



Universidade de Brasília

Repositório Institucional da Universidade de Brasília
repositorio.unb.br



Este artigo está licenciado sob uma licença Creative Commons Atribuição-NãoComercial-Compartilhável 2.5 Brasil

Você tem o direito de:

- **Compartilhar** — copiar e redistribuir o material em qualquer suporte ou formato
- **Adaptar** — remixar, transformar, e criar a partir do material
- O licenciante não pode revogar estes direitos desde que você respeite os termos da licença.

De acordo com os termos seguintes:

- **Atribuição** — Você deve dar o **crédito apropriado**, prover um link para a licença **e indicar se mudanças foram feitas**. Você deve fazê-lo em qualquer circunstância razoável, mas de maneira alguma que sugira ao licenciante a apoiar você ou o seu uso.
- **NãoComercial** — Você não pode usar o material para **fins comerciais**.
- **Compartilhável** — Se você remixar, transformar, ou criar a partir do material, tem de distribuir as suas contribuições sob a **mesma licença** que o original.

Sem restrições adicionais — Você não pode aplicar termos jurídicos ou **medidas de caráter tecnológico** que restrinjam legalmente outros de fazerem algo que a licença permita.



This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 2.5 Brazil

You are free to:

- **Share** — copy and redistribute the material in any medium or format
 - **Adapt** — remix, transform, and build upon the material
- The licensor cannot revoke these freedoms as long as you follow the license terms.

Under the following terms:

- **Attribution** — You must give **appropriate credit**, provide a link to the license, and **indicate if changes were made**. You may do so in any reasonable manner, but not in any way that suggests the licensor endorses you or your use.
- **NonCommercial** — You may not use the material for **commercial purposes**.
- **ShareAlike** — If you remix, transform, or build upon the material, you must distribute your contributions under the **same license** as the original.

No additional restrictions — You may not apply legal terms or **technological measures** that legally restrict others from doing anything the license permits.

Esta licença está disponível no endereço: <http://rvq.s bq.org.br/index.php/rvq/article/view/1654/764>

Artigo

Otimização de Parâmetros de Corte em Cálculos Periódicos DFT de Ondas Planas para Superfícies (110) Rutilo e (101) Anatase do TiO₂

Vargas, M. R.; de Castro, E. A. S.; Politi, J. R. S.; Martins, J. B. L.*

Rev. Virtual Quim., 2016, 8 (2), 536-548. Data de publicação na Web: 9 de abril de 2016

<http://rvq.sbq.org.br>

Optimization of Cutoff Parameters Using DFT Periodic Calculations for (110) Rutile and (101) Anatase TiO₂ Surfaces

Abstract: TiO₂ used as a catalyst in the conversion of Volatile Organic Compounds into less toxic substances is an important application for improving the quality of human life. In this work, TiO₂ (110) rutile and (101) anatase surfaces were studied. These surfaces were used for benzene, toluene, ethylbenzene, o-xylene, m-xylene and p-xylene (BTEX) molecules adsorption studies. The Density Functional Theory (DFT) with periodic boundary conditions and plane wave basis set with the PW91 exchange-correlation functional were used. The results showed that 300 eV for the cutoff energy of the plane waves and 3x3x3 k points mesh were appropriate for the BTEX adsorption calculation. A supercell with four layers (3x2) for the (110) rutile TiO₂, and (3x1) for the (101) anatase TiO₂ were considered for the surface modeling.

Keywords: Surface; Adsorption; BTEX; Periodic DFT; Plane Wave.

Resumo

O uso do TiO₂ como catalisador na conversão de Compostos Orgânicos Voláteis em substâncias menos tóxicas é uma importante aplicação para a melhoria da qualidade de vida do ser humano. Nesse trabalho, foram estudadas as superfícies (110) rutilo e (101) anatase do TiO₂. Estas superfícies foram utilizadas para estudos de adsorção de moléculas de benzeno, tolueno, etilbenzeno, o-xileno, m-xileno e p-xileno (BTEX). A Teoria do Funcional de Densidade (DFT) com condições de contorno periódicas e conjunto de funções de base de ondas planas e o funcional de troca e correlação PW91 foram usados. Os resultados mostraram que o uso de 300 eV e 3x3x3 para a energia de corte das ondas planas e a malha de pontos k, respectivamente, foram considerados apropriados para os cálculos da adsorção do BTEX. As supercélulas com quatro camadas (3x2) para a superfície (110) do TiO₂ rutilo e (3x1) para a superfície (101) do TiO₂ anatase foram usadas para a modelagem da superfície.

Palavras-chave: Superfícies; Adsorção; BTEX; DFT periódico; Ondas Planas.

* Universidade de Brasília, Instituto de Química, Laboratório de Química Computacional, CP 4478, CEP 70904-970, Brasília-DF, Brasil.

✉ lopes@unb.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20160040](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20160040)

Otimização de Parâmetros de Corte em Cálculos Periódicos DFT de Ondas Planas para Superfícies (110) Rutilo e (101) Anatase do TiO₂

Marcos R. Vargas,^{a,b} Elton Anderson S. de Castro,^c José Roberto S. Politi,^a João B. L. Martins^{a,*}

^a Universidade de Brasília, Instituto de Química, Laboratório de Química Computacional, CP 4478, CEP 70904-970, Brasília-DF, Brasil.

^b Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, Coordenação de Química Tecnológica, Campus Goiânia, CEP 74055-110, Goiânia-GO, Brasil.

^c Universidade Estadual de Goiás (UEG), Química, CEP 73807-250, Formosa-GO, Brasil.

* lopes@unb.br

Recebido em 9 de abril de 2016. Aceito para publicação em 9 de abril de 2016

1. Introdução

2. Detalhes Computacionais

3. Resultados e Discussão

3.1. Análise da Energia de Corte das Ondas Planas e dos Pontos k

3.2. Análise do Número de Camadas das Superfícies (110) do TiO₂ Rutilo e (101) do TiO₂ Anatase

3.3. Análise da Área Superficial das Superfícies (110) do TiO₂ Rutilo e (101) Anatase

4. Conclusões

1. Introdução

A preocupação da população com as condições ambientais a que estão expostas tem aumentado, gerando várias discussões e estudos. Dentre todos os tipos de poluição, a atmosférica é uma das que tem afetado de forma direta a qualidade de vida nas cidades. A poluição atmosférica pode ocasionar danos aos ecossistemas e causar ou agravar problemas de saúde humana, nos quais muitos dos poluentes são considerados

carcinogênicos.¹⁻²

As principais causas da poluição atmosférica são as emissões pelas indústrias, a queima de combustíveis pelos automóveis, as perdas por evaporação no armazenamento e distribuição de combustíveis e solventes, as emissões biogênicas e a queima da biomassa. A qualidade do ar em ambientes fechados é alterada principalmente pela presença de inúmeros componentes usados em tintas, adesivos, vernizes, ceras, revestimentos, solventes, produtos de limpeza, dentre

outros.³⁻⁴

Entre os compostos químicos utilizados pela indústria que estão diretamente ligados à poluição atmosférica, principalmente em ambientes fechados, estão os denominados Compostos Orgânicos Voláteis (COVs). Esses COVs incluem todo o conjunto de compostos orgânicos presentes na atmosfera na fase de vapor, possuindo pontos de ebulição entre 50 °C e 260 °C. Dentro desta classe, destacam-se, pela sua elevada toxicidade, os hidrocarbonetos monoaromáticos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos que são conhecidos pela sigla BTEX.^{3,5}

Para a melhora da qualidade do ar, a utilização da nanotecnologia surge como uma proposta eficiente e promissora. Devido às suas características catalíticas, o dióxido de titânio (TiO₂) é considerado uma alternativa mais econômica nos processos de remoção de COVs, tais como o BTEX.⁶⁻¹⁰

O TiO₂, também chamado de titânia, é um óxido metálico semicondutor ($E_{\text{gap}} = 3,0 \text{ eV}$) que apresenta propriedades catalíticas, como na degradação de poluentes orgânicos, bem como sensor de gases, além do uso em dispositivos elétricos.¹¹⁻¹³ O estudo das superfícies deste material é relevante para a adsorção e reatividade das espécies adsorvidas. A adsorção das moléculas nas superfícies é a etapa inicial de vários processos químicos, tais como a catálise e a detecção e identificação de gases. O TiO₂ possui três formas alotrópicas, rutilo, anatase

e brookita, sendo o rutilo a forma alotrópica mais estável.¹¹⁻¹²

As estruturas das células unitárias do TiO₂ rutilo e anatase possuem octaedros de TiO₆, onde cada íon Ti⁴⁺ possui em suas vizinhanças um octaedro de seis íons O²⁻. As distâncias Ti–Ti são maiores na fase anatase, enquanto as distâncias Ti–O são maiores na fase rutilo.¹³⁻¹⁶

Nesse trabalho, o objetivo foi estudar os parâmetros de corte das superfícies (110) rutilo e (101) anatase do TiO₂, as quais serão utilizadas para estudos de adsorção das moléculas de BTEX. Para tanto, foi empregado o formalismo da Teoria do Funcional de Densidade (DFT) com condições de contorno periódicas e função de base de ondas planas. Os resultados foram comparados com dados já existentes na literatura, auxiliando na compreensão das propriedades das superfícies.

2. Detalhes Computacionais

As estruturas do TiO₂ nas fases rutilo e anatase (Figura 1) foram construídas a partir dos arquivos de informação cristalográfica (CIF). Os parâmetros de rede experimentais para o rutilo são $a = 4,594 \text{ \AA}$ e $c = 2,959 \text{ \AA}$, com grupo espacial P4₂/mnm.¹⁷ O anatase possui parâmetros $a = 3,785 \text{ \AA}$ e $c = 9,520 \text{ \AA}$, com grupo espacial I4₁/amd.¹⁸

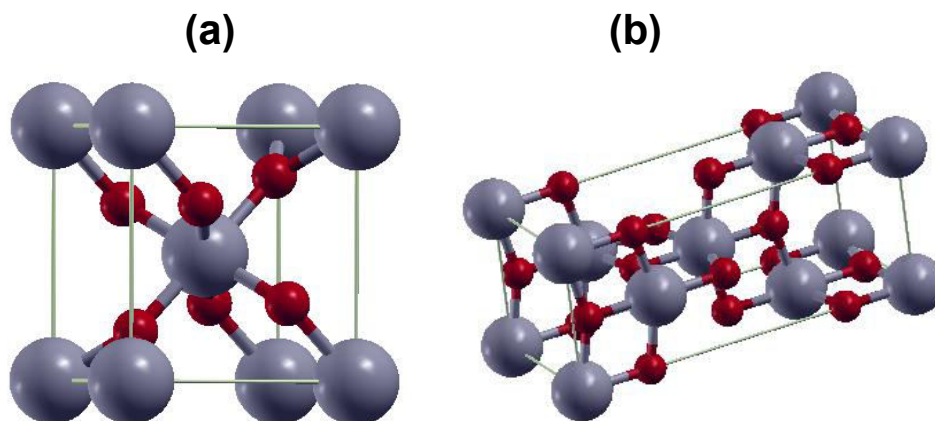


Figura 1. Estruturas da célula unitária: (a) TiO₂ rutilo; (b) TiO₂ anatase

Para os cálculos dos sólidos (“bulks”) e das superfícies que serão utilizados na adsorção das moléculas de benzeno, tolueno, etilbenzeno, o-xileno, m-xileno e p-xileno (BTEX) foi usada a DFT com condições de contorno periódicas. Os cálculos DFT foram realizados com o código computacional de simulação *ab initio* VASP4.6¹⁹⁻²² usando a aproximação do gradiente generalizado (GGA) e o funcional de troca e correlação PW91²³⁻²⁴. O VASP4.6 utiliza a densidade eletrônica de valência expandida em um conjunto de bases de ondas planas. A interação dos elétrons de caroço com os elétrons dos níveis de valência foi representada através do método *Projected Augmented Wave* (PAW)^{25,26} de Blöchl. Os elétrons de valência considerados para cada átomo foram: oxigênio [$2s^2 2p^4$], titânio [$3d^3 4s^1$], carbono [$2s^2 2p^2$] e hidrogênio [$1s^1$]. O pseudopotencial usado para tratar os elétrons do caroço foi PAW-PW91.

Para que os cálculos sejam realizados de forma prática é necessário fazer o truncamento da base, usando um conjunto de bases de ondas planas finito. A forma de realizar esse procedimento é através da escolha de uma energia máxima (energia de corte), de modo que sejam incluídas na base apenas as ondas planas que apresentam energias menores que o valor escolhido. O número de pontos k na zona de Brillouin também pode ser variado para obter a densidade eletrônica, sendo que a escolha da energia de corte e a malha de pontos k são feitas para alcançar critérios de convergência. Neste estudo foram analisados os parâmetros de corte: número de pontos k e energia de corte para a convergência da energia com o menor custo computacional. Os modelos para os sólidos foram otimizados variando-se o número de pontos k ($2 \times 2 \times 2$,

$3 \times 3 \times 3$, $4 \times 4 \times 4$ e $5 \times 5 \times 5$) e a energia de corte das ondas planas (250 eV, 300 eV, 350 eV, 400 eV e 500 eV).

A otimização do *bulk* foi inicialmente realizada permitindo a relaxação dos pontos da rede (denominada de iônica). Em seguida, fez-se a otimização total, ou seja, a relaxação iônica da estrutura cristalina e do volume do *bulk* (parâmetros de rede), simultaneamente. Os valores obtidos com as otimizações para os parâmetros de rede foram comparados com os resultados experimentais.¹⁷⁻¹⁸

As estruturas que apresentaram os parâmetros de rede mais próximos ao valor experimental foram utilizadas para analisar a convergência da energia em função dos pontos k e da energia de corte das ondas planas. Para isto, calculou-se a energia total de cada uma das estruturas em função desses parâmetros, sem otimizar a geometria do sistema. Para os cálculos da superfície, foram utilizados o número de pontos k e a energia de corte, para os quais a energia total apresentava convergência, com valores para os parâmetros de rede não divergindo mais que 2 % do valor experimental.

Com as estruturas otimizadas, foi realizado o corte dos planos cristalinos na direção (110) para o TiO₂ rutilo e (101) para o TiO₂ anatase, que são os planos mais estáveis para essas duas estruturas.⁸ Na Figura 2, podem ser visualizados esses planos, nos quais as superfícies apresentam quatro camadas. Usando a notação de Wood na Figura 2 (a) e (b) tem-se a superfície (4x2) do TiO₂ rutilo e na Figura 2 (c) e (d), a superfície (4x1) do TiO₂ anatase. As superfícies foram modeladas periodicamente em uma supercélula, onde fez-se somente a relaxação iônica mantendo-se a forma e o volume do sistema.

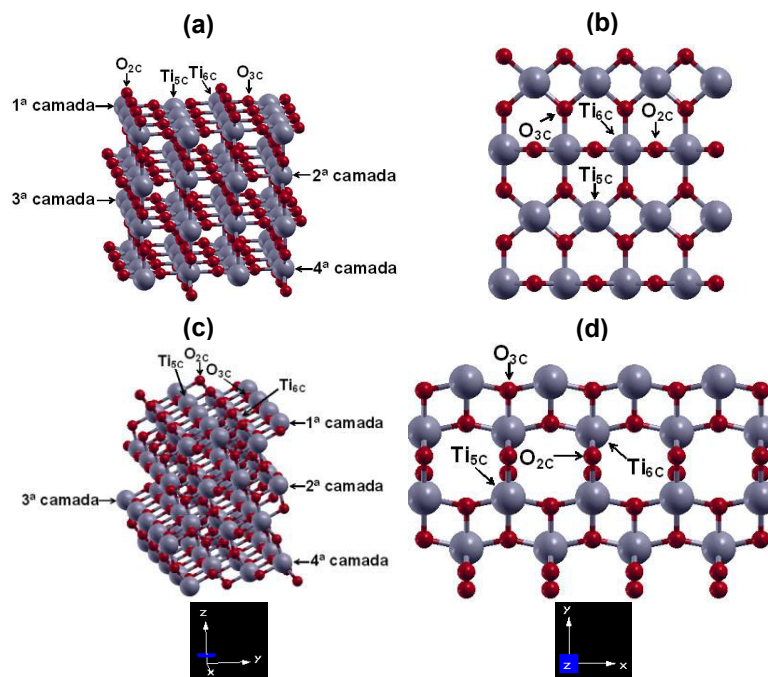


Figura 2. Estruturas do TiO_2 rutilo (110) e TiO_2 anatase (101): (a) e (b) vista lateral e superior da superfície (110) do TiO_2 rutilo, respectivamente; (c) e (d) vista lateral e superior da superfície (101) do TiO_2 anatase, respectivamente

Para simulação das superfícies, analisou-se quantas camadas seriam necessárias para descrevê-la. Essa etapa foi feita avaliando-se a convergência da energia da superfície em função do número de camadas. As energias da superfície para quatro, seis, oito, dez e doze camadas para os *slabs* (1x1) foram calculadas no estudo da influência da espessura usando-se a Equação 1. Os cálculos

foram realizados através da relaxação da metade do número de camadas em um dos lados da superfície, utilizando-se um vácuo de separação de 20 Å entre as superfícies. Este foi previamente testado para garantir que não houvesse interação entre as superfícies. A energia da superfície é dada por:

$$E_{\text{Superf}} = \frac{(E_{\text{slab}} - nE_{\text{bulk}})}{2A} \quad (1)$$

no qual E_{Superf} é a energia da superfície, E_{slab} é a energia do *slab* relaxado. E_{bulk} é a energia do *bulk*, n é a razão entre o número de átomos do *slab* e do *bulk* e A é a área da superfície.

Na Figura 3 (a) e (b) podem ser visualizadas as superfícies com duas, quatro, seis, oito, dez e doze camadas para o TiO_2 rutilo e anatase, respectivamente.

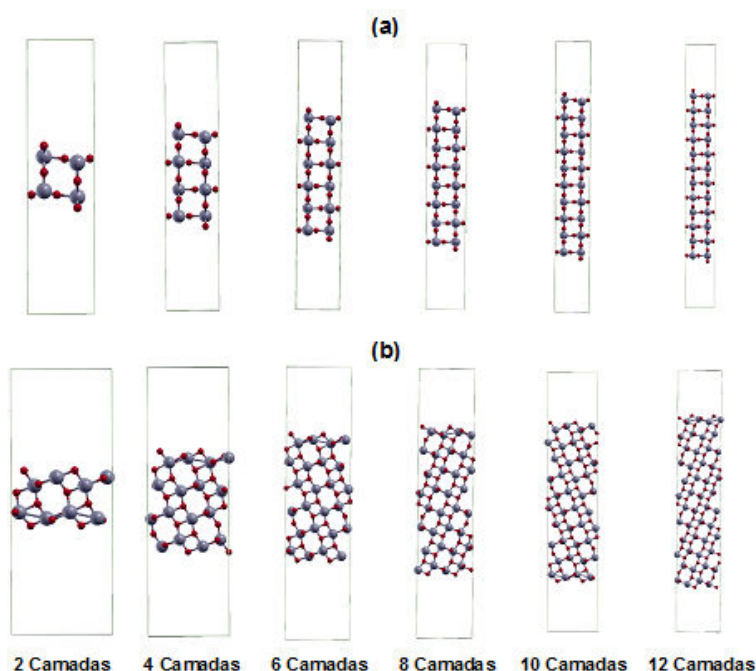


Figura 3. Superfícies com duas, quatro, seis, oito, dez e doze camadas para o (a) TiO_2 rutilo (110) e para o (b) TiO_2 anatase (101)

Depois de encontrado o número de camadas para simular a superfície, fez-se estudos para determinar qual seria a área da superfície necessária para que não ocorresse interação lateral entre as moléculas que seriam adsorvidas, para isso fez-se o cálculo para as moléculas de benzeno, tolueno, etilbenzeno, o-xileno, m-xileno e p-xileno isolados em supercélulas que possuíam o mesmo tamanho das células (2x2), (3x2), (4x2), (4x3), (5x2) e (5x3) para a superfície (110) do TiO_2 rutilo e (2x1), (2x2), (3x1), (3x2), (4x1) e (4x2) para a superfície (101) do TiO_2 anatase. Na Tabela 1 estão os parâmetros de

rede a e b (Å) das supercélulas estudadas para a superfície (110) do TiO_2 rutilo e (101) do TiO_2 anatase. Foi utilizada a menor superfície em que a energia total manteve-se constante em comparação com outras que possuíam áreas maiores. A molécula de benzeno apresenta uma área de aproximadamente $22,219 \text{ \AA}^2$ ($5,052 \text{ \AA} \times 4,398 \text{ \AA}$), a de tolueno $26,687 \text{ \AA}^2$ ($6,068 \text{ \AA} \times 4,398 \text{ \AA}$), a de etilbenzeno $30,834 \text{ \AA}^2$ ($7,011 \text{ \AA} \times 4,398 \text{ \AA}$), a de p-xileno $31,041 \text{ \AA}^2$ ($7,058 \text{ \AA} \times 4,398 \text{ \AA}$) e as de o-xileno e m-xileno $32,397 \text{ \AA}^2$ ($6,068 \text{ \AA} \times 5,339 \text{ \AA}$).

Tabela 1. Parâmetros de rede a e b das supercélulas estudadas para a superfície (110) do TiO_2 rutilo e (101) do TiO_2 anatase

Rutilo	(2x2)	(3x2)	(4x2)	(4x3)	(5x2)	(5x3)
a (Å)	5,908	8,862	11,816	11,816	14,771	14,771
b (Å)	13,043	13,043	13,043	19,564	13,043	19,564
Anatase	(2x1)	(2x2)	(3x1)	(3x2)	(4x1)	(4x2)
a (Å)	7,557	7,557	11,335	11,335	15,114	15,114
b (Å)	10,420	20,840	10,420	20,840	10,420	20,840

3. Resultados e Discussão

3.1. Análise da Energia de Corte das Ondas Planas e dos Pontos k

As estruturas do *bulk* de TiO₂ na fase rutilo e anatase foram otimizadas variando-se o número de pontos k e a energia de corte das ondas planas conforme apresentado na Tabela 2. Em cada uma das combinações de energia de corte e pontos k estão os parâmetros de rede obtidos com a otimização.

Os valores da Variação Relativa Percentual (VRP) de cada parâmetro de rede obtido com a otimização em relação ao valor

experimental¹⁷⁻¹⁸ estão apresentados na Figura 4 (i) para o parâmetro de rede *a* do TiO₂ rutilo; (ii) para o parâmetro de rede *c* do TiO₂ rutilo; (iii) para o parâmetro de rede *a* do TiO₂ anatase e (iv) para o parâmetro de rede *c* do TiO₂ anatase. Como em cada um desses cálculos fez-se a otimização dos parâmetros de rede do *bulk*, avaliou-se com isso qual combinação de pontos k e energia de corte das ondas planas geram resultados que mais se aproximam do valor experimental do TiO₂ rutilo e do anatase¹⁷⁻¹⁸. Foi possível também buscar uma combinação mínima que possibilitasse a realização dos cálculos da superfície e adsorções de BTEX, já que esses adsorbatos são moléculas relativamente volumosas, que também irão exigir uma supercélula contendo muitos átomos.

Tabela 2. Parâmetros de rede (Å) do TiO₂ rutilo obtidos com os cálculos variando-se o número de pontos k e a energia de corte das ondas planas

TiO ₂ rutilo					TiO ₂ anatase			
Pontos k								
energia de corte (eV)	2×2×2	3×3×3	4×4×4	5×5×5	2×2×2	3×3×3	4×4×4	5×5×5
250	a = 4,566 c = 2,911	a = 4,544 c = 2,935	a = 4,553 c = 2,924	a = 4,551 c = 2,927	a = 3,814 c = 8,857	a = 3,745 c = 9,450	a = 3,751 c = 9,417	a = 3,754 c = 9,397
300	a = 4,648 c = 2,926	a = 4,612 c = 2,935	a = 4,614 c = 2,948	a = 4,614 c = 2,949	a = 3,868 c = 8,939	a = 3,775 c = 9,676	a = 3,780 c = 9,665	a = 3,780 c = 9,664
350	a = 4,666 c = 2,926	a = 4,626 c = 2,959	a = 4,636 c = 2,945	a = 4,628 c = 2,951	a = 3,883 c = 8,940	a = 3,782 c = 9,704	a = 3,788 c = 9,676	a = 3,789 c = 9,676
400	a = 4,662 c = 2,925	a = 4,624 c = 2,962	a = 4,634 c = 2,945	a = 4,620 c = 2,954	a = 3,882 c = 8,915	a = 3,780 c = 9,693	a = 3,786 c = 9,675	a = 3,786 c = 9,673
500	a = 4,661 c = 2,925	a = 4,625 c = 2,961	a = 4,634 c = 2,942	a = 4,622 c = 2,952	a = 3,879 c = 8,930	a = 3,779 c = 9,694	a = 3,785 c = 9,674	a = 3,785 c = 9,673
Exp.	a = 4,594 e c = 2,959 ¹⁷				a = 3,785 e c = 9,520 ¹⁸			

Analisando-se os resultados da Tabela 2 e da Figura 4 para o TiO₂ rutilo e anatase, observou-se para a energia de corte igual a 250 eV, em todos os pontos k estudados, a maior variação em relação ao experimental. Com a energia de 300 eV e malha de pontos k 3x3x3, foram obtidos valores próximos ao experimental, tanto para o TiO₂ rutilo, quanto para o anatase, sendo um indício de que essa combinação poderia ser usada nos cálculos de adsorção. Para valores de energia de corte

acima de 300 eV, em todas as combinações, não foram observadas melhoras significativas que justificassem o aumento do custo computacional. Comparando-se as energias de corte usadas nos cálculos com os valores contidos nos pseudopotenciais do titânio, oxigênio, carbono e hidrogênio, para os quais a energia máxima de corte é igual a 178,520 eV, 282,604 eV, 250,000 eV e 250,000 eV, respectivamente, observou-se que a energia de corte selecionada (300 eV), dentro dos

critérios adotados de comparação com os dados experimentais, é maior que todas as energias máximas de corte contidas nos

pseudopotenciais, que foram as utilizadas para parametrizar cada um desses pseudopotenciais.

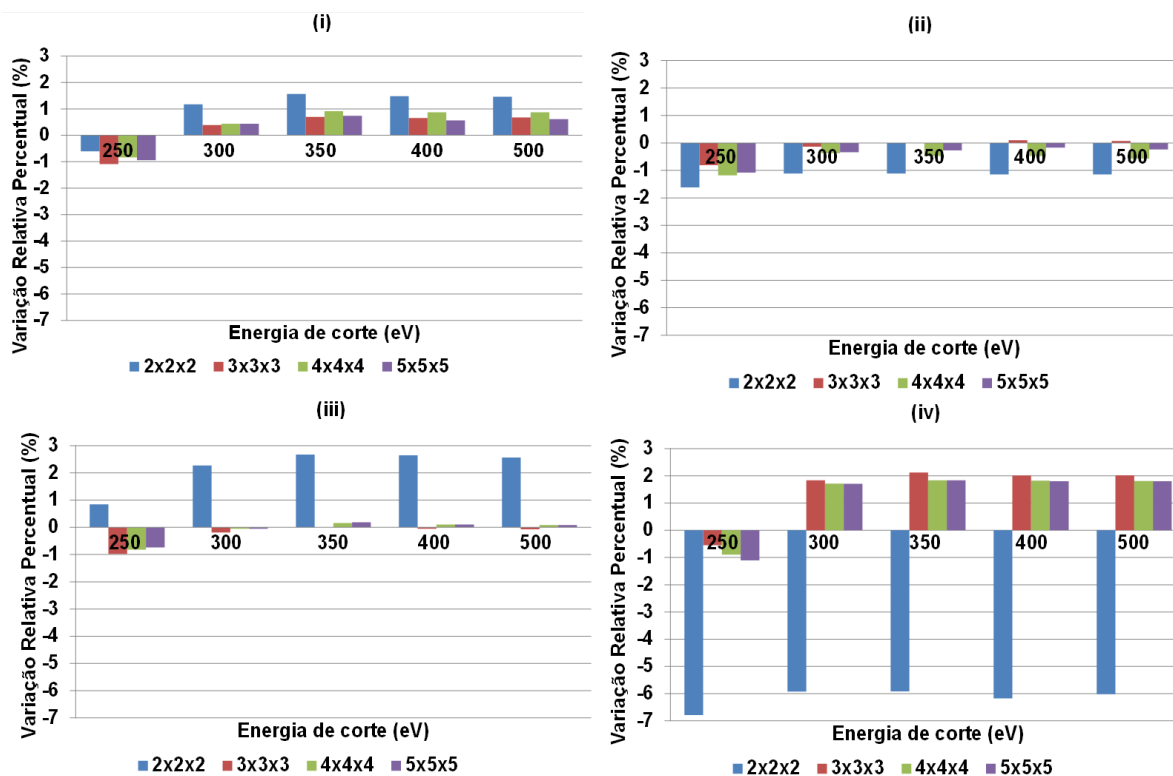


Figura 4. Variação Relativa Percentual (VRP) dos parâmetros de rede *a* e *c* do (i); (ii) TiO₂ rutilo e (iii); (iv) anatase em relação ao valor experimental¹⁷⁻¹⁸

Usando os parâmetros de rede e as coordenadas fracionárias obtidas na otimização do *bulk* com o valor da energia de corte das ondas planas igual a 300 eV e os pontos *k* de 3×3×3, fez-se uma análise da

convergência da energia em função dos pontos *k* e da energia de corte. Para isso, calculou-se a energia total (eV) da geometria obtida na etapa anterior (apenas energia) conforme apresentado na Figura 5.

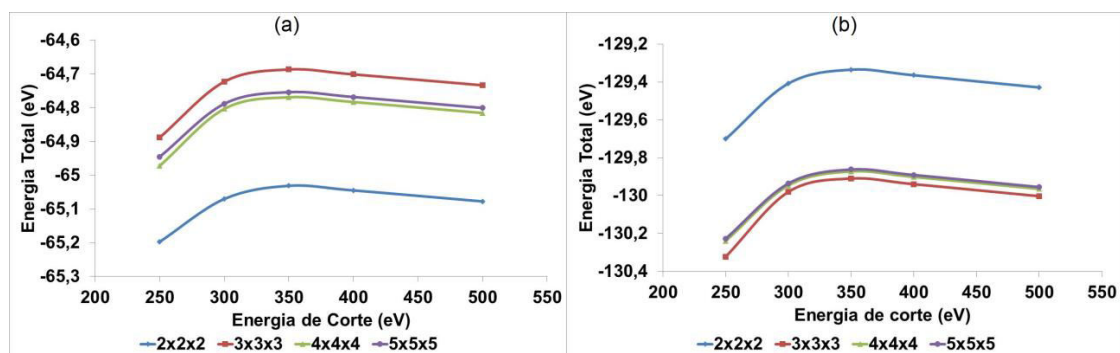


Figura 5. Energia total (eV) em função da energia de corte (eV) para cada uma das malhas de pontos *k* calculadas para o (a) TiO₂ rutilo e (b) TiO₂ anatase

Por meio da análise dos resultados de energia total apresentados na Figura 5, pode-se observar que, com o valor obtido para a energia de corte igual a 300 eV e o número de pontos k de $3 \times 3 \times 3$, a diferença em relação à configuração onde utilizou-se a maior energia de corte (500 eV) e a maior malha de pontos k ($5 \times 5 \times 5$) foi de 0,0778 eV para o TiO_2 rutilo e -0,0253 eV para o anatase, ou seja, a diferença ficou na segunda casa decimal, sendo portanto, suficiente para estudos de adsorção, uma vez que as energias de adsorção são em geral superiores a este valor. Dessa forma, o uso de 300 eV e $3 \times 3 \times 3$ para a energia de corte das ondas planas e para o número de pontos k , respectivamente, foram considerados apropriados para descrever os fenômenos que serão estudados.

3.2. Análise do Número de Camadas das Superfícies (110) do TiO_2 Rutilo e (101) do TiO_2 Anatase

Com os parâmetros cristalográficos do *bulk* que foram otimizados usando-se a energia de corte das ondas planas igual a 300 eV e o espaço de pontos k igual a $3 \times 3 \times 3$, fez-se o corte do plano cristalino na direção (110) do TiO_2 rutilo e (101) do TiO_2 anatase. A superfície (110) do TiO_2 rutilo é terminada por átomos de oxigênio bicoordenados (O_{2c}) e tricoordenados (O_{3c}), além de átomos de titânio pentacoordenados (Ti_{5c}). Contudo, no *bulk*, os átomos de oxigênio e titânio são tricoordenados (O_{3c}) e hexacoordenados (Ti_{6c}), respectivamente. Na superfície (101) do TiO_2 anatase, além dos átomos de oxigênio bicoordenados (O_{2c}) e tricoordenados (O_{3c}) e átomos de titânio pentacoordenados (Ti_{5c}), existem também átomos de titânio hexacoordenados (Ti_{6c}). Assim como na fase rutilo, o *bulk* do TiO_2 anatase apresenta átomos de oxigênio tricoordenados (O_{3c}) e de titânio hexacoordenados (Ti_{6c}).

Com a superfície (1x1), variou-se o número de camadas do *slab* conforme mostrado na Tabela 3, onde na primeira

coluna está indicada a quantidade de camadas e na segunda e terceira, a energia da superfície em J m^{-2} para a superfície (110) do TiO_2 rutilo e a (101) para o anatase, respectivamente. Como os cálculos realizados são periódicos, em cada uma das supercélulas adicionou-se um vácuo de 20 Å para reduzir a interação entre as superfícies paralelas. Os sistemas analisados possuíam quatro, seis, oito, dez e doze camadas de modo que, para simular as camadas internas do *slab*, otimizou-se somente em uma das extremidades a metade do número de camadas. Por exemplo, para uma superfície com oito camadas, otimizou-se quatro em um dos lados do sistema. A supercélula que foi utilizada nestes cálculos para o TiO_2 rutilo possui 2 átomos de titânio e 4 átomos de oxigênio por camada, o parâmetro de rede $a = 2,954 \text{ \AA}$ e $b = 6,521 \text{ \AA}$ e a área superficial $A = 19,265 \text{ \AA}^2$. Para TiO_2 anatase, a supercélula utilizada possui 4 átomos de titânio e 8 átomos de oxigênio por camada, o parâmetro de rede $a = 3,777 \text{ \AA}$ e $b = 10,381 \text{ \AA}$, com a área superficial $A = 39,207 \text{ \AA}^2$. A análise da quantidade de camadas que seriam necessárias para simular a superfície foi feita através da convergência da energia da superfície calculada a partir da Equação 1 em função do número de camadas.

Conforme pode ser observado na Tabela 3, a partir do sistema com quatro camadas, para a superfície (110) do TiO_2 rutilo e (101) do TiO_2 anatase o aumento do número de camadas altera a energia da superfície na segunda e terceira casa decimal, respectivamente. Apesar da energia da superfície dos sistemas com seis, oito, dez e doze camadas estarem se aproximando entre si, a utilização de um sistema com mais camadas tornaria o custo computacional do estudo da adsorção das moléculas de BTEX cada vez mais elevado. Portanto, a superfície com quatro camadas pode ser utilizada para representar o sistema. A energia da superfície calculada está em concordância com o material e com valores encontrados na literatura que variam de $0,73 \text{ J m}^{-2}$ a $0,84 \text{ J m}^{-2}$ em cálculos que usam a aproximação GGA.²⁷⁻²⁹

Tabela 3. Energia da superfície em J m^{-2} em função do número de camadas para a superfície (110) do TiO_2 rutilo e (101) do TiO_2 anatase

Número de Camadas	TiO ₂ rutilo	TiO ₂ anatase
	Energia da superfície (J m^{-2})	Energia da superfície (J m^{-2})
4	0,8476	0,8408
6	0,8326	0,8479
8	0,8072	0,8557
10	0,7895	0,8649
12	0,7692	0,8741

Para a superfície (101) do TiO_2 anatase, os dados de energia da superfície apresentam um aumento com o número de camadas, em concordância com a literatura.²⁷ Ao aumentar o número de camadas ocorre, conforme esperado, a estabilização da superfície como pode ser observado na diminuição da diferença de energia entre cada um dos sistemas calculados e a superfície com 12 camadas.

3.3. Análise da Área Superficial das Superfícies (110) do TiO_2 Rutilo e (101) Anatase

A espessura da superfície usada para fazer as adsorções será aquela com quatro camadas. Resta somente encontrar o número de células unitárias que serão usadas na supercélula, de forma a determinar a área

superficial, para que não ocorra a interação lateral entre as moléculas do adsorbato. Para isso, foi feita a análise das energias totais para as moléculas isoladas de benzeno, etilbenzeno, tolueno, o-xileno, m-xileno e p-xileno em supercélulas que possuem o mesmo tamanho das células das superfícies (110) (2x2), (3x2), (4x2), (4x3), (5x2) e (5x3) do TiO_2 rutilo e (2x1), (2x2), (3x1), (3x2), (4x1) e (4x2) do plano (101) do TiO_2 anatase. Os cálculos realizados para cada uma das moléculas de BTEX que foram previamente otimizadas, ocorreram sem a otimização da geometria. As moléculas foram mantidas na mesma posição quando aumentou-se o tamanho da supercélula, analisando desta forma, a interação lateral entre elas. Na Figura 6 pode ser visualizada a energia total para as moléculas de benzeno, tolueno, etilbenzeno, o-xileno, m-xileno e p-xileno nas supercélulas descritas anteriormente para o (a) TiO_2 rutilo e (b) anatase.

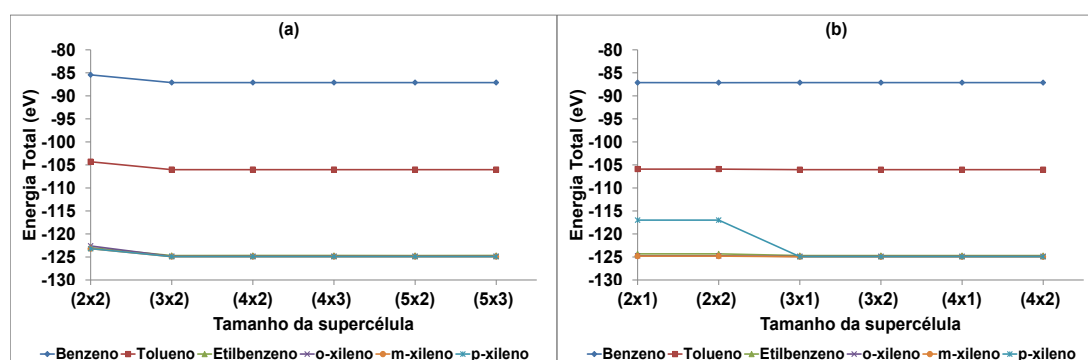


Figura 6. Energia total para as moléculas de benzeno, tolueno, etilbenzeno, o-xileno, m-xileno e p-xileno em relação ao tamanho da supercélula para o (a) TiO_2 rutilo e (b) anatase

Analisando-se a relação entre a energia total e o tamanho da supercélula (Figura 6), observou-se para o TiO₂ rutilo que a partir da estrutura (3x2), a variação na energia total ocorreu na terceira, quarta e quinta casas decimais em relação às supercélulas maiores, muito inferior à precisão do método, além disso, a área da supercélula (3x2) é de 115,587 Å² (a = 8,862 Å e b = 13,043 Å), comparado com a área de 32,397 Å² (6,068 Å x 5,339 Å) do o-xileno e m-xileno que são as maiores moléculas a serem adsorvidas, o que confirma que a superfície (3x2) pode ser utilizada para a adsorção do BTEX. A maior diferença de energia entre os cálculos para a supercélula (2x2) em relação às demais deve-se à proximidade das moléculas quando a supercélula é replicada no cálculo periódico.

Para o TiO₂ anatase, a partir da supercélula (3x1) a variação na energia total ocorre na terceira, quarta e quinta casas decimais comparado com a supercélula (4x2). A área da superfície (3x1) é de 118,111 Å² (a = 11,335 Å e b = 10,420 Å), mostrando que esta superfície também pode ser usada para a adsorção do BTEX.

4. Conclusões

Os estudos realizados permitiram determinar o melhor conjunto de energia de corte das ondas planas e da malha de pontos k para representar o TiO₂ rutilo e o TiO₂ anatase. Os parâmetros obtidos foram 300 eV para a energia de corte e 3x3x3 para os pontos k.

A análise do número de camadas e da área de adsorção possibilitou encontrar um número de camadas igual a quatro para descrever acuradamente a espessura de todas as superfícies estudadas. Em outros trabalhos teóricos que estudaram esses mesmos materiais os resultados foram semelhantes, indicando também que, com essa espessura é possível descrever as camadas internas da superfície. As energias das superfícies (110) do TiO₂ rutilo e (101) do TiO₂ anatase mostraram semelhanças com os

resultados teóricos existentes na literatura. As supercélulas que poderão ser utilizadas para estudar teoricamente a adsorção das moléculas de BTEX, são as que possuem o mesmo tamanho das células das superfícies (110) (3x2) do TiO₂ rutilo e (3x1) do TiO₂ anatase.

Agradecimentos

Ao programa de bolsas para qualificação de servidores PIQS/IFG, CAPES, CNPq, FAPESP e FAPDF.

Referências Bibliográficas

- ¹ Godoi, A. F. L.; Godoi, R. H. M.; Azevedo, R.; Maranhão, L. T. Poluição e a densidade de vegetação: BTEX em algumas áreas públicas de Curitiba - PR, Brasil. *Química Nova* **2010**, *33*, 827. [CrossRef]
- ² Laurentino, L. S.; Marques, M. R. C.; Corrêa, S. M. Impacto ambiental de kartódromos situados na cidade do Rio de Janeiro: monitoramento de BTEX no ar e do nível de ruído. *Química Nova* **2012**, *35*, 1865. [CrossRef]
- ³ Sarigiannis, D. A.; Karakitsios, S. P.; Gotti, A.; Liakos, I. L.; Katsoyiannis, A. Exposure to major volatile organic compounds and carbonyls in European indoor environments and associated health risk. *Environment International* **2011**, *37*, 743. [CrossRef] [PubMed]
- ⁴ Liu, Z.; Ye, W.; Little, J. C. Predicting emissions of volatile and semivolatile organic compounds from building materials: A review. *Building and Environment* **2013**, *64*, 7. [CrossRef]
- ⁵ Seinfeld, J. H.; Pandis, S. N.; *Atmospheric Chemistry and Physics: from air pollution to climate change*. 2nd ed., John Wiley and Sons: United States of America, 2006.
- ⁶ Suzuki, S.; Yamaguchi, Y.; Onishi, H.; Sasaki, T.; Fukui, K.; Iwasawa, Y. Study of pyridine and its derivatives adsorbed on a TiO₂ (110)–

- (1×1) surface by means of STM, TDS, XPS and MD calculation in relation to surface acid-base interaction. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1998**, *94*, 161. [[CrossRef](#)]
- ⁷ Reiß, S.; Krumm, H.; Niklewski, A.; Staemmler, V.; Wöll, C. The adsorption of acenes on rutile TiO₂ (110): A multi-technique investigation. *The Journal of Chemical Physics* **2002**, *116*, 7704. [[CrossRef](#)]
- ⁸ Liu, H.; Wang, X.; Pan, C.; Liew, K. M. First-principles study of formaldehyde adsorption on TiO₂ rutile (110) and anatase (001) surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 8044. [[CrossRef](#)]
- ⁹ Korologos, C. A.; Nikolaki, M. D.; Zerva, C. N.; Philippopoulos, C. J.; Pouloupoulos, S. G. Photocatalytic oxidation of benzene, toluene, ethylbenzene and m-xylene in the gas-phase over TiO₂-based catalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2012**, *244*, 24. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰ Palau, J.; Colomer, M.; Peña-Roja, J. M.; Martínez-Soria, V. Photodegradation of Toluene, m-Xylene, and n-Butyl Acetate and Their Mixtures over TiO₂ Catalyst on Glass Fibers. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2012**, *51*, 5986. [[CrossRef](#)]
- ¹¹ Ramalho, J. P. P.; Illas, F. Theoretical study of the adsorption and dissociation of azobenzene on the rutile TiO₂ (110) surface. *Chemical Physics Letters* **2011**, *501*, 379. [[CrossRef](#)]
- ¹² Diebold, U. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports* **2003**, *48*, 53. [[CrossRef](#)]
- ¹³ Chen, X.; Mao, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 2891. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁴ Pillay, D.; Wang, Y.; Hwang, G. A comparative theoretical study of Au, Ag and Cu adsorption on TiO₂ (110) rutile surfaces. *Korean Journal of Chemical Engineering* **2004**, *21*, 537. [[CrossRef](#)]
- ¹⁵ Tatsumi, H.; Sasahara, A.; Tomitori, M. Adsorption of Propylene Carbonate Molecules on a TiO₂ (110) Surface. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 10410. [[CrossRef](#)]
- ¹⁶ Muir, J. M. R.; Idriss, H. Study of the interaction of formic acid, formaldehyde and formamide with the bulk terminated (1 × 1) and reconstructed (2 × 1) surfaces of rutile TiO₂ (011). *Surface Science* **2013**, *607*, 187. [[CrossRef](#)]
- ¹⁷ Baur, V. W. H. Über die Verfeinerung der Kristallstrukturbestimmung einiger Vertreter des Rutiltyps: TiO₂, SnO₂, GeO₂ und MgF₂. *Acta Crystallographica* **1956**, *9*, 515. [[CrossRef](#)]
- ¹⁸ Rezaee, M.; Khoie, S. M. M.; Liu, K. H. The role of brookite in mechanical activation of anatase-to-rutile transformation of nanocrystalline TiO₂: An XRD and Raman spectroscopy investigation. *CrystEngComm* **2011**, *13*, 5055. [[CrossRef](#)]
- ¹⁹ Kresse, G.; Hafner, J. *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals. *Physical Review B* **1993**, *47*, 558. [[CrossRef](#)]
- ²⁰ Kresse, G.; Hafner, J. *Ab initio* molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium. *Physical Review B* **1994**, *49*, 14251. [[CrossRef](#)]
- ²¹ Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficiency of *ab-initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science* **1996**, *6*, 15. [[CrossRef](#)]
- ²² Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B* **1996**, *54*, 11169. [[CrossRef](#)]
- ²³ Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B* **1992**, *46*, 6671. [[CrossRef](#)]
- ²⁴ Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C. Erratum: Atoms, molecules, solids,

and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B* **1993**, *48*, 4978. [\[CrossRef\]](#)

²⁵ Blöchl, P. E. Projector augmented-wave method. *Physical Review B* **1994**, *50*, 17953. [\[CrossRef\]](#)

²⁶ Kresse, G.; Joubert, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B* **1999**, *59*, 1758. [\[CrossRef\]](#)

²⁷ Labat, F.; Baranek, P.; Adamo, C. Structural and electronic properties of selected rutile

and anatase TiO₂ surfaces: An ab Initio investigation. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2008**, *4*, 341. [\[CrossRef\]](#)

²⁸ Bates, S. P.; Kresse, G.; Gillan, M. J. A systematic study of the surface energetics and structure of TiO₂ (110) by first-principles calculations. *Surface Science* **1997**, *385*, 386. [\[CrossRef\]](#)

²⁹ Lindan, P. J. D.; Harrison, N. M.; Gillan, M. J.; White, J. A. First-principles spin-polarized calculations on the reduced and reconstructed TiO₂ (110) surface. *Physical Review B* **1997**, *55*, 15919. [\[CrossRef\]](#)