solucionar a equação de Schrödinger para sistemas de muitos elétrons, que apresenta como variável fundamental a densidade eletrônica ao invés da função de onda. Portanto a DFT resolve o problema de muitos corpos onde um sistema de N elétrons, onde a função de onda dependeria de 3N variáveis.

Em 1964, Walter Kohn e Pierre Hohenberg (HOHENBERG; KOHN, 1964) mostraram que apenas conhecer a densidade dos elétrons, ρ , em cada ponto do espaço é suficiente para determinar a energia total do sistema, e assim, conseqüentemente, as demais propriedades do sistema. Essa relação entre energia e densidade eletrônica é chamada de Teoria do Funcional Densidade (DFT).

Na DFT, a energia total do sistema é decomposta em três contribuições:

1. Energia cinética;
2. Energia coulombiana devido às interações eletrostáticas entre as partículas carregadas do sistema;

3. Energia de troca e correlação que contém todas as interações de muitos corpos.

O princípio desta teoria se deu com os trabalhos de Thomas em 1927 e de Fermi em 1928, (THOMAS, 1927), em 1964, foi firmada com os teoremas de Hohenberg e Kohn. (HOHENBERG; KOHN, 1964) Em 1965, Kohn e Sham apresentaram uma estratégia para os cálculos de estrutura eletrônica de sistemas com muitas partículas. (KOHN; SHAM, 1965). Estas aproximações e estratégias serão apresentadas a seguir.

4.3.1 Aproximação de Thomas-Fermi

A teoria do funcional densidade consiste em um método que resolve a equação de Schrödinger para muitos elétrons e para isso utiliza a densidade eletrônica do sistema, ou seja, ela é fundamentada no conceito de densidade eletrônica ao invés de se basear nas funções de onda.

Thomas, em 1927, e Fermi, em 1928, publicaram sua teoria independentemente, eles propuseram uma aproximação fundamentada em um procedimento semi-clássico. Nesta aproximação, eles desenvolveram um método para determinar a densidade eletrônica do sistema, quando a densidade eletrônica, ρ , varia suavemente com a distância dos núcleos de carga nuclear, r . Esta aproximação se baseia em quatro proposições, são elas:(THOMAS, 1927)

1. Desprezar correções relativísticas;
2. Considerar que no átomo existe um campo efetivo dado por um potencial v , que depende somente da distância r dos núcleos de carga nuclear Z_e , de modo que:

$$\begin{aligned} v &\longrightarrow 0 & \text{quando } r &\longrightarrow \infty \\ vr &\longrightarrow Ze & \text{quando } r &\longrightarrow 0 \end{aligned}$$

3. Tomar que os elétrons são distribuídos de forma uniforme num espaço de fase de dimensão seis. Cada par de elétrons ocupa um volume de h^3 , onde h é a constante de Planck.
4. Ter que o potencial v , por si mesmo, é determinado pela carga nuclear e sua distribuição eletrônica.

A grande desvantagem da aproximação de Thomas-Fermi é sua limitação, ou seja, não ter capacidade de descrever as camadas eletrônicas. Ela ainda, não considera os cálculos variacionais, assim como não trata o termo de correlação eletrônica, sendo que só em 1931, Dirac introduziu a parte do *Exchange* a aproximação de Thomas-Fermi. Mesmo com o

tratamento do *Exchange* essa teoria não se mostra adequada para cálculos de energia total, porque não considera o uso da autoconsistência no cálculo da energia total.

4.3.2 Teoremas de Hohenberg e Kohn

Em 1964, a partir da aproximação de Thomas-Fermi, Hohenberg e Kohn provaram, através dos teoremas que publicaram, que tendo a densidade eletrônica do sistema no estado fundamental, pode-se obter a energia do estado fundamental. Para descrever os teoremas será considerado um sistema de N partículas descrito por um Hamiltoniano H , com um potencial externo $V_{ext}(\vec{r}_i)$:

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{-\nabla_i^2}{2} \right) + \sum_{i=1}^N V_{ext}(\vec{r}_i) + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (4.7)$$

Assim, tem-se que N e $V_{ext}(\vec{r}_i)$ irão determinar todas as propriedades do sistema para o estado fundamental, onde N e a densidade $\rho(\vec{r})$ são relacionadas por:

$$N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (4.8)$$

O primeiro teorema de Hohenberg e Kohn impõe o uso da densidade $\rho(\vec{r})$ como variável básica, ao invés de usar N e V_{ext} .

Os teoremas são os seguintes:

Teorema 1: o potencial externo, V_{ext} , sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade $\rho(\vec{r})$, a menos que haja uma constante aditiva.

O primeiro teorema de Hohenberg e Kohn diz que há uma única densidade que determina o potencial externo. Ou seja, $\rho(\vec{r})$ determina o número de elétrons (N) o potencial externo e as demais propriedades do estado fundamental.

A funcional da energia da densidade de carga pode ser descrita por:

$$E[\rho] = V_{ext}[\rho] + T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (4.9)$$

onde $V_{ee}[\rho]$ é a energia potencial, que representa os efeitos de interação elétron-elétron, e $T[\rho]$ consiste na energia cinética de partículas não interagentes. Os termos $V_{ee}[\rho]$ e $T[\rho]$ quando são agrupados são chamados de Funcional de Hohenberg-Kohn, $F_{HK}[\rho]$. Logo, da equação 4.9, tem-se:

$$E[\rho] = V_{ext}[\rho] + F_{HK}[\rho] \quad (4.10)$$

Sendo que, $F_{HK}[\rho]$ depende só da densidade, logo, é independente do potencial externo, e ainda não apresenta informações sobre os núcleos e as devidas posições, desse modo ele se mostra um funcional universal para sistemas de muitos elétrons.

Teorema 2: a energia do estado fundamental $E_0[\rho]$ é mínima para a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ verdadeira do estado fundamental do sistema eletrônico.

O segundo teorema de Hohenberg e Kohn constitui que o mínimo do funcional $E[\rho]$ pode ser encontrado quando ρ é a densidade do estado fundamental associada ao potencial externo.

Sintetizando os teoremas acima discutidos, pode-se dizer que é possível escrever a energia total em termos de $\rho(\vec{r})$. Então, minimizando este funcional (Equação 4.9), alcança-se o estado do sistema e a sua densidade, e assim, a partir desta densidade consegue-se calcular as outras propriedades do sistema.

Como, Hohenberg e Kohn determinaram somente que a energia do estado fundamental é um funcional da densidade eletrônica, ou seja, os teoremas garantem que a partir da densidade de carga as principais propriedades do sistema poderão ser descritas. Porém, estes teoremas não fornecem informações de como o funcional deve ser construído. Resolve-se então as equações de Kohn-Sham, descritas a seguir.

4.3.3 Equações de Kohn-Sham

Em 1965, Kohn e Sham foram os pioneiros em apresentar uma estratégia para o cálculo da estrutura eletrônica de sistemas envolvendo muitas partículas. De acordo com a teoria de Hohenberg e Kohn a energia total de um gás de elétrons na presença de um potencial externo $v(\vec{r})$, pode ser escrito como um funcional da densidade de carga:

$$E[\rho] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + G[\rho] \quad (4.11)$$

Kohn e Sahn assumiram que o funcional da $G[\rho]$, pode ser escrito conforme a equação 4.12.

$$G[\rho] \equiv T[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (4.12)$$

Onde $E_{xc}[\rho]$ é um funcional da densidade, ou seja, o termo que contém a energia de troca e a energia de correlação de um sistema interagente com a densidade $\rho(\vec{r})$.

Logicamente, a fórmula funcional exata para não é tão simples, nem mesmo conhecida. O termo de troca ocorre por causa do princípio de exclusão de Pauli. Já o termo de correlação corresponde a uma correção que surge devido ao tratamento das interações elétron-elétron, ou seja, cada elétron participa do potencial que dá origem ao movimento de todos os elétrons, então é considerado o tratamento de uma forma média e não detalhadamente. Onde cada elétron é correlacionado com o movimento de todos os outros.

O método de Kohn-Sham tem como finalidade assumir que se $\rho(\vec{r})$ variar de maneira suficientemente lenta, pode se escrever $E_{xc}[\rho]$ como:

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))d\vec{r} \quad (4.13)$$

Substituindo as Equações 4.12 e 4.13 na Equação 4.11, tem-se que o funcional de energia pode ser escrito da seguinte forma:

$$E[\rho] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + T[\rho] + \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))d\vec{r} \quad (4.14)$$

Para obter o mínimo do funcional de energia deve-se minimizar $E[\rho]$ acrescentando os multiplicadores de Lagrange, μ , com o vínculo de que o número total de elétrons, N permanece constante. (KOHN; SHAM, 1965) Assim,

$$\int \rho(\vec{r})d\vec{r} = N \iff \int \rho(\vec{r})d\vec{r} - N = 0 \quad (4.15)$$

$$\delta \left(E[\rho] - \mu \left[\int \rho(\vec{r})d\vec{r} - N \right] \right) = 0 \quad (4.16)$$

A partir da equação 4.16, obtém-se

$$\int \delta\rho(\vec{r}) \left\{ \frac{\delta T}{\delta\rho} + v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}[\rho] - \mu \right\} d\vec{r} = 0 \quad (4.17)$$

Sendo v_{xc} consiste no potencial de troca (*exchange*) e correlação, que é dado por:

$$v_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho} \quad (4.18)$$

Agora, representando a densidade de carga pelo somatório dos quadrados dos módulos dos orbitais de Kohn-Sham de uma partícula, tem-se:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (4.19)$$

Tem-se a solução da equação 4.17 pode ser obtida resolvendo a equação de Schödinger de uma partícula, se forem satisfeitas as equações 4.15 e 4.19.

$$\left(\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}[\rho] \right) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (4.20)$$

ou ainda,

$$\hat{H}_{KS} \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (4.21)$$

onde ψ_i , são as autofunções introduzidas pelo vínculo, e v_{eff} consiste no potencial efetivo de Kohn-Sham, e este é dado por:

$$v_{eff} = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\rho) \quad (4.22)$$

As equações 4.19 e 4.20 são as equações autoconsistentes de Kohn-Sham. Para resolver estas equações de forma consistente, primeiramente se faz uma aproximação para a densidade de carga $\rho(\vec{r})$. Depois, através de critérios físicos aceitáveis, assume-se alguma forma para a dependência aproximada de E_{xc} na densidade, calcula-se então v_{xc} como uma função de \vec{r} . O conjunto de orbitais de Kohn-Sham é então utilizado para calcular outra nova densidade (Eq. 4.19), e assim o procedimento é repetido até que a densidade alcance a

convergência dentro de alguma tolerância. E então a energia dos elétrons é então calculada pela Eq. 4.14. Ou seja, para cada resolução das equações de Kohn-Sham a densidade de carga calculada para a interação N é comparada com a densidade de carga da interação $N-1$ e assim, guiados por esta comparação uma nova densidade de carga é assumida, este procedimento segue até a densidade de carga da interação N concordar com o critério pré-estabelecido, em geral 10^{-5} , com a densidade de carga obtida na interação $N-1$.

Com a teoria de Kohn-Sham, confirma-se que é possível representar o problema eletrônico por um conjunto equivalente de equações autoconsistentes de um elétron que se move sob ação de um potencial efetivo produzido pelos elétrons. Toma-se agora a DFT como uma teoria de campo médio e não mais uma teoria de muitos corpos. (VIANNA, 2004)

Cabe ressaltar que as soluções de Kohn-Sham não são de forma nenhuma triviais, principalmente do ponto de vista computacional. Um método adicional que torna este problema mais simples de ser tratado consiste no Método de pseudopotencial.

4.3.4 Funcionais de Troca e Correlação

Como na Teoria do Funcional Densidade, a energia total do sistema pode ser decomposta em três contribuições: energia cinética, energia Coulombiana e o potencial de troca-correlação. Essa decomposição é um formalismo exato, porém as expressões exatas para as interações de troca e correlação de muitos corpos são ainda desconhecidas. Isto é, quando a DFT for aplicada para sistemas reais, certas aproximações devem ser utilizadas para o potencial de troca e correlação. Para contornar esta dificuldade dois tipos de aproximações são feitas para o potencial de troca e correlação, denominadas: aproximação da densidade local (“*Local Density Approximation*” – LDA) e aproximação de gradiente generalizado (“*Generalized Gradient Approximation*” – GGA).

4.3.4.1 Aproximação da Densidade Local – LDA

A aproximação da densidade local consiste na mais utilizada e mais simples para funcional de troca e correlação. Esta aproximação é baseada no modelo de gás de elétrons, ela considera a densidade eletrônica igual energia de troca e correlação por elétrons de um gás de elétrons e é puramente homogênea. Ela pode ser escrita da seguinte forma:

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (4.23)$$

onde $\varepsilon_{xc}(\rho)$ é a energia de troca e correlação por elétron em um gás de elétrons homogêneo e $\rho(\vec{r})$ a densidade constante.

Na LDA cada elemento do volume contribui com a energia total de troca e correlação, pois considera-se como se fosse um sistema com a mesma densidade. Quando se usa a aproximação de densidade local usa-se o esquema proposto por Cerperley e Alder (CEPERLEY; ALDER, 1980) e a parametrização de Perdew e Zunger (PERDEW; ZUNGER, 1981). Caso a densidade eletrônica for fortemente não uniforme, a energia de troca e correlação usando a densidade local não é uma boa aproximação. Uma alternativa é expressar o funcional $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ em termos de gradiente da densidade de carga total, que consiste na aproximação de gradiente generalizado (GGA).

4.3.4.2 Aproximação de Gradiente Generalizado – GGA

Caso a densidade eletrônica não for fortemente uniforme a aproximação de gradiente generalizado é uma boa opção. Na GGA utiliza-se a aproximação de densidade local juntamente com o gradiente da densidade eletrônica da carga. A aproximação GGA pode ser apresentada da seguinte forma:

$$E_{xc}[\rho] = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (4.24)$$

Dependendo do método que for empregado para encontrar $\int f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d\vec{r}$, pode-se obter diferentes GGAs. As GGAs mais utilizadas são as PBE (PERDEW; BURKE; WANG, 1996), ela pode ser de dois tipos: GGA semi-empírico, os quais são ajustados a um conjunto de dados experimentais para algum material ou molécula de interesse, e o GGA não-empírico, ou *ab initio*, os quais satisfazem q um conjunto de vínculos teóricos.

Comparando as aproximações LDA e GGA, tem-se que a aproximação de gradiente generalizado descreve de melhor forma as energias de dissociação de moléculas e as

constantes de rede de metais alcalinas e de transição, por isso neste trabalho será utilizada a aproximação GGA. A aproximação GGA corrige alguns problemas em relação à LDA, porém não é válido para todos os sistemas. (FUCHS *et al.*, 1998)

4.4 PSEUDOPOTENCIAL

No método dos pseudopotenciais o forte potencial de caroço é substituído por um pseudopotencial e os elétrons de caroço são mantidos fixos em seus átomos de origem e somente os elétrons de valência participam do cálculo. Ou seja, com o objetivo de diminuir o custo computacional em cálculos com um grande número de elétrons, foi desenvolvida a teoria do pseudopotencial, simplificando os cálculos de estrutura eletrônica eliminando os estados eletrônicos de caroço. Logo, foi utilizado o método OPW (*Orthogonalized Plane Waves*- onda plana ortogonalizada), onde se considera que se pode dividir os estados eletrônicos presentes, em moléculas e sólidos em dois tipos,

- os elétrons do caroço - constituído pelo núcleo e elétrons que não são de valência;
- e os elétrons de valência, os elétrons da última camada, os quais são responsáveis pelas ligações químicas.

Os elétrons de caroço são fortemente ligados e mais próximos aos núcleos, e permanecem praticamente inalterados quando o átomo é colocado em diferentes ambientes químicos, ou seja, são vistos como quimicamente inertes. As suas funções de onda apenas apresentam uma importante contribuição para a ligação química, que consiste em forçar a ortogonalidade das funções de onda de valência para os autoestados de caroço, podendo assim eliminar a necessidade de incluir nos cálculos de estrutura eletrônica os estados de caroço. (HERRING, 1940)

Já os elétrons de valência são responsáveis pelas ligações químicas, logo, apresenta-se mais fracamente ligados ao núcleo, além disso, determinam as propriedades físicas. Os elétrons de valência estão sujeitos a um potencial menos atrativo e possuem orbitais mais suaves. Por estes motivos adota-se o Método dos Pseudopotencias, pois ele atua no caroço iônico, eliminando a necessidade de se introduzirem os estados do caroço. Assim, a função de onda nesta região será substituída por uma função suave e sem nodos, que pode ser descrita por um conjunto de ondas planas muito menor.

Apesar de não conseguirem descrever de forma correta os potenciais na região do caroço, as funções de onda são corretamente descritas na região de valência. Existem duas

linhas distintas no que se diz respeito a pseudopotenciais, a correspondente aos pseudopotenciais empíricos e os pseudopotenciais *ab initio*, ou se primeiros princípios, os quais são obtidos através da resolução da equação de Schrödinger. Dentre os pseudopotenciais *ab initio* de norma conservada utilizados pelo programa SIESTA (SOLER *et al.*, 2002) optou-se pela formulação de N. Troullier e J. L. Martins (1991), para realização dos cálculos desta Tese de doutorado. (TROULLIER; MARTINS, 1991)

Como já mencionado anteriormente, o método dos pseudopotenciais usa como fundamento o método OPW, onde os elétrons das camadas mais internas são mantidos fixos e as suas funções de onda são compostas por uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO) e os elétrons são descritos por uma onda plana ortogonal, as funções de onda dos elétrons das camadas mais internas.

Os pseudopotenciais suaves de Troullier-Martins são especialmente construídos para trabalhar dentro da teoria do funcional densidade, isso é feito utilizando a aproximação esférica, e então é resolvida a equação radial de Kohn-Sham autoconsistentemente para orbitais de Kohn-Sham pela equação (KOHN; SHAM, 1965):

$$\left[\frac{-1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V[\rho; r] \right] rR_{nl}(r) = \varepsilon_{nl} rR_{nl}(r) \quad (4.25)$$

onde $V[\rho; r]$ consiste no potencial autoconsistente de um elétron.

$$V[\rho; r] = \frac{-Z}{r} + V_H[\rho; r] + V_{xc}(\rho(r)) \quad (4.26)$$

Sendo $\rho(r)$ o somatório das densidades eletrônicas para as funções de onda ocupadas, $R_{nl}(r)$. $V_H[\rho; r]$ é o potencial de Hartree e $V_{xc}(\rho(r))$ o potencial de troca e correlação.

A grande maioria dos pseudopotenciais são construídos de modo a satisfazer quatro condições gerais,

1. as pseudofunções de onda de valência (PS), geradas para o pseudopotencial, não devem conter nós, isto é são desejadas pseudofunções suaves;

2. a pseudofunção de onda radial normalizada, com momento angular l deve ser igual a função de onda radial normalizada de todos os elétrons (AE) a partir do raio de corte, r_c , ou ao menos convergir rapidamente para este valor.

$$R_l^{PS}(\vec{r}) = R_l^{AE}(\vec{r}) \quad \text{para } r > r_c \quad (4.27)$$

3. a carga incluída dentro do raio de corte, para as duas funções de onda (PS e AE), deve ser igual.

$$\int_0^{r_c} |R_l^{PS}(\vec{r})|^2 r^2 d\vec{r} = \int_0^{r_c} |R_l^{AE}(\vec{r})|^2 r^2 d\vec{r} \quad (4.28)$$

4. os autovalores de valência obtidos com o cálculo envolvendo todos os elétrons e com o pseudopotencial devem ser iguais.

$$\varepsilon_l^{PS} = \varepsilon_l^{AE} \quad (4.29)$$

Os pseudopotenciais que obedecem estas condições são conhecidos como Pseudopotenciais de Norma Conservada e foram descritos por Hamann, Schluter e Chiang, em 1979. (HAMANN; SCHLÜTER; CHIANG, 1979) e mais tarde por Bachelet, Hamann e Schluter. (BACHELET; HAMANN; SCHLÜTER, 1982)

Uma vez que a pseudofunção de onda é obtida o pseudopotencial blindado pode ser encontrado por uma inversão da equação radial de Schrödinger.

$$V_{scr,l}^{PS}(r) = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{PS}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [rR_l^{PS}(r)] \quad (4.30)$$

O potencial iônico é obtido pela relação:

$$V_{ion,l}^{PS}(\mathbf{r}) = V_{src,l}^{PS}(\mathbf{r}) - V_H^{PS}(\mathbf{r}) - V_{xc}^{PS}(\mathbf{r}) \quad (4.31)$$

Cada componente do momento angular, l , sentirá um potencial diferente, pois há uma explícita dependência do pseudopotencial iônico com o momento angular da função de onda. Logo, operador do pseudopotencial iônico pode ser escrito como:

$$\hat{V}_{ion,l}^{PS}(\mathbf{r}) = V_{ion,local}^{PS}(\mathbf{r}) + \sum_l V_{nonlocal,l}(\mathbf{r}) \hat{P}_l \quad (4.32)$$

onde $V_{ion,local}^{PS}(\mathbf{r})$ consiste no potencial local e P_l é um operador de projeção para momento angular l . O termo não local, ou mais precisamente semi local é descrito da seguinte maneira:

$$V_{nonlocal,l}(\mathbf{r}) = \hat{V}_{ion,l}^{PS}(\mathbf{r}) - V_{ion,local}^{PS}(\mathbf{r}) \quad (4.33)$$

Durante a autoconsistência, pseudopotencial iônico permanece inalterado. Na equação 4.32 o pseudopotencial foi separado em dois termos, o termo local e o não local, que é dependente do momento angular l , o qual possui as correções devido a não localidade do pseudopotencial.

O potencial semilocal (Eq.4.33) pode ser transformado em um termo não local usando o procedimento de Kleinmam e Bylander. (KLEINMAN; BYLANDER, 1982)

$$V_{nonlocal,l}^{KB}(\mathbf{r}) = \frac{|V_{nonlocal,l}(\mathbf{r})\phi_l^{PS,0}\rangle\langle\phi_l^{PS,0}|V_{nonlocal,l}(\mathbf{r})|}{\langle\phi_l^{PS,0}|V_{nonlocal,l}(\mathbf{r})|\phi_l^{PS,0}\rangle} \quad (4.34)$$

onde $V_{nonlocal,l}(\mathbf{r})$ é o potencial semilocal, e $\phi_l^{PS,0}$ é a referência atômica da pseudofunção de onda, incluindo a componente do momento angular para o qual o pseudopotencial foi calculado.

A separação do pseudopotencial em parte local e não local, aumenta muito a eficiência dos códigos computacionais que usam os pseudopotenciais. Esta separação é de grande importância para o programa SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*), (SOLER *et al.*, 2002) que será usado os cálculos computacionais neste trabalho.

Será utilizado o potencial de Troullier-Martins (TROULLIER; MARTINS, 1991) neste trabalho, este potencial garante rápida convergência para o cálculo de energia total do sistema e para as suas propriedades. Esta convergência é encontrada sem considerar a escolha da estrutura representativa do cristal, da constante de rede ou da posição atômica interna. O potencial de Troullier-Martins consiste em uma generalização do pseudopotencial de Kerker e obedece ao critério da norma conservada. (KERKER, 1980) O pseudopotencial mais suave é gerado pelo procedimento de Kerker, que possibilita gerar e parametrizar um conjunto de pseudopotenciais de norma conservada. (BACHELET; HAMANN; SCHLÜTER, 1982)

Troullier e Martins propuseram que a ordem n do polinômio $p(\vec{r})$ fosse aumentada, para que os coeficientes adicionais pudessem fornecer o grau de liberdade variacional necessário para aumentar a suavidade dos pseudopotenciais em questão, sem aumentar o raio de corte. O comportamento das pseudofunções pode ser melhorado se for considerado os coeficientes ímpares do polinômio como sendo nulos. Então, o polinômio usado por Troullier-Martins, de ordem seis em r^2 , é dado por:

$$p(\vec{r}) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} \quad (4.35)$$

Desse modo, existem algumas condições para determinar os coeficientes, essas condições são referentes à: conservação de norma, continuidade da pseudofunção de onda e das primeiras quatro derivadas no raio de corte e curvatura do pseudopotencial blindado na origem considerado nulo, e que dá origem a pseudopotenciais suaves.

4.5 PROGRAMA SIESTA

O código computacional Siesta (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) foi desenvolvido e implementado a partir do método autoconsistente de funcional densidade usando potenciais de norma conservada e uma combinação numérica

linear de um conjunto de bases de orbitais atômicos (LCAO) que inclui múltiplos zeta e orbitais polarizados. Troca e correlação são tratados com aproximações de densidade local (LDA) e gradiente generalizado (GGA). As funções de base e a densidade eletrônica são projetadas no espaço real dividido em uma malha, para calcular a energia de Hartree, o potencial de troca e correlação e seus elementos de matriz. (SOLER *et al.*, 2002)

4.5.1 Hamiltoniano Eletrônico

O hamiltoniano de Kohn-Sham pode apresentar a seguinte forma:

$$H_{KS} = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}, \rho) \right] \quad (4.36)$$

Tomando o método do pseudopotencial tem-se que no Hamiltoniano de Kohn-Sham pode se separar o potencial iônico em potencial local e não local, que conforme Kleinman-Bylander, (KLEINMAN; BYLANDER, 1982) pode ser escrito como:

$$H_{KS} = \left[T + \sum_{at} \left(V_{at}^{local}(\vec{r}) + V_{at}^{nlocal}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right) \right] \quad (4.37)$$

Onde a parte local, $V_{at}^{local}(\vec{r})$, consiste em um operador de longo alcance e a parte não local do pseudopotencial é o operador de longo alcance. A parte local do pseudopotencial toma o raio de corte e ainda a forma de Z/r , sendo Z a carga atômica desprezando a carga dos elétrons do caroço e r o raio de corte. No código Siesta pode se eliminar o longo alcance em r separando a carga eletrônica em uma soma dos átomos neutros e isolados, $(\rho_0(\vec{r}))$ e uma carga de deformação, $(\delta\rho(\vec{r}))$, que considera a informação da redistribuição de carga devido às ligações químicas. Esta decomposição da carga eletrônica pode ser transmitida ao potencial de Hartree, considerando a linearidade da equação de Poisson:

$$V_H(\rho) = V_H(\rho_0 + \delta\rho) = V_H(\rho_0) + \delta V_H(\rho) \quad (4.38)$$

Então, é definido o potencial neutro do átomo a partir da soma da parte local do pseudopotencial com o potencial de Hartree, o qual é gerado pela densidade de carga. Logo, o potencial deve se anular fora do raio de corte do orbital mais estendido, com o intuito de manter a neutralidade. Logo a parte não local do pseudopotencial pode ser escrita como:

$$V_{at}^{neutro}(\vec{r} - \vec{R}_{at}) = V_{at}^{local}(\vec{r} - \vec{R}_{at}) + V_{at}^H(\rho_0) \quad (4.39)$$

A parte do potencial de curto alcance apresenta dependência do momento angular, e pode ser decomposta segundo a proposta de Kleinman-Bylander. (KLEINMAN; BYLANDER, 1982). Assim, o hamiltoniano pode ser apresentado como:

$$H_{KS} = \left[T + \sum_{at} V_{at}^{nlocal}(\vec{r}) + \sum_{at} V_{at}^{neutro}(\vec{r}) + \delta V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \quad (4.40)$$

Portanto, tem-se que os elementos da matriz dos dois primeiros termos da Eq. 4.40 irão envolver apenas integrais de funções das distâncias entre os seus centros somente, que são calculadas no espaço recíproco como uma função da distância entre os átomos. As matrizes de *overlap* são resolvidas de forma equivalente. O terceiro termo da equação, a parte não local do pseudopotencial, pode ser calculado através da interpolação sobre os pontos do *grid*, e estes são considerados como função das distâncias interatômicas, os demais termos são calculados em função da densidade de carga no espaço real, e a densidade de carga em cada ponto do *grid* é calculada pela matriz de densidade monoelétrica, sendo estas definidas a partir das autofunções do hamiltoniano.

A densidade de carga é calculada em cada ponto no espaço que se discretiza, nestes pontos também se calculam outros parâmetros como, potencial de Hartree, potencial de troca e correlação e potencial do átomo neutro, para calcular estes valores precisa-se as somas somente sobre os pontos que os orbitais de base se interceptam, ou seja, no *overlap*.

4.5.2 Supercélula

Com o método de supercélula pode-se tornar o sistema periódico através da repetição da célula unitária básica, o que é uma aproximação eficaz (MARTIN, 2004). Este método foi utilizado neste trabalho para analisar se existe interação das moléculas entre elas, o que não é de interesse neste caso. Na Figura 4.2 está um exemplo de uma problemática estudada neste trabalho, mostrando a interação das moléculas, assim sendo possível notar que há a necessidade de se aumentar a célula unitária básica do nanotubo de carbono.

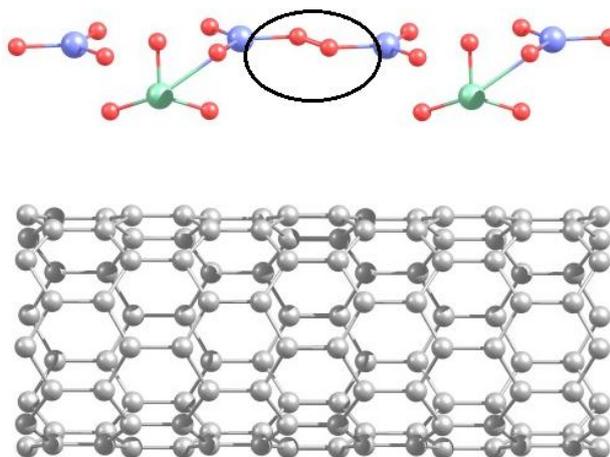


Figura 4.2: Representação de uma parte da supercélula, onde dois átomos de hidrogênio interagem entre si (no detalhe).

4.5.3 Funções de Base

Uma vez construído o Hamiltoniano eletrônico do sistema, necessita-se encontrar uma maneira correta de descrever as funções de onda. Dentre os diversos métodos fundamentados na DFT, as funções localizadas que descrevem o orbital eletrônico são as que melhor desempenho computacional. Entre os que mais se destacam estão os métodos de ordem-N, onde o esforço computacional varia com o número de átomos do sistema, ou seja, a eficiência dependerá do número de funções de base por átomo e do tamanho da região em que as funções se estendem. (JUNQUERA *et al.*, 2001) Em métodos ordem-N ocorre uma forte dependência da dispersão das matrizes do Hamiltoniano e do *overlap*. Esta dispersão requer certa negligência aos elementos de matriz que são pequenos o suficiente ou utilizam orbitais de base rigorosamente confinados, quer dizer, para que não ocorra interação entre os átomos da célula com os novos orbitais inseridos acima de um raio de corte, sendo assim devem apresentar o valor zero a partir de certo raio. Esta abordagem é tomada, pois ela mantém a

energia estritamente variacional, facilitando assim o teste de convergência e relação ao raio de confinamento (SOLER *et al.*, 2002).

A principal vantagem dos orbitais atômicos consiste na sua eficiência, pois menos orbitais são necessários por elétron para uma precisão similar, ou seja, um baixo custo computacional e resultados com boa precisão. E sua principal desvantagem é a falta de sistemática para a convergência ideal, ou seja, é necessário um cuidado especial ao se ajustar as bases para cada tipo de átomo. (ARTACHO, E. *et al.*, 2016). No programa SIESTA para resolver a equação de Kohn-Sham, é necessário utilizar um conjunto de funções de base para descrever os pseudo orbitais $\psi_i(\vec{r})$. Então ele emprega orbitais atômicos numéricos localizados (NAO – *Numerical Atomic Orbitals*) como base.

Com a finalidade de se obter orbitais atômicos numéricos, utiliza-se a equação de Schrödinger para os pseudo-átomos isolados, com aproximação similar para sólidos e moléculas, isto é, apresenta o mesmo tipo de potencial de *exchange*-correlação e o mesmo pseudopotencial. (ARTACHO *et al.*, 1999; JUNQUERA *et al.*, 2001) as funções de base tem sua localização garantida pela imposição da seguinte condição de contorno: adição de um potencial de confinamento ou multiplicação de orbitais de átomos livres por uma função de corte. Desta forma, existem três formas de descrever as principais características para o conjunto de base de orbitais atômicos:

- número de orbitais por átomo;
- alcance dos raios de corte dos orbitais;
- forma de confinamento dos NAOs (SOLER *et al.*, 2002).

4.5.3.1 Número de Orbitais por Átomo

Os orbitais de Kohn-Sham, $\psi_i(\vec{r})$, podem ser expandidos em funções de base que são os orbitais pseudo-atômicos, φ_i , e depois estes orbitais são expandidos nas funções ζ (zeta). Para se ter uma liberdade variacional para os casos estudados, cada orbital deve ser expandido em uma combinação linear dos ζ , o que leva a uma maior liberdade variacional maior.

Pode-se ter, usando os NAO's, desde bases simples (*single- ζ*) como bases mais completas, que é o caso da *multiple- ζ* . No código SIESTA, o número de cada ζ dá o nome à base atômica, desse modo, uma única função ζ constitui uma base *single- ζ* (SZ); duas funções- ζ uma base *double- ζ* (DZ), e muitas bases- ζ uma base *multiple- ζ* (MZ).

Muitas vezes o número de funções ζ pode melhorar significativamente os resultados, para um melhor resultado, pode-se ainda acrescentar uma flexibilização angular às bases, ou seja, as funções de polarização (P). (SOLER et al., 2002) Estas funções de polarização consistem nas soluções perturbativas do problema do átomo em um campo elétrico fraco. As soluções são funções de momento angular mais alto; desse modo, acrescentam mais flexibilidade variacional ao problema, além disso, na maioria dos casos elas também representam melhor as distorções na densidade de carga, referente aos campos elétricos internos do sólido.

4.5.3.2 Alcance dos Orbitais

O uso de orbitais atômicos estritamente localizados nas simulações computacionais no SIESTA apresenta uma grande vantagem, ou seja, com isso as interações se estendem em uma região finita de átomos vizinhos. Logo, quando um certo orbital não apresenta sensibilidade a variação da dimensão do sistema, ou seja, quando se aumenta o tamanho este orbital não poderá interagir com os novos orbitais inseridos na supercélula se estes estiverem além dos seus raios de corte.

Portanto, a primeira dificuldade desta abordagem consiste em encontrar uma forma sistemática de definir todos os raios das funções de bases. Então, utiliza-se a correção na energia, do inglês, *energy-shift* (ΔE_s), isto é um incremento na energia que sofre o orbital quando está confinado para definir os raios em função de um só parâmetro (ΔE_s) (ARTACHO et al., 1999; SOLER et al., 2002). Assim, este procedimento gera o crescimento da curvatura do orbital e, conseqüentemente aumenta sua energia cinética.

Portanto, ao limitar os raios de modo que esta correção de energia, ΔE_s , seja a mesma para todos os orbitais, determina-se uma base compensada a qual evita a transferência de cargas espúrias. Ao ser utilizado um menor *energy-shift* mais rigorosa deverá ser a base, logo mais estendidas serão as funções bases e, conseqüentemente, maior será o raio de corte.

4.5.3.3 Forma de Confinamento dos NAO's

Durante a aproximação dos pseudopotenciais se faz necessário que as funções de base se ajustem à forma do pseudopotencial na região próxima ao núcleo. Utilizando as soluções do Hamiltoniano de Kohn-Sham como base para o pseudopotencial correspondente ao átomo

livre, pode se encontrar funções de base que se adaptem ao formato do pseudopotencial na região do caroço. Para os que apresentam raios maiores, a forma dos orbitais depende do raio de corte e também da forma que se produz o confinamento. A forma mais utilizada deste potencial confinado impede os problemas de confinamento abruptos e ao mesmo tempo evita descontinuidades, pois se anula na região do caroço. Este potencial apresenta forma contínua, assim como suas derivadas contínuas em um raio interno (r_i), divergindo em r_c e assegurando uma localização suave. (ARTACHO *et al.*, 1999) E ele pode ser escrito como:

$$V(\vec{r}) = V_0 \frac{e^{-\frac{r_c - r_i}{r - r_i}}}{r_c - r} \quad (4.41)$$

4.6 CÁLCULO DE ENERGIA DE LIGAÇÃO

A energia de ligação (E_L) envolvida no processo consiste em um fator de grande relevância para caracterizar a intensidade de uma interação entre duas estruturas, por exemplo A e B, podendo complementar o estudo das propriedades eletrônicas e estruturais dos sistemas. Esta energia está fundamentada na diferença entre a energia do sistema AB interagente e a soma das energias das estruturas A e B isoladas. Conforme a metodologia deste trabalho, a maneira mais apropriada de se calcular esta energia de ligação é através da equação:

$$E_l = E_{AB} - E_A - E_B \quad (4.42)$$

Sendo que E_{AB} consiste na energia do sistema, E_A e E_B são as energias dos sistemas A e B isolados.

Como metodologia de estudo para os sistemas mais complexos (T(8,0)+complexo de titânio+cromato), foram usadas duas formas de cálculo de energia de ligação, a primeira forma (E_{L1}) mostra a interação entre o NTCPS (T(8,0)) e o complexo de titânio (Eq.4.43).

$$E_{L1} = -[E_T - E_{T(8,0)} - E_{CT}] \quad (4.43)$$

Onde E_T é a energia total dos sistemas interagido, $E_{T(8,0)}$ é a energia do NTCPS isolado e E_{CT} é a energia do complexo de titânio isolado.

A segunda equação que foi usada para calcular a energia (E_{L2}) entre o NTCPS mais o complexo de Titânio e a molécula com Cr(VI) é mostrada a seguir:

$$E_{L2} = -[E_T - E_{L1} - E_{Cr(VI)}] \quad (4.44)$$

Onde E_{L1} é dado pela Eq. 4.43, e consiste na energia de ligação entre o NTCPS e o complexo de titânio, $E_{Cr(VI)}$ é a energia da molécula que contem o cromo hexavalente (cromatos) e E_T é a energia total do sistema.

5. RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados de cálculos de primeiros princípios para as moléculas envolvidas neste trabalho, assim como as interações de adsorção de Cr (VI) a partir moléculas de cromato (CrO_4^{-2}) e dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$) em nanotubos de carbono de camada simples funcionalizados com TiO_2 , TiO_4H_4 e $\text{Ti}_2\text{O}_6\text{H}_4$. Na seção 5.1 serão discutidos os resultados das interações das moléculas separadamente dos nanotubos de carbono para depois comparar com as interações delas com os NTC, para poder analisar se apresentam diferença na adsorção do cromo hexavalente. Na seção subsequente, 5.2, serão apresentados os resultados dos cálculos das interações das moléculas. No capítulo 5.3 serão, finalmente, serão mostrados os resultados dos cálculos das interações das moléculas com os nanotubos.

A avaliação de todas as estruturas, assim como dos sistemas estudados na adsorção de Cr (VI) em nanotubos de carbono funcionalizados com compostos de titânio foi realizada através do código SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) (ARTACHO, E. *et al.*, 2016), que implementa a teoria *ab initio*, baseada na DFT, para realizar cálculos de estrutura eletrônica. Em todos os cálculos de primeiros princípios (*ab initio*) foi utilizada a aproximação GGA para a descrição do potencial de *exchange-correlação*, já que a aproximação de gradiente generalizado é a que melhor descreve as energias de dissociação de moléculas e as constantes de rede de metais de transição utilizados neste trabalho (FUCHS *et al.*, 1998). Os pseudopotenciais de Troullier-Martins descrevem a interação entre o caroço iônico e os elétrons de valência (TROULLIER; MARTINS, 1991), de modo que os orbitais moleculares foram descritos por meio de uma base localizada DZP e o alcance destas funções de base foi limitado através da adoção de um raio de corte, que foi definido por um *energy shift*, igual a 0,05 eV. Com o intuito de encontrar a estrutura com maior estabilidade, que represente os sistemas em estudo, as geometrias atômicas foram otimizadas através do cálculo das forças sobre cada átomo, de modo que as estruturas foram relaxadas até que as forças residuais fossem menores que 0,05 eV/Å.

5.1 PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ESTRUTURAIS DOS NANOTUBOS E MOLÉCULAS ISOLADOS

Nesta seção são apresentados os resultados dos cálculos de primeiros princípios para os nanotubos e as moléculas isolados estudados neste trabalho, tais como (8,0) NTC, TiO_2 , TiO_4H_4 , $\text{Ti}_2\text{O}_6\text{H}_4$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ e CrO_4^{-2} .

5.1.1 Propriedades estruturais e eletrônicas do NTCPS (8,0)

Neste estudo foram avaliadas inicialmente, as propriedades eletrônicas e estruturais do NTCPS (8,0), que foram utilizados neste trabalho no estudo de adsorção de Cr (VI). O NTCPS (8,0) apresenta um diâmetro da ordem de 6,3 Å e sua célula unitária possui 32 átomos de carbono. Ao analisar a geometria do NTCPS isolado, mostrado na Figura 5.1 (a), foi encontrado o comprimento das ligações C-C como sendo em torno de 1,44 Å, o que condiz com os resultados da literatura (FAGAN, 2003).

Já na estrutura eletrônica de bandas do tubo (8,0), mostrada na Figura 5.1 (b), pode-se observar o *gap* de energia da ordem de 0,59 eV, no ponto de alta simetria Γ , sendo este um tubo semicondutor. A energia de Fermi do NTCPS do tipo (8,0) encontrada nos cálculos foi da ordem de -4,537 eV.

Na Figura 5.1 (b), os plots de densidade de carga eletrônica para o último nível da banda de valência e para o primeiro nível da banda de condução são identificados como regiões definidas por linhas pontilhadas, denominados níveis π (banda de valência) e π^* (banda de condução). Neste trabalho foram usados NTCPS puros do tipo (8,0), logo, observa-se que a contribuição de carga é igual para todos os átomos de carbono do nanotubo. Quanto ao *plot* da densidade de carga para banda de valência e banda de condução, ambos apresentam caráter π da interação C-C do tubo. Nota-se ainda que a homogeneidade da estrutura de carga do tubo impede ligações químicas direcionais.

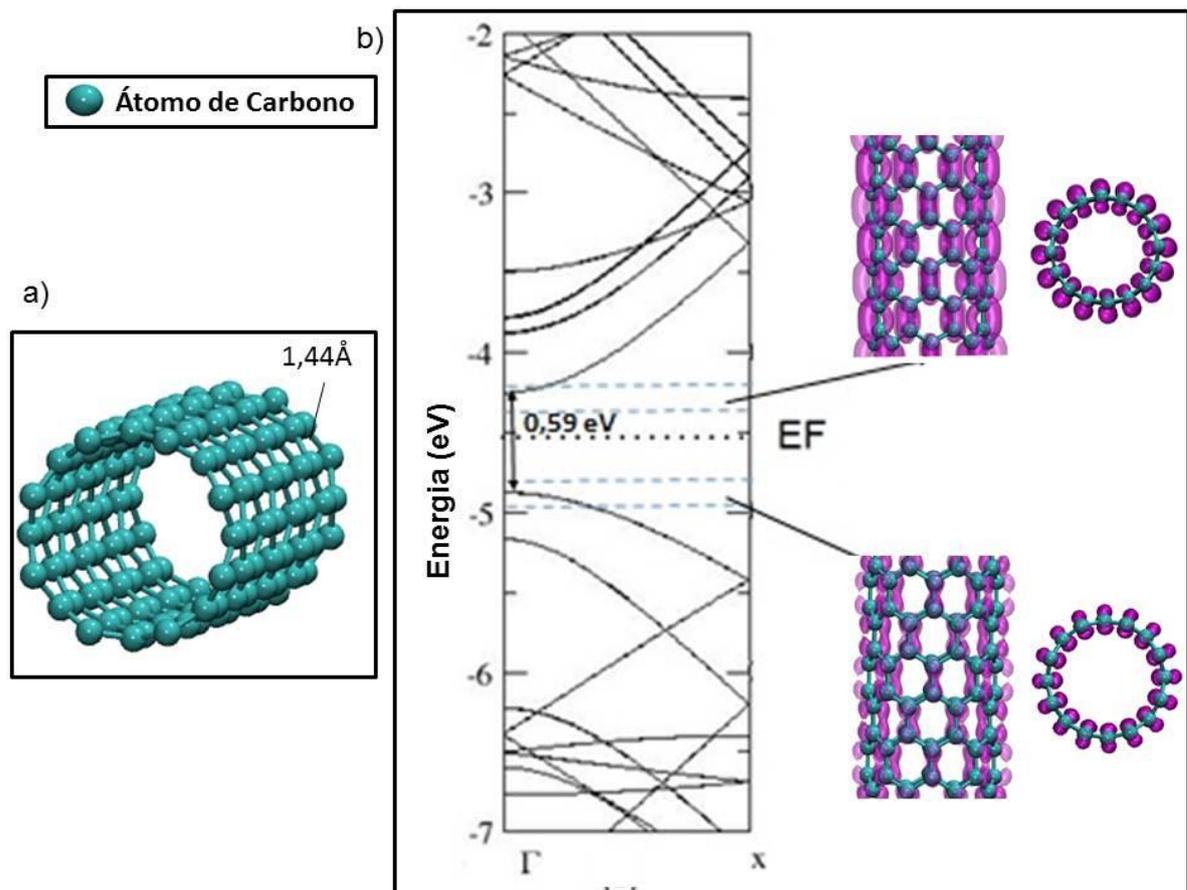


Figura 5.1: (a) Estrutura atômica de um NTCPS (8,0) relaxado. (b) Bandas de Energia do NTCPS com as suas densidades de cargas para as regiões indicadas na figura. (EF = Energia de Fermi)

5.1.2 Propriedades estruturais e eletrônicas das moléculas de titânio adsorvidas no NTCPS: TiO_2 , TiO_4H_4 e $Ti_2O_6H_4$

Os níveis de energia da molécula de óxido de titânio estão ilustrados na Figura 5.2 (b), ela apresenta os plots de densidade de carga para HOMO e LUMO, sendo a diferença de energia entre os estados de HOMO e LUMO desta molécula é de 2,22 eV. Pode-se observar que as bandas de densidade de carga do TiO_2 (Figura 5.2 (b)) são diferentes das bandas de densidade de carga do NTC (Figura 5.2 (b)), pois os nanotubos de carbono são cristais, ou seja, estruturas sólidas com repetições periódicas de estruturas atômicas. Já o óxido de titânio e as demais moléculas utilizadas neste trabalho consistem em um grupo de átomos/moléculas isoladas, logo, a estrutura eletrônica do material depende da estrutura configuracional.

Pode-se observar ainda na Figura 5.2 (b), que há uma maior concentração de carga do HOMO sobre os átomos de oxigênio, enquanto que a concentração de carga do LUMO está distribuída sobre o átomo de titânio. Sendo assim, a partir da concentração de carga do

HOMO, ou seja, estados de valência, pode-se utilizar estas regiões próximas aos oxigênios como centros de interação com os NTCs.

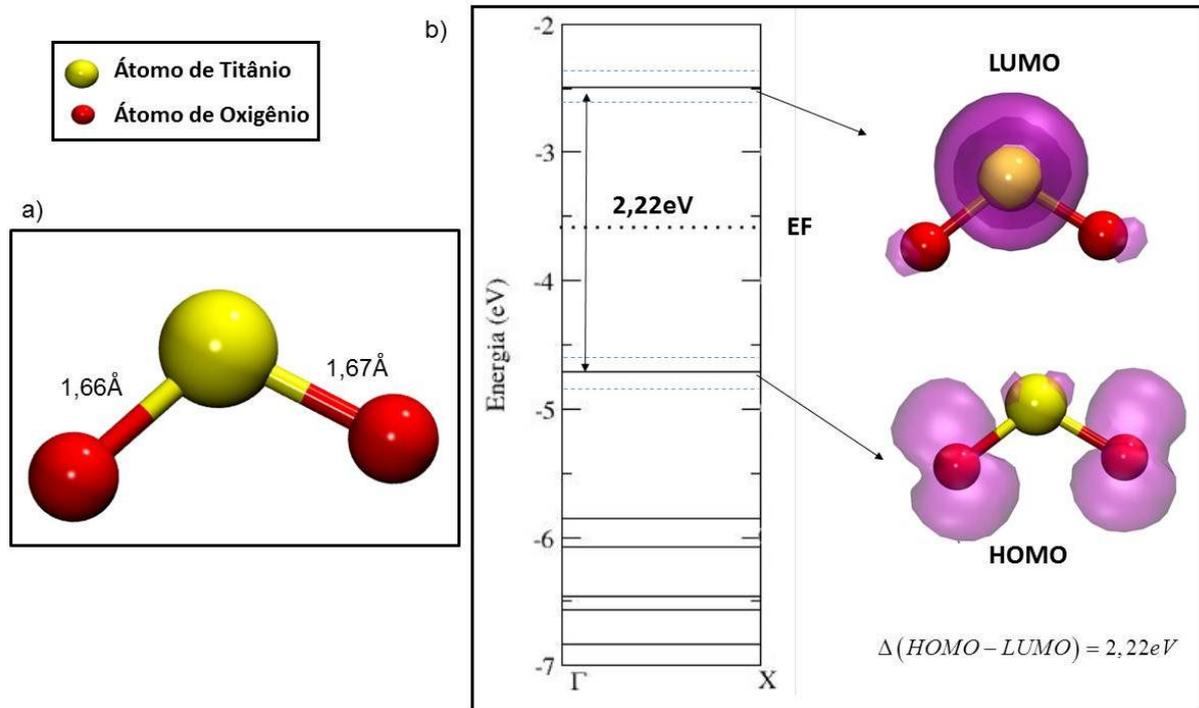


Figura 5.2: (a) Estrutura atômica relaxada do óxido de titânio (TiO_2). (b) Níveis de energia do TiO_2 com as densidades de carga.

Outra molécula estudada neste trabalho foi o complexo de titânio TiO_4H_4 , o qual exibe a geometria de equilíbrio apresentada na Figura 5.3 (a), e as distâncias entre os átomos são mostradas em Angstrons (Å) na figura, conforme a literatura (TSUCHIYA; WHITTEN, 2011).

A estrutura eletrônica de bandas da molécula TiO_4H_4 está ilustrada na Figura 5.3 (b), ela apresenta os plots de densidade de carga para HOMO e LUMO, sendo a diferença de energia entre os estados de HOMO e LUMO desta molécula de 4,4 eV. Com base na Figura 5.3 (b) observar-se que as bandas de densidade de carga do TiO_4H_4 são como as do TiO_2 , pois o TiO_4H_4 consiste também é uma molécula isolada, logo, sua estrutura eletrônica é representada por linhas.

Na Figura 5.3 (b), observa-se que existe uma maior concentração de carga do HOMO sobre os átomos de oxigênio, enquanto que a concentração de carga do LUMO está disseminada sobre o átomo de titânio. Desse modo, partindo da concentração de carga do HOMO, ou seja, dos estados de valência, pode valer-se destas regiões próximas aos átomos de oxigênios como centros de interação com os NTCs.

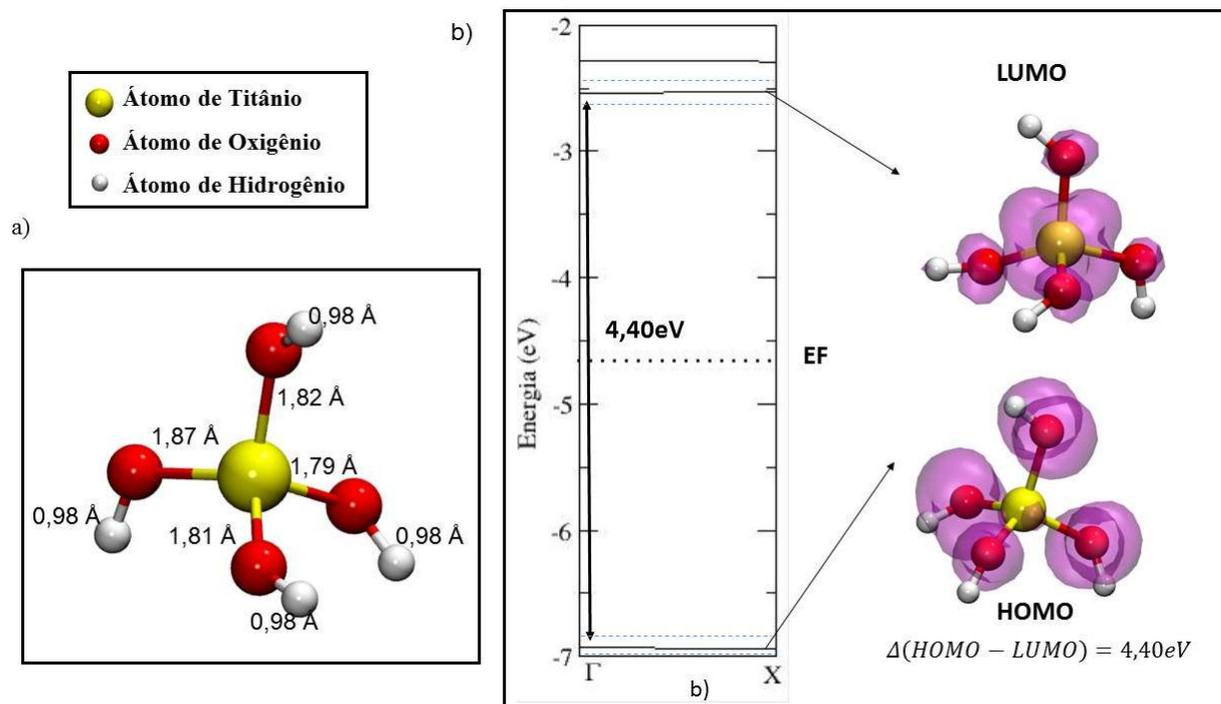


Figura 5.3: (a) Estrutura atômica relaxada do complexo de titânio (TiO₄H₄). (b) Níveis de energia do TiO₄H₄ com as densidades de carga.

Neste trabalho foi utilizado, no estudo das adsorções, também o composto de titânio $Ti_2O_6H_4$, sua geometria e as distâncias entre os seus átomos são apresentados na Figura 5.4 (a). Esta estrutura foi calculada utilizando o método de primeiros e está de acordo com a literatura (TSUCHIYA; WHITTEN, 2011).

Na Figura 5.4 (b), é mostrada a estrutura de níveis eletrônicos da molécula $Ti_2O_6H_4$, observa-se que as bandas de densidade de carga do $Ti_2O_6H_4$. Nesta figura também são apresentados os plots de densidade de carga deste composto, a variação entre HOMO e LUMO desta molécula é de 3,97 eV.

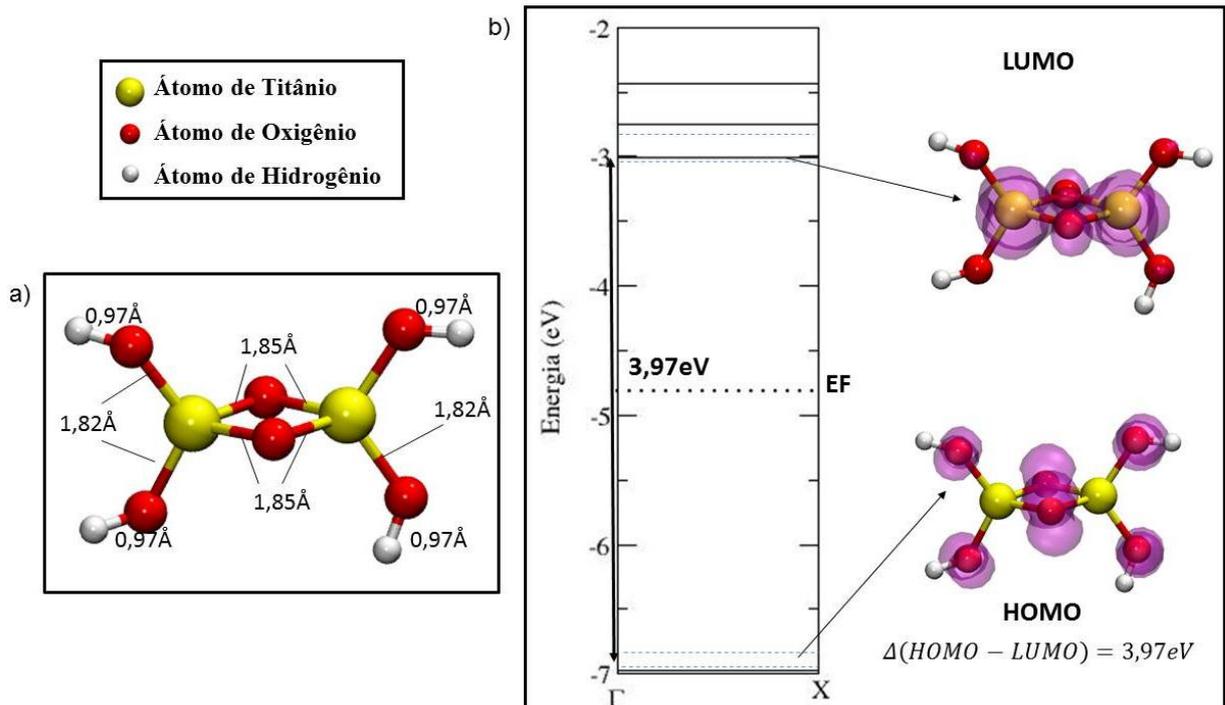


Figura 5.4: (a) Estrutura atômica relaxada do complexo de titânio ($Ti_2O_6H_4$) e suas distâncias atômicas. (b) Níveis de energia do $Ti_2O_6H_4$ com as suas densidades de carga.

Ainda na Figura 5.4 (b), pode-se observar que há uma significativa concentração de carga do HOMO sobre os átomos de oxigênio, enquanto que a concentração de carga do LUMO está disseminada sobre os átomos de oxigênio e de titânio. Logo, conforme a concentração de carga HOMO, pode-se dizer que as regiões adjuntas aos átomos de oxigênios funcionam como centros de interação com os nanotubos de carbono.

5.1.2 Propriedades estruturais e eletrônicas das moléculas de cromo hexavalente: cromato e dicromato

Neste trabalho, foram estudadas a redução e adsorção de duas das principais espécies de cromo hexavalente, os íons cromato (CrO_4) e dicromato (Cr_2O_7), quando adsorvidas em NTCs funcionalizados com compostos de titânio. Aqui, serão analisadas as propriedades estruturais e eletrônicas de cada uma destas moléculas de Cr(VI) envolvidas neste estudo.

Na Figura 5.5 (a) é mostrada a geometria de equilíbrio do cromato (CrO_4), são também apresentadas suas distâncias atômicas em Angstrons (Å) na figura.

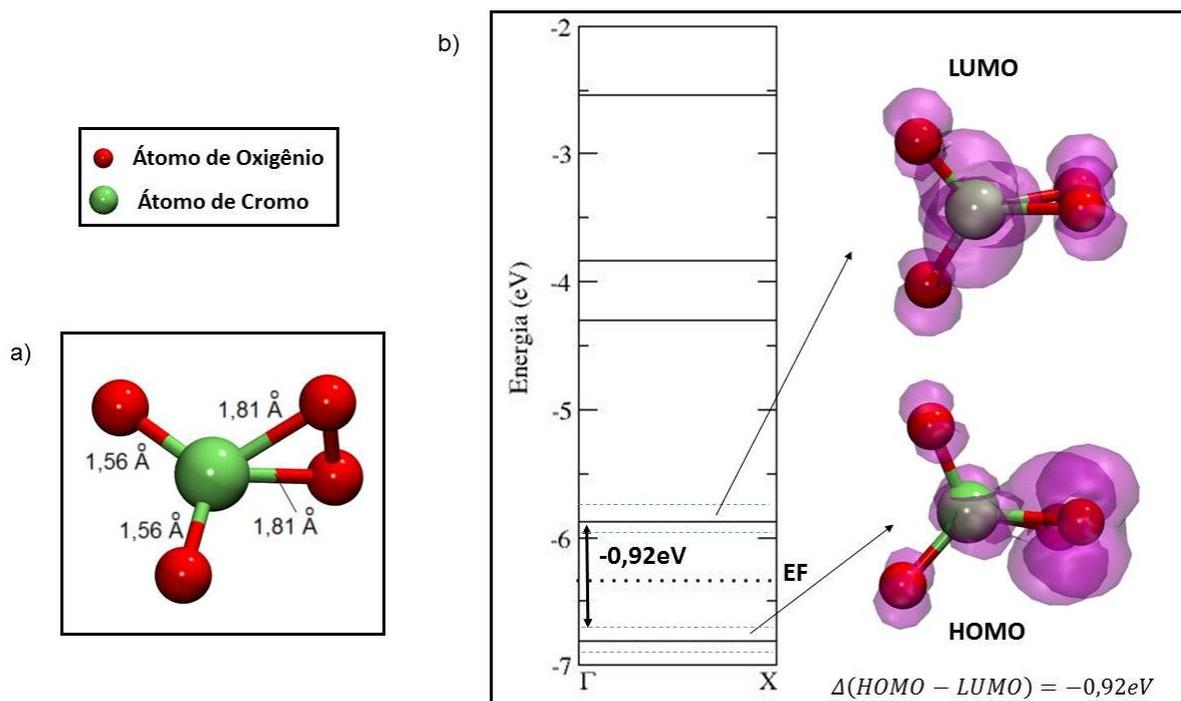


Figura 5.5: (a) Estrutura atômica relaxada do cromato (CrO_4) e suas distâncias atômicas. (b) Níveis de energia do CrO_4 com as suas densidades de carga e os plots de carga para HOMO e LUMO. A esfera de cor verde corresponde ao átomo de cromo, esta cor será mantida como padrão para estes átomos no decorrer do trabalho.

Na Figura 5.5 (b), é mostrada a estrutura de níveis eletrônicos da molécula do CrO_4 . Pode-se notar nas bandas de densidade de carga que o íon cromato tem sua estrutura eletrônica representada por linhas, possui uma energia de Fermi da ordem de -6,34 eV. Na Figura 5.5 (b), os plots de densidade de carga eletrônica para HOMO e para o LUMO, identificados como regiões definidas por linhas pontilhadas na banda de energia, também são apresentados. A variação de energia entre HOMO e LUMO do CrO_4 é de 0,92 eV.

Observa-se, também, que existe uma maior concentração de carga do HOMO sobre os átomos de oxigênio, nota-se que sobre um par de átomos de oxigênio, há uma maior concentração, isso se justifica por o cromato ser um íon. Assim, considerando a concentração de carga do HOMO, pode-se dizer que estas regiões próximas aos átomos de oxigênios servem como centros de interação com os compostos de titânio mostrados anteriormente. Já as concentrações de carga do LUMO estão disseminadas sobre o átomo de cromo.

O íon dicromato (Cr_2O_7) consiste em outra molécula que apresenta cromo hexavalente, e o qual foi estudado sua absorção neste trabalho. Na Figura 5.6 (a) encontra-se a geometria de equilíbrio do dicromato (Cr_2O_7), obtida através do programa SIESTA, nesta são indicadas, também, suas distâncias atômicas em Angstrons (Å).

A estrutura eletrônica de bandas do Cr_2O_7 , pode ser observada na Figura 5.6 (b). Por ser uma molécula 0 D, o íon cromato tem sua estrutura eletrônica representada por linhas nas bandas de energia e possui uma energia de Fermi da ordem de $-6,37$ eV. Ainda, na Figura 5.6 (b), os plots de densidade de carga eletrônica para HOMO e para o LUMO, identificados nas regiões definidas por linhas pontilhadas na banda de energia próximos dos níveis logo acima e abaixo do nível de Fermi, também são apresentados para a molécula de dicromato. A variação de energia entre HOMO e LUMO do dicromato é de $0,29$ eV.

Nas regiões de HOMO, notam-se concentrações de carga nos átomos de oxigênio como nos de cromo, e a concentração de carga do LUMO está disseminada também sobre os átomos de oxigênio e cromo, havendo uma menor concentração de carga nos átomos de oxigênio quando comparada as concentrações do HOMO.

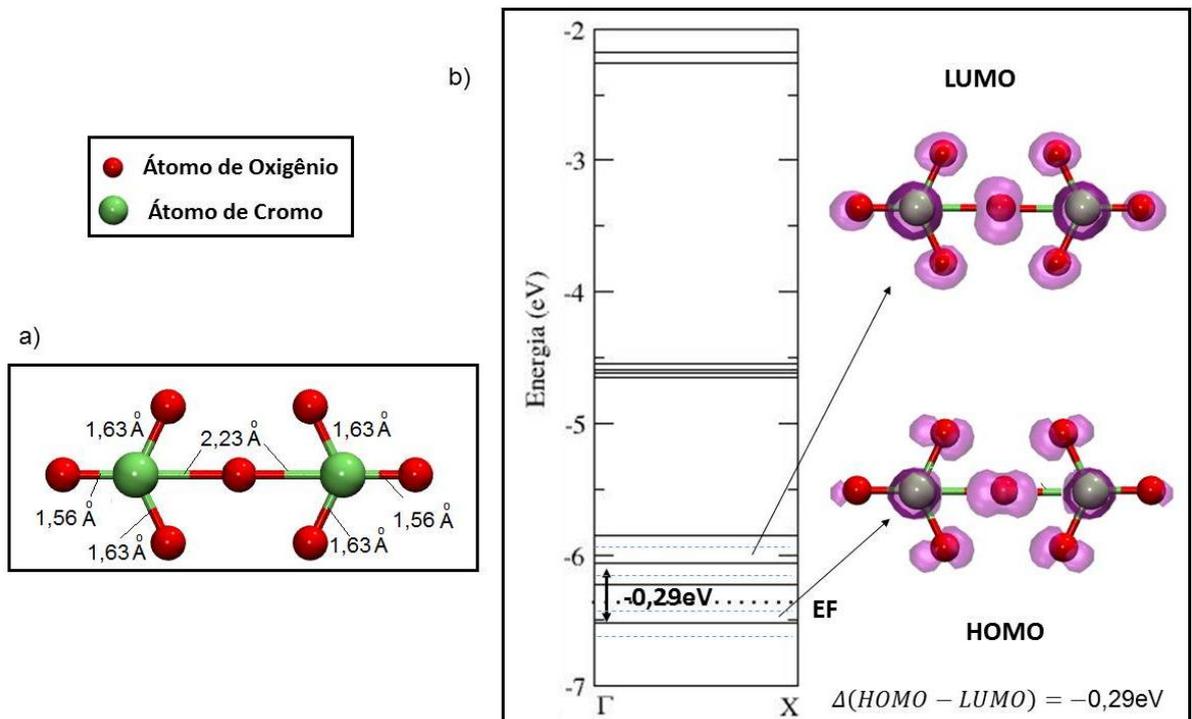


Figura 5.6: (a) Estrutura atômica relaxada do dicromato (Cr_2O_7) e suas distâncias atômicas. (b) Níveis de energia do Cr_2O_7 com as suas densidades de carga e os plots de carga para HOMO e LUMO.

5.2 PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ESTRUTURAIS DA ADSORÇÃO DO CROMATO E DICROMATO AOS COMPOSTOS DE TITÂNIO: TiO_2 , TiO_4H_4 E $Ti_2O_6H_4$

Para fins de comparações, foram realizados cálculos da possível adsorção do cromato e dicromato às moléculas dos compostos de titânio usados nos estudos dessa tese. Logo,

foram analisadas as propriedades eletrônicas e estruturais das seguintes moléculas que possuem titânio, TiO_2 , TiO_4H_4 e $Ti_2O_6H_4$, ao serem aproximadas do CrO_4 e Cr_2O_7 , moléculas usadas no estudo de adsorção de Cr (VI).

Nesta parte do estudo serão apresentados os cálculos realizados para o CrO_4 aproximado dos compostos de titânio, TiO_2 , TiO_4H_4 e $Ti_2O_6H_4$, e posteriormente para o Cr_2O_7 aproximado a estes mesmos compostos citados.

Primeiramente foi analisado o CrO_4 aproximado do TiO_2 , a sua geometria antes dos cálculos está mostrada na Figura 5.7 (a), e após os cálculos, a geometria de equilíbrio, está apresentada na Figura 5.7 (b), calculada no programa SIESTA. Nestas figuras também estão indicadas as principais distâncias entre os átomos em Angstroms (Å) antes e após a simulação. Pode-se observar que a distância entre o Cromo e o Titânio aumentou de 1,7 Å para 2,59 Å após o relaxamento das coordenadas, e ao se estabelecer a ligação a distância entre os oxigênios representados na Figura 5.7 (a) que era 1,6 Å passou a ser 1,38 Å, ainda nota-se que as demais ligações também sofreram variações. No estudo da adsorção do CrO_4 ao TiO_2 , foi obtido o valor de 3,03 eV para energia de ligação, este valor indica que houve uma forte interação entre as moléculas, resultando em uma adsorção química.

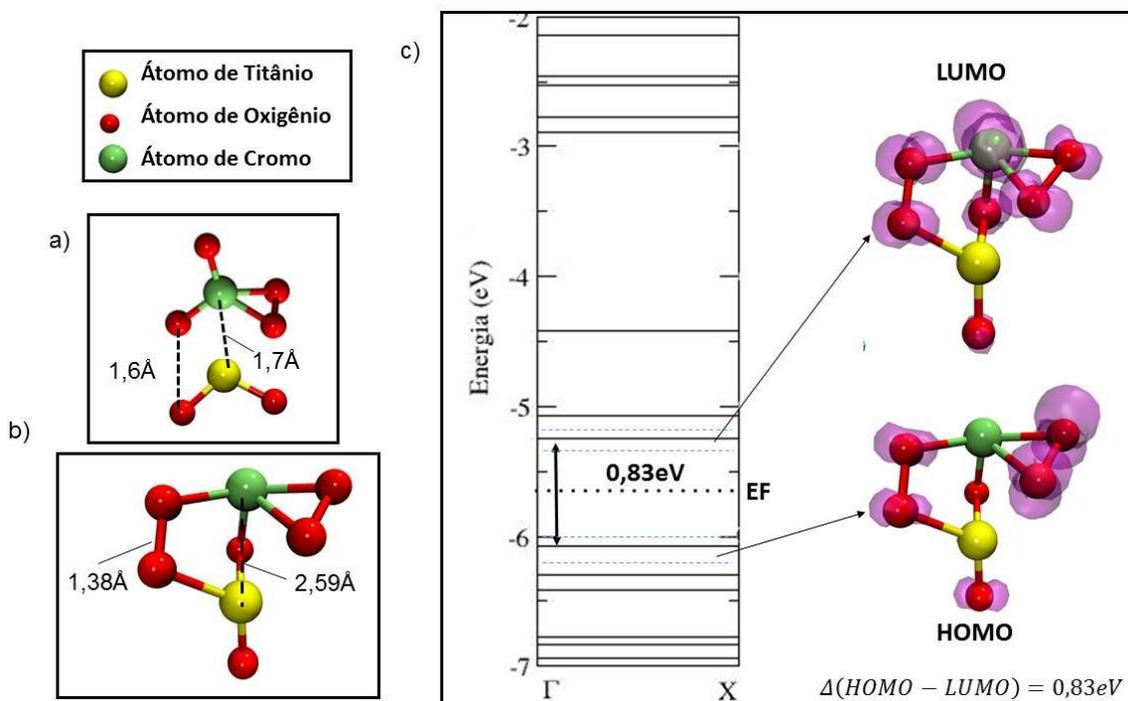


Figura 5.7: (a) Estrutura atômica inicial do sistema $TiO_2 + CrO_4$ e suas distâncias atômicas. (b) Estrutura atômica relaxada do sistema $TiO_2 + CrO_4$. (c) Níveis de energia do sistema, com as suas densidades de carga e os plots de carga

Já na estrutura eletrônica de bandas do sistema, $TiO_2 + CrO_4$, mostrada na Figura 5.7 (c), pode-se observar uma diferença entre o HUMO e LUMO da ordem de 0,83 eV, no ponto de alta simetria Γ . A energia de Fermi deste sistema encontrada nos cálculos foi da ordem de -5.65 eV.

Na Figura 5.7 (c), os plots de densidade de carga eletrônica estão identificados como regiões definidas por linhas pontilhadas, HOMO e LUMO. Quanto ao *plot* da densidade de carga para HOMO, observa-se que esta prevalece nos oxigênios, principalmente nos provenientes da molécula do cromato. No LUMO a densidade de carga se localiza nos oxigênios também, e no cromo existe uma grande localização de carga. Na banda de energias pode-se observar que a diferença entre HOMO e LUMO com a interação das moléculas diminuiu para 0,83 eV, comparando com as moléculas isoladas a diferença do HOMO e LUMO do TiO_2 era 2,2 eV e para o CrO_4 era de 0,92 eV.

Após foram realizados os cálculos para o cromato aproximado do TiH_4O_4 , a sua geometria antes dos cálculos é apresentada na Figura 5.8 (a), e sua geometria de equilíbrio está na Figura 5.8 (b). Na Figura 5.8 (a) e (b) também estão indicadas as principais distâncias entre os átomos em Angstroms (Å) antes e após a simulação. Pode-se observar que a distância entre o Cromo e o Titânio aumentou de 2,1 Å para 3,06 Å, não se estabelecendo ligação entre estes átomos, já entre os oxigênios representados na Figura 5.8 (a), a distância que era de 1,6 Å passou a ser 1,91 Å após o relaxamento das coordenadas, formando ligações entre os átomos. Nota-se que as demais ligações também sofreram variações, formando uma única molécula ligando o Cromo e o Titânio por meio de oxigênios, desse modo, o Cromo abandona seu estado hexavalente, o que se pretende encontrar com este trabalho, diminuindo sua toxicidade.

Foi encontrado o valor de 1,74 eV para energia de ligação do sistema, o que sugere uma forte interação entre as moléculas, CrO_4 e TiO_4H_4 , resultando em uma adsorção química entre elas.

A Figura 5.8 (c) apresenta a estrutura eletrônica de bandas do sistema $TiO_4H_4 + CrO_4$, pode-se observar uma diferença entre o HUMO e LUMO da ordem de 0,67 eV, no ponto de simetria Γ . Também foi encontrada a energia de Fermi deste sistema que foi da ordem de 6,14 eV.

Os plots de densidade de carga eletrônica estão identificados como regiões definidas por linhas pontilhadas, na Figura 5.8 (c), denominados níveis π (HOMO) e π^* (LUMO). Analisando o *plot* da densidade de carga para o último estado ocupado, observa-se que esta prevalece nos oxigênios da molécula formada e no cromo. Já no LUMO, a densidade de carga se localiza nos oxigênios, porém há uma diminuição de densidade de carga em oxigênios ligados ao titânio e ao hidrogênio. Observa-se ainda no cromo existe localização de densidade de carga e uma maior densidade de carga no átomo de titânio no LUMO.

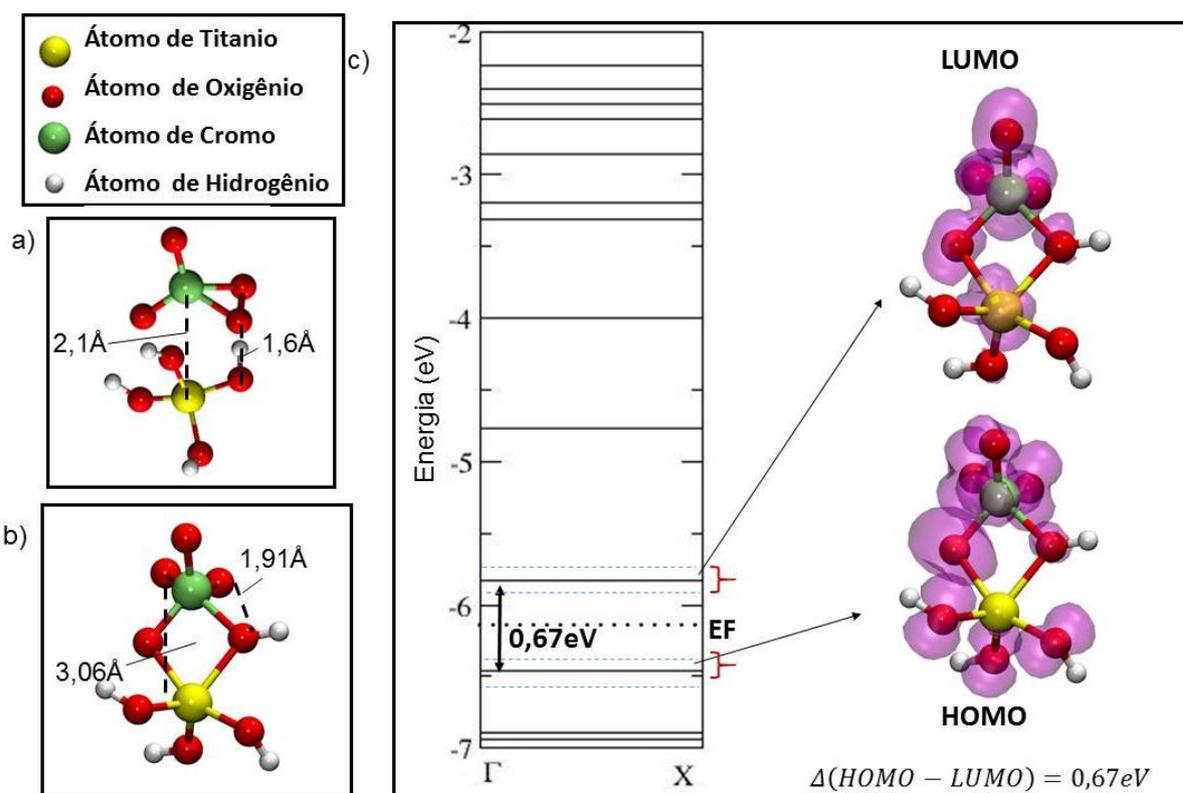


Figura 5.8: (a) Estrutura atômica inicial do sistema $TiO_4H_4 + CrO_4$ e suas distâncias atômicas. (b) Estrutura atômica relaxada do sistema $TiO_4H_4 + CrO_4$. (c) Níveis de energia do sistema, com as suas densidades de carga e os plots de carga.

Em seguida, são mostrados os resultados obtidos para o CrO_4 aproximado do $Ti_2H_6O_4$, a sua geometria anterior dos cálculos é apresentada na Figura 5.9 (a), e sua geometria de equilíbrio está na Figura 5.9 (b). Nas Figuras 5.9 (a) e (b) estão apontadas as principais distâncias entre os átomos em Angstrons (Å) antes e após a simulação. Nota-se que as distâncias entre os átomos mudaram se rearranjando, formando uma única molécula. Houve uma aproximação significativa entre o Cromo e com um dos oxigênios do composto de

Titânio, como de um Oxigênio do cromato com o átomo de Titânio, formando ligações, as distâncias diminuíram de 3,14 Å para 1,85 Å, e de 2,76 Å para 1,79 Å, o que pode ser observado na Figura 5.9 (a) e (b). Assim, o cromo deixa de ser hexavalente, deixando o cromo com uma toxicidade mais baixa. Foi encontrado o valor de 2,20 eV para energia de ligação do sistema, o que indica uma expressiva interação entre as moléculas, CrO_4 e $Ti_2O_6H_4$, ou seja, ocorreu uma adsorção química entre elas.

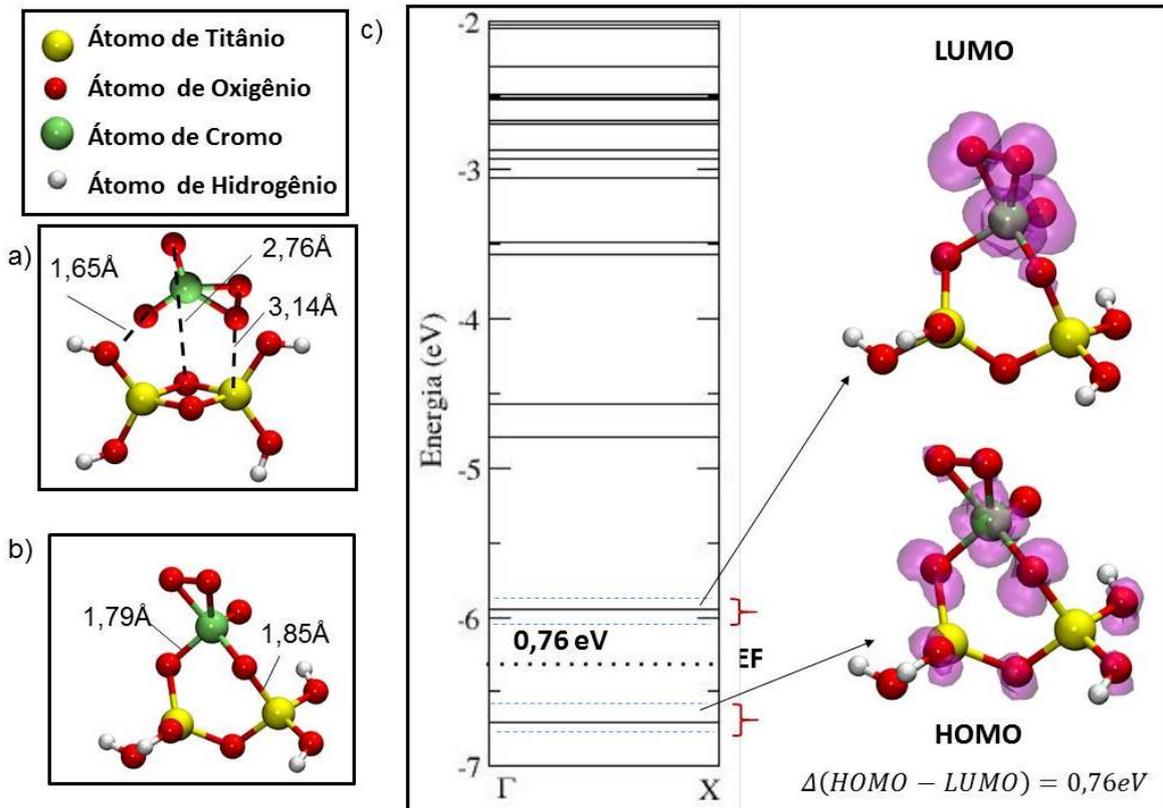


Figura 5.9: (a) Estrutura atômica inicial do sistema $Ti_2O_6H_4 + CrO_4$. (b) Estrutura atômica relaxada do sistema $Ti_2O_6H_4 + CrO_4$ (c) Níveis de energia do sistema, com as suas densidades de carga e os plots de carga.

A estrutura eletrônica de bandas do sistema $Ti_2O_6H_4 + CrO_4$ é mostrada na Figura 5.9 (c), nesta observou-se uma diferença entre o HOMO e LUMO da ordem de 0,76 eV, no ponto de alta simetria Γ . Também foi encontrada a energia de Fermi deste sistema que foi da ordem de -6,32 eV. Na Figura 5.9 (c) estão também identificados os plots de densidade de carga eletrônica, estão mostrados como regiões definidas por linhas pontilhadas, denominados níveis π (HOMO) e π^* (LUMO). Avaliando o *plot* da densidade de carga para o último estado ocupado, o HOMO, observa-se que a densidade localiza-se nos oxigênios da molécula formada e no cromo. Já no LUMO, a densidade de carga se localiza nos oxigênios ligados

diretamente ao cromo, apresentando uma maior concentração nos oxigênios originários da molécula do cromato.

Realizaram-se cálculos aproximando o dicromato do TiO_2 , a sua geometria antes dos cálculos é apresentada na Figura 5.10 (a), e sua geometria de equilíbrio na Figura 5.10 (b). As principais distâncias entre os átomos, em Angstroms (Å), antes e após a simulação estão indicadas também nas Figuras 5.10 (a) e (b). Observa-se que se formaram duas moléculas, uma de oxigênio e outra composta pelos demais átomos. Nota-se que as distâncias entre os átomos diminuíram após o relaxamento das coordenadas, deste modo, chega-se ao procurado, o cromo abandona seu estado hexavalente passando a ser menos tóxico. No estudo da adsorção do Cr_2O_7 ao TiO_2 , foi obtido o valor de 11,09 eV para energia de ligação. Este valor indica que houve uma interação bastante forte entre as moléculas, resultando em uma adsorção química.

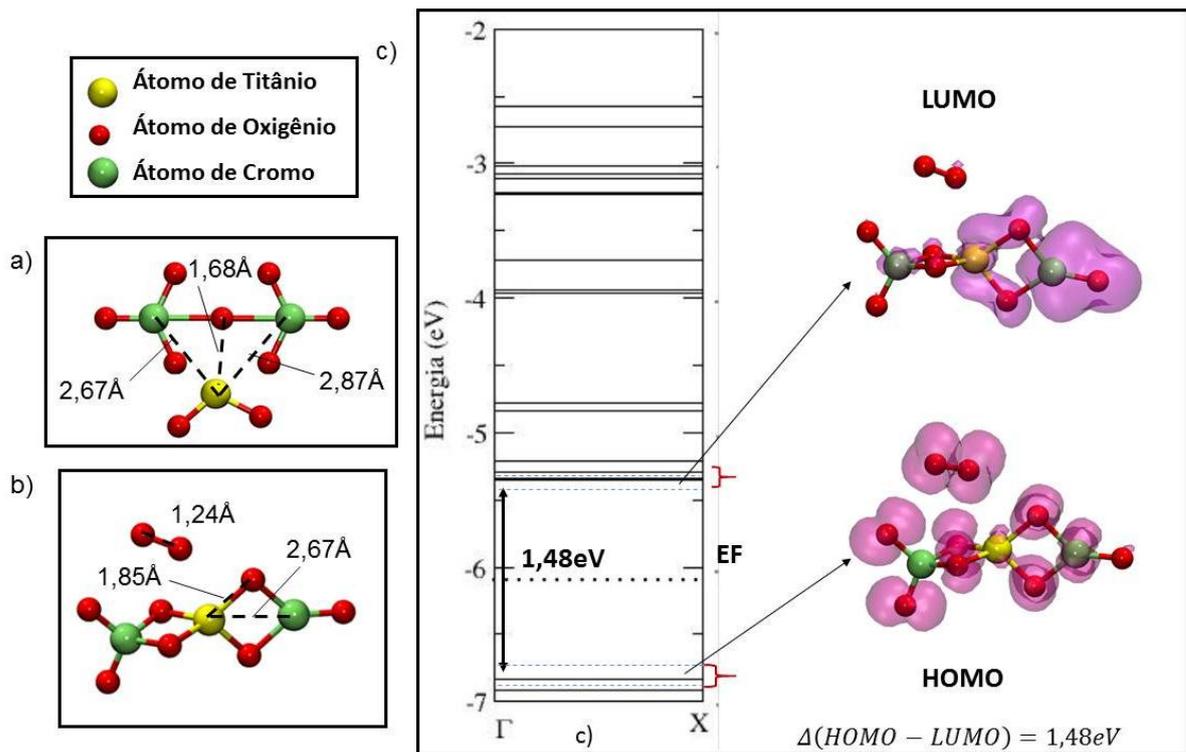


Figura 5.10: (a) Estrutura atômica inicial do sistema $TiO_2 + Cr_2O_7$ e suas distâncias atômicas. (b) Estrutura atômica relaxada do sistema $Ti_2O_6H_4 + CrO_4$. (c) Níveis de energia do sistema, com as suas densidades de carga e os plots de carga.

Na Figura 5.10 (c) é mostrada a estrutura eletrônica de bandas do sistema $TiO_2 + Cr_2O_7$. Observa-se uma diferença entre o HOMO e LUMO da ordem de 1,48 eV, no ponto de alta

simetria Γ , nesta ainda é indicada a energia de Fermi deste sistema, que foi da ordem de -6,10 eV. Os plots de densidade de carga eletrônica estão identificados como regiões definidas por linhas pontilhadas, na Figura 5.10 (c), denominados níveis π (HOMO) e π^* (LUMO). Analisando o *plot* da densidade de carga para o HOMO, observa-se que esta prevalece nos oxigênios das duas moléculas formadas e em um dos cromos da molécula maior. Já no LUMO, a densidade de carga se localiza nos oxigênios da molécula maior, principalmente nas que apresentaram menor concentração no HOMO (parte da direita da molécula), e também no cromo e no titânio.

Após foram realizados os cálculos para o cromato aproximado do TiO_4H_4 , sua geometria antes dos cálculos é exibida na Figura 5.11 (a), e sua geometria de equilíbrio na Figura 5.11 (b). Também estão indicadas as principais distâncias entre os átomos em Angstrons (Å) antes e após a simulação, na Figura 5.11 (a) e (b). Pode-se notar que a distância entre o titânio e o oxigênio central do dicromato aumentou de 2,14 Å para 3,08 Å, não se estabelecendo ligação entre estes átomos e a entre o oxigênio e o cromo representados na Figura 5.11 (a) que era 1,63 Å passou a ser 1,94 Å após o relaxamento das coordenadas, formando ligação, portanto nota-se que as demais ligações também sofreram variações, formando duas moléculas, uma ligando parte do dicromato ao composto com titânio por meio de oxigênios, e outra formando o cromato (CrO_4). Logo, o dicromato, forma uma molécula menos tóxica e um cromato, igualmente tóxico. Logo, do ponto de vista ambiental, não houve ganho, opois apenas houve mudança da forma do Cr(VI). No estudo da adsorção do Cr_2O_7 ao TiO_4H_4 foi encontrado o valor de 7,13 eV para energia de ligação, este valor indica que houve uma interação bastante forte entre as moléculas, resultando em uma adsorção química, evidenciando que houve ligação entre as moléculas de Cr_2O_7 e de TiO_4H_4 .

A Figura 5.11 (c) apresenta a estrutura eletrônica de bandas do sistema, $TiO_4H_4 + CrO_4$, onde se observa uma diferença entre o HOMO e LUMO da ordem de 0,36 eV, no ponto de alta simetria Γ . A energia de Fermi encontrada para este sistema foi da ordem de -6,54 eV. Na Figura 5.11 (c), os plots de densidade de carga eletrônica estão identificados como regiões definidas por linhas pontilhadas, denominados níveis π (HOMO) e π^* (LUMO). Analisando o *plot* da densidade de carga para o último estado ocupado, o HOMO, nota-se que este se localiza nos átomos de oxigênio oriundos do dicromato. Já no LUMO, a densidade de carga se encontra na molécula de cromato formada após a adsorção

das moléculas, onde estão quatro átomos de oxigênio e um cromo, localizados no lado direito da Figura 5.11(c), onde se apresenta o LUMO.

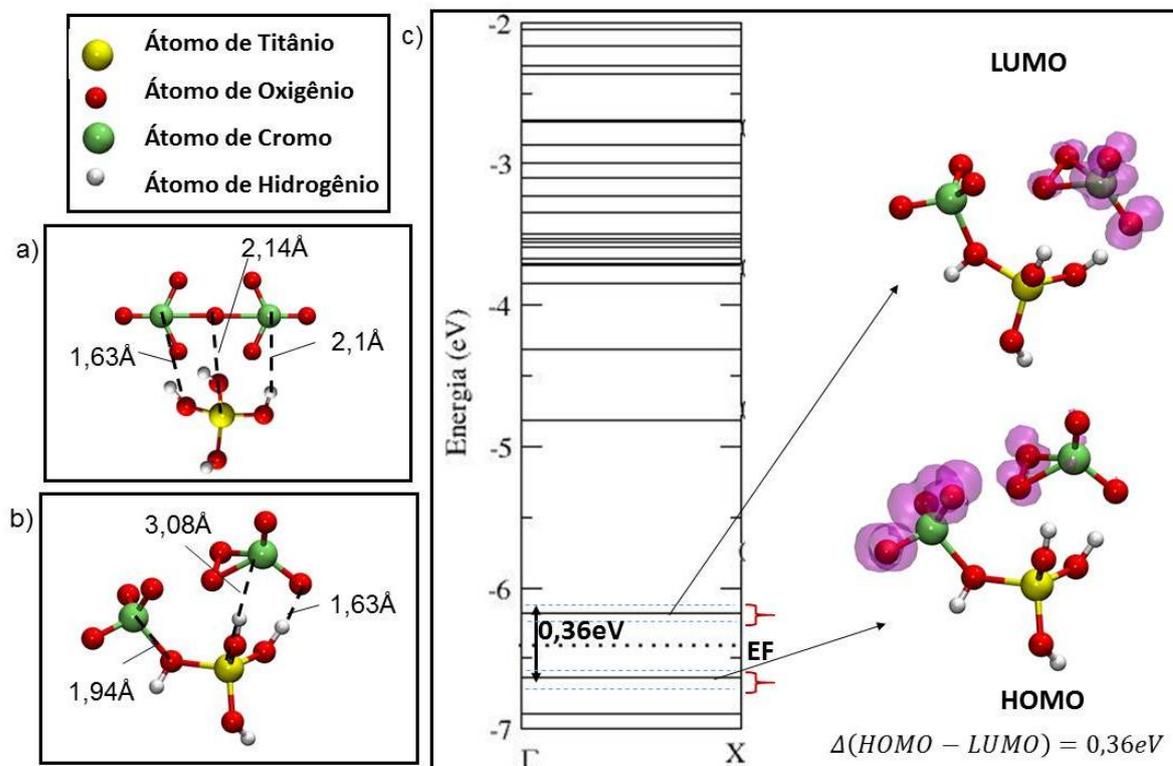


Figura 5.11: (a) Estrutura atômica inicial do sistema $\text{TiO}_4\text{H}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_7$ e suas distâncias atômicas. (b) Estrutura atômica relaxada do sistema $\text{TiO}_4\text{H}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_5$. (c) Níveis de energia do sistema, com as suas densidades de carga e os plots de carga.

Dando continuação ao estudo da interação das moléculas, foram realizados os cálculos para a adsorção do dicromato aproximado do $\text{Ti}_2\text{O}_6\text{H}_4$. No estudo da adsorção do Cr_2O_7 ao $\text{Ti}_2\text{O}_6\text{H}_4$, configuração $\text{Ti}_2\text{O}_6\text{H}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_7$, foi encontrado o valor para energia de ligação do sistema da ordem de 6,75 eV, o que salienta que existe uma interação forte entre as moléculas de Cr_2O_7 e $\text{Ti}_2\text{O}_6\text{H}_4$, resultando em uma adsorção química, evidenciando que houve ligação entre estas moléculas.

A estrutura eletrônica de bandas do sistema, $\text{Ti}_2\text{O}_6\text{H}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_7$ é mostrada na Figura 5.12 (c), onde se pode observar uma diferença entre o HUMO e LUMO da ordem de 1,39 eV, no ponto de alta simetria Γ . Para a energia de Fermi, deste sistema, foi achado o valor da ordem de -6,73 eV. Os plots de densidade de carga eletrônica estão identificados como regiões definidas por linhas pontilhadas, na Figura 5.12 (c), denominados níveis π (HOMO) e

π^* (LUMO). Avaliando o *plot* da densidade de carga para o último estado ocupado, observa-se que esta se aloca principalmente nos oxigênios da molécula formada. No LUMO, a densidade de carga se localiza nos oxigênios, com maior intensidade que no HOMO, nos titânios e nos cromos da molécula formada.

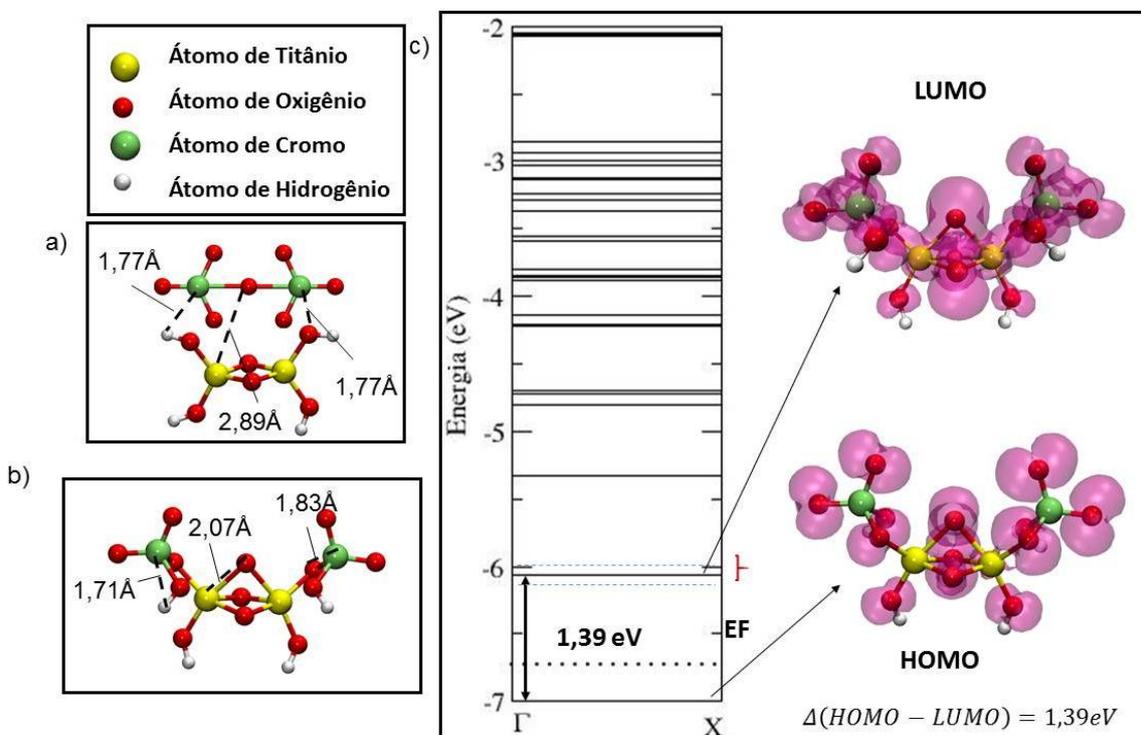


Figura 5.12: (a) Estrutura atômica inicial do sistema $Ti_2O_6H_4 + Cr_2O_7$ com o Hidrogênio próximo e suas distâncias atômicas. (b) Estrutura atômica relaxada do sistema $Ti_2O_6H_4 + Cr_2O_7$ com o Hidrogênio próximo (c) Níveis de energia do sistema, com as suas densidades de carga e os plots de carga.

Analisando a Tabela 5.1 observa-se que a polarização de spin dá em todos os sistemas, e é em torno de 1,99. Quanto à transferência de carga nota-se que o sistema com molécula $Ti_2O_6H_4$ possuem maior transferência de carga, sendo que para todos os casos a molécula dos compostos que contém titânio é a que recebe maior transferência de carga. Isso mostra que a transferência de carga é mais significativa dos cromatos para os óxidos de titânio, sendo o Cromo (VI) um propício doador de carga. Os compostos que recebem menor transferência de carga são os de TiO_2 .

Tabela 5.1: Dados sobre transferência de carga e polarização de spin da interação entre as moléculas usadas neste estudo.

Sistemas estudados	Distância (Å)*	Transferência de carga entre as molécula**	Transf. de carga para a molécula com Titânio**	Transf. de carga para a molécula com Cromo**	E _L (eV)**	Polarização de Spin
TiO ₂ +CrO ₄	1,38	-2,002	-1,38	-0,61	3,03	1,99
TiO ₄ H ₄ +CrO ₄	1,91	-2,00	-1,93	-0,06	1,74	1,99
Ti ₂ O ₆ H ₄ +CrO ₄	1,85	-4,00	-3,86	-0,13	2,20	1,99
TiO ₂ +Cr ₂ O ₇	1,85	-2,00	-1,07	-0,92	11,09	2,00
TiO ₄ H ₄ +Cr ₂ O ₇	1,63	-2,00	-1,98	-0,01	7,13	1,97
Ti ₂ O ₆ H ₄ +Cr ₂ O ₇	1,71	-4,00	-3,37	-0,62	6,75	1,99

* Menor distância de ligação **Carga negativa: carga doada ***Energia de ligação

5.3 PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ESTRUTURAIS DA ADSORÇÃO DAS MOLÉCULAS EM NANOTUBOS

Nesta seção são apresentados os resultados dos cálculos de primeiros princípios para as moléculas estudadas neste trabalho adsorvidas aos nanotubos.

5.3.1 Propriedades estruturais e eletrônicas do NTCPS (8,0) funcionalizados com os complexos de titânio

Neste estudo foram avaliadas inicialmente, as propriedades eletrônicas e estruturais dos NTCPS (8,0) funcionalizados com os complexos de titânio. O NTCPS (8,0) apresenta um diâmetro da ordem de 6,3 Å e sua célula unitária possui 32 átomos de carbono. Os cálculos foram realizados utilizando o NTCPS semicondutor (T(8,0)) funcionalizados com os seguintes complexos de titânio: TiO₂, TiO₄H₄ e Ti₂O₆H₄ (Figura 5.13 (b)).

Nesta etapa, quatro configurações foram usadas em todos os diferentes sistemas como se segue: as configurações C1 e C2 referem-se à aproximação sobre o átomo de carbono (como mostrado na Figura 5.13 (a), mostradas pelos números 1, 2, 3 e 4 no anel) e as configurações C3 e C4 referem-se a aproximação do centro do anel de nanotubos de carbono e entre a ligação de os dois átomos de carbono do anel, respectivamente.

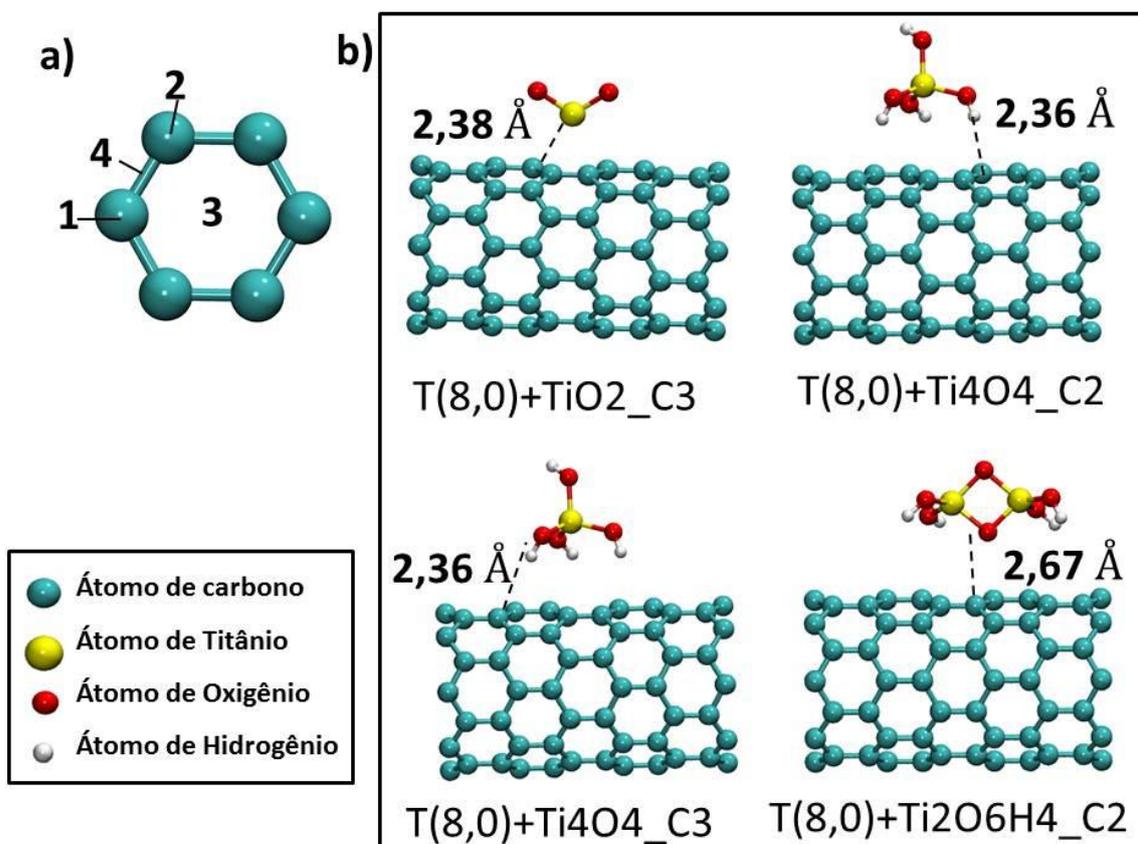


Figura 5.13: Configurações mais estáveis dos sistemas T(8,0)+ complexos de Titânio. a) Localização dos quatro arranjos utilizados no carbono do anel hexagonal do nanotubo. b) Estruturas atômicas relaxadas dos sistemas estudados e as distâncias entre o NTCPS e dos complexos de titânio

Na Figura 5.13 mostra as configurações mais estáveis e as distâncias entre os átomos da molécula mais próximos ao NTCPS. Nesta pode-se ver que as menores distâncias são 2,36 Å para configurações com complexo de titânio TiO_4H_4 , as suas energias de ligação são da ordem de 0,11 eV, e a maior distância encontrada foi de 2,67 Å, para a interação do NTCPS com $Ti_2O_6H_4$, e este sistema apresentou um energia do 0,36 eV. Para o sistema T(8,0)+ TiO_2 , a configuração mais estável foi a C1, com a molécula no centro do anel de carbono do NTCPS. Para sistemas T(8,0)+ TiO_4H_4 a configuração mais estável foi C2 e C3, e para os sistemas T(8,0)+ $Ti_2O_6H_4$ foi C2 (ver Figura 5.13 (a) e Tabela 5.2).

Tabela 5.2: Estudo das configurações do SWCNT interagindo com os complexos de Titânio com as respectivas transferências de carga e energias de ligação.

Sistema	Configuração	Distancia (Å) *	Transferência de carga **	E_{L1} (eV) ***
T(8,0) +TiO₂	C1	2,38	0,08	1,00
	C2	2,42	0,08	0,94
	C3	2,60	0,13	0,84
	C4	2,45	0,09	0,97
T(8,0) +TiO₄H₄	C1	2,44	-0,06	0,06
	C2	2,36	-0,11	0,11
	C3	2,36	-0,11	0,11
	C4	2,58	-0,06	0,10
T(8,0) +Ti₂O₆H₄	C1	2,72	-0,13	0,24
	C2	2,67	-0,14	0,36
	C3	2,92	-0,18	0,31
	C4	2,70	0,15	0,30

* Distância entre tubo e moléculas. ** Transferência de carga: tubo para as moléculas, a carga negativa significa, doador de carga. *** As configurações mais estáveis estão em negrito.

Observou-se a partir dos dados obtidos, mostrados na Figura 5.14, que para a maioria das configurações não houveram grandes alterações nas estruturas de bandas próximo ao nível de energia de Fermi em comparação com o nanotubo puro, e todos os sistemas exibiram um caracter de semicondutores. Os valores de *gap* na maioria dos sistemas mantiveram-se próximos a 0,61 eV, o que confirma a fraca interação do complexo de titânio com a superfície do NTCPS, exceto para o sistema o T(8,0)+TiO₂ na configuração C1, que apresentou um valor de *gap* de 0,15 eV. Também se pode observar um nível *flat* nas bandas de energia, na região próxima do nível de Fermi, o que indica uma interação mais elevada dos átomos de titânio no sistema estudado. Isso também pode ser observado nos dados da Tabela 5.2, que mostra o maior valor de energia de ligação, cerca de 1,0 eV, o que pode ser um indicativo de uma ligação química. Conforme a literatura, valores inferiores a 0,8 eV são característicos de adsorção física, o que indica a predominância de interações, π - π (BERGMANN; MACHADO, 2015; JAURIS et al., 2016a, 2016b; KUO; WU; WU, 2008; MACHADO et al.,

2011, 2012). Estes efeitos também são corroborados pelos resultados estruturas de banda (Figura 5.14).

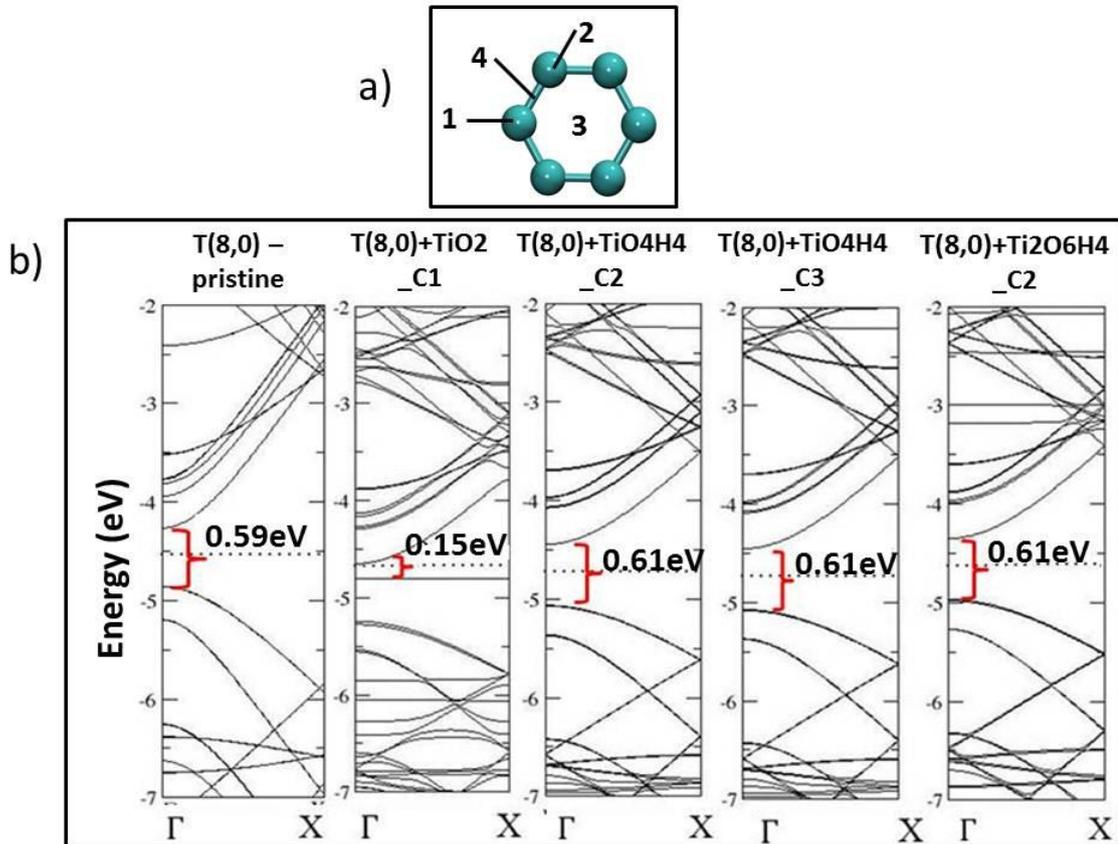


Figura 5.14. Configurações mais estáveis dos sistemas T(8,0)+complexo de titânio. a) Localização das quatro configurações utilizadas no anel hexagonal do nanotubo. b) Bandas eletrônicas dos sistemas estudados. A energia de Fermi é representada pela linha pontilhada.

No sistema T(8,0)+TiO₂, a configuração com a maior energia de ligação foi C1 com 1,0 eV, já para o sistema T(8,0)+TiO₄H₄ dois arranjos apresentaram valores mais elevados, isto é, C2 e C3 com 0,11 eV, e para o sistema T(8,0)+Ti₂O₆H₄, o maior valor encontrado foi para a configuração C3, em torno de 0,36 eV. Na Tabela 5.2, pode observar que os valores de energia de ligação são baixos para todas as configurações, salvo sistemas de TiO₂, esses valores representam interação fraca, conhecido como ligação de van der Waals (MACHADO *et al.*, 2012). Os sistemas com TiO₂, apresentam valores de energia de ligação superiores a 0,8 eV (80-450 kJmol), que correspondem a adsorção química.(BERGMANN; MACHADO, 2015; JAURIS *et al.*, 2016a, 2016b)

A Tabela 5.2 também mostra a transferência de carga eletrônica entre o NTCPS e os complexos de titânio. Para os sistemas T(8,0)+TiO₄H₄ e T(8,0)+Ti₂O₆H₄ os nanotubos agem

como um receptor de carga e para o sistema T(8,0)+TiO₂ eles agem como doadores. Estes resultados demonstram o comportamento anfotérico do NTCPS, que depende das diversas características eletrônicas das moléculas adsorvidas.

5.3.2 Propriedades estruturais e eletrônicas da adsorção de cromatos a NTCPS funcionalizados com os complexos de titânio

Após a análise da adsorção dos complexos de titânio aos NTCPS, foi realizado o estudo das interações desses sistemas com as moléculas de cromato, Cr₂O₇ e CrO₄, que serão mostrados agora.

Primeiramente, serão analisadas as interações entre o NTCPS, TiO₂ e Cr₂O₇, esse sistema consiste de dicromato aproximado do óxido de titânio (TiO₂) adsorvido ao NTCPS semicondutor. Na Figura 5.15(b) é mostrada a sua geometria antes das interações. Na Figura 5.15(c) mostra as estruturas de banda eletrônicas de cada configuração do sistema T(8,0)+TiO₂+ Cr₂O₇, calculadas com código Siesta.

A partir da estrutura de bandas (Figura 5.15(c)), é possível notar que a energia de Fermi apresentou mudanças significativas no seu valor, especialmente nas configurações C2 e C4. Na configuração C1, a diferença é muito pequena, da ordem de 0,01 eV, e a configuração C4 é 0,09 eV, e ambos são, portanto, caracterizados como semicondutores. As configurações C2 e C3 apresentaram carácter metálico após adsorção de Cr₂O₅. Pode-se observar ainda níveis de *flat* nas bandas de energia, próximo a região do nível de Fermi, indicando uma interação mais elevada dos átomos de titânio no sistema estudado.

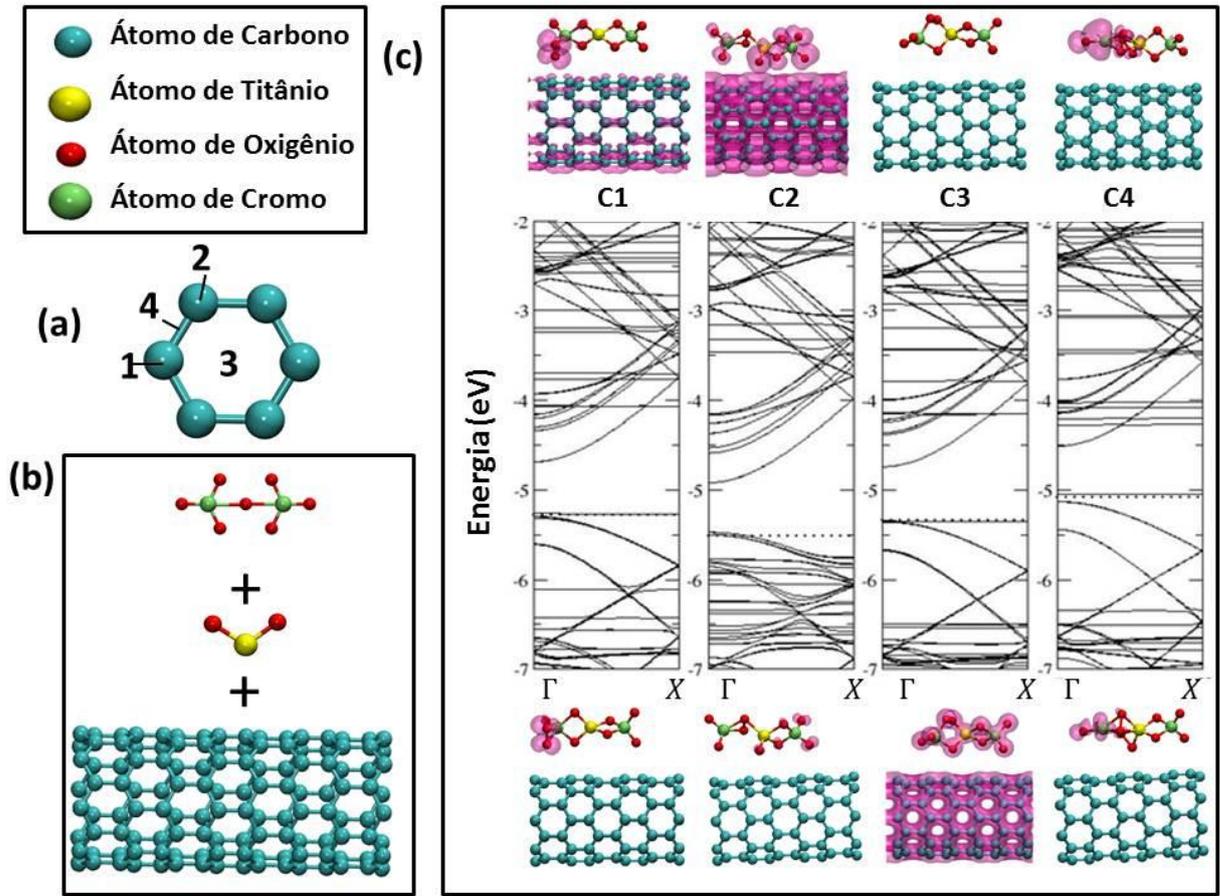


Figura 5.15: (a) Localização das quatro configurações utilizadas no anel hexagonal do nanotubo. (b) Configuração inicial do sistema T(8,0)+TiO₂+Cr₂O₅. (c) Estruturas de banda eletrônica das configurações C1, C2, C3 e C4 do sistema T(8,0)+TiO₂+Cr₂O₅. A energia de Fermi é representada por uma linha pontilhada. Abaixo das bandas de energia estão as respectivas densidades de carga para os níveis de banda de valência e os níveis de banda de condução acima das faixas de energia

Fazendo uma comparação com sistemas estudados anteriormente (T(8,0)+TiO₂) e aqueles ao qual foi adicionado dicromato (T(8,0)+TiO₂+Cr₂O₇), observou-se várias diferenças (ver Tabela 5.3). Por exemplo, as distâncias aumentaram em todas as configurações dos sistemas funcionalizados com TiO₂ quando o dicromato foi adsorvido.

Tabela 5.3: Valores de transferência de carga eletrônica, polarização de spin, energia de ligação da interação entre o tubo e as moléculas com titânio e cromo.

Sistema	Confi- guração	Dist. Å)*	Transf. de carga 1 **	Transf. de carga 2 **	Transf. de carga 3 **	Polariz. de spin	E _{L2} (eV) ***
T(8,0) +TiO ₂ +Cr ₂ O ₇	C1	3,00	0,41	-0,14	-0,27	1,52	12,44
	C2	2,82	0,75	-0,06	-0,68	0,98	11,33
	C3	2,89	0,47	0,24	-0,68	0,53	12,18
	C4	3,07	0,30	0,05	-0,35	2,30	12,07
T(8,0) +TiO ₂ +CrO ₄	C1	2,45	0,07	-0,62	0,55	1,56	4,03
	C2	2,44	0,07	-0,62	-0,55	0,36	4,09
	C3	2,61	0,07	0,54	-0,62	0,42	4,39
	C4	2,69	0,07	-0,64	0,43	0,80	3,86
T(8,0) +TiO ₄ H ₄ +Cr ₂ O ₇	C1	3,31	0,36	-0,10	-0,26	1,59	7,05
	C2	3,04	0,45	-0,13	-0,32	0,52	7,35
	C3	2,26	0,15	-0,26	0,11	2,02	7,13
	C4	3,03	0,29	-0,14	-0,15	0,30	6,88
T(8,0) +TiO ₄ H ₄ +CrO ₄	C1	2,30	0,11	-0,03	-0,07	1,96	1,32
	C2	2,67	0,31	0,23	-0,54	0,32	0,96
	C3	2,57	0,31	0,12	-0,43	0,30	1,19
	C4	1,58	0,21	-0,44	0,22	0,75	0,33
T(8,0) +Ti ₂ O ₆ H ₄ +Cr ₂ O ₇	C1	1,79	0,34	0,04	-0,38	1,63	7,57
	C2	1,80	0,35	-0,11	-0,24	2,38	7,55
	C3	1,74	-0,03	0,03	0,00	4,00	7,99
	C4	1,75	0,59	0,00	-0,59	0,69	7,49
T(8,0) +Ti ₂ O ₆ H ₄ +CrO ₄	C1	1,84	0,05	0,21	-0,26	0,00	2,23
	C2	1,90	0,05	0,16	-0,22	0,00	2,06
	C3	1,91	0,04	0,9	-0,24	0,00	2,00
	C4	1,70	0,06	0,22	-0,28	0,00	2,21

* Distância entre o tubo e moléculas. ** Carga negativa: doador de carga; ***. Transferência de carga 1: tubo para as moléculas. Transferência de carga 2: para molécula de Ti. Transferência de carga 3: para a molécula de Cr.

As energias de ligação também aumentaram consideravelmente, com valores em torno de 12 eV, isso indica uma maior interação química, que se deu devido à quebra do dicromato e a formação de uma nova molécula, com isso ocorreu a redução do Cr(VI), tornando-o um sistema menos tóxico. Comparando as energias de ligação do sistema T(8,0)+TiO₂+Cr₂O₇ com o sistema TiO₂+Cr₂O₇ sem o nanotubo, este valor foi de cerca de 11,09 eV, que mostra que a influência da interação do tubo foi de cerca de 1 eV. Para todas as quatro configurações de T(8,0)+TiO₂+Cr₂O₇, a transferência de carga foi de moléculas para o tubo, de forma semelhante ao sistema sem o dicromato.

Agora serão apresentados os resultados das interações entre o NTCPS, TiO₂ e CrO₄, a geometria anterior aos cálculos das interações é mostrada na Figura 5.16(c). Conforme na

Figura 5.16(b), pode-se observar as estruturas de banda eletrônicas para cada configuração do sistema $T(8,0)+TiO_2+CrO_4$. Este sistema consiste de dicromato sendo aproximado do complexo de titânio (TiO_2) e do NTCPS semicondutores (8,0). Os cálculos foram executados em código Siesta, como na Figura 5.16(b).

Como podem ser observados na Figura 5.16(c), a partir da estrutura de bandas, os valores de energia de Fermi não apresentaram alterações significantes, além disso, todas as configurações apresentaram caráter semicondutor após a adsorção do CrO_4 . Também se pode observar, nas bandas de energia da configuração C4, um nível de *flat* na região próxima ao nível de Fermi, isso indica uma forte interação dos átomos de titânio com o NTCPS. Realizando uma comparação com os sistemas estudados sem o cromato ($T(8,0)+TiO_2$) e aqueles aos quais foi adsorvido o cromato ($T(8,0)+TiO_2+CrO_4$), pode-se observar algumas modificações (ver Tabela 5.3). Como exemplo, as distâncias entre o nanotubo e as moléculas aumentaram minimamente em todas as configurações de sistemas utilizando TiO_2 , quando cromato foi adsorvido. Também se observou que as energias de ligação foram aumentadas para valores de cerca de 4,00 eV, indicando adsorção química, e isto ocorreu devido à formação de uma nova molécula, causando uma redução do Cr(VI) a um sistema de baixa toxicidade, Cr(III).

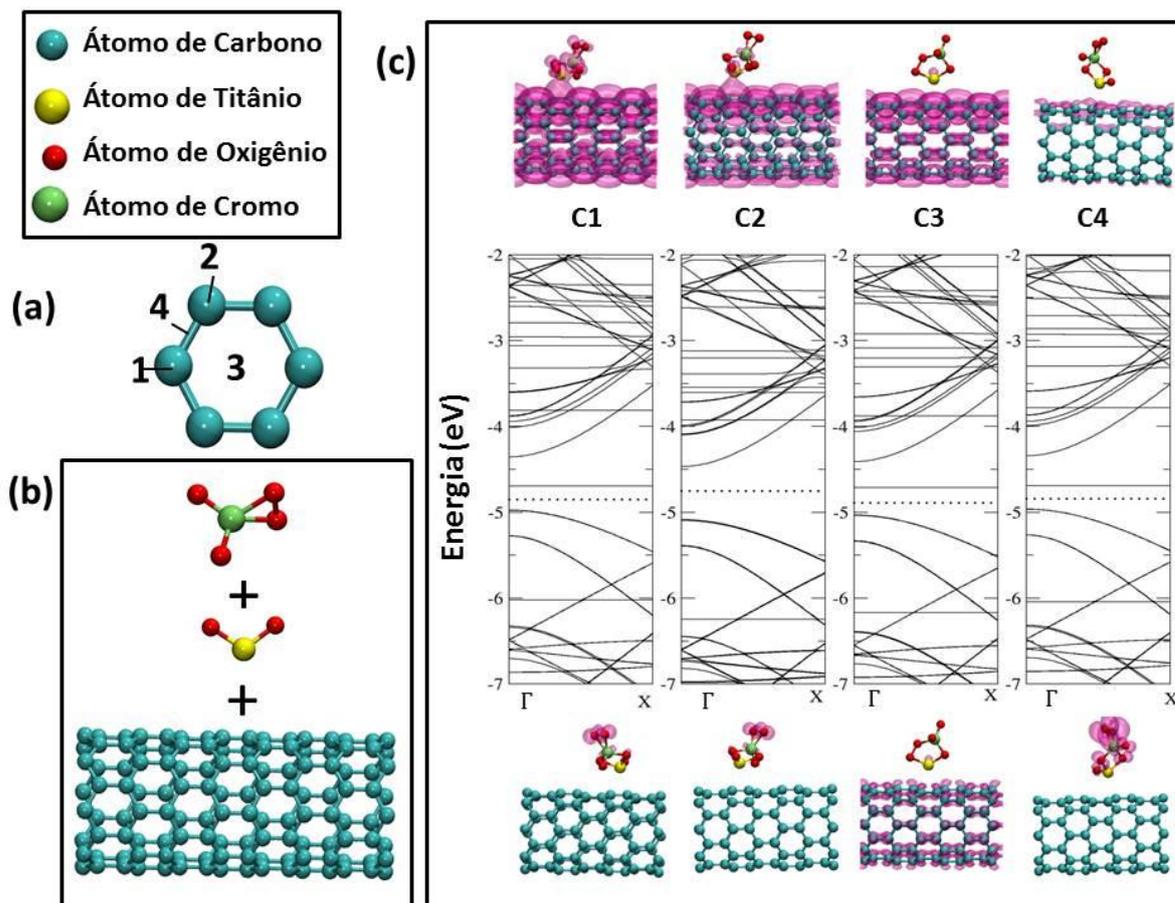


Figura 5.16: (a) Localização das quatro configurações utilizadas no anel hexagonal de carbono do NTCPS. (b) Configuração inicial do sistema T(8,0)+TiO₂+CrO₄. (c) Estruturas de banda eletrônica para as configurações C1, C2, C3 e C4 do sistema T(8,0)+TiO₂+CrO₄. A energia de Fermi é representada por uma linha pontilhada. Além disso, são mostradas as respectivas densidades de carga para os níveis de banda de valência (abaixo das bandas de energia) e os níveis de banda de condução (acima das faixas de energia).

Ao realizar uma comparação entre as energias de ligação com o sistema de TiO₂+CrO₄, observou-se que o valor de energia aumentou para o sistema T(8,0)+TiO₂+CrO₄, conforme mostrado na Tabela 5.3, onde o valor calculado para o sistema sem os nanotubos foi de 3,03 eV, ou seja, apresentando uma diferença de 1,39 eV para a configuração mais estável adsorvida sobre os NTCPS. Todas as quatro configurações do sistema T(8,0)+TiO₂+CrO₄ apresentaram transferência de carga das moléculas para os nanotubos, da mesma maneira como no sistema sem cromato.

As interações entre o NTCPS, TiO₄H₄ e Cr₂O₇ também foram analisadas, sua geometria antes das interações é mostrada na Figura 5.17 (b). A Figura 5.17 (c) mostra as estruturas de bandas eletrônicas para cada configuração do sistema T(8,0)+TiO₄H₄+Cr₂O₅.

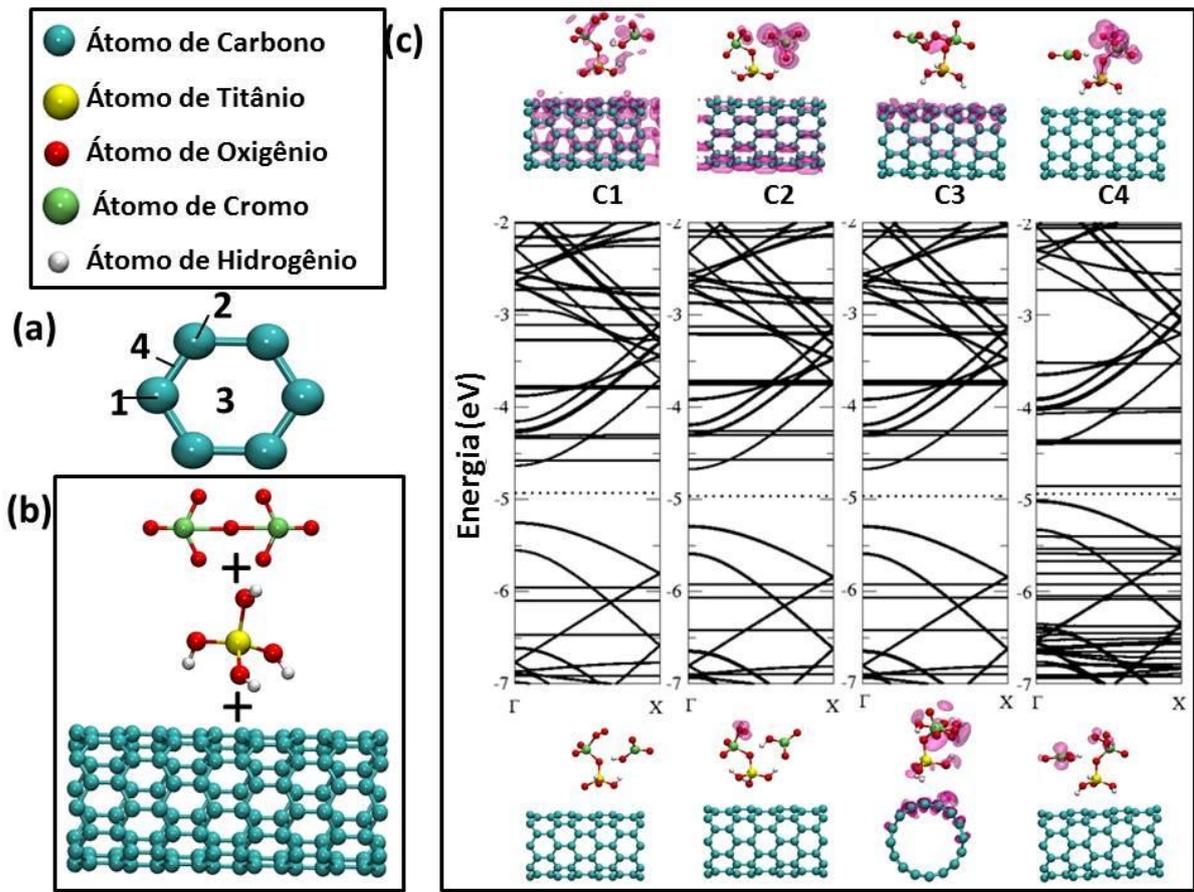


Figura 5.17: (a) Localização de quatro configurações utilizadas no anel hexagonal do nanotubo. (b) Configurações iniciais do sistema T(8,0)+TiO₄H₄+Cr₂O₅. (c) Estruturas de banda eletrônica para configurações C1, C2, C3 e C4 para o sistema T(8,0)+TiO₄H₄+Cr₂O₅. A energia de Fermi é representada por uma linha pontilhada. Além disso, as respectivas densidades de carga estão representadas para a banda de valência (abaixo das bandas de energia) e os níveis de banda de condução (acima das bandas de energia).

O sistema em estudo consiste em aproximar o dicromato do complexo de titânio (TiO₄H₄) adsorvido no NTCPS semicondutor (Figura 5.17 (b)). A partir das estruturas de bandas mostradas na Figura 5.17 (c), pode-se observar que a energia de Fermi diminui em comparação com os resultados obtidos anteriormente à adsorção dicromato (T(8,0)+TiO₄H₄). Para as configurações C1, C2 e C3 a diferença permaneceu na ordem de 0,61 eV, enquanto que para a configuração C4 a distância é muito pequena, da ordem de 0,16 eV, todos com o carácter de semicondutores. Além disso, pode-se notar, na configuração C4, um nível *flat* nas bandas de energia, na região próxima do nível de Fermi, o que é característico da molécula adsorvida.

Agora realizando uma comparação dos sistemas T(8,0)+TiO₄H₄ a esses foi adicionado dicromato (T(8,0)+TiO₄H₄+Cr₂O₇), pode-se observar algumas diferenças (ver Tabela 3). Pode

ainda verificar-se que as distâncias aumentaram em várias configurações, com a adsorção do dicromato neste sistema. As energias de ligação foram significativamente aumentadas, para valores em torno de 7 eV, indicando adsorção química considerável, estas adsorções ocorreram devido à quebra do dicromato e a formação de uma nova molécula, levando à redução do Cr(VI) a um sistema menos tóxico, a molécula HCrO_3 , diferentemente do sistema sem o NTCPS ($\text{TiO}_4\text{H}_4+\text{Cr}_2\text{O}_7$) que formou uma molécula de CrO_4 igualmente tóxica, não tendo vantagem do ponto de vista ambiental. Comparando as energias de ligação do sistema $\text{T}(8,0)+\text{TiO}_4\text{H}_4+\text{Cr}_2\text{O}_7$ com o sistema $\text{TiO}_4\text{H}_4+\text{Cr}_2\text{O}_7$, não houveram alterações significativas nos valores de energia quando o NTCPS foi adicionado, conforme mostrado na Tabela 5.3. Sendo o valor da energia de ligação para o sistema $\text{TiO}_4\text{H}_4+\text{Cr}_2\text{O}_7$, sem os tubos, o valor de 7,13 eV, ficando muito próximo dos valores de energia quando adsorvidos aos NTCPS. As transferências de carga, para todas as quatro configurações do sistema $\text{T}(8,0)+\text{TiO}_4\text{H}_4+\text{Cr}_2\text{O}_7$, ocorreram das moléculas para os tubos, ao contrário para o sistema sem a dicromato.

Continuando os estudos, foram analisadas as configurações das interações entre o NTCPS, o TiO_4H_4 e o CrO_4 , na Figura 5.18(b) é apresentada a geometria do sistema antes das interações. A Figura 5.18(c) mostra as estruturas de banda eletrônica de cada configuração do sistema $\text{T}(8,0)+\text{TiO}_4\text{H}_4+\text{CrO}_4$. As configurações C1, C2 e C3 apresentam níveis *flat* próximas do nível de Fermi, indicando interações das moléculas com o sistema estudado devido à hibridização entre as órbitas dos sistemas que interagem. As configurações C2 e C3 exibiram *gaps* bastante pequenos, de aproximadamente 0,08 eV, já na configuração C1 o valor é maior, em torno de 0,62 eV. Logo, as configurações C1, C2 e C3 apresentaram caráter semicondutor. No entanto a configuração C4 manifestou caráter metálico, após adsorção de CrO_4 , pois não apresentou *gap* de energia.

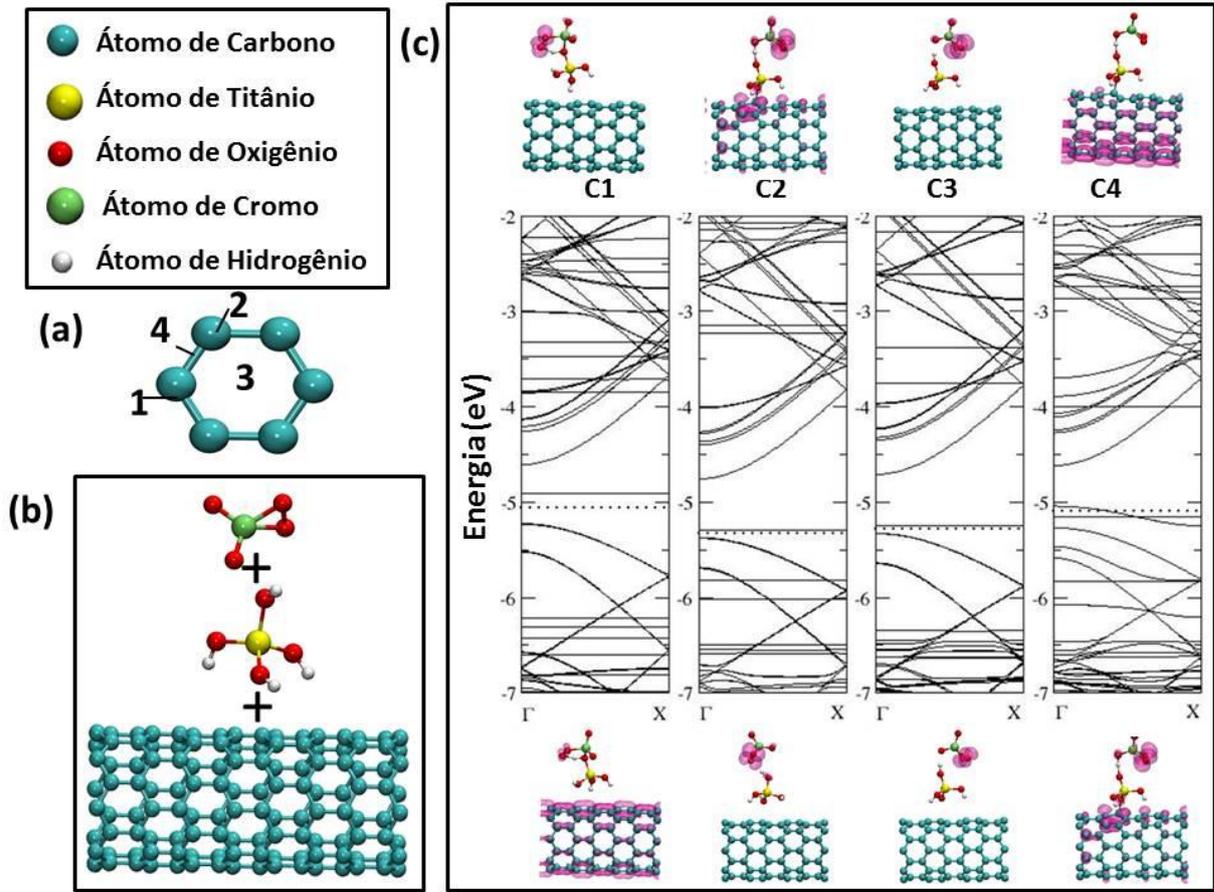


Figura 5.18: (a) Localização das quatro configurações utilizadas no anel hexagonal do NTCPS. (b) Configuração inicial do sistema $T(8,0)+TiO_4H_4+CrO_4$. (c) Estruturas de banda eletrônica das configurações C1, C2, C3 e C4 do sistema $T(8,0)+TiO_4H_4+CrO_4$. A energia de Fermi é representada por uma linha pontilhada. Além disso, as respectivas densidades de carga são mostradas para a valência, abaixo das bandas de energia e para os níveis de banda de condução, acima das bandas de energia.

Agora, realizando uma comparação entre os sistemas estudados de NTCPS interagindo com o complexo TiO_4H_4 , (sistema $T(8,0)+TiO_4H_4$) e aqueles com dicromato adicionado ($T(8,0)+TiO_4H_4+CrO_4$), observou-se algumas diferenças. Pode-se notar, conforme colocado na Tabela 5.1 e Tabela 5.2, que as distâncias entre as moléculas e o NTCPS diminuíram nas configurações C1 e C4, e aumentaram nas configurações C2 e C3, com a adsorção do cromato. A energia de ligação também foi aumentada, os valores das configurações C1, C2 e C3 indicam quimissorção, e o cromato combinado com o sistema ($T(8,0)+TiO_4H_4$), reduziu o Cr(VI) a uma molécula de menor toxicidade. De outra forma, na configuração C4 a adsorção foi através de um regime físico, com um valor de 0,33 eV, mas o complexo de titânio se aproximou do NTCPS. Analisando as energias de ligação dos sistemas $T(8,0)+TiO_4H_4+CrO_4$ e $T(8,0)+TiO_4H_4$, observou-se que os valores de energia diminuíram quando se utilizou

NTCPS (ver Tabela 5.3), realizando uma comparação com o sistema sem o tubo, $\text{TiO}_4\text{H}_4+\text{CrO}_4$, o qual possui um valor de energia de ligação em torno de 1,73 eV. Todas as quatro configurações possuem transferência de carga das moléculas para o tubo, em contraste com o sistema sem cromato adsorvido. A diferença na direção da transferência de carga se deve ao rearranjo molecular de todo o sistema depois da adsorção das moléculas CrO_4 .

Outro sistema estudado foi a interação entre o NTCPS, $\text{Ti}_2\text{O}_6\text{H}_4$ e Cr_2O_7 , cuja geometria antes das interações é mostrada na Figura 5.19(b). Na Figura 5.19(c) as estruturas de bandas eletrônicas de cada configuração do sistema $\text{T}(8,0)+\text{Ti}_2\text{O}_6\text{H}_4+\text{Cr}_2\text{O}_7$ são mostradas. Notou-se na configuração C3, que a posição do nível de energia de Fermi foi ligeiramente modificada, e o valor do nível de energia foi submetido a um ligeiro aumento devido à hibridação de carga eletrônica e a consequente transferência de carga, que pode ser observado na Figura 5.19(c).

Para o sistema $\text{T}(8,0)+\text{Ti}_2\text{O}_6\text{H}_4+\text{Cr}_2\text{O}_7$, nas configurações C1 e C2, níveis de *flat* são observados próximos da energia de Fermi, estes refletem a contribuição, principalmente, do oxigênio da molécula adsorvida. Pode-se observar, nas bandas de energia, que a configuração C4 apresenta um carácter metálico (Figura 5.19(c)). Já as configurações C1 e C2 têm uma pequeno *gap* de energia, da ordem de 0,04 eV; e na configuração C3, o *gap* de energia é da ordem de 0,61 eV, logo, as configurações C1, C2 e C3 exibem carácter semicondutor.

Fazendo uma análise dos sistemas estudados, $\text{T}(8,0)+\text{Ti}_2\text{O}_6\text{H}_4$ e qual teve o dicromato adicionado ($\text{T}(8,0)+\text{Ti}_2\text{O}_6\text{H}_4+\text{Cr}_2\text{O}_7$), pode-se observar algumas mudanças. Pode-se observar nas Tabelas 5.2 e 5.3 que as distâncias entre as moléculas e NTCPS diminuíram em todas as configurações, quando dicromato foi adsorvido. Ainda, notou-se que a energia de ligação foi aumentada, com valores que indicaram quimissorção, quando se adsorveu o dicromato ao sistema $\text{T}(8,0)+\text{Ti}_2\text{O}_6\text{H}_4$. Com a adsorção do dicromato obteve-se a esperada redução do Cr(VI), formando uma estrutura de menor toxicidade para o meio ambiente. Analisando as energias de ligação do sistema $\text{T}(8,0)+\text{Ti}_2\text{O}_6\text{H}_4+\text{Cr}_2\text{O}_7$ em comparação com o sistema $\text{Ti}_2\text{O}_6\text{H}_4+\text{Cr}_2\text{O}_7$, não houve alterações significativas nos valores de energia quando NTCPS foram adicionados (ver Tabela 5.3). Os valores de energia de ligação para o sistema sem os tubos é da ordem de 2,20 eV. Em todos os casos, a transferência de carga foi observada, nas configurações C1, C2 e C4 a transferência ocorreu da molécula para os tubos, ao contrário do sistema que não possui o dicromato adsorvido.

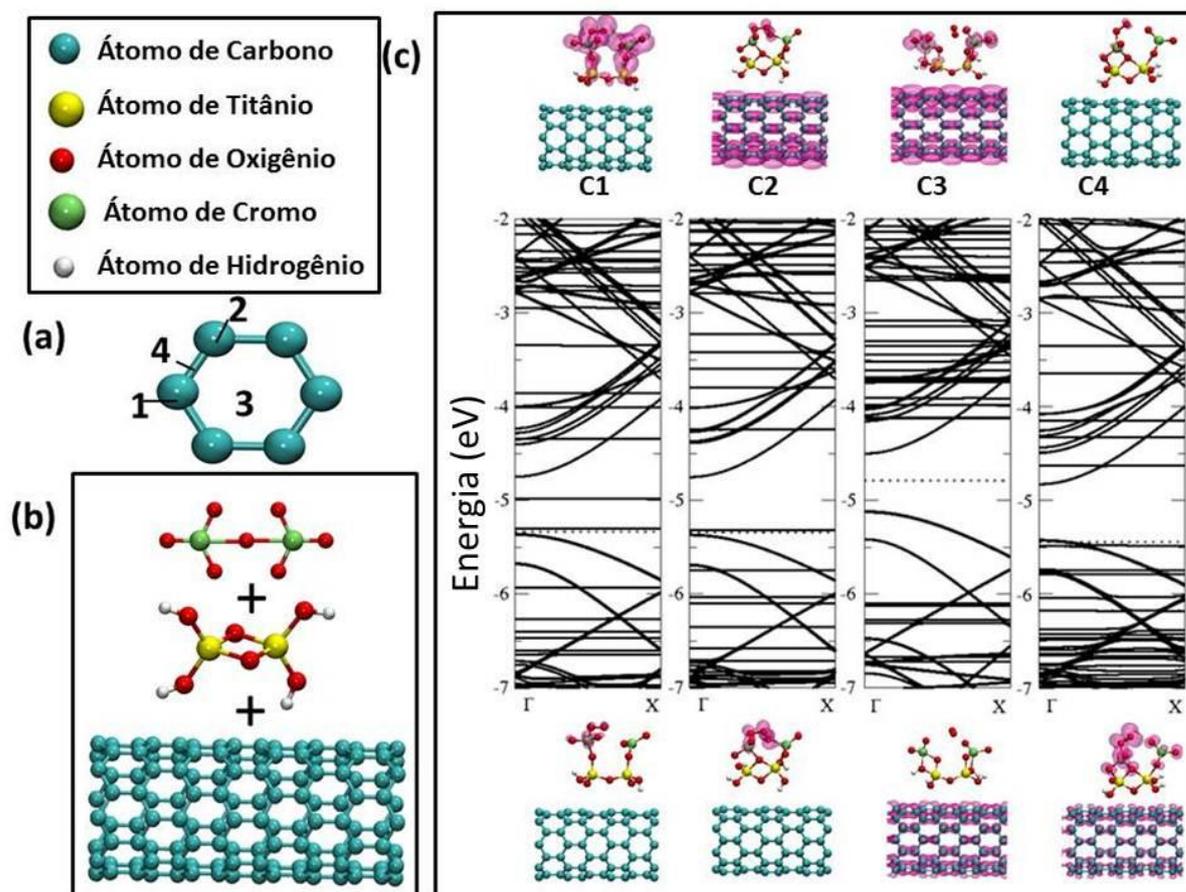


Figura 5.19: (a) Localização das quatro configurações utilizadas no anel hexagonal do nanotubos de carbono. (b) Configuração inicial do sistema $T(8,0)+Ti_2O_6H_4+Cr_2O_7$. (c) Estruturas de bandas eletrônicas das configurações C1, C2, C3 e C4 do sistema $T(8,0)+Ti_2O_6H_4+Cr_2O_7$. A energia de Fermi é representada por uma linha pontilhada. As densidades de carga de cada um dos níveis são mostrados, os de banda de valência abaixo das bandas de energia e as bandas de condução acima das bandas de energia.

Por fim, foram avaliadas as interações entre NTCPS, $Ti_2O_6H_4$ e CrO_4 , sua geometria antes das interações é mostrada na Figura 5.20(b). A Figura 5.20(c) apresenta as estruturas de bandas eletrônicas de cada configuração do sistema $T(8,0)+Ti_2O_6H_4+CrO_4$. Nas bandas de energia, é possível notar que a energia de Fermi para este sistema foi modificada, e nas configurações C1, C2 e C3 apresentaram níveis de *flat* próximo da região do nível de Fermi, indicando uma forte interação das moléculas de oxigênio com o NTCPS. Além disso, notou-se que todas as configurações apresentam caráter semicondutor.

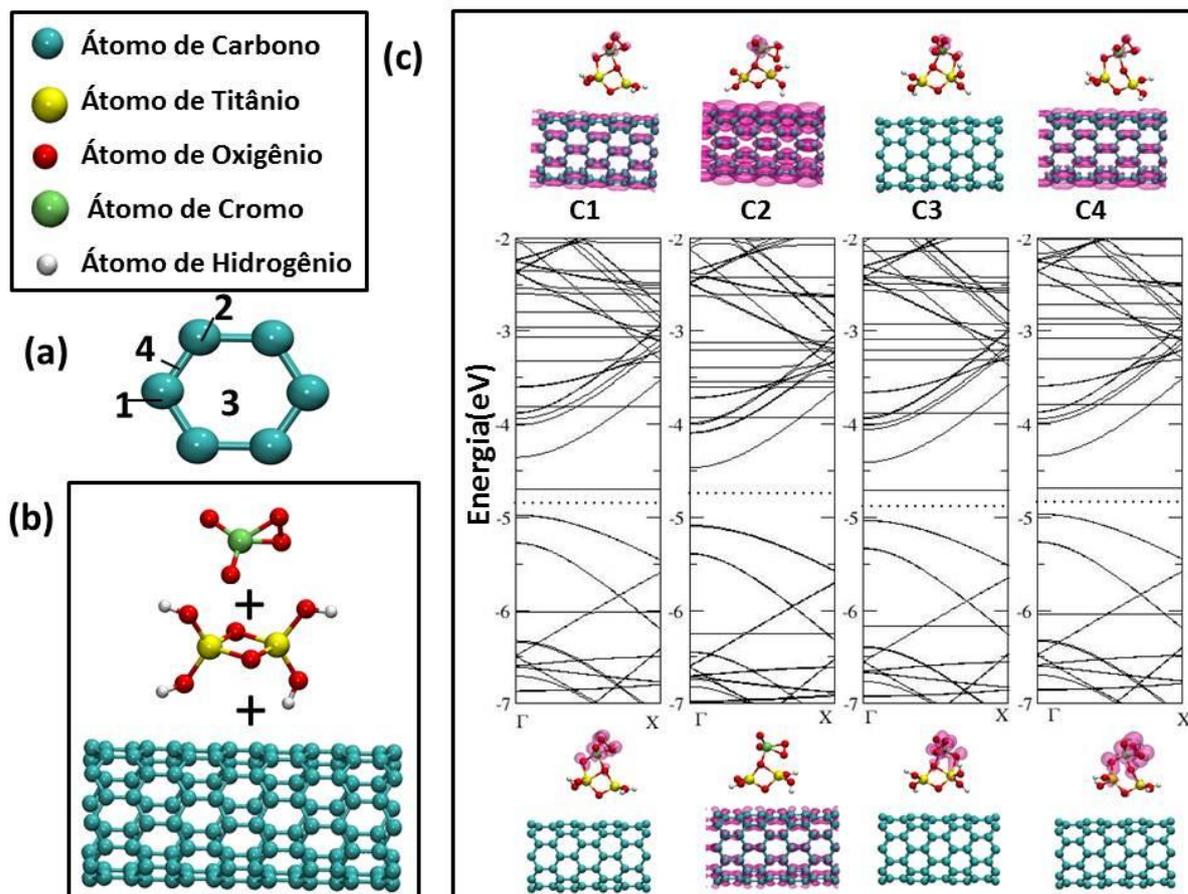


Figura 5.20: (a) Localização de quatro configurações utilizadas no anel hexagonal do nanotubo. (b) Configuração inicial do sistema T(8,0)+Ti₂O₆H₄+CrO₄. (c) Estruturas de banda eletrônica para configurações C1, C2, C3 e C4 para o sistema T(8,0)+Ti₂O₆H₄+CrO₄. A energia de Fermi é representada por uma linha pontilhada. Além disso, as respectivas densidades de carga estão representadas para a banda de valência (abaixo das bandas de energia) e os níveis de banda de condução (acima das bandas de energia).

Então, comparando os sistemas estudados, (T(8,0)+Ti₂O₆H₄) com aqueles com cromato adicionado (T(8,0)+Ti₂O₆H₄+CrO₄), observou-se que as distâncias entre as moléculas e NTCPS diminuíram em todas as configurações quando dicromato foi adsorvido, como pode se ver nas Tabelas 5.2 e 5.3. Já analisando as energias de ligação dos sistemas, verificou-se que elas aumentaram, com valores indicando quimissorção. Desse modo, o cromato combinado com o sistema T(8,0)+Ti₂O₆H₄ pode ser utilizado para diminuir a toxicidade de Cr(VI), reduzindo-o à Cr(III). Comparando as energias de ligação das moléculas de CrO₄ nos sistemas T(8,0)+Ti₂O₆H₄+CrO₄, da ordem de 2,20 eV e Ti₂O₆H₄+CrO₄ próximo de 1,74 eV, constatou-se um aumento da energia de cerca de 0,4 eV devido à interação do NTCPS. Em todas as configurações estudadas, a transferência de carga

ocorreu a partir da molécula para os tubos, de forma contrária do sistema sem a cromato adsorvida (T(8,0)+Ti₂O₆H₄) .

Agora então, será realizada uma análise dos *plots* de densidade de carga eletrônica dos sistemas estudados (NTCPS + complexo de titânio + cromatos) correspondentes às regiões das bandas de condução e de valência. Os *plots* de densidade de carga eletrônica dos sistemas estudados são mostrados na parte(c) das Figuras 5.15, 5.16, 5.15. 5.18, 5.19 e 5.20. Na maioria das configurações estudadas, as parcelas densidade de carga eletrônica estão localizados nos NTCPSs, principalmente na banda de condução. Verificou-se ainda que as concentrações de carga maiores ocorreram para os sistemas que envolvem o TiO₂, e estas concentrações estão localizadas nos NTCPSs e sobre os átomos de carbono próximos ao dicromato. Continuando a análise dos *plots* de densidade de carga eletrônica dos sistemas estudados, observou-se que os *plots* de densidade de carga eletrônica estão concentradas nos átomos de oxigênio originários das moléculas de Cr₂O₇ e de CrO₄, ainda notou-se que estas concentrações eram mais expressiva nas bandas de condução. Já os sistemas estudados com Ti₂O₆H₄ apresentaram *plots* de densidade da carga mais concentrados nos átomos de cromo. No entanto, na configuração C2 do sistema T(8,0)+Ti₂O₆H₄+Cr₂O₇, a densidade de carga ficou mais concentrada sobre átomos de titânio.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram realizados cálculos de primeiros princípios, baseados na DFT, para as interações de nanotubos de carbono com complexos de titânios e cromatos. Primeiramente, foram estudadas as interações das moléculas sem os NTCPS (complexo de titânio+cromato). Já com os estes resultados prontos, foi lançado a continuação do estudo, realizando os cálculos com a presença dos NTCPS, ou seja, foram realizados cálculos dos NTCPS+sistemas de titânio e após foram adsorvidos os cromatos.

Em resumo, várias configurações da adsorção Cr(VI) em NTCPS funcionalizado com óxido de titânio e outros complexos de titânio (TiO_4H_4 e $\text{Ti}_2\text{O}_6\text{H}_4$) (TSUCHIYA; WHITTEN, 2011) foram investigados. No estudo de sistemas T(8,0)+complexos de titânio, os maiores valores de energia de ligação foram encontrados para os sistemas de T(8,0)+ TiO_2 , indicando adsorção química, e também estes apresentaram menores *gaps*, o que é consistente com a teoria (DA SILVA; FAGAN; MOTA, 2004; FAGAN *et al.*, 2005; MOTA; FAGAN; FAZZIO, 2007). Observou-se, ainda, que, em configurações com os complexos TiO_4H_4 e $\text{Ti}_2\text{O}_6\text{H}_4$, os NTCPS são doadores de carga.

Ao adicionar os cromatos (Cr_2O_7 e CrO_4) aos sistemas estudados (T(8,0)+complexo de titânio), observaram-se modificações significativas com relação aos valores de energia de Fermi, indicando alterações nas propriedades eletrônicas e, conseqüentemente, na transferência de carga. Também se verificou uma redução significativa dos valores de *gap*, e em algumas configurações, ainda observou-se caráter metálico, ocorrendo alteração no comportamento eletrônico do sistema. Ao analisar os valores das energias de ligação dos sistemas de adsorção cromato, foi possível notar que os sistemas que adsorveram o dicromato apresentaram os maiores valores de energia quando comparados com sistemas em que o cromato foi adsorvido. Além disso, em sistemas com adsorção de Cr_2O_7 e CrO_4 , as moléculas, em particular os cromatos, são doadores de carga para os NTCPS, ao contrário do caso dos complexos TiO_4H_4 e $\text{Ti}_2\text{O}_6\text{H}_4$ sem cromatos adsorvidos.

Portanto, várias configurações foram estudadas, algumas para fim de comparação. Ao analisar somente os cromatos adsorvidos aos complexos de Titânios observou-se a formação de moléculas igualmente tóxicas no sistema $\text{TiO}_4\text{H}_4+\text{Cr}_2\text{O}_7$ (houve a formação de outro cromato (CrO_4)) o que não aconteceu quando se usou os NTCPSs, neste sistema (T(8,0)+

TiO₄H₄+Cr₂O₇) quando formada mais que uma molécula, formou-se o HCrO₃, que é menos tóxica, pois tem Cr(IV).

Finalmente, como esperado, verificou-se que em todos os sistemas, com o NTCPS, houve uma redução do cromo hexavalente e conversão em uma forma menos tóxica. Este resultado é muito relevante para possíveis estudos experimentais utilizando complexos de titânio e NTCPS na redução de Cr (VI), tal como demonstrado num estudo experimental semelhante com outros compostos, como nanotubos carboxilados, que também mostra a redução de Cr (VI) (HU *et al.*, 2009).

REFERÊNCIAS

ABBASPOUR, A.; IZADYAR, A. Carbon nanotube composite coated platinum electrode for detection of Cr(III) in real samples. **Talanta**, v. 71, n. 2, p. 887–892, 15 fev. 2007.

AGRAWAL, S.; SINGH, N. B. Removal of toxic hexavalent chromium from aqueous solution by nickel ferrite-polyaniline nanocomposite. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 38, p. 17757–17766, 14 ago. 2016.

ARTACHO, E. et al. Linear-Scaling ab-initio Calculations for Large and Complex Systems. **physica status solidi (b)**, v. 215, n. 1, p. 809–817, set. 1999.

ARTACHO, E. et al. **User's Guide SIESTA 4.0**, 2016.

ATIEH, M. A. Removal of Chromium (VI) from polluted water using carbon nanotubes supported with activated carbon. **Procedia Environmental Sciences**, v. 4, p. 281–293, 2011.

BACHELET, G. B.; HAMANN, D. R.; SCHLÜTER, M. Pseudopotentials that work: From H to Pu. **Physical Review B**, v. 26, n. 8, p. 4199–4228, 15 out. 1982.

BARONE, P. W. et al. Near-infrared optical sensors based on single-walled carbon nanotubes. **Nature Materials**, v. 4, n. 1, p. 86–92, 12 dez. 2004.

BELIN, T.; EPRON, F. Characterization methods of carbon nanotubes: a review. **Materials Science and Engineering: B**, v. 119, n. 2, p. 105–118, maio 2005.

BERGMANN, C. P.; MACHADO, F. M. (EDS.). **Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications**. Cham: Springer International Publishing, 2015.

BO XU; JIANG YIN; ZHIGUO LIU. **Phonon Scattering and Electron Transport in Single Wall Carbon Nanotube**. [s.l.] INTECH Open Access Publisher, 2013.

BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. **Annalen der Physik**, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927.

CALLISTER JR; WILLIAM D. **Fundamentos da ciência e engenharia de materiais**. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2006.

CAREY, F. A. **Organic chemistry**. 4th ed ed. Boston: McGraw-Hill, 2000.

CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. **Physical Review Letters**, v. 45, n. 7, p. 566–569, 18 ago. 1980.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **RESOLUÇÃO CONAMA n° 397**, 3 abr. 2008. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=563>>. Acesso em: 16 mar. 2017

DA SILVA, L. B.; FAGAN, S. B.; MOTA, R. Ab Initio Study of Deformed Carbon Nanotube Sensors for Carbon Monoxide Molecules. **Nano Letters**, v. 4, n. 1, p. 65–67, jan. 2004.

DAI, H. Carbon nanotubes: opportunities and challenges. **Surface Science**, v. 500, n. 1–3, p. 218–241, mar. 2002.

DI, Z.-C. et al. Chromium adsorption by aligned carbon nanotubes supported ceria nanoparticles. **Chemosphere**, v. 62, n. 5, p. 861–865, fev. 2006.

DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; AVOURIS, P. (EDS.). **Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties, and applications**. Berlin ; New York: Springer, 2001.

FAGAN, S. B. **Funcionalização de Nanotubos de Carbono: uma abordagem de Primeiros Princípios**. Tese de Doutorado—Santa Maria: UFSM - Universidade Federal de Santa Maria, 2003.

FAGAN, S. B. et al. 1,2-Dichlorobenzene Interacting with Carbon Nanotubes. **Nano Letters**, v. 4, n. 7, p. 1285–1288, jul. 2004.

FAGAN, S. B. et al. Electronic properties of Ag- and CrO₃-filled single-wall carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 406, n. 1–3, p. 54–59, abr. 2005.

FAGAN, S. B.; FAZZIO, A.; MOTA, R. Titanium monomers and wires adsorbed on carbon nanotubes: a first principles study. **Nanotechnology**, v. 17, n. 4, p. 1154–1159, 28 fev. 2006.

FREITAS, T. C. M. FREITAS, T. C. M., O cromo na indústria de curtumes de Mato Grosso do Sul, Brasil: Aspectos ecológicos. Tese de doutorado, Rede Centro-Oeste (Universidades Federal de Goiás, Universidade de Brasília e Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, 2006. MS: UFMS, 2006.

FU, K. et al. Functionalization of Carbon Nanotubes with Bovine Serum Albumin in Homogeneous Aqueous Solution. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 2, n. 5, p. 457–461, 1 out. 2002.

FUCHS, M. et al. Pseudopotential study of binding properties of solids within generalized gradient approximations: The role of core-valence exchange correlation. **Physical Review B**, v. 57, n. 4, p. 2134–2145, 15 jan. 1998.

GAO, Z. et al. Investigation of factors affecting adsorption of transition metals on oxidized carbon nanotubes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, n. 1–3, p. 357–365, 15 ago. 2009.

GIRÃO, E. C. et al. Nicotine adsorption on single wall carbon nanotubes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 184, n. 1–3, p. 678–683, dez. 2010.

HAMANN, D. R.; SCHLÜTER, M.; CHIANG, C. Norm-Conserving Pseudopotentials. **Physical Review Letters**, v. 43, n. 20, p. 1494–1497, 12 nov. 1979.

HERRING, C. A New Method for Calculating Wave Functions in Crystals. **Physical Review**, v. 57, n. 12, p. 1169–1177, 15 jun. 1940.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, 9 nov. 1964.

HU, J. et al. Removal of chromium from aqueous solution by using oxidized multiwalled carbon nanotubes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2–3, p. 1542–1550, mar. 2009.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56–58, 7 nov. 1991.

IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. **Nature**, v. 363, n. 6430, p. 603–605, 17 jun. 1993.

JAURIS, I. M. et al. Adsorption of sodium diclofenac on graphene: a combined experimental and theoretical study. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 18, n. 3, p. 1526–1536, 2016a.

JAURIS, I. M. et al. Adsorption of acridine orange and methylene blue synthetic dyes and anthracene on single wall carbon nanotubes: A first principle approach. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1076, p. 42–50, jan. 2016b.

JUNQUERA, J. et al. Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations. **Physical Review B**, v. 64, n. 23, 28 nov. 2001.

KALIDHASAN, S.; RAJESH, N. Simple and selective extraction process for chromium (VI) in industrial wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 2–3, p. 1079–1085, 30 out. 2009.

KAXIRAS, E. **Atomic and electronic structure of solids**. Cambridge, UK; New York: Cambridge University Press, 2003.

KERKER, G. P. Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 13, n. 9, p. L189–L194, 30 mar. 1980.

KLEINMAN, L.; BYLANDER, D. M. Efficacious Form for Model Pseudopotentials. **Physical Review Letters**, v. 48, n. 20, p. 1425–1428, 17 maio 1982.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 15 nov. 1965.

KOTAŚ, J.; STASICKA, Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. **Environmental Pollution**, v. 107, n. 3, p. 263–283, mar. 2000.

KUMAR, P. A.; RAY, M.; CHAKRABORTY, S. Hexavalent chromium removal from wastewater using aniline formaldehyde condensate coated silica gel. **Journal of Hazardous Materials**, v. 143, n. 1–2, p. 24–32, maio 2007.

KUO, C.-Y.; WU, C.-H.; WU, J.-Y. Adsorption of direct dyes from aqueous solutions by carbon nanotubes: Determination of equilibrium, kinetics and thermodynamics parameters. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 327, n. 2, p. 308–315, nov. 2008.

MACHADO, F. M. et al. Adsorption of Reactive Red M-2BE dye from water solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, n. 3, p. 1122–1131, set. 2011.

MACHADO, F. M. et al. Adsorption of Reactive Blue 4 dye from water solutions by carbon nanotubes: experiment and theory. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 31, p. 11139, 2012.

MANADÉ, M.; VIÑES, F.; ILLAS, F. Transition metal adatoms on graphene: A systematic density functional study. **Carbon**, v. 95, p. 525–534, dez. 2015.

MARTIN, R. M. **Electronic structure: basic theory and practical methods**. Cambridge, UK ; New York: Cambridge University Press, 2004.

MOHAN, D.; PITTMAN JR., C. U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 2, p. 762–811, 21 set. 2006.

MOTA, R.; FAGAN, S. B.; FAZZIO, A. First principles study of titanium-coated carbon nanotubes as sensors for carbon monoxide molecules. **Surface Science**, v. 601, n. 18, p. 4102–4104, set. 2007.

NRIAGU, J. O.; NIEBOER, E. (EDS.). **Chromium in the natural and human environments**. New York: Wiley, 1988.

O'CONNEL, M. J. **Carbon Nanotubes Properties and Applications**,. primeira edição ed. [s.l.] Taylor & Francis Group, LLC, 2006. v. Único

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; WANG, Y. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. **Physical Review B**, v. 54, n. 23, p. 16533–16539, 15 dez. 1996.

PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Physical Review B**, v. 23, n. 10, p. 5048–5079, 15 maio 1981.

SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. **Physical properties of carbon nanotubes**. Reprinted ed. London: Imperial College Press, 1999.

SCARSELLI, M.; CASTRUCCI, P.; DE CRESCENZI, M. Electronic and optoelectronic nano-devices based on carbon nanotubes. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 24, n. 31, p. 313202, 8 ago. 2012.

SOLER, J. M. et al. The SIESTA method for *ab initio* order- *N* materials simulation. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 14, n. 11, p. 2745–2779, 25 mar. 2002.

SOUZA FILHO, A. G. DE; FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de Carbono. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1695–1703, 2007.

SRIVASTAVA, A. et al. Carbon nanotube filters. **Nature Materials**, v. 3, n. 9, p. 610–614, set. 2004.

SUN, Y.-P. et al. Functionalized Carbon Nanotubes: Properties and Applications. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, n. 12, p. 1096–1104, dez. 2002.

THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 23, n. 05, p. 542, jan. 1927.

TÎLMACIU, C.-M.; MORRIS, M. C. Carbon nanotube biosensors. **Frontiers in Chemistry**, v. 3, 27 out. 2015.

TORRES-SILVA, H.; LÓPEZ-BONILLA, J. . Aspectos quirales del grafeno. **Ingeniare. Revista chilena de ingeniería**, v. 19, n. 1, p. 67–75, jun. 2011.

TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. **Physical Review B**, v. 43, n. 3, p. 1993–2006, 15 jan. 1991.

TSUCHIYA, T.; WHITTEN, J. L. Theoretical Study of the Molecular and Electronic Structures of TiO_4H_4 , $\text{Ti}_2\text{O}_7\text{H}_6$, and $\text{Ti}_2\text{O}_6\text{H}_4$. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 5, p. 1635–1642, 10 fev. 2011.

TUZEN, M.; SOYLAK, M. Multiwalled carbon nanotubes for speciation of chromium in environmental samples. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, n. 1–2, p. 219–225, 17 ago. 2007.

UNIVERSIDADE CASTELO BRANCO. **QUÍMICA ORGÂNICA**. RIO DE JANEIRO: [s.n.].

UPADHYAYULA, V. K. K. et al. Application of carbon nanotube technology for removal of contaminants in drinking water: A review. **Science of The Total Environment**, v. 408, n. 1, p. 1–13, dez. 2009.

VALENCIA, H.; GIL, A.; FRAPPER, G. Trends in the Adsorption of 3d Transition Metal Atoms onto Graphene and Nanotube Surfaces: A DFT Study and Molecular Orbital Analysis. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 33, p. 14141–14153, 26 ago. 2010.

VALENCIA, H.; GIL, A.; FRAPPER, G. Trends in the Hydrogen Activation and Storage by Adsorbed 3d Transition Metal Atoms onto Graphene and Nanotube Surfaces: A DFT Study and Molecular Orbital Analysis. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 10, p. 5506–5522, 12 mar. 2015.

VIANNA, J. D. M. Teoria quântica de moléculas e sólidos: simulação computacional. São Paulo: Livraria da Física, 2004.

VILLANUEVA, A. E. L. **Produção de Novos Materiais Carbonáceos por Altas Pressões**. Dissertação de mestrado—Porto Alegre - RS: UFRGS, 2003.

YAMAMOTO, K. et al. Study of carbon nanotubes–HRP modified electrode and its application for novel on-line biosensors. **The Analyst**, v. 128, n. 3, p. 249–254, 5 mar. 2003.