

Universidade Federal de Juiz de Fora

Pós-Graduação em Química

Especialização em Química

Florence Pereira Novais Antunes

Estudo *ab initio* da adsorção de organofosforados em

TiO₂ e Ti_(1-x)Zr_xO₂

Juiz de Fora

2010

Florence Pereira Novais Antunes

**Estudo *ab initio* da adsorção de organofosforados em
 TiO_2 e $\text{Ti}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_2$**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração: Físico-Química, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Amaral Leitão

Co-orientador: Prof. Dr. Itamar Borges Junior

Juiz de Fora

2010

Florence Pereira Novais Antunes

**Estudo *ab initio* da adsorção de organofosforados em
 TiO_2 e $\text{Ti}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_2$**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração: Físico-Química, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em: 10/03/2010.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Alexandre Amaral Leitão (Orientador)
Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Itamar Borges Junior (Co-orientador)
Instituto Militar de Engenharia

Dedico este trabalho aos meus pais, ao meu marido e ao meu orientador, que sempre me estimularam e acreditaram que eu poderia ser capaz.

AGRADECIMENTOS

Nesses últimos dois anos passei por momentos muito marcantes, foram os mais intensos da minha vida. Nesse período de mestrado, muitas vezes pensei em desistir, mas toda vez que eu desanimava, tinha sempre alguém que me ajudava, sendo com um conselho, uma conversa, um sorriso ou somente a presença. Alguns amigos e familiares, mesmo com a distância, se fizeram presença e me apoiaram.

O mérito dessa conquista, da conclusão de mais uma etapa da minha vida, tem que ser dividido com aqueles que sempre estiveram ao meu lado. Em primeiro lugar, queria agradecer a Deus, por me conceder muito mais do que eu precisei. Em seguida, agradecer a meus pais, que sempre me incentivaram, e com imenso amor, nunca duvidaram do meu potencial. Sempre com palavras certas, dizendo exatamente o que eu estava precisando ouvir. O olhar do meu pai sempre me emocionou e me mostrava que eu estava no caminho certo. A força e convicção da minha mãe fazia com que eu seguisse em frente e suportasse a saudade. Como não falar e agradecer à amada e querida vó Lu, que diariamente dedicou e dedica orações não só a mim, mas a todos os netos. Tenho certeza de que Deus sempre ouve suas preces e me protege. Aos meus irmãos, o mais terno agradecimento, os amo demais. À minha cunhada Gianni, obrigada pelo apoio e carinho.

Tenho muito que agradecer ao meu marido Carlos Antônio, que há um ano e meio enche minha vida de alegrias, e torna o caminho mais leve, mais suave. Sem ele ao meu lado, com certeza eu teria desistido.

Ao Grupo de Físico-Química de Sólidos e Interfaces pela oportunidade e acolhida. Ao meu orientador e amigo Alexandre Amaral Leitão, pelos conselhos, apoio, carinho e ensinamentos. Com certeza, foi mais do que um orientador, foi e é um amigo zeloso. Ao Ary, pela contribuição científica e programação, à Deyse pela amizade e contribuição no trabalho, à Vi e ao Rapha, grandes parceiros da vida, que eu amo muito, ao Mateus por tornar o

ambiente mais feliz e também pela ajuda, à Carlinha e Carol, pela força e carinho e também à Elena, pelo carinho. Um agradecimento especial ao Rafael Berg, que nos deixou, mas suas contribuições teóricas foram de extrema importância.

Ao meu co-orientador Itamar Borges Junior, que apesar da distância sempre foi prestativo em suas contribuições, considerando nossos textos e indagações como urgência. E além disso, disponibilizou as máquinas do laboratório dele e as do IME, e sem isso, com certeza teríamos muito mais dificuldades.

Não posso esquecer de agradecer ao programa de pós-graduação da UFJF, pela oportunidade da realização deste mestrado, ao IME, pela parceria no projeto, ao Ministério da Defesa, pelo incentivo à pesquisa e à CAPES pelo auxílio financeiro.

Um agradecimento especial aos amigos externos ao trabalho, por suavizar as preocupações, à Tiana, Cris, Vinicius, Geovani, Rafael Dornellas, Jéssica, D. Imaculada, vocês são muito importantes na minha vida e eu os amo muito! À família do Carlos por ter me acolhido e adotado, obrigada pelo carinho!

Aos meus afilhados: Lucas, Fábio, Larissa, Henrique e Gustavinho, por alegrarem minha vida e nunca me deixarem perder as referências e prioridades. Continuam com os sorrisos que iluminam o meu caminho.

Enfim, agradeço a todos que de maneira direta ou indireta contribuíram para o meu crescimento pessoal e profissional nesses dois anos.

“Sê escravo do saber se queres ser verdadeiramente livre”

Sêneca

RESUMO

O estudo da degradação de organofosforados é de suma importância tanto na área ambiental quanto na de defesa química. Tem sido descrito na literatura exaustivos estudos sobre degradação de organofosforados relacionados à agricultura. Um desses estudos leva em conta o uso da luz na degradação de um dos organofosforados mais usados na agricultura como pesticida, o paration. O processo chamado de fotocatalise heterogênea, envolve a ativação de um semicondutor (geralmente TiO_2) por luz solar ou artificial. A absorção de fótons com energia superior à energia de “bandgap” resulta na promoção de um elétron da banda de valência para banda de condução com geração concomitante de um buraco (hole) na banda de valência. Estes buracos mostram potenciais suficientemente positivos, capazes de formar radicais hidroxila a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, os quais podem subseqüentemente oxidar contaminantes orgânicos. O objetivo deste trabalho foi determinar a influência da substituição de titânio por zircônio em TiO_2 na adsorção de organofosforados, que é uma das etapas de degradação desses compostos. Para isso foram determinadas as estruturas, propriedades eletrônicas e vibracionais de organofosforados adsorvidos em TiO_2 (101) anatase e $\text{Ti}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_2$. Os compostos estudados e adsorvidos são: Paration, Sarin e VX. A idéia foi propor uma técnica bem descrita experimentalmente para degradação do paration, para possível detoxificação de organofosforados usados como armas químicas, no caso, o Sarin e o VX. Foi feito o estudo da adsorção dos organofosforados em titânia substituída com zircônio na proporção $\text{Ti}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_2$, levando em conta que modificações na estrutura do catalisador aumentam a atividade fotocatalítica. Cálculos feitos verificam a contribuição energética da etapa de adsorção e comparando com a estrutura do catalisador puro foi possível obter melhora nesta etapa. Foram obtidas energias de fisissorção e quimissorção nas diferentes posições possíveis. O tipo de adsorção foi confirmado com estudos de diferença de carga eletrônica. Foi obtido também o estudo de frequência vibracional. A partir dos resultados, concluiu-se que a adsorção se processou de maneira mais

efetiva nos casos em que foi usado o catalisador com zircônio, com energia de adsorção de -25,71kcal/mol, para o p-VX adsorvido. Em titânia pura a energia de adsorção de p-VX foi de -18,14kcal/mol. As diferenças de densidade de carga eletrônica também confirmaram os resultados.

Palavras-chave: adsorção, *ab initio*, organofosforados

ABSTRACT

The study of degradation of organophosphorous is critical both in the environmental area as in chemical defense. Has been described in the literature studies on degradation of organophosphorous related to agriculture. One of the study considers the use of light in a degradation of the organophosphorous pesticide used in agriculture: the parathion. The process called heterogeneous photocatalysis involves the activation of a semiconductor (usually TiO_2) by sunlight or artificial. The absorption of photons with energy higher than the energy band gap results in the promotion of an electron from the valence band to conduction band with concomitant generation of a hole (hole) in the valence band. These holes show sufficiently positive potential, capable of forming hydroxyl radicals from water molecules adsorbed on the semiconductor surface, which can subsequently oxidize organic contaminants.

The aim of this study was to determine the influence of the substitution of titanium by zirconium in TiO_2 adsorption of organophosphorous, which is one of the stages of degradation of these compounds. For this we determine the structures, vibrational and electronic properties of organophosphorous adsorbed on TiO_2 (101) anatase and $\text{Ti}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_2$. The compounds adsorbed are: parathion, sarin and VX. The idea was to propose a technique well described experimentally for the degradation of parathion for possible detoxification of organophosphorous used as chemical weapons, in this case, Sarin and VX.

Was done to study the adsorption of organophosphorous in titania replaced with zirconium in the ratio $\text{Ti}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_2$, taking into account that changes in the structure of the catalyst increase the photocatalytic activity. Calculations verify the contribution of the adsorption energy step and comparing the structure of the pure catalyst was possible to obtain improvement in this step. We obtained energies of physisorption and chemisorption at different possible positions. The type of adsorption was confirmed with studies of in electronic difference charge. Was also obtained to vibrational frequency study. From the

results it was concluded that the adsorption is processed more effectively in cases where the catalyst was used with zirconium, with adsorption energy of -25.71 kcal / mol for p-VX adsorbed. Titania in pure energy of adsorption, p-VX was -18.14 kcal / mol. The difference in electronic charge density also confirmed the results.

Keywords: adsorption, *ab initio*, organophosphorous

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** Ação dos organofosforados no sistema nervoso. a) ação normal da enzima acetilcolinesterase (E) na hidrólise de acetilcolina (ACh), b) inibição de (E) pelo composto organofosforado (NA) com acúmulo de (ACh)..... 1
- Figura 2** Estrutura química dos principais organofosforados: a) Tabun, b) Sarin, c) Soman e d) VX..... 2
- Figura 3** Estruturas químicas do a) malation e b) paration..... 5
- Figura 4** Esquema da promoção de um elétron da BV para BC com geração concomitante de um buraco (h^+) na BV..... 8
- Figura 5** Remediação de parâmetros físico-químicos no tratamento fotocatalítico de fenol
Fotocatalizador: TiO_2 , Fenol: 300 mL, 94 mgL^{-1} 9
- Figura 6:** Formas alotrópicas do dióxido de titânio..... 12
- Figura 7:** Célula unitária do bulk de TiO_2 , mostrando o plano (101) interceptando as diagonais das faces *ac* opostas..... 13
- Figura 8:** a) Célula unitária do TiO_2 (101), vista do plano xz , b) Célula unitária do TiO_2 (101) vista do eixo xy e c) Camada de vácuo testada..... 13

Figura 9: Figura simplificada da célula unitária do TiO_2 (101) mostrando os sítios não equivalentes de titânio e oxigênio. As bolas escuras são átomos de oxigênio e as claras são átomos de titânio.....	14
Figura 10: Superfície (101) de TiO_2 com substituição de um átomo de titânio por zircônio em posições não equivalentes.	16
Figura 11: Proposta simples de rota de degradação do paration através de fotocatalise heterôgenea.....	36
Figura 12: Substituição do grupo nitrobenzil por metil no paration.....	37
Figura 13: Substituição do grupo em destaque por metil no VX.....	37
Figura 14: a) Célula unitária do TiO_2 -anatase b) Célula com todas as operações de simetria e c) Estrutura do bulk.....	42
Figura 15: a) Célula unitária do TiO_2 (101), vista do plano xz , b) Célula unitária do TiO_2 (101) vista do eixo xy e c) Camada de vácuo de 15Å	43
Figura 16: Estruturas otimizadas com descrição dos átomos. As representações de bolas azuis são hidrogênios. a) p-VX, b) sarin e c) paration.....	44
Figura 17: Espectro vibracional simulado de p-VX na região do infravermelho.....	47
Figura 18: Representação vetorial do modo vibracional em 978cm^{-1} da molécula livre de p-VX.....	47

Figura 19: Espectro vibracional simulado de sarin na região do infravermelho.....	48
Figura 20: Representação vetorial do modo vibracional em 976cm^{-1} da molécula livre de sarin.....	48
Figura 21: Espectro vibracional simulado de paration na região do infravermelho.....	49
Figura 22: Representação vetorial do modo vibracional em 997cm^{-1} da molécula livre de paration	49
Figura 23: a) Estrutura da adsorção do p-VX na forma monodentada otimizada. b) Diferença de densidade de carga eletrônica do sistema adsorvido da forma monodentada...	52
Figura 24: a) Estrutura da adsorção do p-VX na forma bidentada otimizada. b) Diferença de densidade de carga eletrônica do sistema adsorvido da forma bidentada.....	53
Figura 25: a) Estrutura da adsorção do sarin na forma monodentada otimizada. b) Diferença de densidade de carga eletrônica do sistema adsorvido da forma monodentada...	53
Figura 26: a) Estrutura da adsorção do paration na forma monodentada otimizada. b) Diferença de densidade de carga eletrônica do sistema adsorvido da forma monodentada.....	54
Figura 27: Estrutura da adsorção do paration na forma bidentada otimizada.....	55
Figura 28: Estrutura da adsorção do paration na forma tridentada otimizada.....	56

Figura 29: a) Estrutura otimizada do p-VX adsorvido diretamente no zircônio. b) Diferença de densidade eletrônica da estrutura descrita em a). c) Estrutura otimizada do p-VX adsorvido em titânia substituída, cujo zircônio é terceiro vizinho do titânio ligado. d) Diferença de densidade eletrônica da estrutura descrita em c)..... 58

Figura 30: a) Estrutura otimizada do sarin adsorvido diretamente no zircônio. b) Diferença de densidade eletrônica de a). c) Estrutura otimizada do sarin adsorvido, cujo zircônio é terceiro vizinho do titânio ligado. d) Diferença de densidade eletrônica de c)..... 59

Figura 31: a) Estrutura otimizada do paration adsorvido diretamente no zircônio. b) Diferença de densidade eletrônica da estrutura descrita em a). c) Estrutura otimizada do paration adsorvido, cujo zircônio é terceiro vizinho do titânio ligado. d) Diferença de densidade eletrônica da estrutura descrita em c)..... 60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Parâmetros geométricos do bulk de TiO_2 -anatase comparados com valores da literatura.....	43
Tabela 2	Principais distâncias de ligações dos átomos de p-VX calculados neste trabalho comparados com cálculos da literatura.....	44
Tabela 3	Principais distâncias de ligações dos átomos de sarin calculados neste trabalho comparados com cálculos da literatura.....	45
Tabela 4	Principais distâncias de ligações dos átomos de paration calculados neste trabalho comparados com cálculos da literatura.....	46
Tabela 5	Valores calculados de energia de adsorção e tipo de adsorção para titânia pura.....	51
Tabela 6	Valores de energia eletrônica de adsorção e tipo de adsorção para titânia substituída com zircônio diretamente ligado ao organofosforado e vizinho do átomo ligado ao organofosforado.....	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$Ti_{(1-x)}Zr_xO_2$	forma genérica de óxido misto de titânio e zircônio
OP	organofosforado
Ach	acetilcolina
NA	organofosfosforado
DFP	diisopropilfluorofosfato
CPAQ	Convenção Internacional Mundial Sobre a Proibição do Desenvolvimento, Produção, Estocagem e Uso de Armas Químicas
DDT	diclorodifeniltricloroetano
TEEP	tetraetilpirofosfato
POA	Processos Oxidativos Avançados
$\cdot OH$	radicais hidroxila
BV	banda de valência
BC	banda de condução
Eg	energia de band-gap
OPW	ondas planas ortogonalizadas, do inglês <i>Orthogonalized Plane Waves</i>
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
LDA	Aproximação de Densidade Local, do inglês <i>Local Density Approximation</i>
GGA	Aproximação do Gradiente Generalizado, do inglês <i>Generalized Gradient Approximation</i>
GNU	General Public License
Zr1-TiO ₂	superfície de titânia substituída com zircônio no sítio 1
Zr2-TiO ₂	superfície de titânia substituída com zircônio no sítio 2

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	01
1.1	ORGANOFOSFORADOS.....	01
1.2	FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	06
1.3	TIO ₂	11
1.3.1	Sítios da superfície.....	14
1.4	ÓXIDOS MISTOS.....	14
2	OBJETIVO	17
3	METODOLOGIA UTILIZADA	18
3.1	MÉTODO DE HARTREE-FOCK (HF).....	18
3.2	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT).....	22
3.3	EQUAÇÃO DE KOHN-SHAM.....	23
3.4	POTENCIAL DE TROCA E CORRELAÇÃO.....	25
3.5	TEOREMA DE BLOCH, AMOSTRAGEM DE PONTOS <i>K</i> E ENERGIA DE CORTE.....	26
3.6	MINIMIZAÇÃO DIRETA DO FUNCIONAL DE ENERGIA DE KOHN-SHAM..	27
3.7	APROXIMAÇÃO DO PSEUDOPOTENCIAL.....	28
3.8	IMPLEMENTAÇÃO DO FORMALISMO.....	35
3.9	ESTRATÉGIA DE AÇÃO.....	36
3.9.1	Estudo das estruturas do Paration, Sarin e VX livres.....	36
3.9.2	ESTUDO DA ADSORÇÃO.....	37
3.9.3	Formas de coordenação do adsorbato.....	39
4	RESULTADOS	42
4.1	ANÁLISE CONFORMACIONAL DE BULK, SUPERFÍCIE E MOLÉCULAS EM SEPARADO.....	42

4.1.1	TiO ₂ -anatase bulk e superfície (101).....	42
4.1.2	P-vx, Sarin e Paration.....	44
4.1.3	Análise dos espectros vibracionais das moléculas de organofosforados.....	46
4.2.	OBTENÇÃO DAS ENERGIAS DE ADSORÇÃO DOS ORGANOFOSFORADOS E DA FORMA PREFERENCIAL DE ADSORÇÃO DOS MESMOS NA SUPERFÍCIE CATALÍTICA.....	50
4.2.1	Estruturas de adsorção otimizadas e diferenças de densidade de carga eletrônica com Ti _(1-x) Zr _x O ₂ como suporte catalítico.....	56
5	CONCLUSÕES	62
6	REFERÊNCIAS	63

1. Introdução

1.1. Organofosforados

Os organofosforados (OP) constituem um variado grupo de compostos de síntese. São substâncias químicas que contêm carbono e fósforo, sendo geralmente obtidas através do uso de sais orgânicos do ácido fosfórico e seus homólogos (ácido fosfórico, tiofosfórico, ditiofosfórico e fosfônico). São extremamente tóxicos, sendo fatais na proporção de alguns miligramas para um homem de cerca de 70kg. No corpo humano, essas substâncias reagem com as enzimas que possuem resíduos do aminoácido serina no sítio ativo, entre elas a acetilcolinesterase, que decompõe a acetilcolina após a transmissão do impulso nervoso de um neurônio a outro. Ao ser decomposta, a acetilcolinesterase não pode mais atuar sobre a acetilcolina, que se acumula nos receptores sinápticos, impedindo as transmissões nervosas que acarretam a morte por falência dos órgãos (Guo, 2005; Thiermann, 2007; Stojiljkovic, 2006).

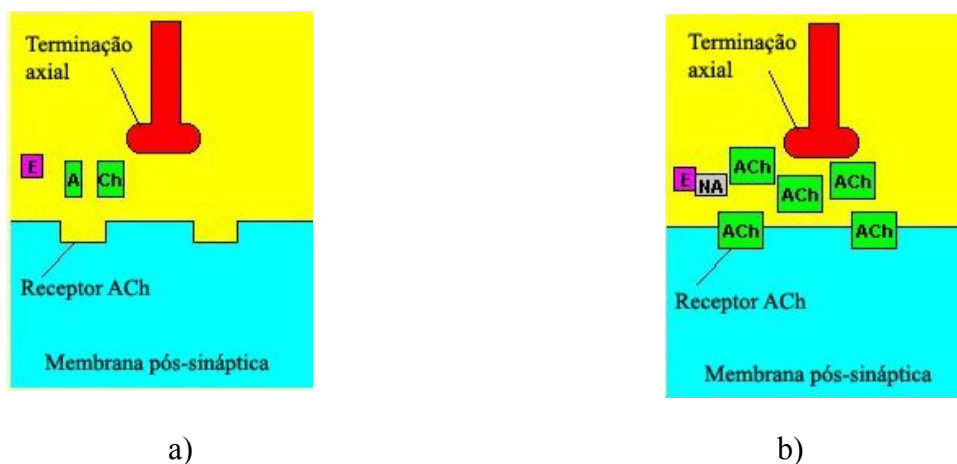


Figura 1: Ação dos organofosforados no sistema nervoso. a) ação normal da enzima acetilcolinesterase (E) na hidrólise de acetilcolina (ACh), b) inibição de (E) pelo composto organofosforado (NA) com acúmulo de (ACh).

Em mamíferos, estes efeitos caracterizam-se principalmente por lacrimejamento, salivação, sudorese, diarreia, tremores e distúrbios cardiorrespiratórios. Estes últimos são decorrentes de

broncoconstrição, aumento das secreções brônquicas e bradicardia, bem como de depressão do sistema nervoso central, sendo as principais causas de morbidade e mortalidade por tais produtos.

Os primeiros compostos OP foram preparados por alquimistas na Idade Média, mas o seu estudo sistemático teve início no século XIX, por Lassaigne em 1820, com a esterificação de ácido fosfórico. Vinte e cinco anos mais tarde, uma série de derivados de fosfinas foi preparada por Thnard e colaboradores e a partir destes trabalhos o progresso da investigação dos compostos de fósforo foi rápido. O seu desenvolvimento, a partir da segunda metade do século XIX, foi dominado por Michaelis, sendo sucedido por A. E. Arbuzov e, mais tarde, pelo seu filho B. A. Arbuzov, além de investigadores britânicos e alemães. A descoberta das propriedades tóxicas e inseticidas de alguns compostos de fósforo por Shrader e colaboradores, em 1930, criou novos compostos organofosforados nas indústrias (Alcantara, 1992).

Descobertas sobre a toxicidade dos inseticidas organofosforados levaram muitos cientistas a acreditar que essas substâncias poderiam ser usadas como armas de guerra química. As principais armas desse gênero são o Soman, o Tabun, o gás VX e o Sarin (Figura 2). Assim sendo, os OP foram proibidos em guerras químicas pela Convenção de Genebra da Liga das Nações em 1925, embora alguns países tenham reservado o direito de usá-las se fossem atacados primeiro (Alcantara, 1992).

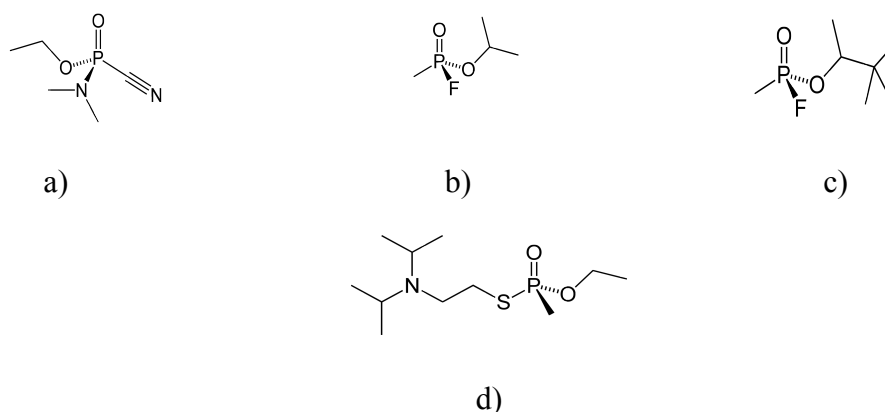


Figura 2: Estrutura química dos principais organofosforados: a) Tabun, b) Sarin, c) Soman e d) VX.

Apesar desta proibição, no final dos anos 30 e início dos anos 40 essas substâncias foram

exaustivamente investigadas. Nesse período, as pesquisas levaram à síntese de aproximadamente trezentos organofosforados para fins militares, um dos mais conhecidos é o DFP (diisopropilfluorofosfato). No entanto, por proibição da Liga das Nações ou por medo de represálias, não foram utilizados durante a II Guerra Mundial (Cannard, 2006).

Em 13 de janeiro de 1993, 170 países, entre os quais o Brasil, assinaram em Paris a Convenção Internacional Mundial Sobre a Proibição do Desenvolvimento, Produção, Estocagem e Uso de Armas Químicas (CPAQ) que entrou em vigor em 29 de abril de 1997. Os países detentores de tais armas possuíam um prazo de 10 anos para sua destruição. Com isso, passou a existir um maior incentivo ao desenvolvimento de tecnologias para a degradação. A simulação computacional vem trazer ferramentas poderosas para prever propriedades sem a necessidade de uso, produção e estocagem de organofosforados para estudos experimentais. A partir de cálculos pode-se obter propriedades eletrônicas e vibracionais, podendo-se obter o conhecimento sem infringir a lei.

Atualmente, vários compostos de fósforo usados comercialmente são inorgânicos, mas os compostos de fósforo orgânicos estão entre os mais importantes. Eles são usados como antioxidantes e estabilizantes para plásticos e óleos industriais, e em diversas áreas de aplicação, assim como resistência à corrosão, extração e complexação e como agroquímicos (inseticidas, fungicidas, herbicidas). Entre as diversas aplicações industriais pode ser citado o uso como reagente de flotação, matéria-prima na síntese de plásticos não inflamáveis, aditivo para óleos lubrificantes e combustíveis, solventes aplicados em extrações seletivas e, principalmente, como inseticidas e agentes anti-tumorais (Domingos, 2006; Kim, 2007; Kralj, 2006 e Kralj 2007). As aplicações industriais, junto com o aumento do uso de compostos de fósforo em síntese orgânica e na química de compostos organometálicos, tem feito com que as publicações nessa área aumentem rapidamente.

Como os compostos organofosforados (OP) foram primeiramente utilizados para fins militares, os organoclorados tornaram-se, a princípio, os principais inseticidas utilizados na

agricultura. Em 1939, Paul Miller sintetizou o DDT (diclorodifeniltricloroetano), recebendo por isso o prêmio Nobel. Ele foi extensivamente utilizado no início da década de 40 como pesticida. Apesar de pouca toxicidade humana, os organoclorados foram banidos na maioria dos países do mundo devido ao desequilíbrio ambiental que provocavam. Com a diminuição do uso dos organoclorados, os organofosforados e seus compostos relacionados, os carbamatos, começaram a ser utilizados como inseticidas ao redor do mundo. Apesar de provocarem pouco impacto ambiental, eles são altamente tóxicos para seres humanos.

Os compostos organofosforados são, possivelmente, os inseticidas mais amplamente usados no mundo e os que mais causam intoxicações e grande número de mortes, com mais de 35.000 formulações diferentes em uso nos últimos 40 anos. Mais de 50.000 compostos são conhecidos, mas, somente pouco mais de 40 são usados como agroquímicos. O primeiro organofosforado sintetizado foi o tetraetilpirofosfato (TEEP) em 1854.

Os principais efeitos agudos da intoxicação por organofosforados são:

- Sistema Nervoso Autônomo = miose, lacrimejamento, salivação, excesso de secreção brônquica, broncoespasmo, bradicardia, vômitos, diarréia, incontinência urinária e diaforese.
- Sistema Nervoso Central = convulsões, agitação, sonolência, coma.
- Junção Neuromuscular = tetraparesia, fasciculações.

Os pesticidas organofosforados são usados globalmente e acabaram por se tornar os maiores contribuintes de doenças por envenenamento. Causam aproximadamente três milhões de envenenamentos e duzentas mil mortes em todo o mundo em cada ano. Doenças relacionadas com os inibidores irreversíveis da acetilcolinesterase foram reportadas recentemente em estudos na China, Índia, Brasil, México, Canadá, Costa Rica, Colômbia, Porto Rico, França, Espanha, Polônia, Itália, Bélgica, Romênia, Portugal, Grécia, Alemanha, Japão, Jordânia, África do Sul, Turquia, Tailândia, e Siri Lanka (Remião, 2008).

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO – FLORENCE PEREIRA NOVAIS ANTUNES

Os pesticidas organofosforados (OP) são os inseticidas mais utilizados na agricultura para o controle de diversos tipos de pragas, juntamente com os carbamatos e piretróides. A aplicação indiscriminada desses compostos pelos agricultores pode resultar em graves problemas de contaminação do solo. A transferência desses pesticidas do solo para a água ocorre principalmente pelo escoamento superficial e por lixiviação. No processo de escoamento superficial os agrotóxicos contaminam as águas superficiais e no de lixiviação as águas subterrâneas. Além de intoxicar diretamente os agricultores, o escoamento e a lixiviação ainda podem ampliar o processo de contaminação até às populações dos grandes centros urbanos, através dos resíduos presentes nas águas de abastecimento. Essas substâncias são perigosas, pois o seu efeito se processa, principalmente pela intoxicação aguda (Kim, 2007; Kralj, 2006 e Kralj 2007).

A prevenção da intoxicação é a atitude mais adequada e sensata a tomar por parte de quem lida com estes compostos diretamente, e, por quem indiretamente poderá estar a eles exposto. Uma vez que os acidentes de trabalho são os que mais expõem as pessoas aos organofosforados, há medidas importantes a tomar que passam por, entre outras, formação profissional e a boa higiene pessoal, uso de vestuário feito de algodão, luvas, máscara e trajes impermeáveis a estes compostos, armazenamento adequado.

Os principais pesticidas organofosforados utilizados no mundo são o Paration (Metilparation) e o Malation (Figura 3) (Alcantara, 1992).

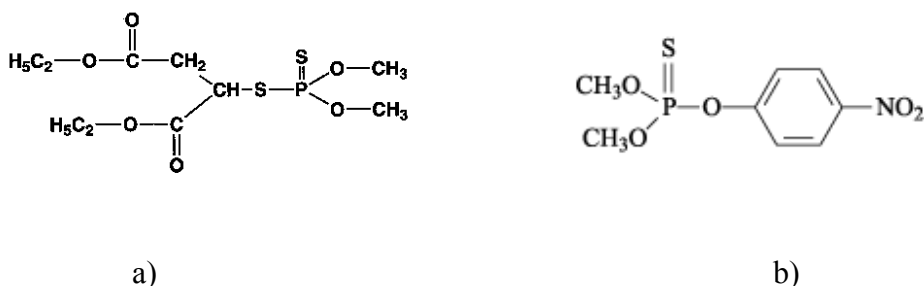


Figura 3: Estruturas químicas do a) malation e b) paration.

Vendidos como pós, granulados, líquidos, pastilhas, emulsões e aerossóis, os pesticidas organofosforados são pouco solúveis em água, solúveis em solventes orgânicos e lipídeos, veículos que podem facilitar a absorção destes através da pele.

O Brasil, assim como os diversos países que assinaram o CPAQ, está proibido por lei de realizar estudos experimentais por não poder produzir, estocar, desenvolver e usar organofosforados relacionados à armas químicas. Mas através de estudos via simulação computacional é possível obter ferramentas valiosas para predição de propriedades eletrônicas, vibracionais e estruturais desses compostos, além de formas de desativá-los. Assim o Brasil poderá ter em mãos informações importantes para contribuir na área de defesa química, sem estar infringindo a lei.

1.2. Fotocatálise heterogênea

O crescimento populacional e o desenvolvimento de novas tecnologias e equipamentos que procuram viabilizar uma maior qualidade de vida, acabam aumentando e acelerando a produção de agentes poluentes e a proliferação de agentes patogênicos. Tem sido crescente a preocupação mundial com a poluição ambiental e o futuro, onde tecnologia, atividades industriais e qualidade de vida possam coexistir em harmonia. A contaminação do meio ambiente tem sido apontada como um dos maiores problemas da sociedade moderna. Existe hoje a necessidade de desenvolvimento de novos processos de tratamento que garantam um baixo nível de contaminantes. Entre os processos de tratamento comumente utilizados industrialmente, a incineração e o tratamento biológico são os mais eficientes no que diz respeito à destruição de compostos tóxicos, uma vez que promovem oxidação ou redução dos contaminantes. No entanto, estes processos apresentam também desvantagens como o alto custo da incineração e a possível formação de subprodutos de oxidação incompleta.

Entre os novos processos de descontaminação ambiental que estão sendo desenvolvidos, os

chamados “Processos Oxidativos Avançados” (POA) vêm atraindo grande interesse por serem mais sustentáveis a longo prazo. Os POA são baseados na formação de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), agente altamente oxidante (Nogueira, 1997; Ziolli, 1998 e Moctezuma, 2006). Entre os POA, a fotocatalise heterogênea tem sido amplamente estudada, principalmente sua aplicação à descontaminação ambiental.

Os POA têm uma série de vantagens, podendo-se citar dentre elas:

- Mineralizam o poluente e não somente transferem-no de fase.
- Podem ser usados com outros processos (pré ou pós tratamento).
- Têm forte poder oxidante, com cinética de reação acelerada.
- Geralmente não necessitam um pós tratamento.
- Com uso de oxidante suficiente, mineralizam o contaminante e não formam subproduto.
- Geralmente melhoram as propriedades organolépticas da água tratada.
- Em muitos casos consomem menos energia, acarretando menor custo.
- Possibilitam tratamento *in situ*.

A fotocatalise heterogênea tem sua origem na década de setenta quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas com o objetivo de produção de combustíveis a partir de materiais baratos, visando a transformação da energia solar em química. Em 1972, um trabalho de Fujishima e Honda descreveu a oxidação da água em suspensão de TiO_2 irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio. A partir desta época, muitas pesquisas foram dedicadas ao entendimento de processos fotocatalíticos envolvendo a oxidação da água e íons inorgânicos.

A possibilidade de aplicação da fotocatalise à descontaminação foi explorada pela primeira vez em dois trabalhos de Pruden e Ollis onde foi demonstrada a total mineralização de clorofórmio e tricloroetileno para íons inorgânicos durante iluminação de suspensão de TiO_2 . Desde então, a

fotocatálise heterogênea vem atraindo o interesse de diversos grupos de pesquisa de todo o mundo devido à sua potencialidade de aplicação como método de destruição de poluentes.

Normalmente, os fotocatalisadores utilizados neste tipo de processo correspondem a óxidos semicondutores como: TiO_2 (forma cristalina anatase e rutilo), ZnO e Fe_2O_3 ; além de outras espécies menos frequentes como: CdS e WO_3 , utilizados na forma de fina suspensão. Com exceção do CdS e Fe_2O_3 , todos os semicondutores de uso frequente apresentam um *gap* na região ultravioleta próxima. Desta forma, a sua ativação é dependente do fornecimento de radiação artificial, usualmente proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de baixa pressão.

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial. A absorção de fótons com energia superior à energia de “band-gap”, diferença de energia entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) do semicondutor, resulta na promoção de um elétron da BV para BC com geração concomitante de um buraco (h^+) na BV, como descrito na Figura 4. Estes buracos mostram potenciais de oxidação suficientemente positivos ($\sim 2,8\text{eV}$), capazes de gerar radicais hidroxila a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, os quais podem subsequentemente oxidar contaminantes orgânicos.

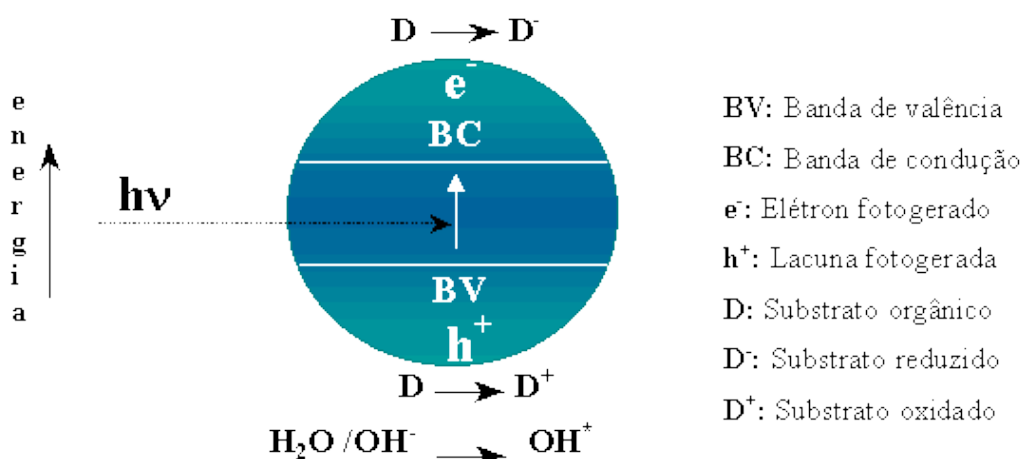
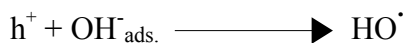


Figura 4: Esquema da promoção de um elétron da BV para BC com geração concomitante de um buraco (h^+) na BV.



Estudos experimentais recentes têm demonstrado que o mecanismo de degradação não se dá exclusivamente através do radical hidroxila mas também através de outras espécies radicalares derivadas de oxigênio formadas pela captura de elétrons foto gerados (Moctezuma, 2006).

Entre as mais recentes aplicações da fotocatalise heterogênea, com o uso de TiO_2 algumas estão sendo desenvolvidas por companhias japonesas e já começaram a ser industrializadas como: desodorização de ambientes, tintas fotocatalíticas, vidros e espelhos anti-embaçantes, etc.

Geralmente a eficiência de degradação dos processos fotocatalíticos é extremamente elevada frente a inúmeros substratos de relevância ambiental, muitos dos quais são resistentes ao tratamento biológico convencional (ex. fenóis, fenóis clorados, pesticidas, hidrocarbonetos, corantes, outros compostos de caráter aromático, etc.), como mostrado na Figura 5.

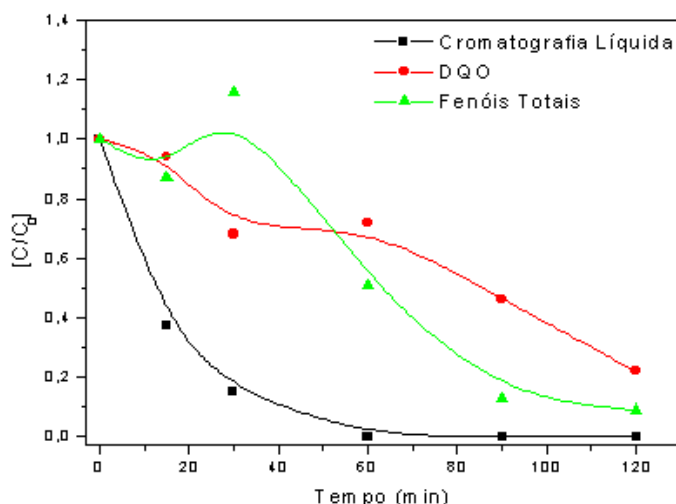


Figura 5: Remediação de parâmetros físico-químicos no tratamento fotocatalítico de fenol Fotocatalizador: TiO_2 , Fenol: 300 mL, 94 mgL^{-1} .

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO – FLORENCE PEREIRA NOVAIS ANTUNES

Infelizmente, a natureza heterogênea do processo e a necessidade de fontes artificiais de radiação dificultam bastante a elaboração de sistemas contínuos em grande escala, o que muito tem dificultado a definitiva aceitação deste tipo de processo. Para minimizar os problemas antes mencionados, três novas tendências de pesquisa tem se destacado nos últimos anos. São estas:

- . utilização de fotocatalisadores suportados ou mistos
- . utilização de processos sensibilizados
- . fotoeletroquímica

Conhecido por suas propriedades fotocatalíticas, o dióxido de titânio atua no combate a microorganismos. Esta propriedade foi observada por Wei et al. em 1994, quando suspensões contendo *Escherichia coli* e TiO_2 (anatase) foram expostas à radiação com comprimento de onda na faixa de luz visível (aproximadamente 380 nm). Após alguns minutos do experimento, observou-se a redução do número de colônias de bactérias, indicativo da eficiência do dióxido de titânio no processo de esterilização do meio. Hamerski, Grzechulska e Morawski destacaram as propriedades fotocatalíticas do dióxido de titânio no processo de purificação de solos contaminados com poluentes orgânicos tais como, óleos e fenóis.

O processo de oxidação e a conseqüente esterilização, estão intimamente ligados com a relação entre a taxa de geração de elétrons e a taxa de transporte máxima de oxigênio por difusão. A forte oxidação e potencial de redução do TiO_2 fotoexcitado foram evidenciados a partir da descoberta do efeito Honda-Fujishima, em 1972.

Para auxiliar na melhora dos processos, eficiência dos fotocatalisadores e maior taxa de degradação, é preciso conhecer bem as propriedades dos compostos, como eles atuam e também conhecer detalhadamente as etapas que ocorrem em uma reação de catálise.

As etapas de uma reação de catálise heterogênea são as seguintes:

- 1 – Difusão dos reagentes para o sítio catalítico.
- 2 – Adsorção dos reagentes na superfície do suporte catalítico.

3 – Reação na superfície.

4 – Dessorção dos produtos.

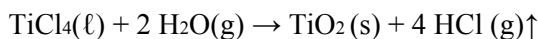
5 – Difusão dos produtos para a massa do fluido.

É preciso entender o que acontece em cada etapa, o comportamento de cada composto, subprodutos formados, produtos, espontaneidade da reação, meio reacional, tipo de adsorção, estrutura do catalisador usado, superfície preferencial de adsorção, dopagem do catalisador, contaminantes, etc. Ao se entender o sistema e suas particularidades, é possível interferir de modo a aumentar a eficiência fotocatalítica.

1.3. TiO₂

O dióxido de titânio, também conhecido como óxido de titânio (IV) ou titânia, é encontrado na natureza, e possui fórmula química TiO₂. Quando usado como pigmento, é chamado de titânio branco, pigmento branco PW-6 ou CI 77891. É interessante se notar que este composto é utilizado em uma grande variedade de aplicações, que vão desde a pintura e protetor solar ao seu uso como corante alimentar.

O dióxido de titânio em forma de pó é utilizado, dentre outras coisas, em catálise, membranas orgânicas e no tratamento da água. Pode ser obtido a partir da hidrólise da fase vapor do tetraisopropóxido de titânio ou por meio da hidrólise do TiCl₄ (tetracloroeto de titânio ou cloreto titânico). No primeiro caso, obtém-se a fase amorfa (20 a 100 nm) com microporos (diâmetros 6 a 10 Å) a uma temperatura de 200°C. A fase cristalina é alcançada a 600°C, com partículas menores (20-50 nm) e poros colapsados. Já o dióxido de titânio obtido por hidrólise do TiCl₄ se decompõe rapidamente em ambientes úmidos, produzindo fumaça. Essa propriedade é esquematizada por meio da seguinte reação:



Visto seu baixo coeficiente de atrito, o dióxido de titânio possui ótimas propriedades quando misturado a material de lubrificação, como graxas, entre outros, fazendo com que sua pigmentação reflita na cor do composto. Mas não se deve confundir graxas brancas com graxas à base de dióxido de titânio, pois a cor nas graxas que não contém o TiO_2 é resultado apenas de corantes.

O dióxido de titânio é o fotocatalisador mais ativo dentre os semicondutores e o que mais tem sido utilizado na degradação de compostos orgânicos presentes em águas e efluentes. Algumas das vantagens do TiO_2 são o baixo custo, a não toxicidade, a insolubilidade em água, a fotoestabilidade, a estabilidade química em uma ampla faixa de pH, a possibilidade de imobilização sobre sólidos e a possibilidade de ativação por luz solar (Nogueira, 1997 e Ziolli, 1998).

Estudos experimentais e teóricos têm mostrado que a atividade catalítica e o mecanismo de reação do TiO_2 são influenciados pela estrutura, defeitos e impurezas, morfologia da superfície e interface, entre outros fatores (Selloni, 1998; Lazzeri, 2001 e Filippone, 2007).

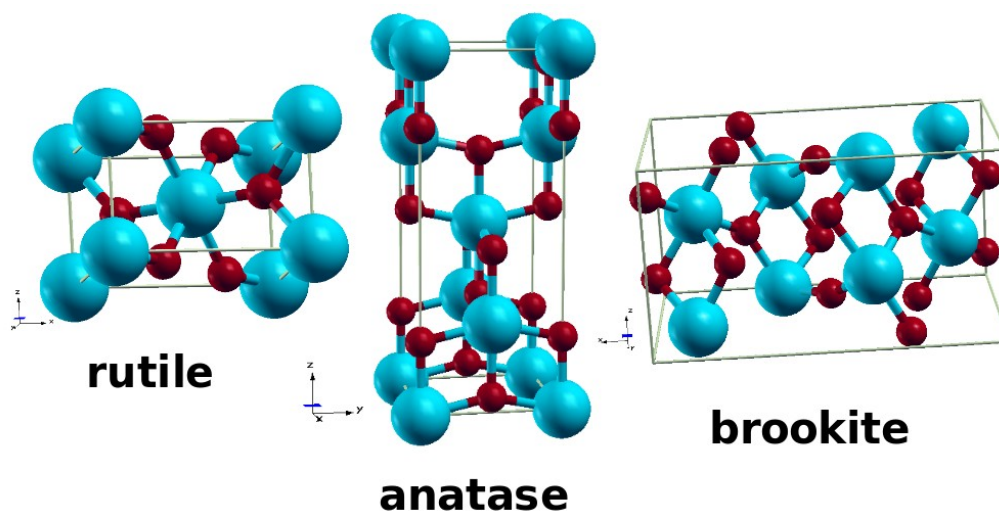


Figura 6: Formas alotrópicas do dióxido de titânio.

O TiO_2 existe em três formas alotrópicas, conhecidas como anatase, rutilo e brookite, sendo as duas primeiras as mais comuns (Figura 6). Muitos pesquisadores argumentam que a forma rutilo é menos fotoativa que a anatase ou até mesmo que não possui atividade fotocatalítica, enquanto

outros atribuem uma atividade seletiva a certos substratos. Em consequência do exposto, a forma anatase é preferencialmente usada (Lazzeri, 2001 Filippone, 2007 e Labat, 2008).

A superfície mais descrita na literatura para processos de adsorção é a (101) (Selloni, 1998; Moctezuma, 2006; Czekaj, 2006; Raybaud, 2008). Para construí-la, define-se um plano diagonal ao da célula unitária do bulk. A Figura 7 mostra o plano (101) interceptando as diagonais das faces ac opostas na célula tetragonal do cristal de TiO_2 . Depois de definido o plano, faz-se uma rotação para colocar a superfície crescendo em c , podendo assim, inserir mais facilmente uma camada de vácuo para gerar a superfície, como mostrado na Figura 8. A camada de vácuo se faz essencial para representar o volume e separar as superfícies geradas, possibilitando inserção de partículas a serem adsorvidas.

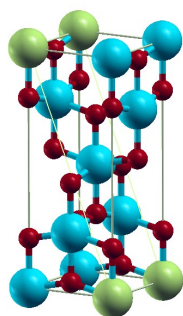


Figura 7: Célula unitária do bulk de TiO_2 , mostrando o plano (101) interceptando as diagonais das faces ac opostas.

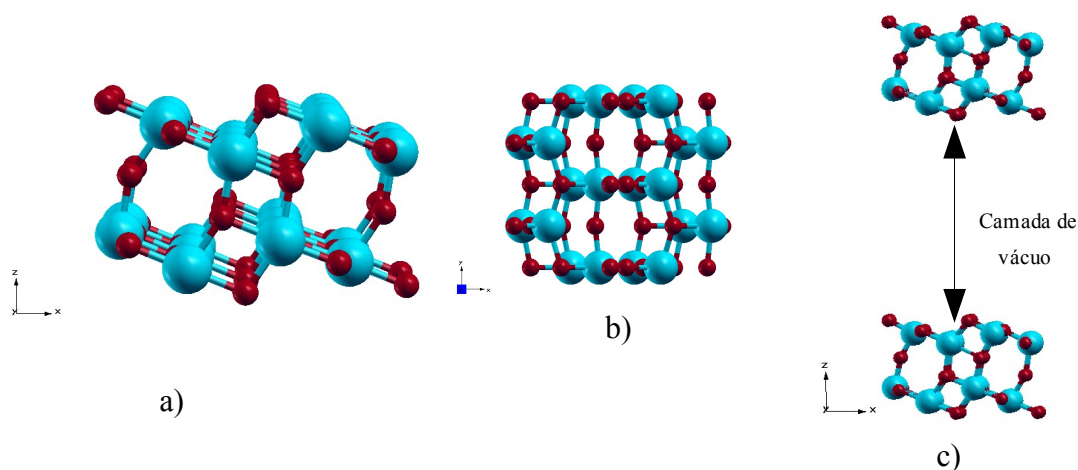


Figura 8: a) Célula unitária do TiO_2 (101), vista do plano xz , b) Célula unitária do TiO_2 (101) vista do eixo xy e c) Camada de vácuo testada.

1.3.1. Sítios da superfície

A superfície 101 da titânia na forma alotrópica anatase é caracterizada pela presença de pares ácido-base, possuindo sítios de adsorção mostrados e classificados na Figura 9. Os outros átomos não classificados são sítios equivalentes. São dois sítios não-equivalentes de átomos de titânio, chamados 5f-Ti e 6f-Ti, e três sítios não-equivalentes de átomos de oxigênio, chamados 2f-O, 3f-O e 3f-O'. O oxigênio 2f-O é ligado em ponte nos titânios 5f-Ti e 6f-Ti (Selloni, 1998). A equivalência dos átomos pode ser confirmada pelo número de coordenação, número de vizinhos e pelos ângulos de ligação equivalentes.

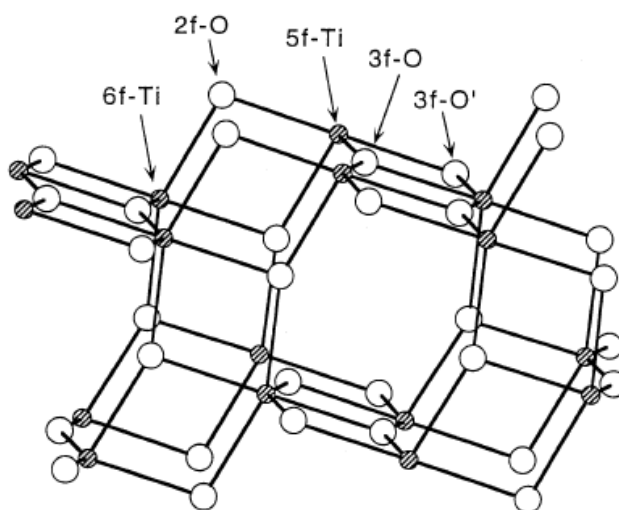


Figura 9: Figura simplificada da célula unitária do TiO_2 (101) mostrando os sítios não equivalentes de titânio e oxigênio. As bolas claras são átomos de oxigênio e as escuras são átomos de titânio.

1.4. Óxidos mistos - $\text{Ti}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_2$

Para melhorar a eficiência do processo fotocatalítico é necessário dificultar a recombinação elétron/buraco, possibilitando maior tempo para ocorrência dos mecanismos que levam à formação

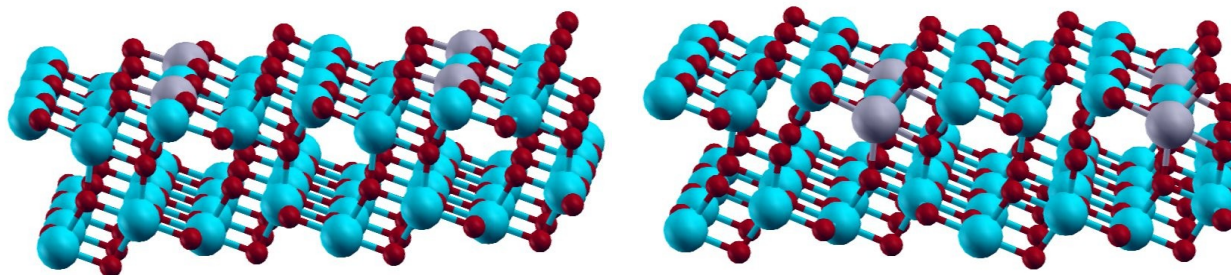
de espécies oxidantes. Isso pode ser obtido através de modificações na superfície ou na estrutura do semicondutor ou ainda pela adição de sensibilizadores que melhoram o rendimento quântico (eficiência fotônica) do sistema. Uma das modificações estudadas no TiO_2 visa diminuir o valor da energia de band-gap (E_g), possibilitando o uso de comprimentos de onda maiores (luz visível). O TiO_2 anatase ($E_g = 3,2 \text{ eV}$) é somente ativo na região do $\text{UV} < 387 \text{ nm}$ que corresponde a cerca de 5% do espectro solar recebido pela superfície da terra, tendo portanto um baixo rendimento para geração de radicais hidroxilas. A percentagem de luz visível do espectro solar é alta, assim quando se pretende ativar o catalisador com a luz solar, o rendimento na geração de radicais hidroxilas pode ser aumentado se o catalisador puder ser ativado com a luz visível. A adição de determinadas espécies químicas (metais, óxidos, outros semicondutores, etc.) ao TiO_2 pode alterar as propriedades da superfície deste semicondutor e aumentar o rendimento fotocatalítico.

Cabe ressaltar que não seria possível realizar o processo fotocatalítico com ZrO_2 puro, pois esse composto não tem a propriedade fotocatalítica da titânia. Ao se dopar a estrutura de titânia, ocorre uma potencialização nas propriedades catalíticas, devido ao fato da titânia poder usar comprimentos de onda maiores, por causa da diminuição da energia de band-gap (E_g). A titânia pura, é somente ativa na região do $\text{UV} < 387 \text{ nm}$, mas com a mudança na estrutura, passa a ser ativada com luz visível, que possui percentagem alta no espectro solar. Com isso, a degradação na fotocatalise aumenta.

Em trabalhos recentes, é descrito que a dopagem ou a utilização de óxidos mistos em processos de fotocatalise aumenta a eficiência catalítica (Selloni, 1998; Lazzeri, 2001 e Filippone, 2007). Uma possibilidade então é fazer substituições isomórficas de zircônio no lugar de titânio e verificar se a adsorção é a etapa favorecida energeticamente. Para isso foram propostos alguns modelos do suporte, com titânio substituído por zircônio em posições não equivalentes, mostrados na Figura 10.

No presente trabalho foi feita substituição de apenas um átomo de titânio, nos dois sítios

possíveis. Então, cada molécula de organofosforado foi adsorvida em duas superfícies de titânia substituída com zircônio: uma com o organofosforado orientado diretamente para posição onde se encontra o zircônio, intitulado de Zr1-TiO₂, e outra com o organofosforado ligado ao sítio de titânio vizinho ao zircônio, intitulado de Zr2-TiO₂.



a)

b)

Figura 10: Superfície (101) de TiO₂ com substituição de um átomo de titânio por zircônio: a) sítio onde o organofosforado se liga (Zr1-TiO₂) e b) vizinho ao sítio onde o organofosforado se liga (Zr2-TiO₂).

2. Objetivo

O objetivo deste trabalho é determinar a influência da substituição de titânio por zircônio em TiO_2 na adsorção de organofosforados, que é uma das etapas de degradação desses compostos. Para isso foram determinadas as estruturas, propriedades eletrônicas e vibracionais de organofosforados adsorvidos em TiO_2 (101) anatase e $\text{Ti}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_2$. Os compostos estudados e adsorvidos são: Paration, Sarin e VX.

3. Metodologia utilizada

3.1 – Método de Hartree-Fock (HF)

Em 1926, Erwin Schrödinger propôs uma equação para descrever o caráter ondulatório das partículas (Kohn, 1999), que na sua versão independente do tempo escreve-se:

$$\hat{H} \psi(\vec{r}, \vec{R}) = E_t \psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1)$$

onde \hat{H} é o operador hamiltoniano, E_t é a energia total do sistema, \vec{R} e \vec{r} simbolizam todas as coordenadas dos núcleos e dos elétrons, respectivamente.

A expressão do operador hamiltoniano, em unidades atômicas, é:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_\mu - \vec{R}_A|} + \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu < \mu}^N \frac{1}{|\vec{r}_\mu - \vec{r}_\nu|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B < A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} = \\ &= \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e + \hat{V}_N \quad (2) \end{aligned}$$

com, \hat{T}_N operador da energia cinética nuclear, M_A a massa do núcleo A, \hat{T}_e o operador da energia cinética eletrônica, \hat{V}_{Ne} o operador referente a atração elétrons-núcleo, Z_A a carga do núcleo A, \hat{V}_e o operador da energia potencial elétron-elétron e \hat{V}_N o operador da energia potencial núcleo-núcleo.

No entanto, a equação (1) só possui solução analítica conhecida para alguns poucos casos, todos relacionados a sistemas com um único elétron. Esta restrição advém da dificuldade, ou

impossibilidade, de separar as coordenadas de posição dos diversos termos de potencial. Assim, para resolvê-la é preciso, na prática, recorrer a aproximações.

A primeira dessas aproximações diz respeito a uma proposta de separação das coordenadas de núcleos e elétrons. Como a diferença de massas entre elétrons e núcleos é grande e as forças aplicadas nas partículas são as mesmas, pode-se dizer que os elétrons se reajustam instantaneamente após cada mínimo movimento dos núcleos. Em outras palavras, isso quer dizer que o núcleo pode ser tratado adiabaticamente, separando-se as coordenadas eletrônicas e nucleares presentes na função de onda de muitos corpos – a chamada *aproximação de Born-Oppenheimer*, que simplifica o problema de muitos-corpos ao de elétrons dinâmicos em alguma configuração congelada dos núcleos (Payne, 1992).

Embora a aproximação de Born-Oppenheimer simplifique o problema ao tornar as coordenadas \vec{R} das equações (1) e (2) constantes, ainda há o problema de separar as coordenadas do termo da interação entre os elétrons, \hat{V}_e . Dessa maneira, para resolver a equação (1) ainda é necessário recorrer a outras aproximações.

O problema causado pela não separação das coordenadas em \hat{V}_e faz com que a função de onda do sistema seja um problema em $3N$ variáveis, onde N é o número de elétrons do sistema. Em 1928, Hartree propôs escrever a função de onda polieletrônica como um produto de N funções de um elétron:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \psi_1(\vec{r}_1) \cdot \psi_2(\vec{r}_2) \dots \psi_n(\vec{r}_n) \quad (3)$$

As repulsões entre os elétrons são tratadas como um campo médio, ou seja, o potencial efetivo agindo em um elétron qualquer é produzido pelo campo médio dos outros $(N-1)$ elétrons.

Assim, escrever a função de onda como proposto por Hartree (equação (3)) e encontrar as diversas funções de um elétron que a compõe implica em resolver N equações de Schrödinger de

sistemas com um elétron. Em outras palavras, o método troca um problema em $3N$ variáveis por N problemas de três variáveis. Para resolvê-lo, deve-se recorrer a um método de cálculo conhecido como “campo auto-consistente” (do inglês, *self-consistent field*, SCF), que permite determinar a melhor função $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ que minimize a energia total do sistema (Jones, 1989).

Há, no entanto, um problema com a função de onda proposta por Hartree: embora seja um produto de funções orbitais, não contempla o fato de que os elétrons são férmions. A função de onda de um sistema de férmions deve ser anti-simétrica com relação a troca de elétrons entre orbitais. Isso tem duas conseqüências. A primeira é que não é suficiente utilizar funções orbitais para construir a função de onda. Deve-se substituí-las por spin-orbitais, $\psi_i(r_i) = \phi_i \sigma$, onde ϕ_i é uma função orbital e σ é uma função de spin. Além disso, a função de onda não pode mais ser escrita como um produto simples, mas como um produto anti-simetrizado. Estas observações foram feitas em 1930, de forma independente, por Fock e Slater. Assim, o *método de Hartree-Fock* (HF) é aquele que faz cálculos de campo auto-consistente utilizando spin-orbitais em uma função de onda anti-simetrizada (Sahni, 1997).

A função de onda do método de Hartree-Fock é escrita como um determinante cujos elementos são spin-orbitais. Tal determinante é conhecido como *determinante de Slater*.

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_N) & \psi_2(\vec{r}_N) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (4)$$

onde $1/\sqrt{N!}$ é a constante de normalização.

A energia para a função de onda descrita em (4) será:

$$E = \sum_{i=1}^N h_i + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N J_{ij} - K_{ij} \delta(m_{s_i}, m_{s_j}) \quad (5)$$

onde $h_i = \langle \psi_i(\vec{r}_i) | \hat{h}_i | \psi_i(\vec{r}_i) \rangle$ e se refere a energia de um átomo hidrogenóide;

$J_{ij} = \left\langle \psi_i(\vec{r}_i) \left| \left\langle \psi_j(\vec{r}_j) \left| \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right| \psi_i(\vec{r}_i) \right\rangle \right| \psi_j(\vec{r}_j) \right\rangle$ fornece a energia de repulsão colombiana entre os

pares de elétrons; $K_{ij} = \left\langle \psi_i(\vec{r}_i) \left| \left\langle \psi_j(\vec{r}_j) \left| \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right| \psi_i(\vec{r}_i) \right\rangle \right| \psi_j(\vec{r}_j) \right\rangle$ é chamada de integral de troca,

que não possui análogo clássico, aparece como consequência da antissimetrização da função de onda e contribui para a diminuição da energia do sistema; e $\delta(m_{s_i}, m_{s_j})$ é a função delta de Kronecker, que compara os valores dos números quânticos m_s dos elétrons i e j , assumindo valor 0, caso $m_{s_i} \neq m_{s_j}$, ou 1, caso $m_{s_i} = m_{s_j}$.

É importante ressaltar que as integrais de troca só não são nulas entre elétrons de mesmo spin. As integrais de Coulomb, J_{ij} , mostram que é energeticamente desfavorável um elétron ficar próximo ao outro. Já as integrais de troca vão além: é energeticamente desfavorável elétrons de mesmo spin ficarem próximos.

Porém, trocar os orbitais por spin-orbitais e escrever a função de onda como um produto anti-simetrizado não elimina a aproximação do campo-médio. E a principal consequência disso é que não se evidencia o movimento correlacionado dos elétrons. A diferença entre a energia eletrônica exata de um sistema de muitos corpos e a obtida pelo método de Hartree-Fock é chamada de energia de correlação (Vianna, 2004).

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF} \quad (6)$$

Para calcular a energia de correlação deve-se recorrer a outros métodos: os chamados *pós Hartree-Fock*.

3.2 – Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Outra abordagem possível é escrever os componentes da equação (1) em termos da densidade de partículas, $n(\vec{r})$, ou seja (Jones, 1989):

$$E[n(\vec{r})]=T[n(\vec{r})]+U[n(\vec{r})]+\int d^3r n(\vec{r})v(\vec{r})=T[n(\vec{r})]+U[n(\vec{r})]+V[n(\vec{r})] \quad (7)$$

onde, $T[n(\vec{r})]$ é o funcional da energia cinética, $U[n(\vec{r})]$ é o funcional da energia de interação coulombiana, $V[n(\vec{r})]$ é o funcional da energia potencial devida ao potencial externo, $v(\vec{r})$.

Embora a proposta de escrever a energia em termos da densidade de partículas seja conhecida desde os trabalhos de Thomas (Thomas, 1927) e Fermi (Fermi, 1928), foi somente em 1964 que veio a demonstração de que as propriedades do estado fundamental de um sistema de partículas interagentes são funcionais de $n(\vec{r})$. Isso foi feito por Hohenberg e Kohn (Hohenberg, 1964), que propuseram os dois teoremas básicos da Teoria do Funcional da Densidade:

Teorema 1: o potencial externo sentido pelos elétrons ($v(\vec{r})$ na equação (7)) é funcional unívoco da densidade de partículas $n(\vec{r})$;

Teorema 2: a função de onda do estado fundamental é funcional da densidade de partículas. E assim, todas as propriedades deste estado também o são.

Dessa maneira, escrevendo a energia total como um funcional de $n(\vec{r})$ e minimizando este funcional, obter-se-á a densidade de partículas do estado fundamental do sistema. Feito isto, pode-se calcular qualquer outra propriedade do sistema a partir desta densidade.

3.3 – Equação de Kohn-Sham

A minimização explícita do funcional da energia, na prática, não é trivial. O termo $T[n(\vec{r})]$ pode ser escrito como (Kohn, 1999):

$$T[n(\vec{r})] = T_s[n(\vec{r})] + T_c[n(\vec{r})] \quad (8)$$

onde $T_s[n(\vec{r})]$ representa a energia cinética de partículas não-interagentes e $T_c[n(\vec{r})]$ trata da correlação eletrônica.

Embora não se conheça a forma explícita de $T_s[n(\vec{r})]$ como um funcional de $n(\vec{r})$, essa entidade pode ser facilmente expressa em termos de orbitais $\phi_i(\vec{r}_i)$ de um sistema não-interagente com densidade $n(\vec{r})$. Como todos os $\phi_i(\vec{r}_i)$ são funcionais de $n(\vec{r})$, então podemos reescrever a equação (3) como (Capelle, 2006):

$$E[n(\vec{r})] = T_s[\{\phi_i[n(\vec{r})]\}] + U_H[n(\vec{r})] + E_{xc}[n(\vec{r})] + V[n(\vec{r})] \quad (9)$$

onde U_H é a energia de Hartree, e o termo E_{xc} contém T_c e a diferença $U - U_H$ – ou seja, tudo que se refere a troca e correlação –, sendo chamado de *energia de troca e correlação*.

A equação (9) é formalmente exata. Sua condição de minimização é:

$$\begin{aligned}
 0 &= \frac{\delta E[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\delta T_s[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta V[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta U_H[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \\
 &= \frac{\delta T_s[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \quad (10)
 \end{aligned}$$

Não se conhece a forma de E_{xc} , mas o teorema de Hohenberg-Kohn garante que é um funcional da densidade. Além disso, com T_s escrito como funcional dos orbitais ϕ_i , não é possível fazer a minimização direta de (9) com relação a n . Assim, faz-se necessário recorrer a um esquema proposto em 1965, por Kohn e Sham (Kohn, 1965).

Considerando um sistema de partículas não-interagentes movendo-se sob um potencial externo $v_s(\vec{r})$, a condição de minimização será simplesmente:

$$0 = \frac{\delta E}{\delta n_s} = \frac{\delta T_s}{\delta n_s} + v_s(\vec{r}) \quad (11)$$

Escolhendo $v_s(\vec{r}) = v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r})$, a solução da equação (11) será $n_s(\vec{r}) \equiv n(\vec{r})$ e esta se torna equivalente a equação (10). Assim, é possível calcular a energia do sistema através de:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_s(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (12)$$

que é conhecida como equação de Kohn-Sham.

A exemplo do que acontece no método de Hartree-Fock, a soma dos autovalores da equação de Kohn-Sham não é a energia total do sistema. O significado de tais autovalores ainda é

assunto de pesquisa atual, embora se saiba que, para qualquer sistema finito (átomos ou moléculas), o último autovalor ocupado é igual à energia de ionização exata (Almbladh, 1985).

3.4 – Potencial de troca e correlação

Como pode ser visto pela equação (11), a solução da equação de Kohn-Sham depende do conhecimento do potencial de troca e correlação, $v_{xc}(\vec{r})$. E conforme já discutido, embora o teorema de Hohenberg-Kohn garanta sua existência como um funcional da densidade de partículas, sua forma explícita não é conhecida. Assim, é necessário recorrer a aproximações.

Uma aproximação possível é a chamada LDA (Aproximação de Densidade Local, do inglês *Local Density Approximation*). Nesta, o sistema eletrônico é construído assumindo que a energia de troca e correlação por elétron no ponto \vec{r} se iguala àquela de um gás de elétrons.

$E_{xc}[n(\vec{r})]$, é igual, portanto, à energia de troca e correlação de um gás de elétrons homogêneo com a mesma densidade (Vianna, 2004). Neste trabalho foi utilizada a aproximação LDA na forma analítica devida a Perdew e Zunger (Perdew, 1981), que a obtiveram por ajuste dos dados de correlação obtidos por Ceperley e Alder (Ceperley, 1980), os quais utilizaram o método de Monte Carlo para obter a energia de correlação do gás de elétrons.

No entanto, quando a densidade eletrônica é fortemente não-uniforme, a aproximação LDA tende a não ser suficiente para uma boa descrição do sistema. Uma alternativa, então, é expressar E_{xc} não apenas em função da densidade de partículas, mas também do gradiente desta, $\nabla n(\vec{r})$. Tal aproximação é conhecida como GGA (Aproximação do Gradiente Generalizado, do inglês *Generalized Gradient Approximation*), que pode ser expressa de forma genérica por:

$$E_{xc}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})) d^3 r \quad (13)$$

Os diversos métodos GGA existentes se diferenciam na escolha da função $f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r}))$. Atualmente, os GGAs mais populares são o PW91, PBE (Perdew, 1996) e BLYP, que é uma combinação do funcional de troca Becke (Becke, 1988) com o funcional de correlação de Lee, Yang e Parr (Lee, 1988).

3.5 – Teorema de Bloch, amostragem de pontos k e energia de corte

Um cristal é um sistema de infinitos pontos com um arranjo regular em todo o espaço, constituindo a chamada *rede de Bravais*. Nesses pontos, é possível separar um conjunto mínimo de átomos, uma *célula unitária*, cuja repetição periódica gera todo o sólido. A energia potencial de um sistema assim tem a propriedade de ser periódica com a periodicidade da rede em questão.

O teorema de Bloch afirma que, para um sólido periódico, cada função de onda pode ser escrita como o produto de duas funções, uma com a forma de uma onda plana e outra com a mesma periodicidade da rede, ou seja (Payne, 1992):

$$\psi_i(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} f_i(\vec{r}) \quad (14)$$

A função com a mesma periodicidade da rede pode ser expandida usando um conjunto discreto de ondas planas, cujos vetores de onda são vetores da rede recíproca do cristal. Dessa maneira, é possível escrever as funções de onda eletrônicas do cristal como uma soma de ondas planas:

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_G c_{i,k+G} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (15)$$

No entanto, a cada estado eletrônico só é permitido conjuntos de pontos \vec{k} determinados

pela condição de contorno aplicada para o interior do sólido. Em outras palavras, um número infinito de elétrons em um sólido conta com um número infinito de pontos \vec{k} , mas apenas um número finito de estados eletrônicos são ocupados para cada ponto \vec{k} . Assim, o teorema de Bloch troca o problema de calcular um número infinito de funções de onda eletrônicas por um número infinito de pontos \vec{k} . Mas as funções de onda para pontos \vec{k} muito próximos são quase idênticas. Isso permite uma representação com número finito de pontos \vec{k} , ou seja, uma *amostragem*, para calcular o potencial eletrônico e, conseqüentemente, a energia do sólido. Neste trabalho, tal amostragem foi feita de acordo com o método de Monkhorst-Pack (Monkhorst, 1976).

Além disso, a princípio seria necessário um conjunto infinito de ondas planas para expandir uma função de onda eletrônica. No entanto, os coeficientes $c_{i,k+G}$ para as ondas planas com energia cinética menor que $(\hbar^2/2m)|\vec{k}+\vec{G}|^2$ são, tipicamente, mais importantes que aqueles relacionados com energias cinéticas mais elevadas. Então, o conjunto de base de ondas planas pode ser truncado para incluir somente ondas planas que tenham energia cinética menor que alguma energia particular, conhecida como *energia de corte*. A introdução da energia de corte discretiza o conjunto de base de ondas planas, produzindo um conjunto de base finito. A expansão da função de onda eletrônica em um conjunto de base de ondas planas apresenta vantagens como: (i) fácil passagem do espaço real para o espaço recíproco e vice-versa, (ii) eficiência computacional devido a sua simplicidade, (iii) completa no limite $E_{\text{cut}} \rightarrow \infty$, podendo ser sistematicamente melhorada e (iv) ausência de “Forças de Pulay” (Payne, 1992). No entanto, como as bases de ondas planas não privilegiam regiões do espaço, elas podem ser desvantajosas na descrição de estados muito localizados.

3.6 – Minimização direta do funcional de energia de Kohn-Sham

A solução da equação de Kohn-Sham passa pela diagonalização da matriz hamiltoniana. O

tamanho da matriz é determinado pela escolha da energia de corte, podendo ser intratavelmente grande para sistemas que contam tanto com elétrons de caroço quanto elétrons de valência. Assim, o procedimento de diagonalização convencional apresenta deficiências como tempo computacional e a necessidade de calcular todos os auto-estados, apesar da densidade eletrônica ser construída apenas pelas funções de onda dos estados ocupados.

Um método alternativo para resolver o problema de auto-valores é a “Minimização por Gradientes Conjugados”. Este é um procedimento iterativo baseado no princípio variacional e realiza a minimização direta de $\langle \psi(\vec{r}) | \hat{H} | \psi(\vec{r}) \rangle$ no espaço de muitas variáveis definido pelos coeficientes $\{c_i\}$ da expansão de $\psi(\vec{r})$ em ondas planas (Payne, 1992). A minimização por gradientes conjugados foi utilizada neste trabalho.

3.7 – Aproximação do Pseudopotencial

Um grande número de funções tipo onda plana são necessárias para expandir os orbitais de caroço, por conta de serem muito localizados e de oscilarem muito rapidamente. Além disso, as funções de ondas dos elétrons de valência devem oscilar rapidamente na região do caroço. Porém, como as propriedades dos sólidos dependem principalmente dos elétrons de valência, é aceitável substituir os elétrons de caroço por um pseudopotencial e utilizar as ondas planas apenas na descrição da camada mais externa (Payne, 1992).

Existem diversas maneiras de se construir um pseudopotencial, mas alguns aspectos básicos devem ser observados: a natureza do átomo em questão, o potencial de troca e correlação a ser empregado, a carga do sistema – a “pseudocarga” pode ou não ser igual a carga real do sistema, sendo essa condição conhecida como *conservação da norma* – e a transferabilidade do pseudopotencial.

Para ilustrar o formalismo dos pseudopotenciais, será utilizada a construção de Philips-Kleinman (Philips, 1959). O método utiliza ondas planas ortogonalizadas (OPW, do inglês, *Orthogonalized Plane Waves*) na expansão das funções de valência, que pode ser representada por:

$$|\psi_k^v\rangle = |\phi_k^v\rangle - \sum_c |\psi_k^c\rangle \langle \psi_k^c | \phi_k^v \rangle \quad (16)$$

onde: $|\phi_k^v\rangle$ é a parte suave de $|\psi_k^v\rangle$ e pode ser bem descrita por uma expansão de poucas ondas planas, e o segundo termo da equação (16) é a parte “de caroço” de $|\psi_k^v\rangle$, sendo escrita como uma combinação de estados de caroço $|\psi_k^c\rangle$.

Definido $|\psi_k^v\rangle$, o problema é encontrar a equação da onda satisfeita por $|\phi_k^v\rangle$. Para isso, supõem-se que $|\psi_k^v\rangle$ e $|\psi_k^c\rangle$ são auto-funções do hamiltoniano a ser estudado, obedecendo à equação de Schrödinger de uma partícula:

$$H|\psi_k^v\rangle = E_k^v |\psi_k^v\rangle \quad (17),$$

$$H|\psi_k^c\rangle = E_k^c |\psi_k^c\rangle \quad (18).$$

Substituindo-se (16) em (17), obtém-se:

$$H\left(|\phi_k^v\rangle - \sum_c |\psi_k^c\rangle \langle \psi_k^c | \phi_k^v \rangle\right) = E_k^v \left(|\phi_k^v\rangle - \sum_c |\psi_k^c\rangle \langle \psi_k^c | \phi_k^v \rangle\right) \quad (19)$$

e utilizando a equação (18),

$$\left(H + \sum_c (E_k^v - E_k^c) |\psi_k^c\rangle \langle \psi_k^c| \right) |\phi_k^v\rangle = H' |\phi_k^v\rangle = E_k^v |\phi_k^v\rangle . \quad (20)$$

Escrevendo

$$H = -\frac{1}{2} \nabla^2 + U(\vec{r}) \quad (21)$$

obtém-se,

$$H' = -\frac{1}{2} \nabla^2 + \left(U(\vec{r}) + \sum_c (E_k^v - E_k^c) |\psi_k^c\rangle \langle \psi_k^c| \right) = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V^{PS} , \quad (22)$$

onde $U(\vec{r})$ é o potencial original, V^{PS} é o pseudopotencial e $|\phi_k^v\rangle$ é a pseudofunção do onda de valência.

Pode-se notar que:

$$\langle \phi_k^v | U(\vec{r}) | \phi_k^v \rangle < 0 \quad \text{e} \quad \langle \phi_k^v | \sum_c (E_k^v - E_k^c) |\psi_k^c\rangle \langle \psi_k^c| \phi_k^v \rangle = \sum_c (E_k^v - E_k^c) |\langle \phi_k^v | \phi_k^v \rangle|^2 > 0 , \quad (23)$$

pois $U(\vec{r})$ tem caráter atrativo e os auto-valores de energia dos elétrons de valência são maiores que os dos de caroço. Assim, o potencial repulsivo cancela parcialmente o potencial atrativo e na maioria dos casos o pseudopotencial deve ser fraco o suficiente para que a pseudofunção seja descrita facilmente por uma base de ondas planas.

O grande problema na utilização deste método está justamente na construção do pseudopotencial. Pode-se dizer até que a maior complexidade de se resolver o problema de muitos corpos é transferida do cálculo em si, para a geração do pseudopotencial. Outro problema, é que alguns elementos têm estados de caroço bastante estendidos, o que dificulta bastante a aplicação do método.

No uso da abordagem dos pseudopotenciais, a imposição da conservação da norma

representou um grande avanço no sentido de superar as dificuldades iniciais na utilização deste método. Esta condição estabelece que, a densidade de carga da pseudofunção e a densidade da real função de onda sejam idênticas, para dentro de uma esfera centrada no átomo, definida por um raio de corte r_c , a qual é dada por (Chen, 1993):

$$4\pi \int_0^{r_c} |R_l^{PS}(r)|^2 r^2 dr = 4\pi \int_0^{r_c} |R_l^{AE}(r)|^2 r^2 dr \quad , \quad (24)$$

sendo $R_l^{PS}(r)$ a parte radial da pseudofunção e $R_l^{AE}(r)$ a parte radial da função de onda real. Além disso, o pseudopotencial é construído de modo que $R_l^{PS}(r) = R_l^{AE}(r)$ para $r \geq r_c$. A primeira boa implicação desta condição de normalização é que, de acordo com o Teorema de Gauss, o potencial eletrostático sentido por uma carga elétrica para $r \geq r_c$, é o potencial correto se um pseudopotencial que conserve a norma for utilizado. Um outro aspecto importante, para testar a qualidade da aproximação de pseudopotencial, está relacionado com a sua transferibilidade, isto é, se ele consegue descrever corretamente as interações entre os íons e elétrons de valência em outros ambientes químicos. Isto pode ser testado a partir da seguinte relação:

$$2\pi \left[(r\varphi)^2 \frac{d}{d\varepsilon} \frac{d}{dr} \ln\varphi \right]_{r=r_c} = 4\pi \int_0^{r_c} |\varphi|^2 r^2 dr \quad , \quad (25)$$

onde φ é a solução radial da equação de Schrödinger para a energia ε e potencial $V(\vec{r})$. A derivada do logaritmo de φ é simplesmente relacionada com a mudança de fase δ provocada pelo espalhamento de um potencial $V(\vec{r})$. Logo, se a pseudofunção de onda conserva a norma, a mudança de fase δ provocada pelo espalhamento devido ao pseudopotencial será idêntica a do espalhamento do potencial real até primeira ordem em energia. Esta condição assegura que os pseudopotenciais tenham uma excelente transferibilidade.

No entanto, o método dos pseudopotenciais de norma conservada enfrenta alguns problemas

para materiais que envolvem, por exemplo, os átomos da primeira linha da tabela periódica (B, C, N, O, ...) e metais de transição. Isto acontece porque um grande número de ondas planas é necessário para descrever os orbitais localizados 2p e 3d que ficam na valência destes materiais. O problema é que, pela condição da conservação da norma (que impõe que a “pseudocarga” seja idêntica à carga real do sistema), foi provado que não é possível obter uma pseudofunção de onda mais suave do que a função de onda real. Troullier e Martins (Troullier, 1991) propuseram a construção da pseudofunção de onda $R_l^{PS}(r)$, tal que,

$$\begin{aligned} R_l^{PS}(r) &= R_l^{AE}(r) \quad \text{se } r \geq r_c \\ R_l^{PS}(r) &= r^l e^{[p(r)]} \quad \text{se } r \leq r_c \end{aligned} \quad (26)$$

onde $p(r)$ é uma equação polinomial de grau 12.

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} \quad (27)$$

Tal forma resulta em pseudopotenciais suaves, que permitem uma rápida convergência em cálculos de energia total.

As condições de conservação da norma, continuidade da pseudofunção de onda e de suas quatro primeiras derivadas em r_c são utilizadas para a determinação dos coeficientes ($c_0, c_2, c_4, c_6, c_8, c_{10}$ e c_{12}). A última condição é proveniente do critério para a suavidade dos pseudopotenciais e, segundo Troullier-Martins, a derivada segunda de V^{PS} no ponto $r = 0$ deve ser nula. Portanto, obtém-se o pseudopotencial atômico suave, de norma conservada para cada l , que está blindado pelos elétrons de valência.

O pseudopotencial deve ser utilizado em diferentes ambientes químicos, e por isso deve-se retirar a blindagem dos elétrons de valência, já que essa depende do ambiente químico em que o pseudopotencial está. O pseudopotencial resultante é o pseudopotencial iônico, obtido pela subtração dos potenciais de Hartree (V_H) e de troca e correlação (V_{xc}) calculados a partir das pseudofunções de onda de valência, ou seja,

$$V_{ion,l}^{PS}(\vec{r}) = V^{PS}(\vec{r}) - V_H^{PS} - V_{xc}^{PS} \quad (28)$$

No entanto, se a aproximação de pseudopotenciais é usada juntamente com a DFT esse procedimento tem suas limitações. No formalismo da DFT, a energia eletrônica total é obtida pela solução da equação de Kohn-Sham (12). Dentro da aproximação de pseudopotenciais, a energia total é obtida substituindo-se em (12) a densidade de carga total $n(\vec{r})$ por uma (pseudo) densidade de carga de valência $n^v(\vec{r})$ e $U(\vec{r})$ pelo pseudopotencial. Assim, as interações entre as densidades dos elétrons de caroço $n^c(\vec{r})$ e os de valências são transferidas para o pseudopotencial e a energia devida somente a densidade de carga do caroço $n^c(\vec{r})$ é subtraída da energia total, uma vez que essa é constante (aproximação do caroço rígido). Essa aproximação não levará a erros significativos se as cargas de valência e de caroço estiverem bem separadas, uma vez E_{xc} pode ser separado em $E_{xc}[n^c(\vec{r})] + E_{xc}[n^v(\vec{r})]$, ou seja, gera caroço e valência. No entanto, se houver sobreposição das cargas de valência e de caroço, não se poderá separar $E_{xc}[n(\vec{r})]$ e, conseqüentemente, subtrair $E_{xc}[n^c(\vec{r})]$ da energia total. Nesse caso deve-se fazer uma correção de caroço.

Isso é feito, obtendo-se o seguinte pseudopotencial iônico:

$$V_{ion,l}^{PS}(\vec{r}) = V^{PS}(\vec{r}) - V_H[n^v(\vec{r})] - V_{xc}[n^c(\vec{r})] + n^v(\vec{r}) \quad (29)$$

Assim, quando este for utilizado em outro ambiente químico, deve-se somar a carga do caroço, que na aproximação do caroço rígido é a mesma para qualquer nova correção total de caroço.

Para a utilização de pseudopotenciais em cálculos auto-consistentes, deve-se usar pseudopotencial iônico total. Sabe-se que os pseudopotenciais devem reproduzir o potencial iônico

(independente de l) para $r > r_c$, e dependem de l na região do caroço. Dessa forma, pode-se escrever a dependência em l , ou seja, em forma de operador tem-se:

$$\hat{V}_{ion}^{PS}(\vec{r}) = \hat{V}_{ion,local}^{PS}(\vec{r}) + \sum_l \hat{V}_{semi}^l(\vec{r}) |l\rangle \langle l|, \quad (30)$$

onde $\hat{V}_{ion,local}^{PS}(\vec{r})$ é a parte local (independe de l) e de longo alcance do potencial total. Para raios grandes essa parte do potencial total comporta-se como $-Z_{valência}/r$ e $\hat{V}_{semi}^l(\vec{r}) |l\rangle \langle l| = \hat{V}_{ion}^{PS}(\vec{r}) - \hat{V}_{ion,local}^{PS}(\vec{r}) = \hat{V}_{SL}(\vec{r})$ é a parte semi-local (radialmente local e dependente de l) do potencial total e de curto alcance.

A parte semi-local do potencial pode ser escrita em uma forma não-local e totalmente separável através do seguinte procedimento:

$$V_l^{KB} = \frac{|V_{SL}(\vec{r}) \phi_{l,m}^{PS}\rangle \langle \phi_{l,m}^{PS} V_{SL}(\vec{r})|}{\langle \phi_{l,m}^{PS} | V_{SL}(\vec{r}) | \phi_{l,m}^{PS} \rangle} \quad (31)$$

onde V_L^{KB} é conhecido como potencial de Kleinman-Bylander, $\phi_{l,m}^{PS}$ é a pseudofunção de onda atômica de momento angular l na configuração atômica de referência $(\phi_l, m^{PS} = R_l^{PS} Y_{l,m}(\theta, \phi))$ e $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ são os harmônicos esféricos. Nota-se que $V_L^{KB}(\vec{r}) | \phi_{l,m}^{PS} \rangle = | V_{SL}(\vec{r}) \phi_{l,m}^{PS} \rangle$ e o termo semi-local escrito nessa forma permite uma economia de tempo computacional.

Finalmente, escrevendo, $\hat{V}_{NL}^{KB} = \sum_l \hat{V}_l^{KB}$ tem-se:

$$\hat{V}_{ion}^{PS}(\vec{r}) = \hat{V}_{ion,local}^{PS}(\vec{r}) + \hat{V}_{NL}^{KB} \quad (32)$$

3.8. Implementação do Formalismo

Este trabalho foi desenvolvido com o pacote ESPRESSO (Baroni, site), que é um software livre distribuído sob a licença GNU (General Public License), cujo programa principal permite calcular, de forma *ab initio*, a estrutura eletrônica de sólidos periódicos e moléculas e diversas propriedades. Este pacote é baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (Hohenberg, 1964; Kohn, 1965), utilizando condições de contorno periódicas, bases de ondas planas (Payne, 1992) e pseudopotenciais. A forma do potencial de troca e correlação utilizada foi a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) do tipo PW91 (Perdew, 1992). Os pseudopotenciais são do tipo Vanderbilt (Vanderbilt, 1990). A função de onda foi expandida em bases de ondas planas com energia cinética máxima de 30 Ry. O critério adotado para usar esse valor é que deve ser a menor energia cinética tal que um incremento na energia cinética máxima da base não resulte em uma variação significativa da energia total (variação menor que 1mRy). Ao realizar testes para definir a amostragem de pontos na zona de Brillouin, optou-se pelo ponto gama, visto que os resultados obtidos mostravam mínimas variações de energia nas amostragens maiores em relação ao gama. Foi realizado o teste de amostragem de pontos k e obtida convergência.

Para construir células unitárias que representem superfícies, é necessária a adição de uma camada de vácuo nas células unitárias que representem o volume. Com isso, automaticamente, são criadas duas superfícies e uma camada de átomos entre elas. Tanto o tamanho da camada de vácuo como o tamanho da camada atômica foram otimizados;

Como já descrito anteriormente, foi proposto neste trabalho estudar a adsorção do Paration, Sarin e VX, tendo como ponto inicial a eficiência deste processo para a degradação de paration (Moctezuma, 2006). As etapas de degradação do paration são:

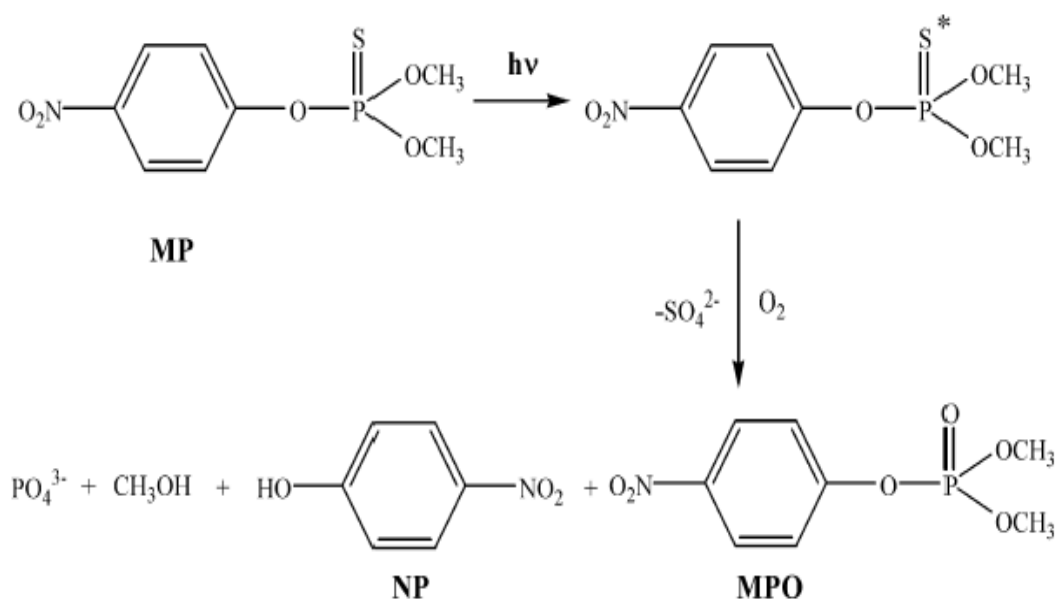


Figura 11: a) Proposta simples de rota de degradação do paration através de fotocatalise heterôgenea.

Para ser feito um estudo completo desse tipo de reação, se exigiria um elevado custo e um dispendioso tempo. Nesse trabalho é dada prioridade para uma das etapas dessa reação: a adsorção dos reagentes.

Foi realizado então o estudo de uma das primeiras etapas de um processo de degradação fotocatalítica: a adsorção dos organofosforados ao suporte catalítico. Para esse caso de fotocatalise, partimos do princípio que o radical hidroxila já está na superfície (Moctezuma, 2006).

3.9. Estratégia de ação

3.9.1. Estudo das estruturas do paration, sarin e VX livres

Foi feita a otimização de geometria das estruturas dos organofosforados livres, com uma caixa grande o suficiente para garantir a não-interação entre as moléculas. O tamanho definido foi o da caixa usada no sistema com vácuo e adsorção, ou seja, os parâmetros de rede da titânia,

acrescido do vácuo de 15Å. Os resultados obtidos se encontram na seção 4.1.2.

Para degradação dos organofosforados, é necessário quebrar as ligações que o átomo de fósforo faz, com enxofre ou flúor, dependendo da molécula em questão. A toxicidade das moléculas vem principalmente destas ligações. Então, supondo pouca relevância para degradação, neste trabalho o grupo nitrobenzil do paration foi substituído por grupo metil (Figuras 12 e 13), reduzindo, dessa forma, o custo computacional. O grupo em destaque no VX também foi substituído por metil, pelo mesmo motivo.

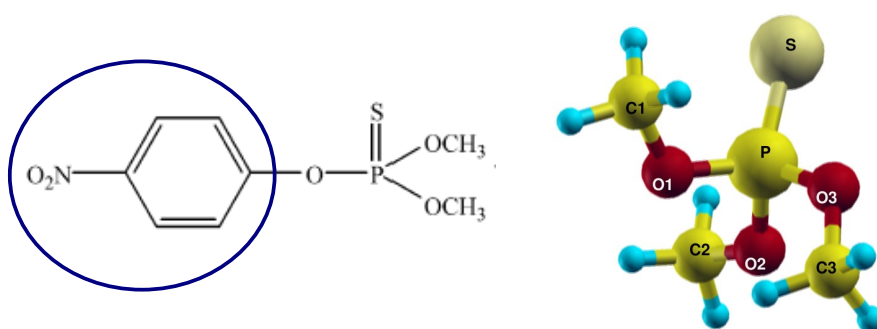


Figura 12: Substituição do grupo nitrobenzil por metil no paration.

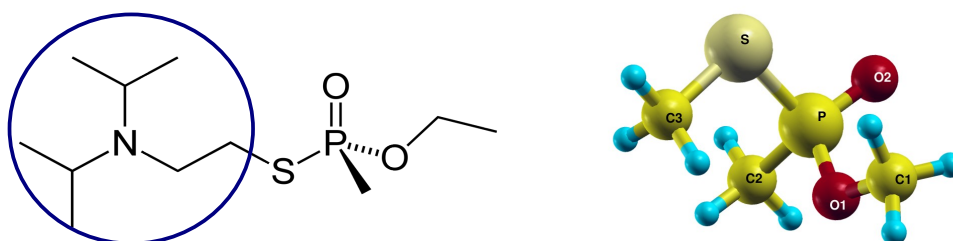


Figura 13: Substituição do grupo em destaque por metil no VX.

3.9.2. Estudo da adsorção

O fenômeno da adsorção é conhecido desde o século XVIII, quando se observou que certa espécie de carvão retinha em seus poros grandes quantidades de vapor d'água, o qual era liberado quando submetido ao aquecimento.

Adsorção é o termo utilizado para descrever o fenômeno no qual moléculas que estão

presentes em um fluido, líquido ou gasoso, concentram-se espontaneamente sobre uma superfície sólida ou líquida. Geralmente, a adsorção parece ocorrer como um resultado de forças não balanceadas na superfície do sólido e que atraem as moléculas de um fluido em contato por um tempo finito.

Classificam-se os fenômenos adsorptivos quanto às forças responsáveis, em dois tipos: adsorção química e adsorção física.

A adsorção química, ou quimissorção, é assim denominada porque neste processo ocorre efetiva troca de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, ocasionando as seguintes características: formação de uma única camada sobre a superfície sólida e liberação de uma quantidade de energia considerável (da ordem de uma reação química).

Por este motivo, este tipo de adsorção é favorecida por uma diminuição de temperatura e também por um aumento de pressão. A catálise heterogênea geralmente envolve adsorção química dos reagentes.

A adsorção física, que constitui o princípio da maioria dos processos de purificação e separação, é um fenômeno reversível. As forças atuantes na adsorção física são idênticas às forças de coesão, as forças de Van der Waals, que operam em estados líquido, sólido e gasoso. As energias liberadas são relativamente baixas e atinge-se rapidamente o equilíbrio.

A adsorção pode ainda ser considerada associativa, se a molécula adsorve na superfície sem se decompor, por outro lado, se ocorre fragmentação da molécula adsorvida então o processo é dissociativo.

Para obtenção das energias de adsorção foram realizados cálculos de otimização das estruturas separadas e do sistema adsorvido. Depois da obtenção desses valores de energia, foram encontradas as energias de adsorção de acordo com a equação :

$$\Delta E = E_{\text{TiO}_2/\text{OP}} - (E_{\text{TiO}_2} + E_{\text{OP}}) \quad (12)$$

sendo ΔE a energia de adsorção, $E_{\text{TiO}_2-\text{OP}}$ a energia do sistema adsorvido, E_{TiO_2} a energia do

catalisador separado e E_{OP} a energia do organofosforado separado.

Foram obtidas energias de fisissorção e quimissorção em diferentes posições possíveis tanto para o TiO_2 puro quanto para o $Ti_{(1-x)}Zr_xO_2$. Para o $Ti_{(1-x)}Zr_xO_2$ foram obtidos resultados apenas para a forma monodentada, por enquanto, em dois sítios possíveis. Um desses sítios tem a molécula de organofosforado ligada diretamente ao átomo substituído e o outro tem o átomo substituído sendo o terceiro vizinho do átomo que está ligado ao organofosforado. Os resultados são apresentados nas Tabelas V e VI.

O tipo de adsorção – química ou física – é confirmado com estudos de diferença de densidade de carga eletrônica. O critério adotado para classificar o tipo de adsorção, analisando as diferenças de densidade eletrônicas calculadas, é visual e qualitativo: se ocorre grande modificação na diferença de densidade de carga eletrônica, é descrita a transferência de carga, portanto, quimissorção. Se não ocorre essa modificação é considerada somente interação de dipolo, e chamada de fisissorção. Os resultados estão descritos nas Figuras 20 a 28.

Os estudos de diferença de densidade de carga eletrônica foram feitos a partir de pós processamento dos cálculos de otimização de estruturas usados para obtenção das energias de adsorção. O cálculo para diferença de densidade eletrônica segue a equação:

$$\rho_{diff}(\vec{r}) = \rho[TiO_2/OP] - (\rho[TiO_2] + \rho[OP]) \quad (13)$$

sendo ρ_{diff} a diferença de densidade de carga eletrônica, $\rho[TiO_2/OP]$ a densidade de carga eletrônica do sistema adsorvido, $\rho[TiO_2]$ a densidade de carga eletrônica do catalisador e $\rho[OP]$ a densidade de carga eletrônica do organofosforado.

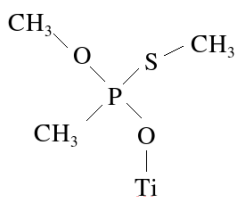
3.9.3. Formas de coordenação do adsorbato

Existem várias possibilidades para o adsorbato se ligar à superfície do óxido metálico através de interações entre átomos de oxigênio e átomos metálicos da superfície (Nilsing, 2005). A

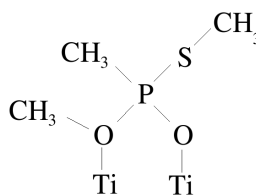
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO – FLORENCE PEREIRA NOVAIS ANTUNES

coordenação pode ser tanto monodentada, bidentada ou tridentada, dependendo de como se ligam os átomos de oxigênio da molécula de organofosforado no titânio da superfície. Abaixo estão descritas esquematicamente algumas das possíveis formas de adsorção que são relevantes para os adsorbatos nessa superfície.

Para o p-VX:

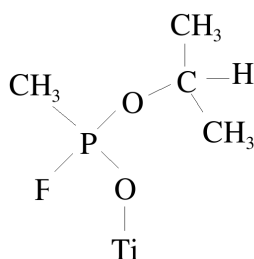


monodentado

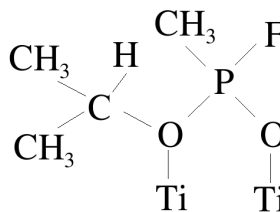


bidentado

Para o Sarin:

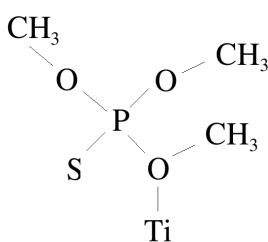


monodentado

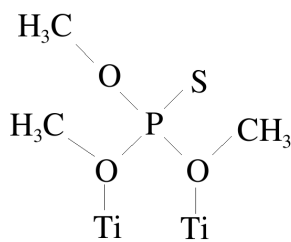


bidentado

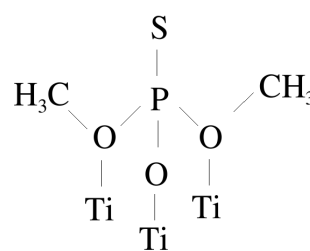
Para o Paration



monodentado



bidentado



tridentado

No caso da adsorção dos organofosforados ao óxido com zircônio, foi considerada somente o estudo da forma monodentada, com o adsorbato se ligando diretamente ao átomo substituído.

Cabe ressaltar que a notação adotada para forma de adsorção, intitulando de monodentado, bidentado ou tridentado denota apenas a forma de orientação do organofosforado tomando como

referência os átomos de oxigênios das moléculas. Isso não quer dizer que necessariamente esteja ocorrendo coordenação do composto com a superfície dessa forma. O que vai ditar se realmente houve coordenação é a energia de adsorção aliada ao cálculo de diferença de densidade de carga eletrônica.

Como já dito, a superfície 101 de TiO_2 possui dois sítios de adsorção não equivalentes de titânio. Para definição do sítio onde ocorreria a orientação do organofosforado, foi realizado um teste inicial para a forma monodentada. Fez-se o cálculo de otimização da adsorção do sarin, que é o composto que possui menor estrutura, nos dois sítios. O sítio que apresentou melhor estabilidade energética foi usado para orientar as demais adsorções. Os outros dois organofosforados com a forma monodentada foram orientados no sítio de titânio definido pelo teste. Para as formas bidentadas e a tridentada, foi orientado o oxigênio com menos impedimento estérico na direção do sítio de titânio definido pelo teste.

4. Resultados

4.1. Análise conformacional de bulk, superfície e moléculas em separado:

4.1.1. TiO₂-anatase bulk e superfície (101)

Primeiramente, foi construída a célula unitária do bulk de TiO₂-anatase e seus parâmetros geométricos foram comparados com os experimentais e também com os calculados anteriormente (Asahi, 2000), como mostrado na Tabela I. As distâncias de ligações são descritas de acordo com a Figura 14. Os valores obtidos para os parâmetros geométricos estão em boa concordância com a literatura, com erros entre 0,63% e 1,09%.

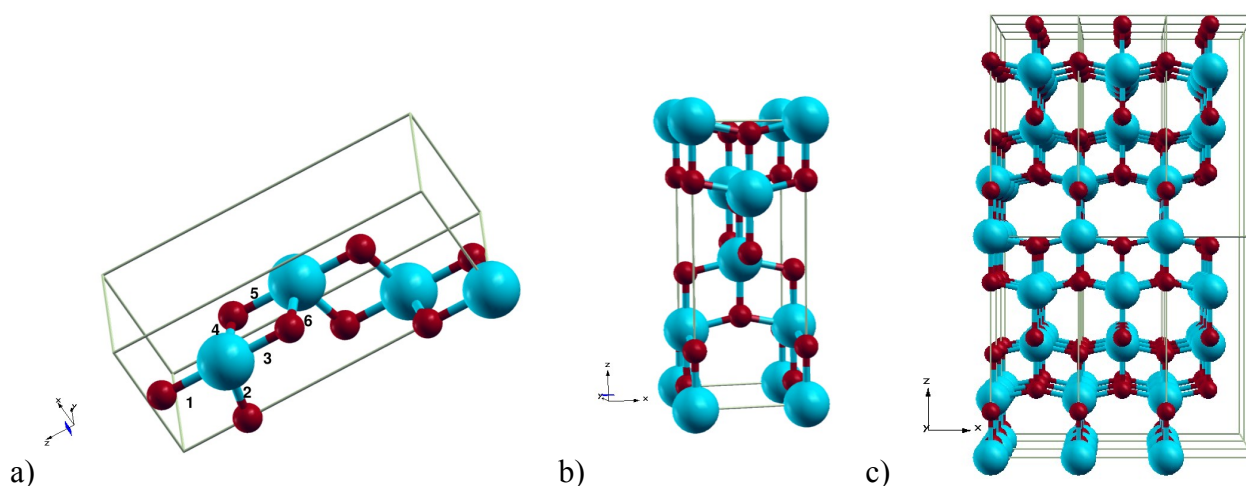


Figura 14: a) Célula unitária do TiO₂-anatase b) Célula com todas as operações de simetria e c) Estrutura do bulk.

Tabela I: Parâmetros geométricos do bulk de TiO₂-anatase comparados com valores da literatura

(Asahi, 2000).

Parâmetro geométrico	Calculado/(Å)	Experimental/(Å)	Cálculo da literatura/(Å)
a	3,81	3,78	3,69
c	9,62	9,51	9,47
d(Ti-O) 1 = 3 = 5	1,99	1,98	1,95
d(Ti-O) 2 = 4 = 6	1,95	1,93	1,89

d – distância, os números estão relacionados na Figura 14.

A partir da estrutura do bulk bem definida, foi construída a célula unitária da superfície (101) de TiO_2 -anatase, como já foi descrito na seção 1.3, e foi realizado teste para definir o tamanho da camada de vácuo, obtendo convergência e definindo valor de 15Å. A Figura 15a mostra a célula unitária da superfície otimizada. A construção da célula unitária para gerar a superfície foi extremamente complicada dada a complexidade da mesma, que exige rotações para posteriores testes de camada de vácuo, energia de corte, pontos k, acarretando em um alto custo computacional e de tempo.

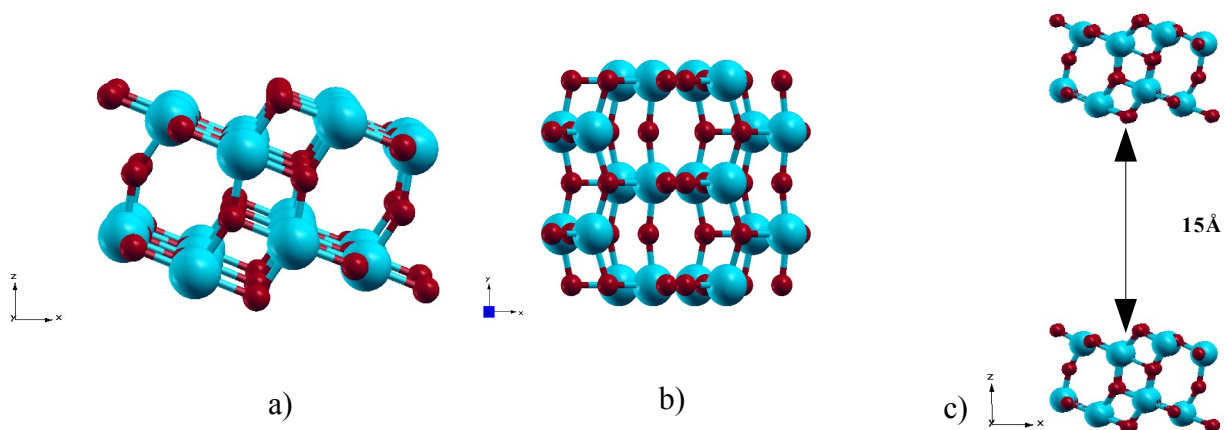


Figura 15: a) Célula unitária do TiO_2 (101), vista do plano xz , b) Célula unitária do TiO_2 (101) vista do eixo xy e c) Camada de vácuo de 15Å.

4.1.2. p-VX, sarin e paration

Foram encontradas estruturas otimizadas de cada molécula separadamente, antes da adsorção, mostradas na Figura 16. Os parâmetros geométricos de cada estrutura estão descritos nas tabelas II a IV e comparados com valores da literatura.

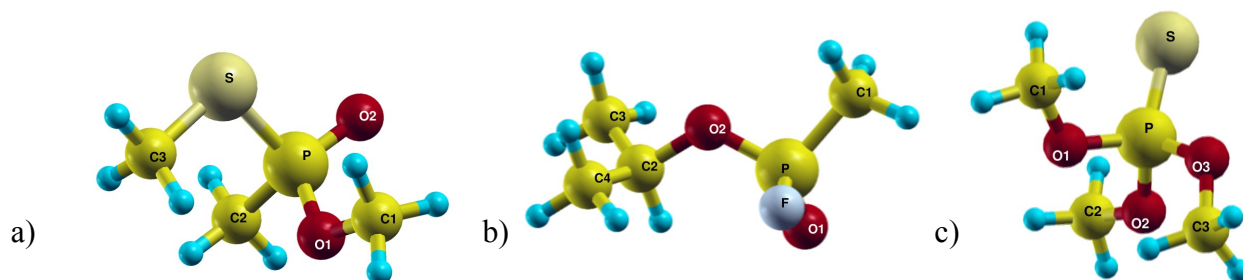


Figura 16: Estruturas otimizadas com descrição dos átomos. As representações de bolas azuis são hidrogênios. a) p-VX, b) sarin e c) paration.

Tabela II: Principais distâncias de ligações dos átomos de p-VX calculados neste trabalho comparados com cálculos da literatura (Zuo, 2005).

Ligação	Dist. de ligação/Å	Dist. de ligação ^a /Å
(C - H) _{med}	1,09	1,06
C1 - O1	1,46	1,43
O2 - P	1,49	1,45
P - O1	1,62	1,76
P - S	2,11	2,10
P - C2	1,81	1,86

^a (Zuo, 2005)

Os resultados obtidos para os parâmetros geométricos estão em boa concordância com trabalhos anteriores. Desses trabalhos, Zuo (Zuo,2005) mostra resultados experimentais para obtenção de parâmetros do VX, Kaczmarek (Kaczmarek, 2004) mostra resultados via simulação

usando DFT com bases localizadas para obter parâmetros do Sarin e por fim Ford-Green (Ford-Green, 2006) mostra resultados também via simulação usando DFT com bases localizadas para parâmetros do paration. Com exceção da distância P-O1 do p-VX, as diferenças entre as distâncias calculadas nesse trabalho e as reportadas na literatura foram de, no máximo, 0,07Å. A maior diferença em P-O1, pode ter sido causada pela substituição de grupamentos para a criação do p-VX a partir do VX, mostrado na seção 3.9.1. Foi assumido que essa diferença não mudará qualitativamente os resultados obtidos.

Tabela III: Principais distâncias de ligações dos átomos de sarin calculados neste trabalho comparados com cálculos da literatura (Kaczmarek, 2004).

Ligação	Dist. de ligação calculada/Å	Dist. de ligação ^a /Å
C3 - O2	1,48	1,47
O2 - P	1,59	1,61
P - F	1,61	1,60
P - O1	1,47	1,48

^a (Kaczmarek, 2004)

Tabela IV: Principais distâncias de ligações dos átomos de paration calculados neste trabalho

comparados com cálculos da literatura (Ford-Green, 2006).

Ligação	Dist. de ligação calculada/Å	Dist. de ligação ^a /Å
(C – O) _{med}	1,45	1,38
O2 - P	1,62	1,65
P - S	1,93	1,92
P - O3	1,59	1,60
P - O1	1,60	1,60

^a(Ford-Green, 2006)

4.1.3. Análise dos espectros vibracionais das moléculas de organofosforados

Foram feitos cálculos de frequências vibracionais e obtidas as respectivas intensidades de absorção e a partir disso foi feita a simulação do espectros vibracionais na região do infravermelho. Em cada espectro a banda menos intensa foi normalizada a 10% de transmitância e todas as demais foram renormalizadas em função da mesma. Para os organofosforados, observa-se espectros vibracionais, com as bandas características. Para atribuição das mesmas, foi feita análise dos principais modos vibracionais dos organofosforados com o programa MOLDEN.

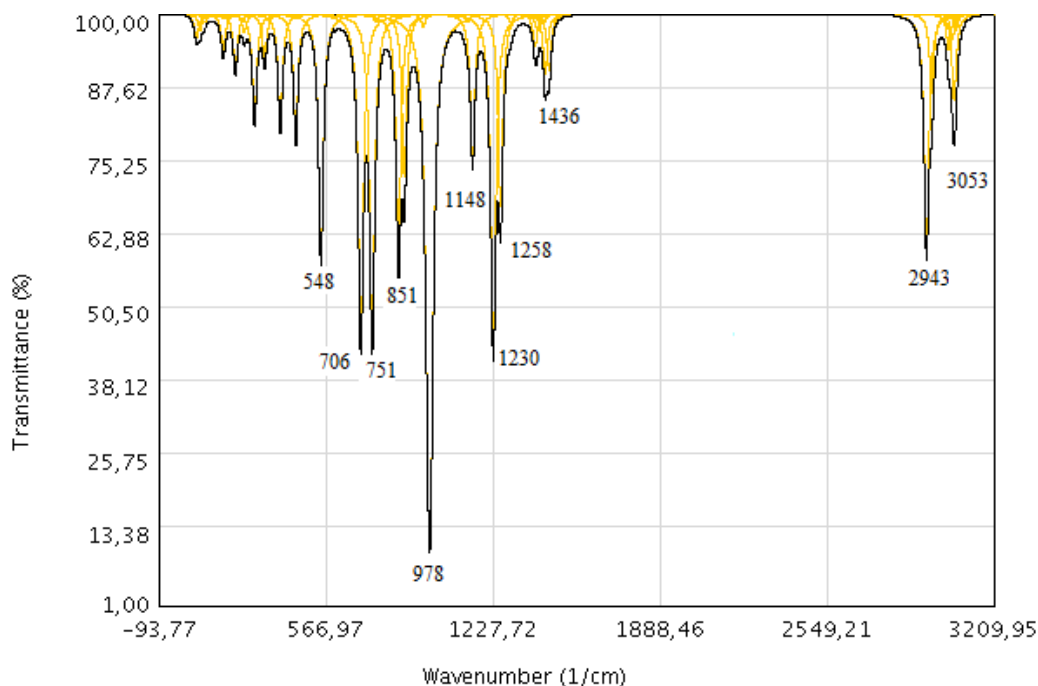


Figura 17: Espectro vibracional simulado de p-VX na região do infravermelho.

Para o p-VX, no espectro mostrado na Figura 17, notam-se bandas entre 56cm^{-1} e 3060cm^{-1} . As mais importantes foram destacadas. Em 548cm^{-1} trata-se do estiramento P-S. As bandas em 706cm^{-1} e 751cm^{-1} são relacionadas ao estiramento entre C2-P. Em 855cm^{-1} pode-se destacar os estiramentos C2-H. A banda em 978cm^{-1} é relacionada ao estiramento O1-C1. Na Figura 18 é mostrada a representação vetorial desse modo vibracional. Em 1230cm^{-1} , pode-se observar o estiramento P-O2. As outras bandas são contribuições dos estiramentos e deformações angulares das ligações C-H.

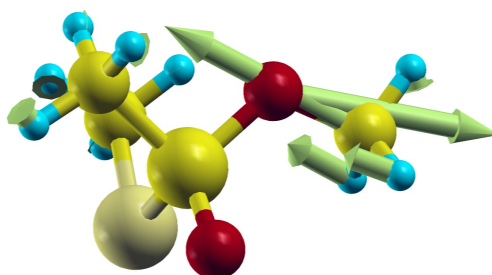


Figura 18: Representação vetorial do modo vibracional em 978cm^{-1} da molécula livre de p-VX

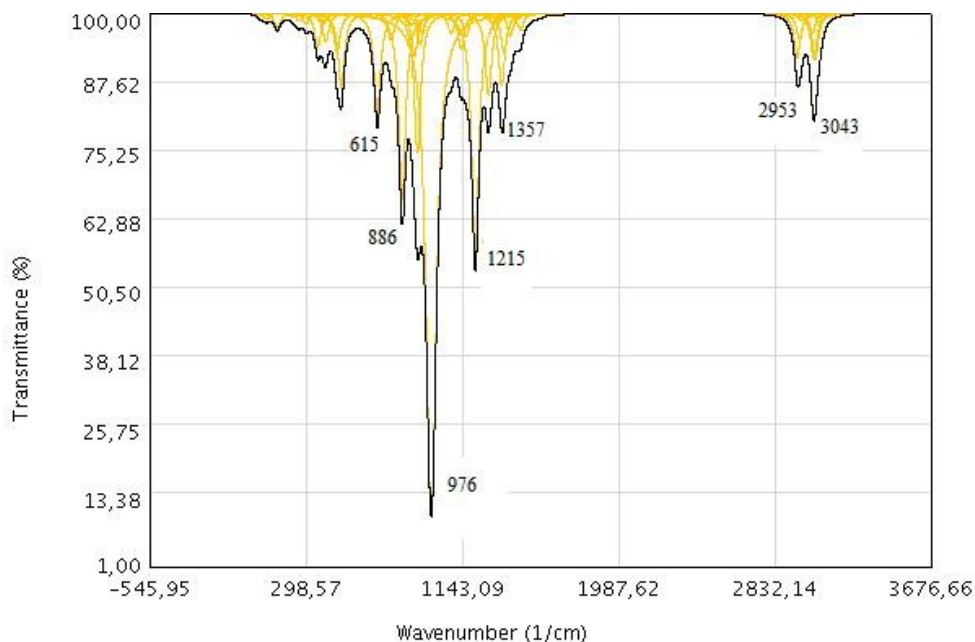


Figura 19: Espectro vibracional simulado de sarin na região do infravermelho.

Para o sarin, no espectro mostrado na Figura 19, notam-se bandas entre 48cm^{-1} e 3068cm^{-1} . As mais importantes foram destacadas. Em 615cm^{-1} trata-se do estiramento O2-C2. A banda em 886cm^{-1} é relacionada ao estiramento C1-H. Em 976cm^{-1} pode-se destacar o estiramento O2-P. Na Figura 20 é mostrada a representação vetorial desse modo vibracional. A banda em 1213cm^{-1} é relacionada ao estiramento O1-P. As outras bandas são contribuições dos estiramentos e deformações angulares das ligações C-H.

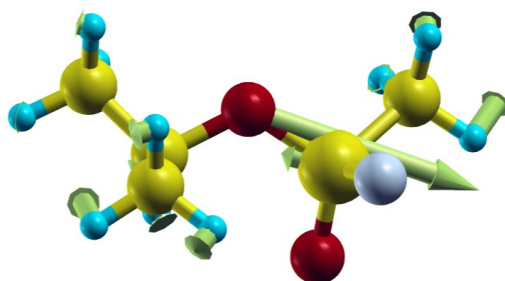


Figura 20: Representação vetorial do modo vibracional em 976cm^{-1} da molécula livre de sarin.

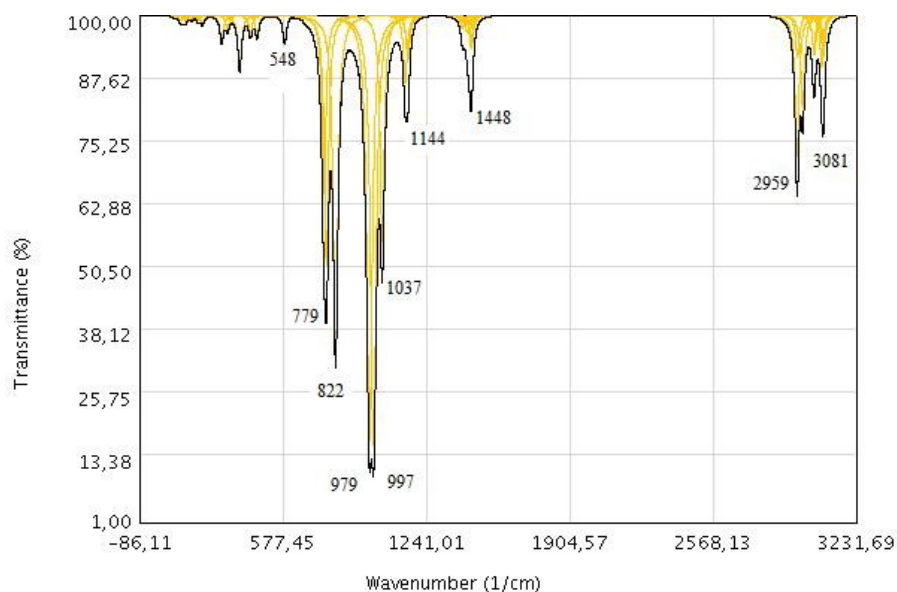


Figura 21: Espectro vibracional simulado de paration na região do infravermelho.

Para o paration, no espectro mostrado na Figura 21, notam-se bandas entre 63cm^{-1} e 3081cm^{-1} . As mais importantes foram destacadas. Em 548cm^{-1} trata-se do estiramento P-S. As bandas localizadas entre 750cm^{-1} e 850cm^{-1} são relacionadas aos estiramentos P-O. Entre 950cm^{-1} e 1050 pode-se destacar os estiramentos O-C. Na Figura 22 é mostrada a representação vetorial de um desses modos vibracionais. As outras bandas são contribuições dos estiramentos e deformações angulares das ligações C-H.

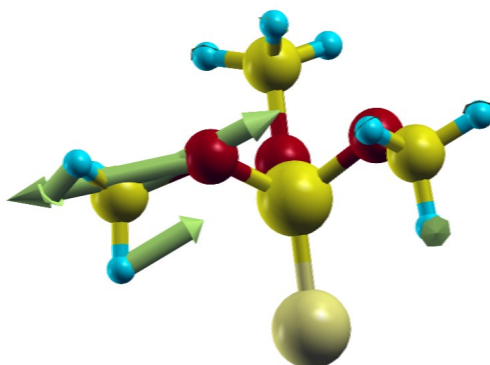


Figura 22: Representação vetorial do modo vibracional 997cm^{-1} da molécula livre de paration.

Para as três moléculas, o cálculo dos modos vibracionais não apresentou nenhuma frequência imaginária. Dessa forma, pôde ser confirmado que as estruturas otimizadas eram de fato mínimos locais.

4.2. Obtenção das energias de adsorção dos organofosforados e da forma preferencial de adsorção dos mesmos na superfície catalítica.

Foram obtidas as estruturas de adsorção dos organofosforados sobre superfície 101 de TiO₂ puro. Para o sistema OP/TiO₂ com geometrias otimizadas, foram calculadas as diferenças de densidade de carga eletrônica $\rho_{diff}(\vec{r})$ conforme equação 13.

A diferença de densidade eletrônica $\rho_{diff}(\vec{r})$ foi calculada para um conjunto de pontos \vec{r} regularmente espaçadas no espaço tridimensional da célula unitária. Todos os pontos onde $\rho_{diff}(\vec{r}) \geq 0,003$ foram marcados com a cor vermelha e os pontos onde $\rho_{diff}(\vec{r}) \leq -0,003$ foram marcados com a cor azul. Assim sendo, pode-se avaliar as modificações sofridas pela densidade eletrônica devidas ao processo de adsorção. No caso de quimissorção, as modificações devem ser grandes devido ao estabelecimento de ligações coordenadas ou mesmo covalentes. No caso de fisissorção, as modificações variam de forma suave, provocadas pela mudança de densidade gerada por interações dipolares.

As estruturas de adsorção são mostradas e discutidas para cada organofosforado. A Tabela V mostra de forma resumida os resultados e cada forma de adsorção é discutida na sequência.

Tabela V. Valores calculados de energia de adsorção e tipo de adsorção para titânia pura.

Forma	<i>p-VX</i>		<i>sarin</i>		<i>paration</i>	
	Energia /(kcal/mol)	Tipo	Energia /(kcal/mol)	Tipo	Energia /(kcal/mol)	Tipo
Monodentado	-18,14	quimissorção	-15,98	quimissorção	-1,59	fisissorção
Bidentado	-2,95	fisissorção	X	X	-4,07	fisissorção
Tridentado	NE	NE	NE	NE	-3,48	fisissorção

NE – não existe esta forma de orientação para o organofosforado, por não obter três átomos de oxigênio na estrutura.

X – não há um mínimo local para essa forma de adsorção.

A estrutura da adsorção do *p-VX* na forma monodentada em titânia pura é mostrada na Figura 23 e é caracterizada claramente como quimissorção, mostrada pela diferença de densidade de carga com intensa modificação na distribuição da densidade de probabilidade. O alto valor em módulo da energia eletrônica de adsorção também é indicativo desse tipo de adsorção, -18,14 kcal/mol. A distância encontrada do átomo de oxigênio do *p-VX* em relação ao sítio de titânio da superfície, foi de 2,14Å, próxima à distância de ligação entre o átomo de titânio e o átomo de oxigênio do catalisador (1,98Å), mostrando realmente interação forte entre adsorvente e adsorbato.

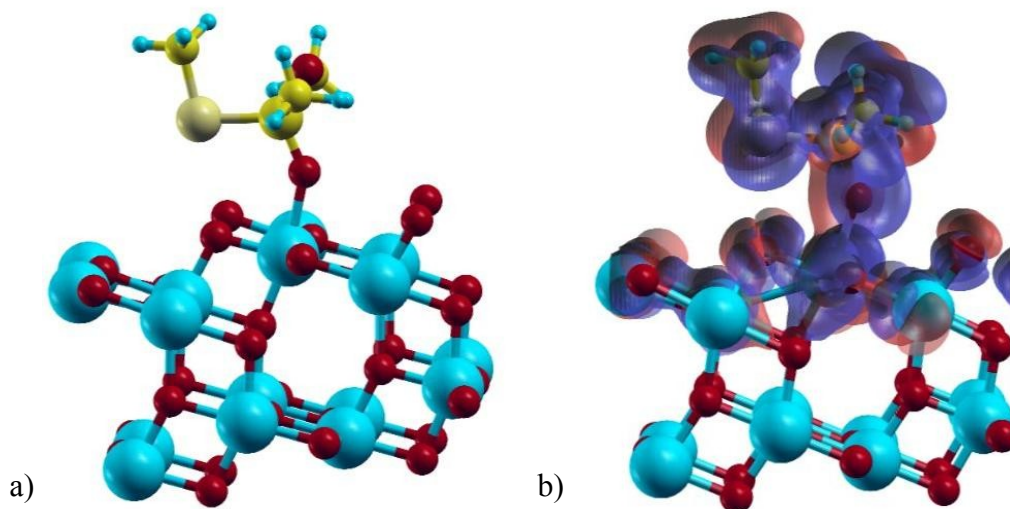


Figura 23: a) Estrutura da adsorção do p-VX na forma monodentada otimizada. b) Diferença de densidade de carga eletrônica do sistema adsorvido da forma monodentada.

Já para forma bidentada do p-VX, a Figura 24a mostra a adsorção, com afastamento do organofosforado em relação à posição inicial proposta antes da otimização. Inicialmente, a distância entre o átomo de oxigênio do p-VX e o sítio de titânio da superfície era de 2,11Å, mas a otimização levou a um afastamento de 4,01Å. A Figura 24b, que apresenta a diferença de densidade eletrônica, mostra que a interação entre o organofosforado e a superfície, descrita apenas por interações de dipolo, não foi suficiente para ocorrer uma intensa modificação na densidade eletrônica. A energia eletrônica de adsorção confirma o que foi mostrado, com baixo valor em módulo, -2,95 kcal/mol, característica de fisissorção.

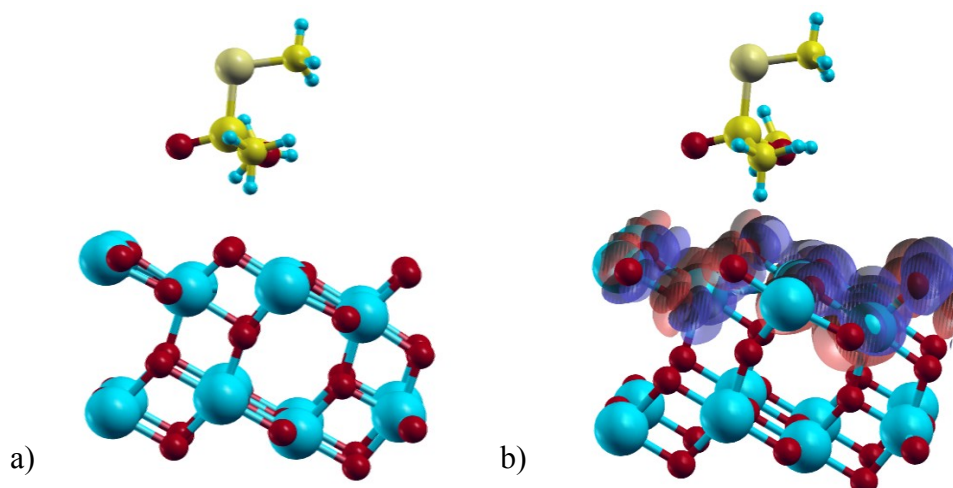


Figura 24: a) Estrutura da adsorção do p-VX na forma bidentada otimizada. b) Diferença de densidade de carga eletrônica do sistema adsorvido da forma bidentada.

A Figura 25a mostra a estrutura de adsorção de sarin em titânia pura na forma monodentada. O tipo de adsorção é claramente caracterizado por quimissorção, visto na Figura 25b, tanto pela modificação nas densidades eletrônicas, quanto pelo alto valor em módulo da energia eletrônica de adsorção, - 15,98 kcal/mol. A estrutura do sarin se aproximou da superfície durante a otimização. A distância de afastamento antes da otimização era de 3,02Å e após passou a ser de 2,17Å, mostrando realmente a forte interação entre o sarin na forma monodentada e a titânia pura.

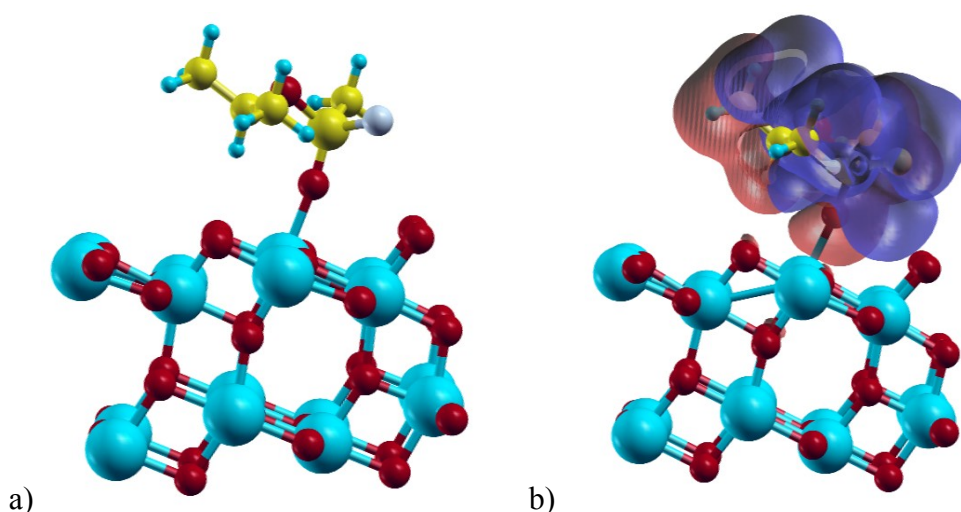


Figura 25: a) Estrutura da adsorção do sarin na forma monodentada otimizada. b) Diferença de densidade de carga eletrônica do sistema adsorvido da forma monodentada.

Para a estrutura de adsorção de sarin em TiO_2 orientada na forma bidentada, não foi obtido resultados de otimização de geometria, os cálculos não convergiram, mostrando que não há um mínimo local para essa forma de adsorção.

Na Figura 26a é mostrada a estrutura de adsorção para a forma monodentada de paration em titânia pura. A adsorção é definida como fisissorção e comprovada pela energia eletrônica de adsorção, $-1,59$ kcal/mol, e pela diferença de densidade eletrônica. Na Figura 23b, há diferença apreciável mas não indica a formação de ligações coordenadas ou covalentes, devido à baixa diferença de densidade eletrônica entre a superfície e a molécula. A distância de afastamento também confirma a fisissorção, que inicialmente, antes da otimização era de $2,31\text{\AA}$ e após passou a ser $3,28\text{\AA}$. A combinação de diferença de densidades, baixa energia de adsorção e grande afastamento sugerem uma interação eletrostática combinada com um impedimento estérico.

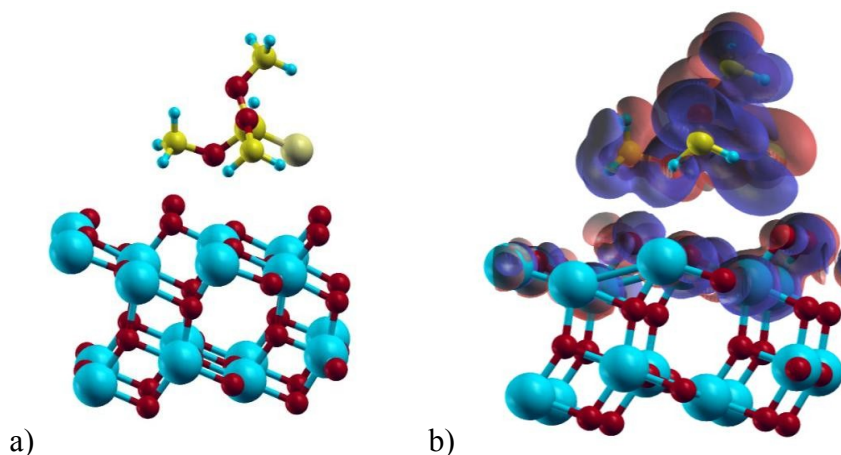


Figura 26: a) Estrutura da adsorção do paration na forma monodentada otimizada. b) Diferença de densidade de carga eletrônica do sistema adsorvido da forma monodentada .

No sistema descrito pela Figura 27, é mostrada a estrutura de paration adsorvida sobre titânia pura na forma bidentada. A otimização desse sistema, que inicialmente tinha o organofosforado bem próximo da superfície, igual a $2,37\text{\AA}$, fez com que a molécula se afastasse da superfície, passando a ter uma distância de afastamento de $4,00\text{\AA}$. O cálculo para se obter a

diferença de densidade de carga não se processou por causa da grande distância do organofosforado em relação ao catalisador mostrada, o que leva a interpretar como tendo apenas interação fraca de dipolos, caracterizando fisissorção. A energia de adsorção desse sistema também é característica de fisissorção, - 4,07 kcal/mol.

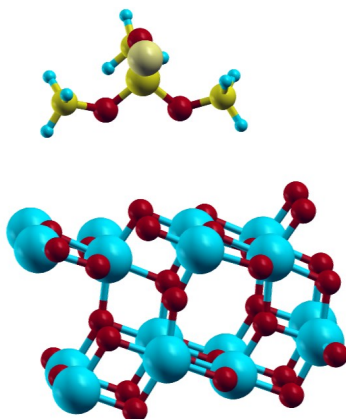


Figura 27: Estrutura da adsorção do paration na forma bidentada otimizada.

A Figura 28 mostra a molécula de paration adsorvido na superfície do catalisador na forma tridentada. O cálculo que descreve a diferença de densidade eletrônica também não foi realizado. Isso pode ser explicado de maneira equivalente à forma bidentada de paration. Ao realizar o cálculo de otimização, a estrutura do organofosforado se afastou, inicialmente a distância era de 2,00Å e posteriormente passou a ser de 3,39Å mostrando que preferencialmente não ocorre quimissorção, e somente uma fraca fisissorção. A energia de adsorção do sistema vem a corroborar esta idéia, tendo um baixo valor em módulo, de -3,48 kcal/mol, característica de fisissorção.

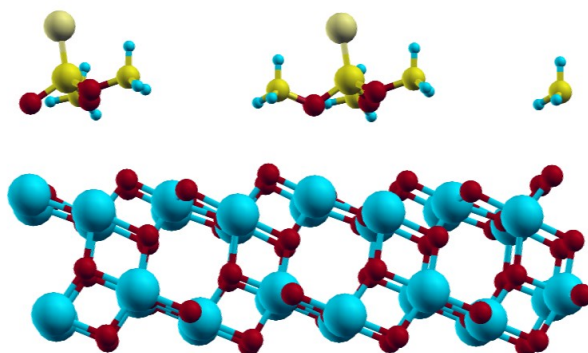


Figura 28: Estrutura da adsorção do paration na forma tridentada otimizada.

4.2.1. Estruturas de adsorção otimizadas e diferenças de densidade de carga eletrônica com $Ti_{(1-x)}Zr_xO_2$ como suporte catalítico.

Como já dito em 1.4, existem estudos que descrevem um comportamento de melhora na eficiência de processos fotocatalíticos quando se modifica a estrutura dos catalisadores. Foi feito então o estudo de uma substituição isomórfica, substituindo Ti por Zr na superfície de titânia, com intuito de comparar os resultados de adsorção da titânia pura em relação à substituída, conseguindo assim, obter a melhora na contribuição energética da etapa de adsorção.

Foram obtidas então, as estruturas de adsorção otimizadas e diferenças de densidade de carga eletrônica com $Ti_{(1-x)}Zr_xO_2$ como suporte catalítico. As estruturas de adsorção são mostradas e discutidas para cada organofosforado. Por se tratar de uma comparação direta com o TiO_2 puro, foi feita somente a forma de orientação monodentada. A Tabela VI mostra de forma resumida os resultados para adsorção de organofosforados em $Ti_{(1-x)}Zr_xO_2$, com zircônio diretamente ligado ao organofosforado (Zr1- TiO_2) e vizinho do átomo ligado ao organofosforado (Zr2- TiO_2). Cada forma de adsorção é discutida posteriormente.

Tabela VI. Valores de energia eletrônica de adsorção e tipo de adsorção para Zr1-TiO₂ e Zr2-TiO₂ interagindo com os organofosforados.

	<i>p-VX</i>		<i>sarin</i>		<i>paration</i>	
	Zr1-TiO ₂	Zr2-TiO ₂	Zr1-TiO ₂	Zr2-TiO ₂	Zr1-TiO ₂	Zr2-TiO ₂
Energia /(kcal/mol)	-25,71	-16,44	-25,1	16,9	-7,71	-1,76
Tipo	quimissorção	quimissorção	quimissorção	quimissorção	quimissorção	fisissorção

A Figura 29a mostra a estrutura de adsorção otimizada do *p-VX* ligado em Zr1-TiO₂. Pela Figura 29b podemos perceber um comportamento característico de quimissorção para esse sistema. A energia de adsorção para esse caso foi de -25,71 kcal/mol. Comparando com energia de adsorção do sistema com titânia pura, -18,14 kcal/mol, podemos perceber uma melhora significativa na estabilidade da adsorção. A distância de afastamento do átomo de oxigênio do *p-VX* em relação ao sítio de zircônio da superfície foi de 2,23Å, confirmando a quimissorção. Na Figura 29c, é mostrada a estrutura de adsorção otimizada do *p-VX* com Zr2-TiO₂. Esse sistema é menos estável que o sistema com titânia pura, com valor de energia de adsorção de -16,44 kcal/mol. A Figura 29d, evidenciando a diferença de densidade eletrônica, comprova que ocorre quimissorção. Esses resultados mostram que a melhora energética só se processa quando a adsorção do citado organofosforado ocorre diretamente ao zircônio da superfície, para as adsorções com as orientações testadas.

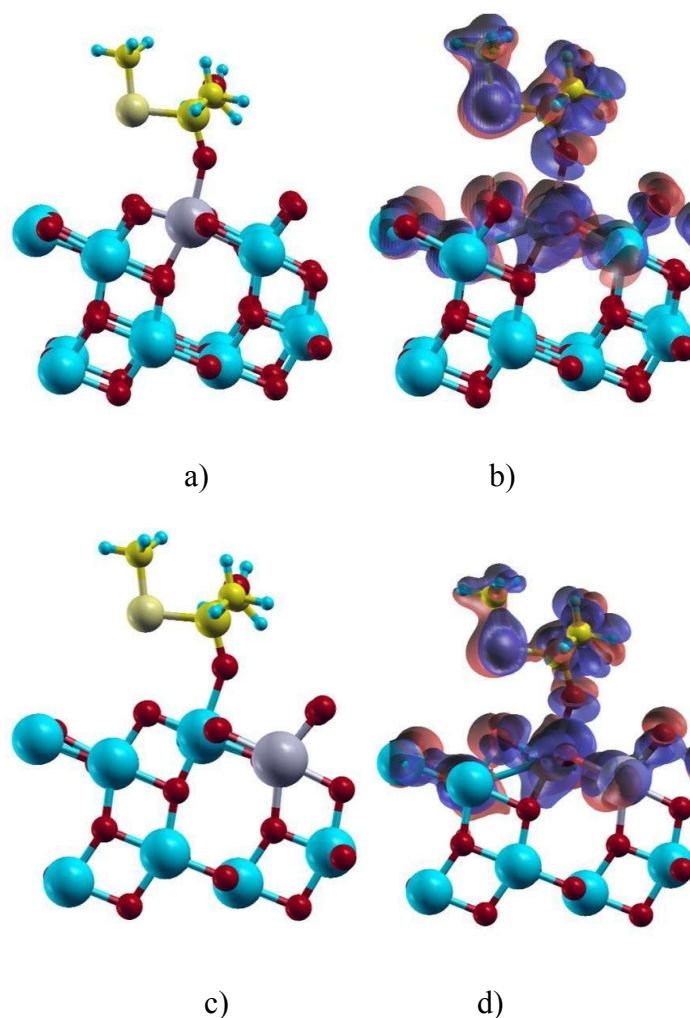


Figura 29: a) Estrutura otimizada do p-VX adsorvido em Zr1-TiO₂. b) Diferença de densidade eletrônica da estrutura descrita em a). c) Estrutura otimizada do p-VX em Zr2-TiO₂. d) Diferença de densidade eletrônica da estrutura descrita em c).

Para a adsorção do sarin em Zr1-TiO₂, mostrada na Figura 30a, foi obtido um valor para a energia de adsorção de -25,1 kcal/mol, que comprova a maior estabilidade desse sistema em relação ao sistema com titânia pura, que apresenta energia de -15,98 kcal/mol. A Figura 30b mostra a grande diferença de densidade eletrônica, caracterizando quimissorção. A distância do átomo de oxigênio do sarin em relação ao sítio de zircônio da superfície foi de 2,24Å, corroborando com a quimissorção. Na Figura 30c é mostrada a estrutura de adsorção otimizada do sarin com zircônio vizinho do átomo ligado ao organofosforado. Esse sistema sofre pouca alteração na energia de

adsorção em relação ao sistema com titânia pura, com valor de energia de adsorção de -16,9 kcal/mol. A Figura 30d comprova que ocorre quimissorção.

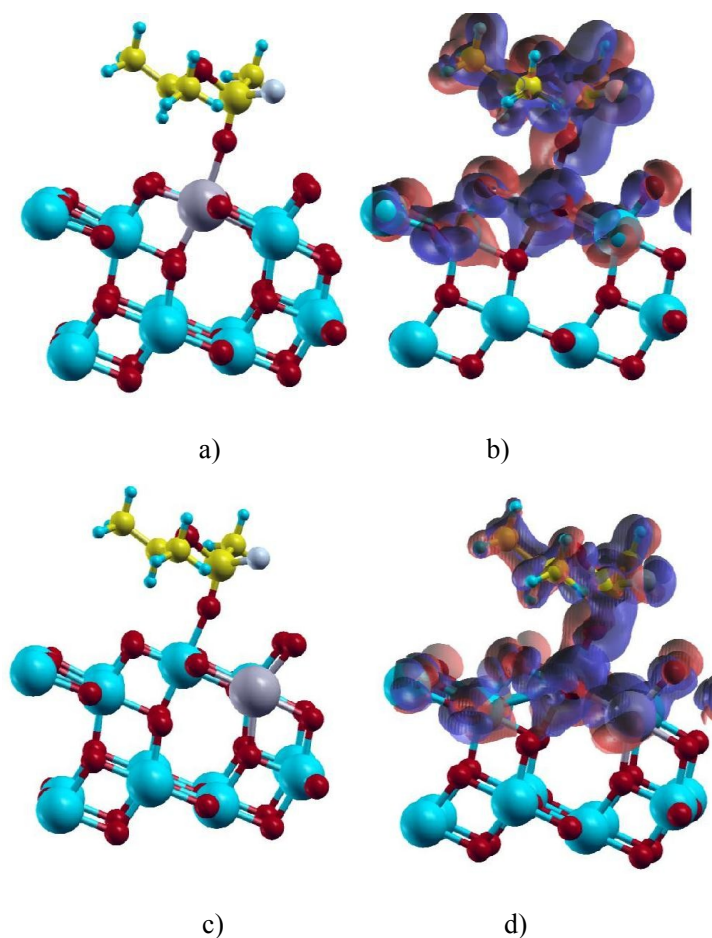


Figura 30: a) Estrutura otimizada do sarin adsorvido em Zr1-TiO₂. b) Diferença de densidade eletrônica de a). c) Estrutura otimizada do sarin adsorvido em Zr2-TiO₂. d) Diferença de densidade eletrônica de c).

A Figura 31a mostra a estrutura de adsorção com geometria otimizada do paration em Zr1-TiO₂. Pela Figura 31b podemos perceber um comportamento típico de quimissorção para esse sistema. A energia de adsorção para esse caso foi de -7,71 kcal/mol, um valor baixo comparado aos valores de energia de adsorção de sarin e p-VX, mas comparando com energia de adsorção do sistema com titânia pura, -1,59 kcal/mol, podemos perceber uma importante melhora na estabilidade da adsorção, que apresentava fisissorção. A distância de afastamento do átomo de oxigênio do paration em relação ao sítio de zircônio da superfície foi de 2,91Å, corroborando com a quimissorção. Essa

distância para fisissorção na titânia pura foi de 3,28Å. O organofosforado se aproximou 0,37Å da superfície do Zr1-TiO₂, comparando com a titânia pura. Na Figura 31c, é mostrada a estrutura de adsorção otimizada do paration Zr2-TiO₂. Esse sistema não apresentou modificação significativa da energia de adsorção quando comparado à energia de adsorção em TiO₂, -1,76 kcal/mol. A Figura 31d mostra comportamento de fisissorção. Esse resultado também indica que a melhora energética só se processa quando a adsorção do citado organofosforado ocorre diretamente ao zircônio da superfície.

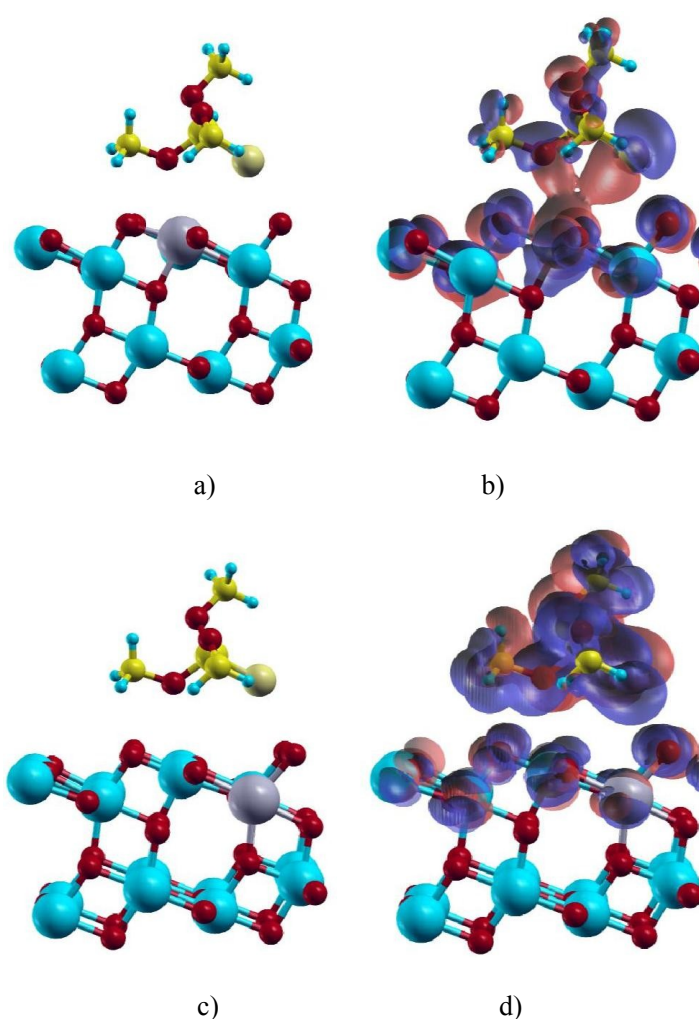


Figura 31: a) Estrutura otimizada do paration adsorvido em Zr1-TiO₂. b) Diferença de densidade eletrônica da estrutura descrita em a). c) Estrutura otimizada do paration adsorvido em Zr1-TiO₂. d) Diferença de densidade eletrônica da estrutura descrita em c).

O objetivo do trabalho foi obter as formas e energias de adsorção dos organofosforados em titânia pura e titânia substituída com átomo de zircônio. Com esses resultados, foi possível realizar comparações para inferir melhor catalisador, melhor sítio catalítico e contribuição para maior eficiência na fotocatalise. O que se pode perceber, através dos resultados, é uma diminuição significativa da energia eletrônica de adsorção para os casos de $Ti_{1-x}Zr_xO_2$ em relação à superfície pura. As diminuições nas energias foram mais intensas nos casos em que o adsorbato se liga diretamente ao átomo de zircônio. Melhorando-se uma das etapas da reação de fotocatalise, pode-se influenciar na cinética da reação por aumentar a concentração de moléculas adsorvidas em cada instante e portanto, aumenta-se a eficiência na oxidação por radicais $\cdot OH$ formados na superfície do catalisador. Com isso, há maior influência na fotocatalise pela melhora no processo de adsorção. Aparentemente, a ação do Zr se dá pelo alcance dos seu orbitais d em relação ao Ti, chegando ao ponto de evitar um impedimento estérico, como no caso do paration.

Pode-se perceber também que na situação na qual ocorria fissisorção, passou a ter uma quimissorção, comprovada pelas figuras dos cálculos de diferença de densidade de carga eletrônica, energias de adsorção e distâncias de afastamento.

Essa diminuição de energia mostrada na titânia substituída em relação à titânia pura, entra em concordância com os resultados experimentais, e mostra que parte da melhora da eficiência fotocatalítica para casos onde se usa catalisadores dopados vem da melhora energética da etapa de adsorção.

5. Conclusões

No presente trabalho, foi feito o estudo da adsorção de organofosforados em titânia e titânia substituída com zircônio. O fato mais importante observado foi a melhora do ponto de vista energético na adsorção quando se altera a estrutura do catalisador adicionando zircônio e a obtenção da contribuição energética desta etapa para o processo global, considerando os sistemas estudados. Na literatura é descrito o processo de fotocatalise como um todo, mas não há uma conclusão definitiva da contribuição de cada etapa. No caso, a etapa de adsorção foi descrita, mostrando diferentes formas de adsorção, tanto para o TiO_2 quanto para o $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$. Essas informações são de extrema importância para contribuir na descrição do processo fotocatalítico.

Para se obter resultados satisfatórios de adsorção, foram feitos também estudos criteriosos dos sistemas isolados, obtendo uma descrição de propriedades de organofosforados, no que diz respeito a geometria, energia eletrônica e estudos vibracionais. Quanto ao catalisador, foi possível descrever o modelo, etapa bastante desgastante do trabalho, e otimizar o sistema, obtendo também propriedades importantes. A partir da otimização do modelo de bulk, foi obtido o modelo da superfície (101), com descrição de seus parâmetros otimizados. Esse sistema é importante não só para fotocatalise envolvendo organofosforados, mas para a área de catalise como um todo, devido às suas aplicações e propriedades já descritas. Conhecer esse sistema já é um passo muito significativo.

Os resultados de adsorção de organofosforados em titânia reportam a tendência de melhora energética nesta etapa e este trabalho já deixa o caminho aberto para possíveis estudos posteriores com outros tipos de dopantes e em diferentes concentrações na estrutura de dióxido de titânio. É um passo importante para estudos de substituições na superfície de titânia, na busca de catalisadores mais eficientes para processos fotocatalíticos.

Pode-se concluir, com os resultados mostrados, que foram obtidas informações relevantes,

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO – FLORENCE PEREIRA NOVAIS ANTUNES

para auxiliar a degradação de organofosforados, a partir do conhecimento das propriedades do sistema, parâmetros geométricos e energéticos. Além disso, a capacidade de predição de propriedades vem dar suporte aos experimentos e dados fundamentais quando os mesmos não podem ser realizados.

6. Referências Bibliográficas

AHDJOU DJ, J.; MARKOVITS A.; MINOT C. Hartree–Fock periodic study of the chemisorption of small molecules on TiO₂ and MgO surfaces. *Catalysis Today*; v. 50; p. 545-551; 1999

ALCANTARA M. R.; VANIN J. A.; Armas Químicas. *Química Nova*; v. 15; p. 62-72; 1992.

ALMBLADH, C. O.; VON BARTH, V.; Exact results for the charge and spin densities, exchange-correlation potentials, and density-functional eigenvalues. *Phys. Rev. B*; v. 31; p. 3231-3244; 1985.

ASAHI R.; TAGA Y.; MANNSTADT W.; FREEMAN A. J.; Electronic and optical properties of anatase TiO₂. *Physical Review B*; v. 61 n. 11; p. 7459-7465; 2000.

BECKE, A. D.; Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A* v. 38; p.3098; 1988.

CANNARD K.; The acute treatment of nerve agent exposure. *Journal of the Neurological Sciences*; v. 249; n. 1; p. 86-94; 2006.

CAPELLE, K.; A Bird's-eye view of Density-Functional Theory. *Brazilian Journal of Physics*; v. 36; n. 4a; p. 1318-1346; 2006.

CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J.; Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method.

Phys. Rev. Lett.; v.45; n. 7; p. 566-569; 1980.

CHEN, H.; KRASOWSKI, M.; FITZGERALD, G.; Density functional pseudopotential studies of molecular geometries, vibrations, and binding energies. *J. Chem. Phys.*; v. 98; n. 11; p. 8710; 1993.

CZEKAJ I. PIAZZESI G.; KRÖCHER O.; WOKAUN A., DFT modeling of the hydrolysis of isocyanic acid over the TiO₂ anatase (101) surface: Adsorption of HNCO species. *Surface Science*; v. 600; n. 24; p. 5158–5167; 2006.

DOMINGOS J. B., LONGHINOTTI E., MACHADO V. G., NOME F., A química dos ésteres de fosfato. *Química Nova*; v. 26; n. 5; p. 745-753; 2003.

Fermi, E.; *Z. Phys.* **48** (1928) 73.

FILIPPONE F., MATTIOLI G., BONAPASTA A. A., Reaction intermediates and pathways in the photoreduction of oxygen molecules at the (1 0 1) TiO₂ (anatase) surface. *Catalysis Today*; v. 129; n. 1-2; p. 169-176; 2007.

FORD-GREEN J., MAJUMDAR D., LESZCZYNSKI J.; Conformational studies on parathion. *International Journal of Quantum Chemistry*; v. 106; n. 11; p. 2356-2365; 2006.

GIANNOZZI, P.; BARONI, S.; BONINI, N.; CALANDRA, M.; CAR. R.; et. al. Quantum ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials; *J. Phys. Condens. Mater.*; v. 21; p. 395502-395521; 2009.

HOHENBERG, P; KOHN, W ; Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B*; v. 136; n. 3B; p. 864 B871, 1964.

HURLEY M., A. BALBOA, LUSHINGTON G., GUO J.; Interactions of organophosphorus and related compounds with cholinesterases, a theoretical study. *Chemico-Biological Interactions*; v. 157-158; p. 321-325; 2005.

JONES, R. O. AND GUNNARSSON, O. The density functional formalism, its applications and prospects. *Rev. Mod. Phys.*; v.61; n.3; p. 689-746; 1989.

Kaczmarek A.; Gorb L., Sadlej A. J.; Leszczynski J.; Sarin and Soman: Structure and Properties. *Structural Chemistry*; v.15; n. 5; p. 517-525; (2004).

Kim S. H., Kim J. H., Kang B., *Langmuir* **23** (2007) 8074-8078.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev. A*; v. 140, n. 4A, p.1133-&, 1965.

Kohn, W. *Rev. Mod. Phys.* **71-5** (1999) 1253.

KRALJ M. B., FRANKO M., TREBSE P., Photodegradation of organophosphorus insecticides - investigations of products and their toxicity using gas chromatography-mass spectrometry and AChE-thermal lens spectrometric bioassay. *Chemosphere*; v. 67; p. 99-107; 2007.

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO – FLORENCE PEREIRA NOVAIS ANTUNES

KRALJ M. B., CERNIGOJ U., FRANKO M., TREBSE P.; Comparison of photocatalysis and photolysis of malathion, isomalathion, malaoxon, and commercial malathion-products and toxicity studies. *Water Research*, v. 41; p. 4504– 4514; 2007.

LABAT F., BARANEK P., ADAMO C., Structural and Electronic Properties of Selected Rutile and Anatase TiO₂ Surfaces: An ab Initio Investigation. *J.Chem. Theory Comput.*; v.4; n. 2; p. 341-352; 2008.

LAZZERI M., VITTADINI A., SELONI A., Structure and energetics of stoichiometric TiO₂ anatase surfaces *Physical Review B*; v. 63; n. 15; p. 155409; 2001.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G.; Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*; v.37; n. 2; p. 785-789; 1988.

MOCTEZUMA E., LEYVA E., PALESTINO G., LASA H., Photocatalytic degradation of methyl parathion: Reaction pathways and intermediate reaction products. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*; v. 186; p. 71-84; 2007.

MONKHORST, H. J.; PACK, J. D.; Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* v.13; n. 12; p. 5188-5192; 1976.

NILSING M., LUNELL S., PERSSON P., OJAMÄE L.; Phosphonic acid adsorption at the TiO₂ anatase (101) surface investigated by periodic hybrid HF-DFT computations. *Surface Science*; v.582; n. 1-3; p. 49-60; 2005.

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO – FLORENCE PEREIRA NOVAIS ANTUNES

NOGUEIRA R. F. P., JARDIM W. F., A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Quim. Nova*, v. 21; p. 69-71; 1997.

PAYNE M. C., M. P. TETER, D. C. ALLAN, T. A. ARIAS, J. D. JOANNOPOULOS; Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.*; v. 64; n. 4; p. 1045-1097; 1992.

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

PERDEW J. P., WANG Y.; Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*; v. 45; n. 23; p. 13244-13249; 1992.

PERDEW, J. P.; BURKE, K. AND ERNZERHOF, M.; Generalize gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett*, v. 77; n.18; p. 3865; 1996.

PHILIPS, J. C.; KLEINMAN, L.; New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules. *Phys. Rev.*; v. 116; n. 2; p. 287-294; 1959.

RAYBAUD P., COSTA D., VALERO C. M., ARROUVEL C., DIGNE M., SAUTET P., TOULHOAT H.; First principles surface thermodynamics of industrial supported catalysts in working conditions. *Jornal of Physics: Condensed Matter*; v. 20; n. 6; p. 064235; 2008.

REMIÃO F.; Trabalho realizado na disciplina de Toxicologia Mecânica no ano letivo 2007/2008

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO – FLORENCE PEREIRA NOVAIS ANTUNES

em Ciências Farmacêuticas da Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto (FFUP); http://www.ff.up.pt/toxicologia/monografias/ano0708/g61_organofosforados/ acessado em 14 de setembro de 2008.

SAHNI, V.; Physical interpretation of density-functional theory and of its representation of the Hartree-Fock and Hartree theories. *Phys. Rev. A*; v. 55; n. 3; p. 1846-1856; 1997.

SELLONI A.; The adsorption of small molecules on the TiO₂ anatase (101) surface by first-principles molecular dynamics. *Surface Science*; v. 402-404; n. 1; p. 219-222; 1998.

JOKANOVIĆ M., STOJILJKOVIĆ M.P.; Current understanding of the application of pyridinium oximes as cholinesterase reactivators in treatment of organophosphate poisoning. *European Journal of Pharmacology*; v. 553; n. 1-3; p. 10-17; 2006.

THIERMANN H. WOREK F., EYER P.; SZINICZ L.; Simulation of cholinesterase status at different scenarios of nerve agent exposure. *Toxicology*; v. 233; p. 155-165; 2007.

Thomas, L. H.; *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **23** (1927) 542

TROULLIER, N.; MARTINS, J. L.; Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B* **43** (1991) 1993.

VANDERBILT, D.; Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev B*; v. 41; n. 11; p. 7892-7895; 1990.

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO – FLORENCE PEREIRA NOVAIS ANTUNES

VIANNA, J. D. M.; FAZZIO A.; CANUTO, S.; *Teoria quântica de moléculas e sólidos*, Ed. Livraria da Física, São Paulo; 2004.

VITTADINI A., CASARIN M., SAMBI M., SELLONI A.; First-Principles Studies of Vanadia–Titania Catalysts: Beyond the Monolayer *The Journal of Physical Chemistry B*; v. 109 ; n. 46; p. 1652-1655; 2005.

VITTADINI A., SELLONI A., ROTZINGER F. P., GRATZEL M.; Structure and Energetics of Water Adsorbed at TiO₂ Anatase (101) and (001) Surfaces. *Physical Review Letters*, v. 81; n. 14; p. 2954-2957; 1998.

ZIOLLI R. L., E JARDIM W. F.; Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. *Química Nova*; v. 21; n. 3; p. 319; 1998.

ZUO G., CHENG Z., LI G., WANG L., CHEN H.; Photoassisted Reaction of Chemical Warfare Agent VX Droplets under UV Light Irradiation. *J. Phys. Chem. A*; v.109; n. 31; p. 6912-6918; 2005.