



Universidade do Minho
Escola de Ciências

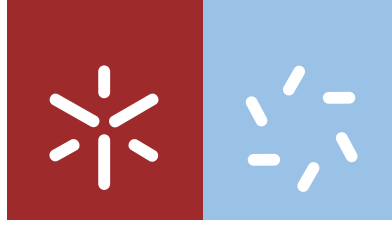
Catarina Gonçalves Ferreira

**Modelação de nanocatalisadores
para aplicações fotocatalíticas**

Catarina Gonçalves Ferreira **Modelação de nanocatalisadores para aplicações fotocatalíticas**

UMinho | 2016

novembro de 2016



Universidade do Minho
Escola de Ciências

Catarina Gonçalves Ferreira

**Modelação de nanocatalisadores
para aplicações fotocatalíticas**

Dissertação de Mestrado
Mestrado em Física
Ramo de Física Aplicada

Trabalho realizado sob orientação do
Doutor Senentxu Lanceros-Méndez
e do
Doutor Manuel Melle-Franco

Agradecimentos

Ao longo do último ano, foram várias as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização desta dissertação, e às quais não posso deixar de agradecer.

Em primeiro lugar, deixo um agradecimento especial ao Professor Senentxu, pela orientação e motivação, mas também pela paciência que sempre teve comigo e pelos inúmeros conselhos que me deu.

Agradeço também ao Manuel, meu co-orientador, por todas as viagens e por todas as chamadas que fez para me apoiar neste trabalho, mesmo à distância.

Gostaria igualmente de agradecer ao Pedro Martins e à Rita Silva, que acompanharam diariamente este trabalho e me apoiaram de forma contínua e incondicional.

Não posso também deixar de agradecer a todos os membros do grupo de investigação *Electroactive Smart Materials Group* pelo companheirismo e disponibilidade sempre mostrados.

Queria agradecer ainda a todos os docentes do Departamento de Física da Universidade do Minho pela excelente formação que me proporcionaram, tanto na licenciatura como no mestrado, e aos meus amigos e colegas de curso, que me acompanharam nestas jornadas.

Agradeço também aos meus familiares e amigos pelos momentos de descontração que me proporcionaram.

Por último, mas não menos importante, deixo um agradecimento especial aos meus pais e ao Eduardo, pelo carinho e apoio sempre prestados, pela compreensão e pela confiança sempre demonstradas, pela força e pela motivação.

Resumo

A fotocatalise heterogénea, com recurso a semicondutores, tem sido um dos principais processos de tratamento de águas contaminadas. Entre os possíveis catalisadores existentes, o dióxido de titânio (TiO_2) é aquele cujas propriedades mais se adequam aos processos fotocatalíticos, uma vez que este composto é química e biologicamente inerte, estável quando irradiado, não-tóxico, barato e fácil de produzir. No entanto, o seu *band gap* é bastante elevado, na gama do ultravioleta (UV), o que faz com que possua uma ativação espectral reduzida, já que a radiação UV corresponde a apenas 5% do espectro solar. Assim, um dos principais objetivos da comunidade científica passa por alcançar um controlo efetivo do *gap* energético do TiO_2 , nomeadamente através de uma dopagem adequada ou pela criação de nanocompósitos, de modo a permitir que a fotocatalise se desencadeie utilizando radiação visível. Estes estudos podem ser realizados não apenas experimentalmente, mas também recorrendo a modelação computacional. Esta constitui uma ferramenta bastante útil, que permite avaliar as propriedades eletrónicas de diferentes materiais e assim estimar a sua aplicabilidade ao processo de fotocatalise.

O presente trabalho foi então dedicado ao estudo teórico e experimental da eficiência fotocatalítica de nanocompósitos de TiO_2 com grafeno e com óxido de grafeno. Assim, foi utilizado o método *tight binding* baseado na teoria dos funcionais de densidade (DFTB) para determinar as propriedades eletrónicas destes compósitos para aplicação à fotocatalise. Paralelamente, foram realizados ensaios de degradação de uma solução de azul de metileno, no UV, e de ciprofloxacina, no visível, com o intuito de avaliar experimentalmente o desempenho fotocatalítico dos nanocompósitos em estudo e assim compará-lo com os resultados teóricos.

Os resultados teóricos obtidos para as propriedades eletrónicas dos compósitos indicaram que estes deverão ser mais eficientes para aplicações fotocatalíticas do que o dióxido de titânio puro, devido ao facto de possuírem um *band gap* mais reduzido e de promoverem a separação dos portadores de carga. Por outro lado, os ensaios de degradação de uma solução de azul de metileno no UV revelaram que os nanocompósitos foram mais eficientes na degradação deste composto do que o TiO_2 puro, ao contrário do que se verificou nos ensaios de degradação de uma solução de ciprofloxacina no visível. Estes resultados indicaram assim que a eficiência fotocatalítica depende não só do material utilizado como catalisador, mas também dos compostos a degradar.

Abstract

Semiconductor-based heterogeneous photocatalysis has been one of the most promising processes for the treatment of contaminated water. Among the available catalysts, titanium dioxide (TiO_2) presents the best photocatalytic properties, being chemically and biologically inert, stable, non-toxic, cheap and easy to produce. However, its energy band gap is quite wide, in the ultraviolet (UV) range, which is responsible for a reduced spectral activation, since UV radiation corresponds to only 5% of the solar spectrum. For this reason, one of the main purposes of the scientific community is to achieve an effective control of TiO_2 's band gap, namely through an adequate doping of this material, or through the creation of nanocomposites, in order to enable photocatalysis occurrence by the incidence of visible light. These studies can be conducted not only experimentally, but also resorting to computational modelling. This constitutes a very useful tool, since it allows the evaluation of the electronic properties of a given material and the subsequent estimation of its applicability to photocatalysis.

In this sense, the present work was dedicated to the theoretical and experimental study of the photocatalytic efficiency of nanocomposites of TiO_2 with graphene and graphene oxide. On the one hand, density functional tight binding (DFTB) method was used in order to determine the electronic properties of these composites towards application to photocatalysis. On the other hand, degradation tests of methylene blue, under UV radiation, and ciprofloxacin, under visible radiation, were conducted in order to experimentally evaluate the photocatalytic performance of these nanocomposites and to compare it with the theoretical results.

Theoretical results of the electronic properties of the composites pointed out that these shall be more efficient than pure TiO_2 towards photocatalytic application, due to their reduced band gap and efficient separation of charge carriers. Experimentally, degradation tests of methylene blue under UV radiation showed that the nanocomposites are more efficient than pure TiO_2 regarding the degradation of this compound, in opposition to what happened in the degradation of the ciprofloxacin under visible radiation. Therefore, these results indicate that photocatalytic efficiency depends not only on the catalyst used, but also on the compounds to be degraded.

Índice

Índice de figuras	xiii
Índice de tabelas	xix
Índice de acrónimos	xxi

I Introdução **1**

I.1 Contaminação aquática – um problema mundial	3
I.2 Fotocatálise heterogénea	5
I.2.1 Mecanismo de fotocatálise heterogénea	6
I.2.2 Eficiência da fotocatálise heterogénea	7
I.2.3 Dióxido de titânio como fotocatalisador	8
I.3 Estado da arte	11
I.4 Objetivos e estrutura do trabalho	13

II Modelação computacional e determinação das propriedades eletrónicas dos nanocompósitos **15**

II.1 Introdução teórica	17
II.1.1 Equação de Schrödinger	17
II.1.2 Teoria dos funcionais de densidade	20
II.1.3 Modelo tight binding	24
II.1.4 Tight binding baseado na teoria dos funcionais de densidade	27
II.1.4.1 Cargas não auto-consistentes	30
II.1.4.2 Cargas auto-consistentes	31
II.1.5 Parâmetros do tight binding baseado na teoria dos funcionais de densidade	32
II.1.5.1 Pseudo-átomos	33
II.1.5.2 Elementos da matriz de sobreposição	33
II.1.5.3 Elementos da matriz do Hamiltoniano	34
II.1.5.4 Potencial de repulsão	35
II.1.6 Aplicação do tight binding baseado na teoria dos funcionais de densidade	36

II.1.6.1	Estruturas cristalinas	37
II.1.6.2	Espaço recíproco	38
II.1.6.3	Estrutura de bandas	39
II.1.6.4	Dispersão de London	40
II.2	Modelação de estruturas	42
II.2.1	Dióxido de Titânio	42
II.2.1.1	Anatase	42
II.2.1.2	Rutilo	43
II.2.2	Grafeno	44
II.2.3	Óxido de grafeno	45
II.2.3.1	Óxido de grafeno funcionalizado com grupos epóxido	46
II.2.3.2	Óxido de grafeno funcionalizado com grupos hidróxilo	47
II.2.4	Compósitos de dióxido de titânio com grafeno	49
II.2.4.1	Interface anatase/grafeno	50
II.2.4.2	Interface rutilo/grafeno	52
II.2.5	Compósitos de dióxido de titânio com óxido de grafeno	54
II.2.5.1	Interface anatase/óxido de grafeno	55
II.2.5.2	Interface rutilo/óxido de grafeno	56
II.3	Propriedades eletrónicas	59
II.3.1	Dióxido de Titânio	59
II.3.1.1	Anatase	59
II.3.1.2	Rutilo	61
II.3.2	Grafeno	63
II.3.3	Óxido de Grafeno	65
II.3.3.1	Óxido de grafeno funcionalizado com grupos epóxido	66
II.3.3.2	Óxido de grafeno funcionalizado com grupos hidróxilo	68
II.3.4	Compósitos de dióxido de titânio com grafeno	69
II.3.4.1	Interface anatase/grafeno	69
II.3.4.2	Interface rutilo/grafeno	73
II.3.5	Compósitos de dióxido de titânio com óxido de grafeno	77
II.3.5.1	Interface anatase/óxido de grafeno	77
II.3.5.2	Interface rutilo/óxido de grafeno	79
II.3.6	Considerações finais	83

III Preparação, caracterização e avaliação do desempenho fotocatalítico dos nanocompósitos **85**

III.1 Materiais e Métodos	87
III.1.1 Preparação dos nanocompósitos	87
III.1.1.1 Materiais	87
III.1.1.2 Óxido de grafeno	87
III.1.1.3 Grafeno	88
III.1.1.4 Nanocompósitos de dióxido de titânio com grafeno e óxido de grafeno	89
III.1.2 Caracterização dos nanocompósitos	90
III.1.2.1 Microscopia eletrônica de varrimento	90
III.1.2.2 Difração de raios-X	91
III.1.2.3 Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier	93
III.1.2.4 Espectroscopia de refletância difusa	95
III.1.3 Ensaio de adsorção	96
III.1.4 Ensaio de degradação fotocatalítica	97
III.1.4.1 Degradação no ultravioleta	98
III.1.4.2 Degradação no visível	99
III.2 Resultados e Discussão	101
III.2.1 Caracterização dos nanocompósitos	101
III.2.1.1 Microscopia eletrônica de varrimento	101
III.2.1.2 Difração de raios-X	103
III.2.1.3 Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier	104
III.2.1.4 Espectroscopia de refletância difusa	106
III.2.2 Ensaio de adsorção	110
III.2.3 Ensaio de degradação fotocatalítica	113
III.2.3.1 Degradação no ultravioleta	113
III.2.3.2 Degradação no visível	117
III.2.4 Considerações finais	121

IV Conclusões e trabalho futuro **123**

IV.1 Conclusões	125
IV.2 Trabalho futuro	126

Anexos **127**

A	Estudo da fotodegradação do azul de metileno e da ciprofloxacina	129
B	Espectros obtidos após os ensaios de adsorção	131
C	Espectros obtidos após os ensaios de degradação no ultravioleta	133
D	Espectros obtidos após os ensaios de degradação no visível	135

Bibliografia **137**

Índice de figuras

I.1	Distribuição da água potável no mundo em 2015.	3
I.2	Número de publicações por ano sobre fotocatalise.	5
I.3	Representação esquemática dos vários processos envolvidos no mecanismo de fotocatalise.	6
I.4	Energias de <i>gap</i> e potenciais das bandas de condução e de valência de diferentes semicondutores, para um pH igual a 0.	8
I.5	Número de publicações por ano sobre fotocatalise com dióxido de titânio, em comparação com o total anual de publicações sobre fotocatalise.	10
II.1	Algoritmo utilizado para a resolução das equações de Kohn-Sham na teoria dos funcionais de densidade.	23
II.2	Sobreposição de funções de onda de diferentes átomos numa rede a uma dimensão.	26
II.3	Algoritmo utilizado para a resolução da equação secular no modelo <i>tight binding</i> baseado na teoria dos funcionais de densidade, na sua formulação auto-consistente.	32
II.4	Distribuição de Fermi-Dirac para diferentes temperaturas.	40
II.5	Estrutura da anatase.	43
II.6	Estrutura do rutilo.	43
II.7	Estrutura do grafeno.	44
II.8	Repetição periódica nas três direções do espaço da célula considerada para o grafeno.	45
II.9	Estrutura do óxido de grafeno, totalmente funcionalizado com grupos epóxido, antes da otimização da geometria.	46
II.10	Estrutura do óxido de grafeno, totalmente funcionalizado com grupos epóxido, após a otimização da geometria.	47
II.11	Estrutura do óxido de grafeno, totalmente funcionalizado com grupos hidróxilo, antes da otimização da geometria.	48
II.12	Estrutura do óxido de grafeno, totalmente funcionalizado com grupos hidróxilo, após a otimização da geometria.	49

II.13	Representação esquemática das várias etapas consideradas na modelação de uma interface.	50
II.14	<i>Slab</i> de anatase (101) com duas camadas.	51
II.15	Representação das células unitárias de anatase (101) e de grafeno, vistas de cima, com destaque para o conjunto de átomos incluídos na célula da interface anatase/grafeno.	51
II.16	Interface anatase/grafeno obtida após a otimização da geometria.	52
II.17	<i>Slab</i> de rutilo (110) com duas camadas.	53
II.18	Representação das células unitárias de rutilo (110) e de grafeno, vistas de cima, com destaque para o conjunto de átomos incluídos na célula da interface rutilo/grafeno.	53
II.19	Interface rutilo/grafeno obtida após a otimização da geometria.	54
II.20	Representação das células unitárias de anatase (101) e de óxido de grafeno totalmente funcionalizado com grupos epóxido, vistas de cima, com destaque para o conjunto de átomos incluídos na célula da interface anatase/óxido de grafeno.	55
II.21	Interface anatase/óxido de grafeno obtida após a otimização da geometria.	56
II.22	Representação das células unitárias de rutilo (110) e de óxido de grafeno totalmente funcionalizado com grupos epóxido, vistas de cima, com destaque para o conjunto de átomos incluídos na célula da interface rutilo/óxido de grafeno.	56
II.23	Interface rutilo/óxido de grafeno obtida após a otimização da geometria.	57
II.24	Densidade de estados da anatase.	60
II.25	Pontos de alta simetria do espaço recíproco considerados no cálculo da estrutura de bandas da anatase.	60
II.26	Estrutura de bandas da anatase.	61
II.27	Densidade de estados do rutilo.	62
II.28	Pontos de alta simetria do espaço recíproco considerados no cálculo da estrutura de bandas do rutilo.	62
II.29	Estrutura de bandas do rutilo.	63
II.30	Densidade de estados do grafeno.	64
II.31	Pontos de alta simetria do espaço recíproco considerados no cálculo da estrutura de bandas do grafeno.	64
II.32	Estrutura de bandas do grafeno.	65
II.33	Densidade de estados do óxido de grafeno totalmente funcionalizado com grupos epóxido.	66

II.34	Estrutura de bandas do óxido de grafeno totalmente funcionalizado com grupos epóxido.	67
II.35	Densidade de estados do óxido de grafeno totalmente funcionalizado com grupos hidróxilo.	68
II.36	Estrutura de bandas do óxido de grafeno totalmente funcionalizado com grupos hidróxilo.	69
II.37	Densidade de estados da interface anatase/grafeno, em comparação com as densidades de estados da anatase (101) e do grafeno individualmente.	70
II.38	Comparação entre a densidade de estados da interface anatase/grafeno e a do grafeno individualmente, na região da energia de Fermi da interface.	71
II.39	Densidade de estados da interface anatase/grafeno.	72
II.40	Diferença entre a densidade de cargas da interface anatase/grafeno e a soma das densidades de cargas da anatase e do grafeno individualmente.	73
II.41	Densidade de estados da interface rutilo/grafeno, em comparação com as densidades de estados do rutilo (110) e do grafeno individualmente. .	74
II.42	Comparação entre a densidade de estados da interface rutilo/grafeno e a do grafeno individualmente, na região da energia de Fermi da interface. .	75
II.43	Densidade de estados da interface rutilo/grafeno.	75
II.44	Diferença entre a densidade de cargas da interface rutilo/grafeno e a soma das densidades de cargas do rutilo e do grafeno individualmente. .	76
II.45	Densidade de estados da interface anatase/óxido de grafeno, em que o óxido de grafeno se encontra totalmente funcionalizado com grupos epóxido, em comparação com as densidades de estados da anatase (101) e do óxido de grafeno individualmente.	78
II.46	Densidade de estados da interface anatase/óxido de grafeno, em que o óxido de grafeno se encontra totalmente funcionalizado com grupos epóxido.	78
II.47	Diferença entre a densidade de cargas da interface anatase/óxido de grafeno e a soma das densidades de cargas da anatase e do óxido de grafeno individualmente.	79
II.48	Densidade de estados da interface rutilo/óxido de grafeno, em que o óxido de grafeno se encontra totalmente funcionalizado com grupos epóxido, em comparação com as densidades de estados do rutilo (110) e do óxido de grafeno individualmente.	80
II.49	Densidade de estados da interface rutilo/óxido de grafeno, em que o óxido de grafeno se encontra totalmente funcionalizado com grupos epóxido. .	81

II.50	Diferença entre a densidade de cargas da interface rutilo/óxido de grafeno e a soma das densidades de cargas do rutilo e do óxido de grafeno individualmente.	81
III.1	Representação esquemática das várias etapas consideradas na preparação das nanopartículas de óxido de grafeno.	88
III.2	Representação esquemática das várias etapas consideradas na redução das nanopartículas de óxido de grafeno.	89
III.3	Representação esquemática das várias etapas consideradas na preparação dos nanocompósitos de dióxido de titânio com grafeno e com óxido de grafeno.	90
III.4	Representação esquemática dos principais componentes de um microscópio eletrônico de varrimento.	91
III.5	Esquema ilustrativo da Lei de Bragg.	92
III.6	Representação esquemática do difratograma utilizado para a caracterização por raios-X.	93
III.7	Representação esquemática de um equipamento de FTIR.	94
III.8	Representação esquemática das várias etapas consideradas nos ensaios de adsorção.	97
III.9	Representação esquemática das várias etapas consideradas nos ensaios de degradação no UV.	98
III.10	Fotorreator utilizado nos ensaios de degradação no UV.	99
III.11	Representação esquemática das várias etapas consideradas nos ensaios de degradação no visível.	99
III.12	Fotorreator utilizado nos ensaios de degradação no visível.	100
III.13	Difratogramas de raios-X dos diferentes nanocompósitos de dióxido de titânio com grafeno.	103
III.14	Difratogramas de raios-X dos diferentes nanocompósitos de dióxido de titânio com óxido de grafeno.	104
III.15	Espectros obtidos para os nanocompósitos de TiO ₂ , TiO ₂ /G 1% e TiO ₂ /G 3% por FTIR-ATR.	105
III.16	Espectros obtidos para os nanocompósitos de TiO ₂ , TiO ₂ /GO 1% e TiO ₂ /GO 3% por FTIR-ATR.	105
III.17	Espectros de refletância obtidos para os diferentes nanocompósitos de dióxido de titânio com grafeno.	106

III.18	Espectros de refletância obtidos para os diferentes nanocompósitos de dióxido de titânio com óxido de grafeno.	107
III.19	Cálculo da energia de <i>gap</i> do dióxido de titânio puro.	108
III.20	Cálculo das energias de <i>gap</i> dos diferentes nanocompósitos de dióxido de titânio com grafeno.	108
III.21	Cálculo das energias de <i>gap</i> dos diferentes nanocompósitos de dióxido de titânio com óxido de grafeno.	109
III.22	Variação do valor de C/C_0 ao longo do tempo durante os ensaios de adsorção do AM, para os diferentes nanocompósitos de dióxido de titânio com grafeno.	111
III.23	Variação do valor de C/C_0 ao longo do tempo durante os ensaios de adsorção do AM, para os diferentes nanocompósitos de dióxido de titânio com óxido de grafeno.	112
III.24	Variação do valor de C/C_0 ao longo do tempo durante os ensaios de degradação no UV do AM, para os diferentes nanocompósitos de dióxido de titânio com grafeno.	114
III.25	Variação do valor de C/C_0 ao longo do tempo durante os ensaios de degradação no UV do AM, para os diferentes nanocompósitos de dióxido de titânio com óxido de grafeno.	114
III.26	Ajuste de uma função exponencial aos pontos experimentais obtidos para C/C_0 nos ensaios de degradação no UV do AM, para as nanopartículas de TiO_2 puro.	115
III.27	Variação do valor de C/C_0 ao longo do tempo durante os ensaios de degradação da ciprofloxacina no visível, para os diferentes nanocompósitos de dióxido de titânio com grafeno.	118
III.28	Variação do valor de C/C_0 ao longo do tempo durante os ensaios de degradação da ciprofloxacina no visível, para os diferentes nanocompósitos de dióxido de titânio com óxido de grafeno.	118
A.1	Resultados obtidos para a fotodegradação do azul de metileno sob radiação UV.	129
A.2	Resultados obtidos para a fotodegradação da ciprofloxacina sob radiação visível.	130

B.1	Espectros UV-Vis obtidos para os diferentes nanocompósitos de dióxido de titânio com grafeno após a realização dos ensaios de adsorção.	131
B.2	Espectros UV-Vis obtidos para os diferentes nanocompósitos de dióxido de titânio com óxido de grafeno após a realização dos ensaios de adsorção.	132
B.3	Espectros UV-Vis obtidos para o dióxido de titânio puro após a realização dos ensaios de adsorção.	132
C.1	Espectros UV-Vis obtidos para os diferentes nanocompósitos de dióxido de titânio com grafeno após a realização dos ensaios de degradação no UV.	133
C.2	Espectros UV-Vis obtidos para os diferentes nanocompósitos de dióxido de titânio com óxido de grafeno após a realização dos ensaios de degradação no UV.	134
C.3	Espectros UV-Vis obtidos para o dióxido de titânio puro após a realização dos ensaios de degradação no UV.	134
D.1	Espectros UV-Vis obtidos para os diferentes nanocompósitos de dióxido de titânio com grafeno após a realização dos ensaios de degradação no visível.	135
D.2	Espectros UV-Vis obtidos para os diferentes nanocompósitos de dióxido de titânio com óxido de grafeno após a realização dos ensaios de degradação no visível.	136
D.3	Espectros UV-Vis obtidos para o dióxido de titânio puro após a realização dos ensaios de degradação no visível.	136

Índice de tabelas

I.1	Resumo dos principais estudos reportados sobre a aplicação de nanocompósitos de dióxido de titânio com grafeno ou óxido de grafeno para aplicações fotocatalíticas.	11
II.1	Parâmetros de rede obtidos para a anatase, após otimização da sua geometria.	43
II.2	Parâmetros de rede obtidos para o rutilo, após otimização da sua geometria.	44
II.3	Comprimentos de ligação do óxido de grafeno totalmente funcionalizado com grupos epóxido, após otimização da sua geometria.	47
II.4	Comprimentos de ligação do óxido de grafeno totalmente funcionalizado com grupos hidróxilo, após otimização da sua geometria.	48
II.5	Compilação dos resultados obtidos na construção das diferentes interfaces.	58
II.6	Compilação dos resultados obtidos para as propriedades eletrônicas das diferentes interfaces.	82
III.1	Resultados obtidos na caracterização por microscopia eletrônica de varrimento.	102
III.2	Energias de <i>gap</i> dos diferentes nanocompósitos, estimadas a partir da caracterização por espectroscopia de refletância difusa.	109
III.3	Percentagem de adsorção do azul de metileno na superfície dos diferentes nanocompósitos, ao final de 40 minutos.	112
III.4	Taxa de degradação e eficiência de degradação ao final de 60 minutos, para os diferentes nanocompósitos, após a realização dos ensaios de degradação do AM sob radiação UV.	116
III.5	Taxa de degradação e eficiência de degradação ao final de 180 minutos, para os diferentes nanocompósitos, após a realização dos ensaios de degradação da ciprofloxacina sob radiação visível.	119
III.6	Compilação dos resultados obtidos nos ensaios de adsorção e de degradação, para todos os nanocompósitos estudados.	120

Índice de acrónimos

AM	Azul de Metileno
ATR	<i>Attenuated Total Reflection</i> (Reflexão total atenuada)
DFT	<i>Density Functional Theory</i> (Teoria dos funcionais de densidade)
DFTB	<i>Density Functional Tight Binding</i> (<i>Tight binding</i> baseado na teoria dos funcionais de densidade)
DoS	<i>Density of States</i> (Densidade de estados)
DRS	<i>Diffuse Reflectance Spectroscopy</i> (Espectroscopia de refletância difusa)
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> (Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier)
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i> (Aproximação do gradiente generalizado)
GO	<i>Graphene Oxide</i> (Óxido de grafeno)
LDA	<i>Local Density Approximation</i> (Aproximação da densidade local)
NSCC-DFTB	<i>Non-Self-Consistent Charge Density Functional Tight Binding</i> (<i>Tight binding</i> baseado na teoria dos funcionais de densidade com cargas não auto-consistentes)
SCC-DFTB	<i>Self-Consistent Charge Density Functional Tight Binding</i> (<i>Tight binding</i> baseado na teoria dos funcionais de densidade com cargas auto-consistentes)
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i> (Microscopia eletrónica de varrimento)
UV	Ultravioleta
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i> (Difração de raios-X)

Capítulo I

Introdução

I.1 Contaminação aquática – um problema mundial

Atualmente, uma parte significativa da população mundial continua sem ter acesso a água potável. De acordo com a avaliação feita em 2015 pela UNICEF e pela Organização Mundial de Saúde [1], cerca de 663 milhões de pessoas (quase um décimo da população global), oriundas sobretudo de países menos desenvolvidos, não têm acesso a água potável. O gráfico da figura I.1 retrata a distribuição geográfica do acesso a água potável em 2015.

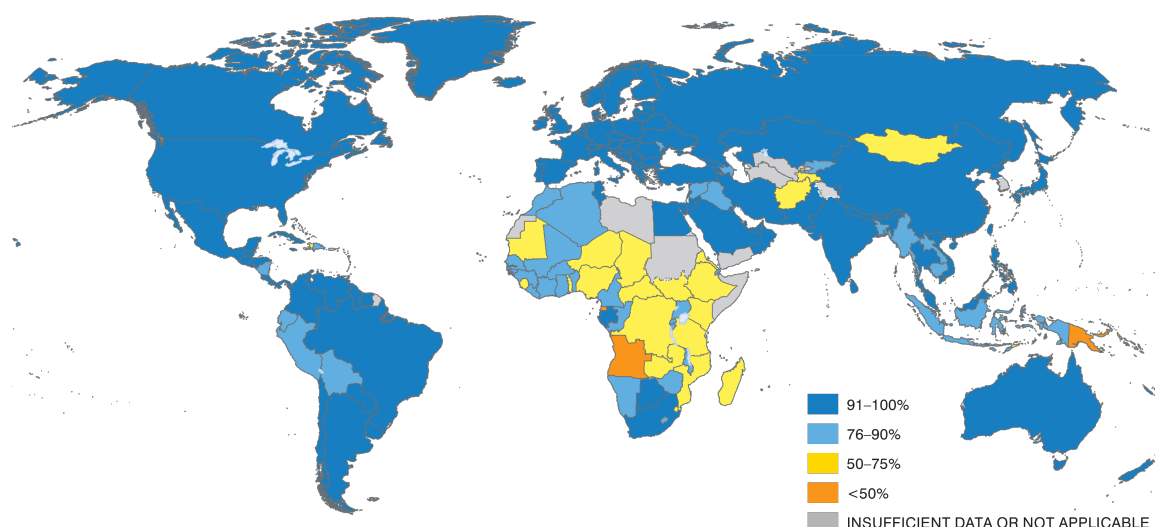


Figura I.1: Distribuição da água potável no mundo em 2015, de acordo com a avaliação feita pela UNICEF e pela Organização Mundial de Saúde (retirado de [1]).

Este problema é ainda agravado pela crescente poluição aquática que se faz sentir à escala global, com a libertação de vários micropoluentes para os cursos de água. Estes micropoluentes são substâncias tanto naturais como resultantes da atividade humana, que se encontram presentes nas águas em concentrações muito baixas, mas que possuem uma elevada toxicidade e, por isso, representam uma ameaça para a fauna e para a flora [2]. Entre os principais micropoluentes aquáticos destacam-se os metais pesados (como o arsénio), os corantes e os fármacos (em particular os antibióticos) libertados pelas diversas indústrias [3, 4], os fertilizantes e pesticidas utilizados na agricultura [5], e também os produtos de higiene pessoal que são utilizados no dia-a-dia, como é o caso dos sabonetes, cremes corporais e protetores solares [4]. Para além destes contributos, o derrame de enormes quantidades de petróleo [5], derivado dos acidentes com navios petroleiros, tem vindo a agravar este problema.

Devido à sua elevada toxicidade, estes micropoluentes são potencialmente perigosos para o ser humano, quer através do contacto direto, quer pela ingestão de alimentos contaminados, pelo que a eliminação destas substâncias dos cursos de água se tem revelado um necessidade atual. No entanto, as técnicas de tratamento de águas mais tradicionais, como é o caso da lagunagem [6] e das lamas ativadas [7] utilizadas nas estações de tratamento de águas residuais, e das técnicas que envolvem a adsorção [8], filtração [9] e coagulação [10] das substâncias químicas poluentes, têm-se revelado demasiado caras ou ineficazes na destruição destes micropoluentes. Deste modo, tornou-se necessário desenvolver técnicas de tratamento alternativas, que se baseiam em processos avançados de oxidação, nos quais são geradas espécies químicas intermédias com elevado poder de oxidação, que reagem com uma ampla gama de micropoluentes, degradando-os [11]. Neste tipo de técnicas destacam-se a ozonização [12], a fotólise [13] e a fotocatalise heterogénea [14]. Este último método, em particular, será o abordado ao longo de todo este trabalho.

I.2 Fotocatálise heterogénea

O termo “catálise” foi introduzido em 1835, por Jöns Jacob Berzelius, para designar o aumento da taxa de uma reação química através da utilização de substâncias, chamadas de catalisadores, que não são consumidas ao longo da reação. A catálise pode ser caracterizada como homogénea ou heterogénea, consoante o catalisador esteja, respetivamente, na mesma fase ou numa fase diferente da dos reagentes e produtos da reação [15].

Por sua vez, o termo “fotocatálise” foi utilizado pela primeira vez em 1910, por Plotnikow, para se referir ao processo de catálise induzido pela absorção de radiação (infravermelha, visível, ou ultravioleta) por parte do fotocatalisador [16].

A fotocatalise heterogénea, em particular utilizando semicondutores, tem-se revelado uma técnica bastante eficiente no que diz respeito sobretudo ao tratamento das águas [17], mas também à purificação do ar [18], desenvolvimento de fontes de energia alternativa [19], entre outros. Para além disso, este é um método economicamente atrativo pois permite utilizar a luz solar como fonte de energia.

Por estas mesmas razões, a fotocatalise tem sido um tema bastante ativo entre a comunidade científica, com um número total de publicações que ascende já a várias dezenas de milhar e que tem vindo tendencialmente a aumentar ao longo dos anos, de acordo com os dados da plataforma *Scopus* (08/08/2016). Esta informação aparece ilustrada no gráfico estatístico da figura I.2, onde foram utilizadas como palavras-chave da pesquisa “*Photocatalysis*” ou “*Photocatalytic*”.

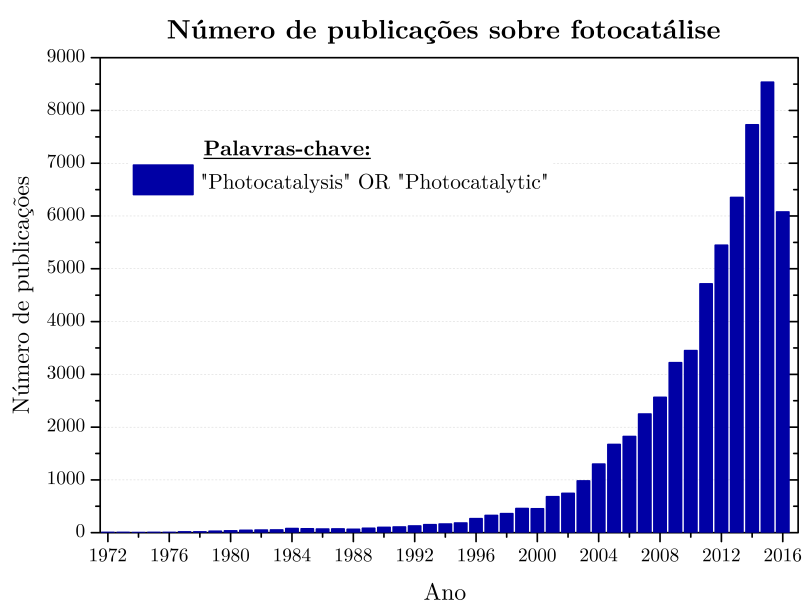


Figura I.2: Número de publicações por ano sobre fotocatalise (fonte: *Scopus*, 08/08/2016).

I.2.1 Mecanismo de fotocatalise heterogénea

O mecanismo de fotocatalise heterogénea num semiconductor consiste num conjunto de etapas, que se encontram esquematizadas na figura I.3.

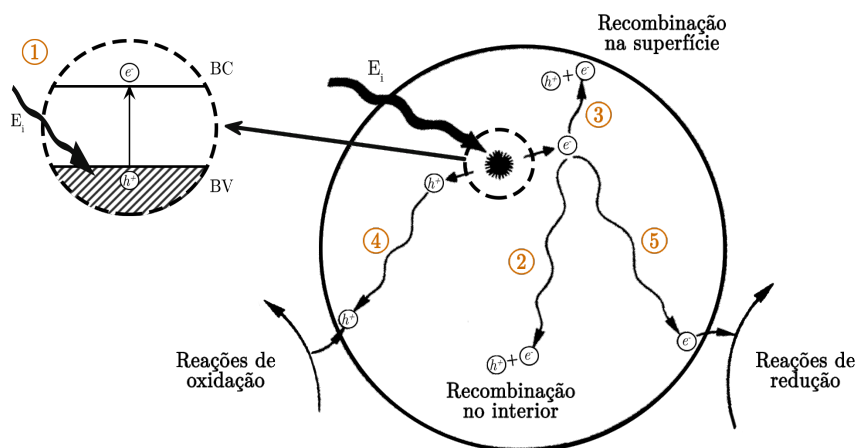


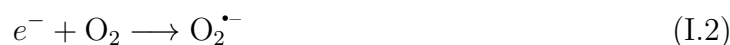
Figura I.3: Representação esquemática dos vários processos envolvidos no mecanismo de fotocatalise (adaptado de [20]).

O processo de fotocatalise é iniciado quando incide sobre o semiconductor radiação cuja energia é igual ou superior ao seu hiato energético. A absorção desta radiação por parte do semiconductor fará com que um elétron (e^-) da banda de valência transite para a banda de condução, dando origem a uma lacuna (h^+) na banda de valência, e formando assim um par elétron-lacuna (1). Este par elétron-lacuna pode recombinar novamente, tanto no interior (2) do semiconductor como na sua superfície (3), dando origem à libertação de energia sob a forma de calor, ou então participar em reações de oxidação-redução com as espécies adsorvidas à superfície do fotocatalisador [20, 21].

Assim, as lacunas, que possuem um elevado potencial de oxidação, são capazes de oxidar as moléculas de água adsorvidas na superfície do semiconductor (4), dando origem a radicais hidróxilo (OH^\bullet):



Por sua vez, os elétrons irão reduzir o oxigénio presente à superfície (5), formando radicais superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) ou hidroperóxido (HO_2^\bullet):



Posteriormente, tanto os radicais hidróxilo como hidroperóxido poderão levar à formação de peróxido de hidrogénio (H_2O_2), através das reações:



Nas reações de fotocatalise heterogénea, os radicais hidróxilo, superóxido e hidroperóxido, bem como o peróxido de hidrogénio, são os principais agentes oxidativos e, por isso, os principais responsáveis pela degradação dos compostos poluentes [22]. Assim, e graças à formação destes radicais, as substâncias poluentes serão decompostas em água, dióxido de carbono, e outros compostos menos tóxicos para o ser humano, e posteriormente desorvidas da superfície do fotocatalisador, tornando a fotocatalise um método eficaz para a descontaminação das águas poluídas [11, 21, 22].

I.2.2 Eficiência da fotocatalise heterogénea

Com base no mecanismo de fotocatalise anteriormente descrito é possível constatar que a eficiência fotocatalítica depende não só das condições experimentais consideradas, nomeadamente pH, temperatura, concentração do fotocatalisador na solução, comprimento de onda e intensidade da radiação incidente [14, 23], mas também de algumas propriedades fundamentais do fotocatalisador, como é o caso da energia de *gap*, da taxa de recombinação dos pares eletrão-lacuna e da posição dos extremos das bandas de condução e de valência.

Por um lado, a energia de *gap* corresponde à energia mínima que os fotões incidentes deverão ter de modo a promover a excitação de um eletrão da banda de valência para a banda de condução e assim iniciar o processo fotocatalítico. A escolha de um fotocatalisador com uma energia de *gap* suficientemente reduzida permite que o processo fotocatalítico se desencadeie utilizando radiação na gama do visível.

Por outro lado, a taxa de recombinação dos pares eletrão-lacuna influencia o número de portadores de carga que migram para a superfície do catalisador e aí promovem as reações de oxidação-redução necessárias à degradação dos compostos poluentes, sem que entretanto sofram recombinação.

Por sua vez, as posições do mínimo da banda de condução e do máximo da banda de valência do semicondutor estão relacionadas com a capacidade de redução dos eletrões e de oxidação das lacunas, respetivamente. Assim, para que os eletrões produzidos possam

reduzir a água, o potencial correspondente ao mínimo da banda de condução deverá ser mais negativo do que o potencial de oxidação-redução H^+/H_2 , cujo valor é igual a 0 V, em unidades de eléctrodo padrão de hidrogénio (NHE, do inglês *Normal Hydrogen Electrode*). Por outro lado, para que as lacunas fotogeradas possam oxidar as moléculas de água, o máximo da banda de valência deverá ser superior ao potencial de oxidação-redução $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, que assume o valor 1.23 V (NHE) [24–26].

Uma representação das energias de *gap* e potenciais das bandas de condução e de valência para um pH igual a 0, em unidades NHE, para diferentes semicondutores, apresenta-se na figura I.4. Com base nesta informação, é possível seleccionar um conjunto de materiais semicondutores que, potencialmente, poderão ser utilizados como fotocatalisadores numa reação de fotocatalise heterogénea. Entre estes, inclui-se o fosfeto de gálio (GaP), o carbeto de silício (SiC) o sulfureto de cádmio (CdS), o óxido de zinco (ZnO) e o dióxido de titânio (TiO_2).

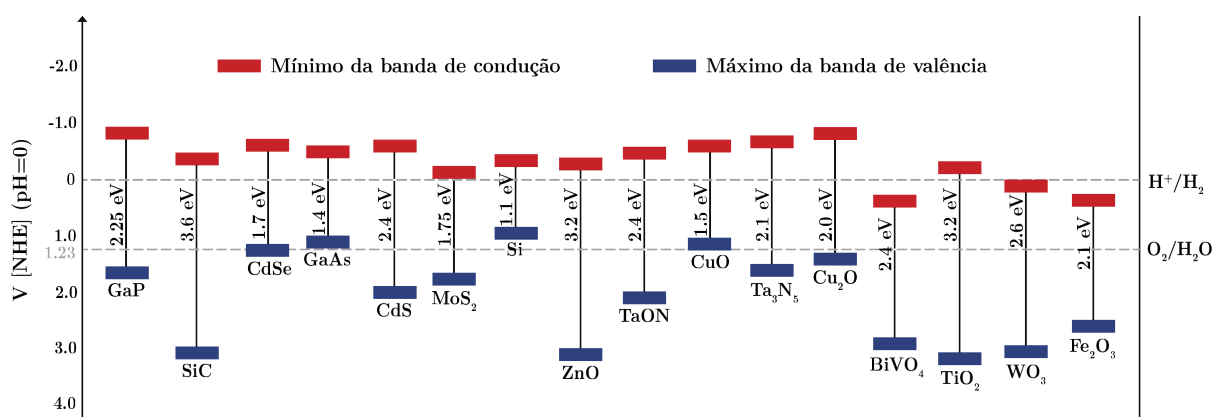


Figura I.4: Energias de *gap* e potenciais das bandas de condução e de valência de diferentes semicondutores, para um pH igual a 0 (adaptado de [27]).

No entanto, para além das propriedades acima descritas, um fotocatalisador ideal deverá também ter uma elevada capacidade de adsorção das substâncias reagentes, ser química e biologicamente inerte, estável quando irradiado, fácil de produzir e de utilizar, barato e sem riscos para o ambiente nem para a saúde humana [14, 25]. Neste contexto, o TiO_2 surge como o material mais apelativo para ser utilizado como fotocatalisador, sendo um semicondutor quimicamente estável, barato e não tóxico [25, 28].

I.2.3 Dióxido de titânio como fotocatalisador

O titânio foi descoberto em 1791 por William Gregor e é o nono elemento químico mais abundante do planeta, constituindo cerca de 0.63% da crosta terrestre [28].

O TiO_2 faz parte da família dos óxidos metálicos de transição e encontra-se fundamentalmente nas fases cristalinas anatase, rutilo ou brookite. Enquanto os dois primeiros polimorfos possuem uma rede cristalina tetragonal, o último tem uma estrutura ortorrômbica. A eficiência fotocatalítica de cada uma destas fases é diferente, sendo que a anatase é aquela que tem demonstrado uma melhor atividade fotocatalítica [20, 28, 29].

A primeira evidência do efeito fotocatalítico do TiO_2 surgiu em 1921, quando Carl Renz [30] observou que este material, ao ser iluminado pela luz solar, e na presença de compostos orgânicos, era reduzido parcialmente, mudando de cor. Nesta altura, o mecanismo de fotocatalise era ainda desconhecido. Já em 1938, Goodeve e Kitchener [31, 32] efetuaram a degradação fotocatalítica de um corante utilizando o TiO_2 , e propuseram que este semicondutor atuava como um catalisador das reações de oxidação que envolviam a absorção de luz. Mais tarde, em 1964, Kato e Mashio [33] observaram que diferentes partículas de TiO_2 possuíam diferentes eficiências fotocatalíticas, e que a fase anatase, em particular, era aquela que apresentava uma melhor atividade fotocatalítica. No ano seguinte, McLintock e Ritchie [34] utilizaram o dióxido de titânio como fotocatalisador e verificaram a degradação total do etileno e do propileno, obtendo como produtos finais apenas dióxido de carbono e água. No entanto, e não obstante os enormes avanços produzidos por estes autores acima citados, foi apenas em 1972, com a construção da primeira célula fotoeletroquímica para eletrólise da água ($2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_2 + \text{O}_2$), por Fujishima e Honda [35], contendo um ânodo de TiO_2 e um cátodo de platina, que a fotocatalise utilizando o dióxido de titânio começou a assumir uma maior expressão [25, 29].

Desde esse ano, o número de publicações relativas à fotocatalise com dióxido de titânio tem vindo praticamente sempre a aumentar. De acordo com os dados da plataforma *Scopus* (08/08/2016), na última década o número de artigos científicos contendo as palavras-chave (“*Photocatalysis*” ou “*Photocatalytic*”) e (“ TiO_2 ” ou “*Anatase*” ou “*Rutile*”) excedeu sempre as 1000 publicações anuais. Comparando estas estatísticas com o total de publicações relativas à fotocatalise, tal como ilustra a figura I.5, facilmente se depreende que o dióxido de titânio tem sido um dos principais materiais escolhidos pela comunidade científica para ser utilizado como fotocatalisador.

Contudo, apesar das excelentes características que o TiO_2 possui no que diz respeito à aplicação em processos fotocatalíticos, este material apresenta uma grande limitação: o seu largo hiato energético (3.0 eV para a fase rutilo e 3.2 eV para a fase anatase) faz com que a fotoexcitação dos eletrões deste semicondutor apenas ocorra para energias dos fótons incidentes na região dos ultravioleta (UV), o que corresponde apenas a cerca de 5% do espectro solar [17, 19]. Deste modo, torna-se necessário otimizar este material com vista a melhorar a sua eficiência fotocatalítica sob luz visível. Isto poderá ser feito, por

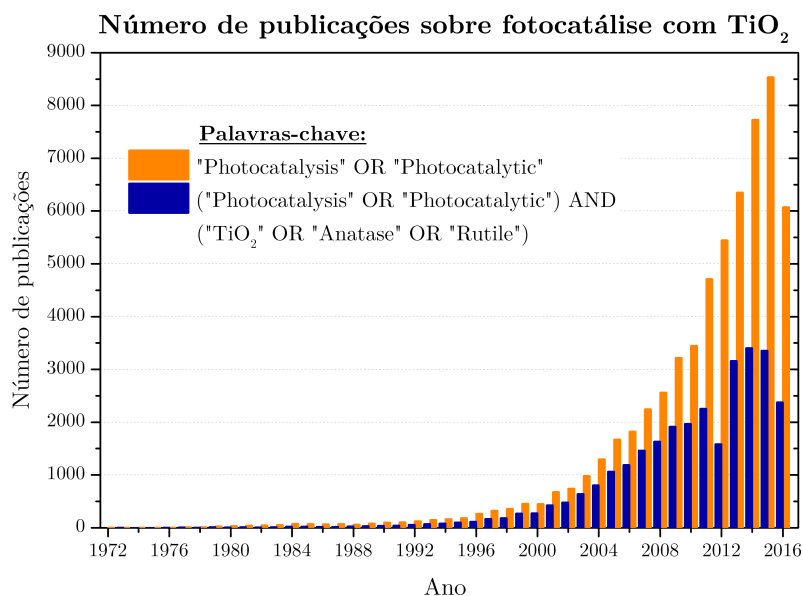


Figura I.5: Número de publicações por ano sobre fotocátalise com dióxido de titânio, em comparação com o total anual de publicações sobre fotocátalise (fonte: *Scopus*, 08/08/2016).

um lado, através do controlo não só do tamanho, mas também da morfologia das estruturas de dióxido de titânio, tendo já sido investigadas não só nanopartículas esféricas, mas também nanotubos [36] e nanofios [37] de TiO₂. Por outro lado, a introdução de defeitos na estrutura do dióxido de titânio [38], a dopagem com elementos metálicos (como o paládio e a platina) [39], não-metálicos (tais como o azoto, o carbono, o boro e o flúor) [19] e terras raras (como é o caso do érbio e do praseodímio) [17], bem como a criação de nanocompósitos a partir da combinação do TiO₂ com outros materiais semicondutores (como o dióxido de silício) [40] ou metálicos (como o ouro) [41] têm sido estratégias amplamente estudadas para o controlo da energia de *gap* e para o aumento da eficiência fotocatalítica destes materiais na região do visível.

Em particular, a combinação do dióxido de titânio com nanomateriais de carbono, como é o caso dos nanotubos de carbono [42], nanodiamantes [43], fulerenos [44], grafeno, e também óxido de grafeno tem vindo a despertar o interesse da comunidade científica, na medida em que estes são materiais quimicamente inertes, estáveis em meios ácidos e básicos, e apresentam excelentes propriedades eletrónicas, óticas e mecânicas [45–47]. Desta forma, por mostrarem ser materiais bastante apelativos para a aplicação em processos fotocatalíticos, serão estudados ao longo deste trabalho nanocompósitos de dióxido de titânio com grafeno e com óxido de grafeno. As suas principais propriedades serão avaliadas tanto de uma forma teórica, como experimental, e a eficiência fotocatalítica será investigada e relacionada com as propriedades intrínsecas destes materiais.

I.3 Estado da arte

A utilização do grafeno e do óxido de grafeno em conjunto com o dióxido de titânio para aplicações fotocatalíticas tem vindo a ser alvo de estudo por parte de vários autores. Estes materiais já foram sintetizados e estudados não só na forma de nanocompósitos, mas também de filmes finos [48, 49], membranas [50], fibras [51], nanoesferas com estruturas *core-shell* [52] e aerogéis [53].

Em particular, a eficiência fotocatalítica de nanocompósitos de dióxido de titânio com grafeno e com óxido de grafeno foi já avaliada por diversos autores, que consideraram nanocompósitos com diferentes concentrações em massa de grafeno/óxido de grafeno e estudaram a degradação de vários corantes e poluentes, utilizando tanto luz visível como UV. Os principais estudos realizados encontram-se sumariados na tabela I.1.

Tabela I.1: Resumo dos principais estudos reportados sobre a aplicação de nanocompósitos de dióxido de titânio com grafeno ou óxido de grafeno para aplicações fotocatalíticas.

Nanocompósitos de dióxido de titânio com grafeno

Concentração em massa de grafeno	Substância a degradar	Radiação utilizada	Referência
3%	Azul de metileno	UV-visível, visível	[54]
1%	Azul de metileno	UV, visível	[55]
10%, 20%	Risperidona	Luz solar artificial, visível	[56]
1%, 2%, 5%, 10%	Pentaclorofenol de sódio	UV	[57]
1%	Fenol	UV	[58]
0.5%, 1%, 5%, 10%	Ácidos nafténicos	UV	[59]

Nanocompósitos de dióxido de titânio com óxido de grafeno

Concentração em massa de óxido de grafeno	Substância a degradar	Radiação utilizada	Referência
1%, 5%, 10%	Azul de metileno	UV, visível	[60]
4%	Diuron, Alacloro, Isoproturão e Atrazina	UV-visível, visível	[61]
0.25%, 0.5%, 1%, 2%	Gás benzeno	UV	[62]

Verificou-se em todos os casos que os nanocompósitos de dióxido de titânio com grafeno ou óxido de grafeno apresentaram uma maior eficiência fotocatalítica, tanto sob luz visível como sob luz UV, do que o dióxido de titânio puro e que a concentração em massa de grafeno/óxido de grafeno também influenciou a atividade fotocatalítica. Por outro lado, não foram encontrados na literatura estudos onde a eficiência fotocatalítica dos nanocompósitos de dióxido de titânio com grafeno e com óxido de grafeno fosse comparada, nem em nenhum dos casos se considerou a degradação da ciprofloxacina, um antibiótico que será alvo de estudo deste trabalho.

A obtenção destes resultados experimentais tem incentivado a realização de estudos mais fundamentais destes sistemas, com vista a interpretar as observações experimentais. Neste contexto, existem já referenciados trabalhos de diferentes autores que procuraram estabelecer uma relação entre as propriedades eletrônicas de compósitos de TiO_2 /grafeno e a sua atividade fotocatalítica. Em particular, Du *et al.* [63] estudaram a interface entre a superfície (110) do rutilo e o grafeno, com recurso à teoria dos funcionais de densidade na aproximação LDA, e verificaram uma redução do *band gap* em relação ao do dióxido de titânio puro, com os eletrões a serem excitados diretamente dos estados $2p$ do grafeno para os estados $3d$ do rutilo, e observaram ao mesmo tempo uma transferência de cargas do grafeno para o TiO_2 , levando a uma separação dos portadores de carga e a uma acumulação de lacunas no grafeno. Um estudo inteiramente análogo, mas considerando a interface entre a superfície (101) da anatase e o grafeno, foi conduzido por Li *et al.* [64], que obtiveram resultados semelhantes aos do caso rutilo (110)/grafeno. O estudo desta mesma interface foi ainda aprofundado por Ferrigi *et al.* [65], que reproduziram os resultados dos autores supracitados utilizando os funcionais híbridos HSE06, B3LYP e PBE e incluindo as interações de Van der Waals. Num outro estudo, realizado por Gao *et al.* [66], foi implementada a teoria dos funcionais de densidade na aproximação LDA+U e considerada a interface entre a superfície (001) da anatase e o grafeno, tendo-se mais uma vez registado uma diminuição da energia de *gap* mas, contrariamente aos restantes estudos, verificou-se neste caso que havia uma transferência dos eletrões do dióxido de titânio para o grafeno, levando assim a uma acumulação de lacunas no TiO_2 .

Apesar de os sistemas TiO_2 /grafeno já terem sido razoavelmente explorados, não foram encontradas na literatura quaisquer referências a estudos teóricos envolvendo sistemas de dióxido de titânio e óxido de grafeno, pelo que a elevada eficiência fotocatalítica destes materiais está ainda por interpretar de um ponto de vista mais fundamental.

I.4 Objetivos e estrutura do trabalho

Na sequência do que tem vindo a ser apresentado, este trabalho surge com o intuito de avaliar a eficiência fotocatalítica de nanocompósitos de dióxido de titânio com grafeno e com óxido de grafeno, sendo as observações experimentais complementadas por um estudo mais fundamental, de índole computacional.

Assim, por um lado, serão determinadas de um ponto de vista teórico as principais propriedades eletrónicas destes materiais, com recurso ao modelo *tight binding* baseado na teoria dos funcionais de densidade. Serão considerados não só os sistemas TiO_2 /grafeno, já explorados por outros autores, mas também os sistemas TiO_2 /óxido de grafeno, que carecem ainda de uma interpretação teórica.

Por outro lado, será também avaliada experimentalmente a eficiência fotocatalítica de nanocompósitos de dióxido de titânio com diferentes concentrações em massa de grafeno/óxido de grafeno, através da degradação de uma solução de azul de metileno, com luz UV, e de uma solução de ciprofloxacina, com luz visível. Os resultados obtidos permitirão assim validar o estudo teórico realizado e solidificar os modelos teóricos desenvolvidos.

De modo a cumprir o objetivo proposto, este trabalho encontra-se dividido em quatro capítulos fundamentais, descritos em seguida.

O presente capítulo introdutório tem como intuito apresentar o principal problema a combater – a poluição aquática –, expôr as diferentes estratégias já implementadas e as suas limitações, bem como propor uma solução a investigar ao longo do trabalho.

No capítulo seguinte será apresentado o modelo *tight binding* baseado na teoria dos funcionais de densidade, a partir do qual será feita a modelação das estruturas dos diferentes nanocompósitos de dióxido de titânio com grafeno e com óxido de grafeno e serão determinadas as suas propriedades eletrónicas.

Com o propósito de validar os resultados teóricos obtidos, o terceiro capítulo deste trabalho será dedicado à avaliação experimental do desempenho fotocatalítico destes nanocompósitos, sob luz visível e UV.

Por último, no capítulo final serão tecidas as principais conclusões e será exposto o possível trabalho a realizar no futuro, com base neste estudo.

Capítulo II

Modelação computacional e determinação das propriedades eletrónicas dos nanocompósitos

II.1 Introdução teórica

Nesta secção será apresentado todo o formalismo subjacente ao modelo *tight binding* baseado na teoria dos funcionais de densidade, com base no qual serão determinadas as propriedades eletrónicas do dióxido de titânio, do grafeno e do óxido de grafeno, bem como dos compósitos de dióxido de titânio com grafeno e com óxido de grafeno.

Partindo da expressão da energia de um sistema de vários átomos na descrição da teoria dos funcionais de densidade e considerando um conjunto adequado de aproximações será então possível obter a energia do sistema através da resolução de uma equação secular, semelhante à do formalismo *tight binding*, na qual os parâmetros a determinar têm origem em cálculos efetuados a partir da teoria dos funcionais de densidade. Obter-se-á assim a descrição de um modelo que é relativamente simples e mais eficiente do ponto de vista computacional, mas que ao mesmo tempo mantém uma razoável transferibilidade, permitindo uma boa descrição dos sistemas em estudo.

II.1.1 Equação de Schrödinger

O comportamento de um sistema composto por vários átomos é descrito, à luz da física quântica, pela equação de Schrödinger que, no caso independente do tempo, toma a forma:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{II.1})$$

onde \hat{H} é o operador Hamiltoniano e Ψ a função de onda que descreve o sistema.

Para um sistema constituído por um conjunto de átomos bem definido, com um total de N eletrões e K núcleos, o Hamiltoniano exato é dado por:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^K \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^K \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_\alpha e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha,\beta=1 \\ \alpha \neq \beta}}^K \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \end{aligned} \quad (\text{II.2})$$

Aqui, os índices i e j e as massas m estão associados aos eletrões, ao passo que os índices α e β e as massas M_α dizem respeito aos núcleos.

Os dois primeiros termos da equação (II.2) correspondem às energias cinéticas dos

eletrões e dos núcleos, respetivamente. Por sua vez, o 3^o termo representa a repulsão de Coulomb entre os diferentes pares de eletrões, o 4^o termo corresponde à atração entre os eletrões e os núcleos, e o último termo diz respeito à repulsão de Coulomb entre núcleos [67].

No entanto, este Hamiltoniano é bastante complexo, e torna-se mesmo impossível de solucionar a equação de Schrödinger correspondente para sistemas que contenham um grande número de eletrões e de núcleos. Deste modo, é necessário introduzir aproximações que tornem possível a resolução deste problema.

Assim, dever-se-á começar por notar que as massas dos eletrões ($\sim 10^{-31}$ kg) são várias ordens de grandeza inferiores às dos nucleões ($\sim 10^{-27}$ kg), pelo que os eletrões responderão de uma forma muito mais rápida às alterações à sua volta do que os núcleos. Por este motivo, Born e Oppenheimer (1927) introduziram uma aproximação na qual separaram as equações para os eletrões e para os núcleos em problemas matemáticos diferentes, desprezando o movimento dos núcleos. Desta forma, foi possível obter um Hamiltoniano para a parte eletrónica, \hat{H}_{elec} , considerando os núcleos estáticos:

$$\hat{H}_{\text{elec}} = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^K \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_\alpha e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} \quad (\text{II.3})$$

e um outro para a parte nuclear, \hat{H}_{nuc} , correspondente apenas à repulsão entre núcleos e cuja energia associada, E_{nuc} , assume um valor constante, por se considerar que os núcleos estão fixos. A energia total do sistema será então igual à soma das contribuições eletrónica e nuclear [67,68]:

$$E = E_{\text{elec}} + E_{\text{nuc}} \quad (\text{II.4})$$

Contudo, mesmo com esta aproximação, o problema permanece impossível de resolver devido à presença do termo de repulsão de Coulomb entre os diferentes pares de eletrões, que faz com que, para cada eletrão, o Hamiltoniano dependa de todos os outros eletrões do sistema e a resolução da Equação de Schrödinger correspondente se traduza num problema complexo de muitos corpos.

De modo a contornar este problema, Hartree (1928) fez uma primeira aproximação na qual considerou que os eletrões, ao invés de interagirem individualmente com todos os outros, eram afetados por um potencial gerado pela densidade eletrónica, $n(\mathbf{r})$, de todos os eletrões do sistema, dada por [69,70]:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{II.5})$$

Assim, o 2º termo da equação (II.3) deverá ser substituído por um potencial efetivo, designado por potencial de Hartree, $V_H(\mathbf{r})$, e que tem a seguinte forma:

$$V_H(\mathbf{r}) = \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \quad (\text{II.6})$$

Efetuando a substituição acima indicada, o Hamiltoniano da parte eletrónica reduz-se a uma soma de Hamiltonianos de partícula única, o que significa que a Equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\left[-\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^K \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_\alpha e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} \right] \Psi = E\Psi \quad (\text{II.7})$$

poderá ser separada num conjunto de N equações, para cada um dos N eletrões do sistema, designadas por Equações de Hartree:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' - \sum_{\alpha=1}^K \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_\alpha e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} \right] \psi_i = E_i \psi_i \quad (\text{II.8})$$

A função de onda própria do Hamiltoniano eletrónico, $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$, será, no modelo de Hartree, igual ao produto das funções de onda individuais de cada eletrão [70, 71]:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) \cdots \psi_N(\mathbf{r}_N) \quad (\text{II.9})$$

No entanto, este produto de Hartree falha na descrição dos sistemas físicos, uma vez que não obedece ao princípio de exclusão de Pauli para os fermiões [72]. Este problema foi resolvido por Slater (1929) e Fock (1930) que, de forma independente, mostraram que a anti-simetrização da função de onda permitia a verificação do princípio de exclusão de Pauli. De modo a garantir esta anti-simetria, a função de onda foi então escrita com base no determinante de Slater, tal que:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{bmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \psi_1(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_1(\mathbf{r}_N) \\ \psi_2(\mathbf{r}_1) & \psi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_2(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\mathbf{r}_1) & \psi_N(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{bmatrix} \quad (\text{II.10})$$

Desta forma, obteve-se uma expressão para a função de onda que não distingue entre diferentes eletrões e que, ao mesmo tempo, se anula sempre que dois eletrões tenham as mesmas coordenadas ou a mesma função de onda de partícula única, respeitando assim o princípio de exclusão de Pauli [71].

Por outro lado, para que estas funções de onda sejam solução do Hamiltoniano total, as equações para cada um dos N eletrões terão de ser reescritas como:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' - \sum_{\alpha=1}^K \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_\alpha e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} \right] \psi_i - \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' = E_i \psi_i \quad (\text{II.11})$$

Como se observa, o conjunto de equações descrito em (II.11) contém um termo de troca adicional relativamente às equações de Hartree, que faz com que o sistema se torne muito mais difícil de resolver. E, embora este modelo, designado por modelo de Hartree-Fock, apresente melhorias em relação ao proposto inicialmente por Hartree, é ainda incompleto, uma vez que não tem em conta os efeitos quânticos de correlação entre eletrões. Para além disso, não é possível medir diretamente a função de onda para um conjunto particular de coordenadas, mas antes qual a probabilidade de N eletrões estarem num conjunto de coordenadas $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ ou, por outra, qual a densidade eletrónica numa determinada posição do espaço, \mathbf{r} [71].

Assim, e com vista a melhorar estas limitações, um modelo diferente, que adota um formalismo alternativo e é computacionalmente mais eficiente, tem vindo a ser bastante explorado. Este modelo é designado por teoria dos funcionais de densidade e irá ser descrito detalhadamente na secção seguinte.

II.1.2 Teoria dos funcionais de densidade

Um método alternativo para o cálculo das propriedades de um sistema com vários núcleos e eletrões é a teoria dos funcionais de densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*). A principal ideia por trás desta teoria é a de que as equações que descrevem o sistema poderão ser reescritas em termos da densidade eletrónica em vez da função de onda, e assenta em dois teoremas matemáticos fundamentais, provados por Hohenberg e Kohn (1964) [73], que se encontram enunciados em seguida.

- 1º Teorema de Hohenberg e Kohn

Considerando um conjunto de eletrões que se movem sob a influência de um potencial externo, $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, e da repulsão de Coulomb entre eles, existe uma correspondência direta entre a densidade eletrónica do estado fundamental e o potencial externo. Isto significa que o potencial externo é um funcional único da densidade eletrónica do estado fundamental e que esta densidade, por si só, especifica o potencial $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$. Uma vez que o Hamiltoniano do sistema fica determinado após se conhecer o potencial externo, então todas as propriedades do estado fundamental serão determinadas conhecendo apenas a densidade eletrónica do estado fundamental.

- 2º Teorema de Hohenberg e Kohn

De acordo com o primeiro teorema, a energia do estado fundamental poderá ser também escrita como um funcional da densidade eletrónica, $E[n(\mathbf{r})]$. Variando a densidade eletrónica, obtém-se o valor mínimo de energia para a verdadeira densidade eletrónica do estado fundamental, e a energia correspondente será a verdadeira energia de estado fundamental do sistema, isto é, aquela que corresponde à solução da equação de Schrödinger para o estado fundamental.

Assim, e de acordo com os teoremas de Hohenberg e Kohn, se se souber qual é a verdadeira forma do funcional da energia, $E[n(\mathbf{r})]$, então basta variar a densidade eletrónica, de forma a minimizar este funcional, para que se possa determinar as propriedades do estado fundamental do sistema em estudo.

Uma enorme vantagem de utilizar esta metodologia para resolver o problema de um sistema de muitas partículas prende-se com o facto de a densidade eletrónica ser uma função apenas de 3 variáveis, ao passo que a função de onda que é solução da equação de Schrödinger é uma função de $3N$ coordenadas. Contudo, a maior dificuldade agora passa por determinar verdadeira a forma do funcional $E[n(\mathbf{r})]$ que, à exceção do caso de um gás uniforme de eletrões, não é conhecido [71, 74].

Na verdade, melhores resultados foram obtidos quando Kohn e Sham (1965) [75] abordaram este problema, considerando como referência um sistema de eletrões que não interagem entre si. Neste sistema, as funções de onda próprias correspondem ao determinante de Slater das orbitais de partícula única, $\psi_i(\mathbf{r})$, de modo que a energia cinética, $T_s[n(\mathbf{r})]$, é dada por:

$$T_s[n(\mathbf{r})] = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla_i^2 \psi_i(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (\text{II.12})$$

Considerando que o potencial efetivo deste sistema de referência é tal que a densidade eletrónica do estado fundamental é igual à do sistema real, em que há interação entre os eletrões, então é possível separar o termo de energia cinética total numa componente que é igual à verdadeira energia cinética do sistema sem interações, $T_s[n(\mathbf{r})]$, e incluir as restantes contribuições no termo de troca e correlação, $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$, que inclui também os efeitos quânticos de troca e correlação.

De acordo com esta descrição, a energia total do sistema real poderá então ser escrita como um funcional da densidade, como:

$$\begin{aligned}
 E[n(\mathbf{r})] = & - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla_i^2 \psi_i(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + \\
 & + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + E_{\text{nuc}} + E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]
 \end{aligned} \tag{II.13}$$

Tal como já foi visto, o primeiro termo corresponde à energia cinética de um sistema de eletrões que não interagem entre si. Por sua vez, o segundo termo é designado por energia de Hartree e representa a energia de interação entre os eletrões e o potencial criado pela densidade eletrónica de todos os eletrões do sistema. O terceiro termo diz respeito à interação dos eletrões com o potencial externo (é aqui que se inclui a atração de Coulomb por parte dos núcleos), e o quarto termo representa a energia de repulsão entre núcleos. Por fim, o último termo corresponde à energia de troca e de correlação, e é o único cuja forma não é conhecida.

Aplicando o princípio variacional, tem-se como resultado um sistema de N equações de um eletrão único, conhecidas como as equações de Kohn-Sham [68, 76, 77]:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{\text{H}}[n(\mathbf{r})] + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] \right) \psi_i(\mathbf{r}) = E_i \psi_i(\mathbf{r}) \tag{II.14}$$

Aqui, $V_{\text{H}}[n(\mathbf{r})]$ é o potencial de Hartree, definido em (II.6), e $V_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]$ é o potencial de troca e correlação, definido simplesmente como a derivada da energia $E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]$ em ordem à densidade eletrónica:

$$V_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \tag{II.15}$$

No entanto, para resolver as equações de Kohn-Sham é necessário conhecer a densidade eletrónica, de modo a definir o potencial de Hartree, $V_{\text{H}}[n(\mathbf{r})]$. Contudo, para encontrar o valor desta densidade eletrónica é preciso conhecer as funções de onda dos eletrões individuais, e para isso é necessário resolver as equações de Kohn-Sham. Então,

este conjunto de equações deverá ser resolvido de uma forma auto-consistente, de acordo com o algoritmo seguinte [68, 71]:

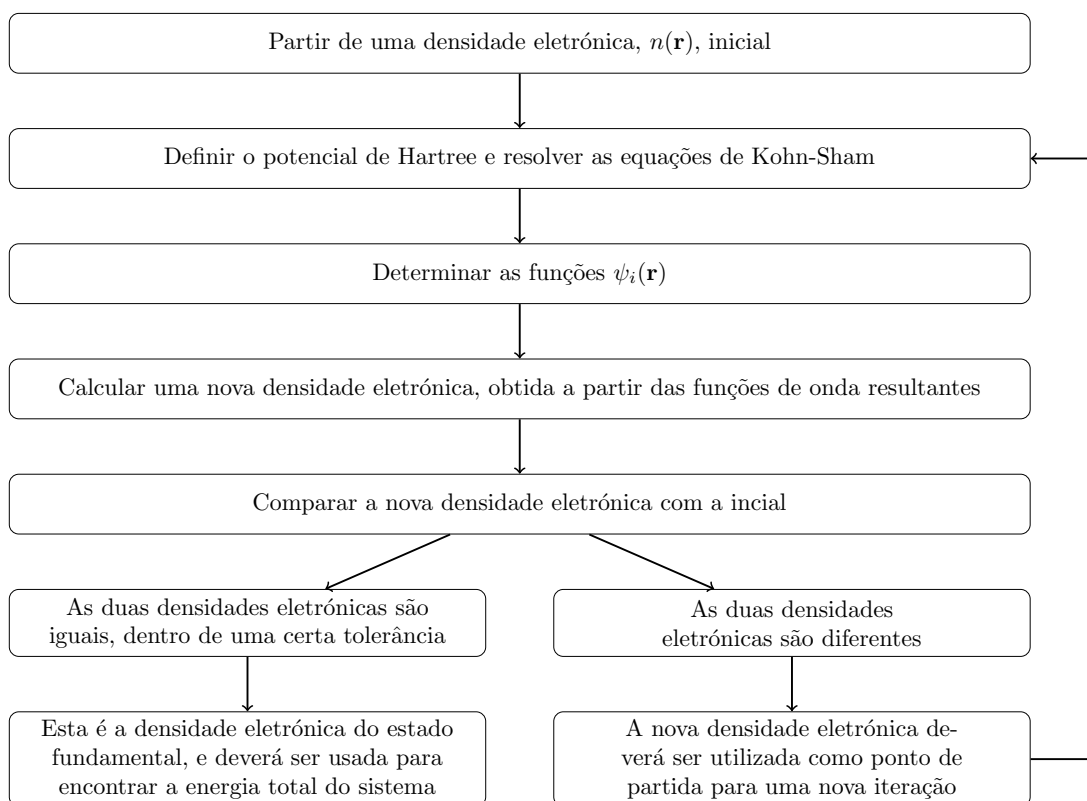


Figura II.1: Algoritmo utilizado para a resolução das equações de Kohn-Sham na teoria dos funcionais de densidade.

Deve-se notar neste ponto que, caso fossem conhecidas as formas exatas de $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ e de $V_{xc}[n(\mathbf{r})]$, a energia resultante das equações de Kohn-Sham seria a energia exata do estado fundamental do sistema. No entanto, como à exceção do caso de um gás uniforme de eletrões não é possível saber a forma destes funcionais, torna-se necessário fazer aproximações. Entre estas inclui-se a aproximação da densidade local (LDA do inglês *Local Density Approximation*), em que a energia de troca e correlação num dado ponto tem em conta o valor da energia de troca e correlação de um gás de eletrões uniforme para a densidade eletrónica desse ponto, a aproximação do gradiente generalizado (GGA do inglês *Generalized Gradient Approximation*), que utiliza também informações sobre o gradiente local da densidade eletrónica, entre outros. Assim, é possível controlar o nível de detalhe na descrição do sistema segundo a teoria DFT através da escolha do funcional da energia de troca e correlação [71].

No entanto, embora esta teoria concilie uma boa descrição dos diferentes sistemas físicos com um custo computacional não muito elevado, é necessário por vezes simplificá-la.

Uma primeira aproximação passa por considerar explicitamente apenas os eletrões de valência, uma vez que os eletrões das camadas mais interiores não participam ativamente nas ligações químicas. Para isso, os eletrões mais interiores são eliminados da descrição e o verdadeiro potencial do núcleo é substituído por um pseudopotencial, que tem em conta os efeitos não só dos núcleos, mas também dos eletrões das camadas mais interiores do átomo. Outra aproximação passa por considerar o número mínimo possível de funções da base na descrição das diferentes espécies do sistema [78].

Contudo, é por vezes desejável reduzir ainda mais o nível de complexidade do problema, de modo a conseguir avaliar sistemas de maiores dimensões numa escala de tempo que não seja excessivamente longa. Para isso, deverá ser considerado um modelo mais simples, que garanta que uma descrição razoável dos sistemas continua a ser possível, mas que exija um esforço computacional mais reduzido. Neste contexto, será abordado neste trabalho o modelo *tight binding* baseado na teoria dos funcionais de densidade (DFTB, do inglês *Density Functional Tight Binding*), cuja descrição e derivação a partir da teoria DFT será feita nas secções seguintes.

II.1.3 Modelo *tight binding*

O modelo *tight binding*, ou dos eletrões fortemente ligados, assume que os eletrões estão fortemente ligados ao átomo a que pertencem. Deste modo, de acordo com a formulação deste modelo, os eletrões encontram-se bastante localizados em torno de um só átomo, mas podem, ainda assim, interagir com os átomos vizinhos. Esta é uma aproximação que fornece uma descrição razoável da estrutura eletrónica das orbitais d dos metais de transição e dos isoladores [78, 79].

No caso em que não há qualquer possibilidade de interação entre átomos diferentes, a energia total do sistema corresponde à soma das energias de todos os átomos livres individuais.

Por outro lado, quando se considera a existência de uma interação, fraca e de curto alcance, entre átomos distintos, a energia eletrónica do sistema passa a escrever-se como:

$$E = \sum_n \varepsilon_n + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} V_{\text{rep}}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \quad (\text{II.16})$$

onde o último termo tem em conta as contribuições repulsivas para a energia do sistema, e é tipicamente escolhido de forma a reproduzir as propriedades do material, como é o caso das constantes de rede, do módulo volumétrico (módulo de *bulk*) e das constantes

elásticas [78,80]. Por sua vez, os valores de ε_n são obtidos através da resolução da equação:

$$\hat{H} |\Psi_n\rangle = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_i V_{\text{eff}}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|) \right) |\Psi_n\rangle = \varepsilon_n |\Psi_n\rangle \quad (\text{II.17})$$

Aqui, os estados próprios $\Psi_n(\mathbf{r})$ são escritos como combinações lineares das orbitais atômicas de valência, com simetria n , e localizadas em cada um dos átomos i , tal que:

$$\Psi_n(\mathbf{r}) = \sum_i c_i \phi_i^{(n)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (\text{II.18})$$

Então, a equação II.17 terá a forma:

$$\hat{H} |\Psi_n\rangle = \varepsilon_n |\Psi_n\rangle \Leftrightarrow \sum_i \hat{H} c_i |\phi_i^{(n)}\rangle = \sum_i \varepsilon_n c_i |\phi_i^{(n)}\rangle \quad (\text{II.19})$$

Ao projetar numa orbital atômica $\langle \phi_j^{(m)} |$, obtém-se então:

$$\sum_i c_i \left[\langle \phi_j^{(m)} | \hat{H} | \phi_i^{(n)} \rangle - \varepsilon_n \langle \phi_j^{(m)} | \phi_i^{(n)} \rangle \right] = 0 \quad (\text{II.20})$$

Considere-se agora a matriz do Hamiltoniano, cujos elementos, H_{ij} , são dados por:

$$H_{ij}^{nm} = \langle \phi_i^{(n)} | \hat{H} | \phi_j^{(m)} \rangle \quad (\text{II.21})$$

Neste caso, os elementos diagonais correspondem às energias próprias de cada átomo i , ao passo que os termos não diagonais desta matriz estão relacionados com o parâmetro de *hopping*, t_{ij}^{nm} , que caracteriza a transição de um eletrão de uma orbital n do átomo i para uma orbital m do átomo j e que, portanto, depende do tipo de orbitais envolvidas e da distância entre átomos. No modelo de *tight binding* é considerado que a interação entre átomos é fraca e de curto alcance, pelo que o termo de *hopping* deverá ter apenas em conta as transições entre átomos vizinhos próximos.

Defina-se, por outro lado, a matriz de sobreposição, cujos elementos S_{ij} são da forma:

$$S_{ij}^{nm} = \langle \phi_i^{(n)} | \phi_j^{(m)} \rangle \quad (\text{II.22})$$

e que está relacionada com a sobreposição das funções de onda de diferentes orbitais atômicas e diferentes átomos. Um exemplo de sobreposição de funções de onda numa rede a uma dimensão poderá ser visto na figura II.2.

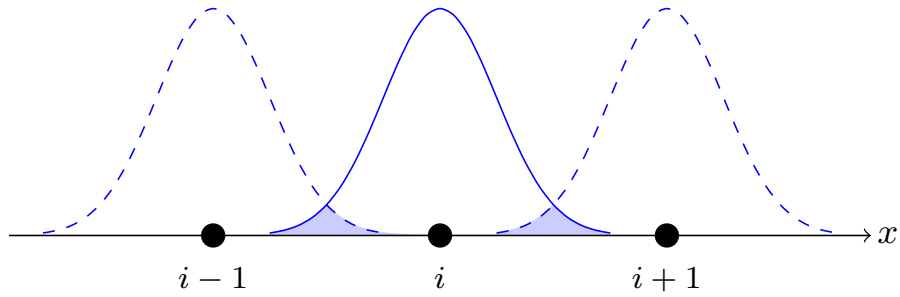


Figura II.2: Sobreposição de funções de onda de diferentes átomos numa rede a uma dimensão (representada a sombreado).

Com base nestas matrizes do Hamiltoniano e de sobreposição chega-se, finalmente, à equação secular a partir da qual é possível calcular o valor de cada um dos ε_n :

$$\sum_i c_i [H_{ij}^{nm} - \varepsilon_n S_{ij}^{nm}] = 0 \quad (\text{II.23})$$

A partir da resolução desta equação secular, é então possível determinar o valor da energia do sistema de acordo com o modelo *tight binding* [78, 80].

Deve-se notar que no modelo empírico de *tight binding*, em geral, as equações a resolver não são auto-consistentes, na medida em que o Hamiltoniano não depende das soluções da equação de Schrödinger, como acontecia anteriormente na teoria dos funcionais de densidade. Para além disso, os elementos de matriz do Hamiltoniano e de sobreposição são tipicamente tratados como parâmetros que são ajustados de uma forma empírica aos resultados experimentais. Isto faz com que os cálculos efetuados com recurso ao modelo *tight binding* sejam mais simples, e requeiram um menor esforço computacional, permitindo simular estruturas com um número muito elevado de átomos num intervalo de tempo relativamente curto. No entanto, as aproximações introduzidas por este modelo e a utilização de um grande número de parâmetros empíricos poderão levar à obtenção de resultados menos corretos para as propriedades eletrónicas de alguns sistemas, para além de que estes mesmos resultados não são transferíveis entre diferentes estruturas [80–82].

De forma a melhorar esta descrição, modelos mais sofisticados têm sido desenvolvidos, como é o caso do *tight binding* baseado na teoria dos funcionais de densidade. Neste modelo, os parâmetros a utilizar são derivados a partir de cálculos feitos com o DFT, o que permite uma melhor descrição dos sistemas e uma maior transferibilidade de resultados comparativamente ao modelo empírico de *tight binding*.

II.1.4 Tight binding baseado na teoria dos funcionais de densidade

A formulação do modelo *tight binding* baseado na teoria dos funcionais de densidade tem como ponto de partida a teoria dos funcionais de densidade anteriormente descrita. Tal como já foi visto (equação II.13), de acordo com o modelo DFT, a energia de um sistema de vários átomos pode ser escrita como um funcional da densidade eletrónica:

$$\begin{aligned}
 E[n(\mathbf{r})] = & - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla_i^2 \psi_i(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + \\
 & + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + E_{\text{nuc}} + E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]
 \end{aligned} \tag{II.24}$$

Esta é uma expressão exata, que permite calcular a energia do sistema em função da sua densidade eletrónica. No entanto, e tal como já foi referido, o valor de densidade que minimiza a energia não é, à partida, conhecido. Contudo, caso se saiba de uma forma aproximada qual a distribuição de densidades do sistema, então é possível tomar como ponto de partida uma densidade eletrónica de referência, $n_0(\mathbf{r})$, cujo valor é próximo da densidade $n(\mathbf{r})$ que minimiza a energia do sistema, a menos de uma pequena flutuação de carga $\delta n(\mathbf{r})$, tal que [83–85]:

$$n(\mathbf{r}) = n_0(\mathbf{r}) + \delta n(\mathbf{r}) \tag{II.25}$$

Na teoria dos funcionais baseada no *tight binding* é escolhida como densidade de referência do sistema uma sobreposição das densidades eletrónicas dos átomos individuais, $n_i(\mathbf{r}_i)$, de modo que [86, 87]:

$$n_0(\mathbf{r}) = \sum_i n_i(\mathbf{r}_i) \tag{II.26}$$

Por outro lado, e de acordo com o princípio variacional, a energia associada à densidade eletrónica de referência, $E[n_0(\mathbf{r})]$, deverá diferir da energia do estado fundamental, $E[n(\mathbf{r})]$, por um fator de segunda ordem em $\delta n(\mathbf{r})$, isto é [80]:

$$E[n_0(\mathbf{r})] - E[n(\mathbf{r})] = \mathcal{O}([\delta n(\mathbf{r})]^2) \tag{II.27}$$

Expandindo então em série de Taylor o termo de troca e de correlação até à segunda ordem nas flutuações de carga, tem-se que:

$$E_{\text{xc}}[n_0(\mathbf{r})+\delta n(\mathbf{r})] = E_{\text{xc}}[n_0(\mathbf{r})] + \int \frac{\delta E_{\text{xc}}[n_0(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \delta n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\delta^2 E_{\text{xc}}[n_0(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})\delta n(\mathbf{r}')} \delta n(\mathbf{r})\delta n(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}' \quad (\text{II.28})$$

Desta forma, a energia do sistema poderá ser escrita como:

$$\begin{aligned} E[n(\mathbf{r})] = & - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla_i^2 \psi_i(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\iint \frac{n_0(\mathbf{r})n_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}' + \right. \\ & + \iint \frac{n_0(\mathbf{r})\delta n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}' + \iint \frac{\delta n(\mathbf{r})n_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}' + \left. \iint \frac{\delta n(\mathbf{r})\delta n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}' \right] + \\ & + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n_0(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\delta n(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + E_{\text{nuc}} + E_{\text{xc}}[n_0(\mathbf{r})] + \\ & + \int \frac{\delta E_{\text{xc}}[n_0(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \delta n(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\delta^2 E_{\text{xc}}[n_0(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})\delta n(\mathbf{r}')} \delta n(\mathbf{r})\delta n(\mathbf{r}')d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}' \quad (\text{II.29}) \end{aligned}$$

Os termos com contribuições de primeira ordem em $\delta n(\mathbf{r})$ vão-se sempre cancelar, de modo que, reagrupando os restantes termos da equação II.29, se obtém finalmente:

$$\begin{aligned} E[n(\mathbf{r})] = & \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}[n_0(\mathbf{r})] + V_{\text{xc}}[n_0(\mathbf{r})] \right] \psi_i(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \\ & + E_{\text{nuc}} + E_{\text{xc}}[n_0(\mathbf{r})] - \frac{1}{2} \int V_{\text{H}}[n_0(\mathbf{r})]n_0(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} - \int V_{\text{xc}}[n_0(\mathbf{r})]n_0(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + \\ & + \frac{1}{2} \iint \left[\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + \frac{\delta^2 E_{\text{xc}}[n_0(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})\delta n(\mathbf{r}')} \right] \delta n(\mathbf{r})\delta n(\mathbf{r}')d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}' \quad (\text{II.30}) \end{aligned}$$

A primeira linha da equação II.30 corresponde à energia da parte eletrónica do sistema no caso em que a densidade eletrónica é a densidade de referência. Este termo depende somente de $n_0(\mathbf{r})$, não contemplando nenhuma transferência de cargas, e poderá ser escrito como:

$$\sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \hat{H}^{(0)} | \psi_i \rangle \quad (\text{II.31})$$

onde o $\hat{H}^{(0)}$ é o Hamiltoniano do sistema para uma densidade eletrónica $n_0(\mathbf{r})$, representado entre parêntesis na primeira linha da equação II.30 [84, 86].

O conjunto de termos da segunda linha, por sua vez, tem uma contribuição repulsiva e, por isso, é designado por energia de repulsão, E_{rep} . Considerando a densidade eletrónica de referência como uma sobreposição de densidades atómicas, então este termo de repulsão

não irá depender das flutuações de carga. Para além disso, devido ao efeito de *screening*, as contribuições de 3 ou mais centros para este termo de repulsão poderão ser desprezadas, e a energia de repulsão poderá ser aproximada por uma soma de potenciais entre pares de átomos [86, 87]:

$$E_{\text{rep}} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} V_{\text{rep}}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \quad (\text{II.32})$$

Finalmente, a última linha da equação II.30 contém as correções à energia devidas às flutuações da densidade eletrónica. Estas flutuações de carga do sistema podem ser escritas como uma soma das contribuições das flutuações de carga dos átomos individuais, $\delta n_i(\mathbf{r})$, cada um deles com uma diferença entre a população de Mulliken [88] e o número de eletrões de valência de um átomo livre igual a Δq_i . Neste caso, $\delta n(\mathbf{r})$ terá a forma:

$$\delta n(\mathbf{r}) = \sum_i \Delta q_i \delta n_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II.33})$$

Desta forma, a energia total do sistema devida às flutuações de carga, $E_{\delta n^2}$, poderá ser reescrita como:

$$E_{\delta n^2} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \Delta q_i \Delta q_j \iint \left[\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta^2 E_{\text{xc}}[n_0(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}')} \right] \delta n_i(\mathbf{r}) \delta n_j(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \quad (\text{II.34})$$

$$\Leftrightarrow E_{\delta n^2} \equiv \frac{1}{2} \sum_{i,j} \Delta q_i \Delta q_j \gamma_{ij} \quad (\text{II.35})$$

Deve-se neste ponto notar que, para grandes distâncias interatómicas, as contribuições de troca e de correlação ir-se-ão anular, e a energia devida às flutuações de densidade eletrónica passará a ter apenas uma contribuição proveniente da interação de Coulomb entre as cargas Δq_i e Δq_j . Por sua vez, no limite em que a distância entre átomos tende para zero, γ_{ii} poderá ser relacionado com o parâmetro de Hubbard, U_i , definido como a diferença entre a energia de ionização e a afinidade eletrónica. Assim, o valor do integral definido como γ_{ij} será apenas dependente da distância entre os átomos i e j e dos seus parâmetros de Hubbard correspondentes, U_i e U_j [82, 84, 86].

II.1.4.1 Cargas não auto-consistentes

No modelo DFTB com cargas não auto-consistentes (NSCC-DFTB, do inglês *Non-Self-Consistent Charge Density Functional Tight Binding*) são apenas considerados na expressão da energia do sistema os termos de ordem zero nas flutuações de carga, pelo que são desprezados todos os termos dependentes de $\delta n(\mathbf{r})$ e, conseqüentemente, a energia passa a ser determinada de uma de uma forma não auto-consistente. Assim, neste caso, a energia $E[n(\mathbf{r})]$ terá a forma:

$$E[n(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \hat{H}^{(0)} | \psi_i \rangle + E_{\text{rep}} \quad (\text{II.36})$$

$$\Leftrightarrow E[n(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{\text{eff}}[n_0(\mathbf{r})] \right) | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} V_{\text{rep}}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \quad (\text{II.37})$$

onde no potencial efetivo, V_{eff} , estão incluídas as contribuições:

$$V_{\text{eff}}[n_0(\mathbf{r})] = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}[n_0(\mathbf{r})] + V_{\text{xc}}[n_0(\mathbf{r})] \quad (\text{II.38})$$

Por outro lado, no modelo DFTB as funções de onda de Kohn-Sham, ψ_i , são expandidas numa combinação linear das orbitais atômicas de valência, tal que:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_n c_n \phi_i^{(n)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (\text{II.39})$$

Deste modo, a energia do sistema é determinada após a resolução da equação secular:

$$\sum_n c_n \left[H_{ij}^{(0)nm} - \varepsilon_i S_{ij}^{nm} \right] = 0 \quad (\text{II.40})$$

onde $H_{ij}^{(0)nm}$ e S_{ij}^{nm} correspondem, mais uma vez, aos elementos das matrizes do Hamiltoniano e de sobreposição, definidos anteriormente.

Como é possível observar, existe uma notável semelhança entre a formulação não auto-consistente da teoria DFTB, utilizando como base de funções combinações lineares de orbitais atômicas, e o modelo *tight binding* anteriormente descrito. Assim, embora a descrição deste modelo tenha como ponto de partida a teoria dos funcionais de densidade, com este nível de aproximação é recuperada a simplicidade do modelo *tight binding* [78].

No entanto, embora o método NSCC-DFTB consiga descrever alguns sistemas, como é o caso de moléculas homonucleares, de uma forma razoável e com um custo computa-

cional bastante reduzido, a sua descrição falha no que toca a moléculas heteronucleares ou semicondutores polares. Assim, de modo a obter uma descrição mais correta das propriedades eletrónicas da generalidade dos sistemas, e a permitir a transferibilidade de resultados entre diferentes estruturas, é necessário introduzir a auto-consistência das cargas no modelo DFTB [86, 87].

II.1.4.2 Cargas auto-consistentes

A formulação auto-consistente do modelo *tight binding* baseado na teoria dos funcionais de densidade (SCC-DFTB, do inglês *Self-Consistent Charge Density Functional Tight Binding*) tem em consideração a contribuição das flutuações de carga para a energia do sistema, de modo que esta terá a forma:

$$E[n(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \hat{H}^{(0)} | \psi_i \rangle + E_{\text{rep}} + E_{\delta n^2} \quad (\text{II.41})$$

$$\Leftrightarrow E[n(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \hat{H}^{(0)} | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} V_{\text{rep}}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \Delta q_i \Delta q_j \gamma_{ij} \quad (\text{II.42})$$

Considerando mais uma vez as funções de onda $\psi_i(\mathbf{r}_i)$ como combinações lineares de orbitais atómicas é então possível obter, com recurso ao princípio variacional, uma equação secular análoga à do caso não auto-consistente:

$$\sum_n c_n [H_{ij}^{nm} - \varepsilon_i S_{ij}^{nm}] = 0 \quad (\text{II.43})$$

Neste caso em que se consideram as flutuações de carga, os elementos de matriz H_{ij}^{nm} estão relacionados com os elementos da matriz do Hamiltoniano obtida no modelo NSCC-DFTB, $H^{(0)nm}_{ij}$, e com os elementos da matriz de sobreposição, S_{ij}^{nm} , por:

$$H_{ij}^{nm} = H^{(0)nm}_{ij} + \frac{1}{2} S_{ij}^{nm} \sum_k (\gamma_{ik} + \gamma_{jk}) \Delta q_k \quad (\text{II.44})$$

Contudo, os valores de Δq_i dependem das funções de onda $\psi_i(\mathbf{r})$ e, consequentemente, dos coeficientes c_n . Então, a equação II.43 terá de ser resolvida de uma forma auto-consistente, de acordo com o algoritmo representado na figura II.3:

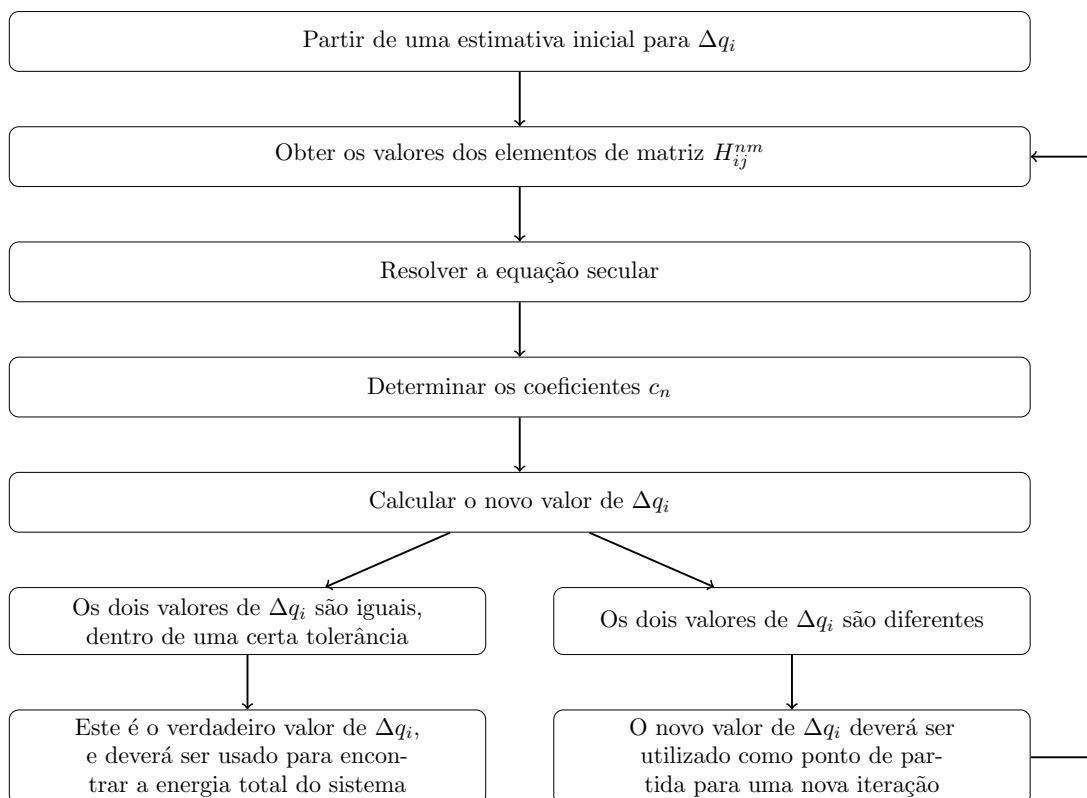


Figura II.3: Algoritmo utilizado para a resolução da equação secular no modelo *tight binding* baseado na teoria dos funcionais de densidade, na sua formulação auto-consistente.

A formulação auto-consistente do modelo DFTB, tendo em conta as contribuições das flutuações de carga, permite obter uma descrição mais correta dos diferentes sistemas comparativamente ao caso não auto-consistente, com uma razoável transferibilidade. Desta forma, o método SCC-DFTB tem sido amplamente utilizado no estudo quer de moléculas, quer de cristais, possibilitando um eficiente cálculo das propriedades dos vários sistemas, com um custo computacional não muito elevado [82, 84].

II.1.5 Parâmetros do *tight binding* baseado na teoria dos funcionais de densidade

Até este ponto, foi desenvolvido todo o formalismo subjacente ao modelo *tight binding* baseado na teoria dos funcionais de densidade. No entanto, a utilização deste método para a determinação das propriedades eletrónicas de diferentes sistemas requer ainda o cálculo de alguns parâmetros do modelo, como é o caso dos elementos de matriz do Hamiltoniano e de sobreposição e da energia de repulsão. Neste contexto, as secções seguintes serão dedicadas à obtenção destes diferentes parâmetros, que desempenham um papel fundamental na teoria DFTB.

II.1.5.1 Pseudo-átomos

Tal como já foi referido, no modelo DFTB a função de onda que é solução das equações de Kohn-Sham, $\psi_i(\mathbf{r})$, é escrita como uma combinação linear de orbitais atómicas, $\phi_i^{(n)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$.

No entanto, as orbitais atómicas dos átomos livres não representam fielmente as ligações existentes numa molécula ou cristal, uma vez que são muito difusas. De modo a melhorar esta representação, foram ao invés disso consideradas orbitais pertencentes a pseudo-átomos, isto é, que são soluções das equações de Kohn-Sham para um átomo neutro modificadas pela introdução de um termo adicional de confinamento, $V_{\text{conf}}(\mathbf{r})$, no Hamiltoniano correspondente, tal que [84]:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{\text{H}}[n_0(\mathbf{r})] + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}[n_0(\mathbf{r})] + V_{\text{conf}}(\mathbf{r}) \right) \phi_i^{(n)}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i^{(n)}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.45})$$

Este potencial de confinamento tem a forma:

$$V_{\text{conf}}(\mathbf{r}) = \left(\frac{r}{r_0} \right)^2 \quad (\text{II.46})$$

onde r_0 é um parâmetro, designado por raio de confinamento, que deverá ser ajustado utilizando o método DFT, com vista a reproduzir com precisão as estruturas de bandas e densidades de estados [89]. Embora o valor ótimo para o raio de confinamento dependa do tipo de ligações e do ambiente químico, é considerado sempre o mesmo valor para todas as interações de um mesmo elemento.

De qualquer das formas, a introdução dos pseudo-átomos confina as funções de onda, resultando numa base mais compacta, que permite uma melhor descrição das propriedades eletrónicas dos sistemas [84, 89].

II.1.5.2 Elementos da matriz de sobreposição

Uma vez conhecido o valor da função de onda dos pseudo-átomos, $\phi_i^{(n)}(\mathbf{r})$, é possível determinar os elementos da matriz de sobreposição, S_{ij}^{nm} , visto que:

$$S_{ij}^{nm} = \left\langle \phi_i^{(n)} \left| \phi_j^{(m)} \right. \right\rangle = \int \phi_i^{(n)*}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \phi_j^{(m)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) d^3\mathbf{r} \quad (\text{II.47})$$

Como é possível observar, estes elementos de matriz correspondem a integrais de dois centros, uma vez que dependem de funções de onda centradas em dois átomos distintos. Os valores destes integrais dependem não apenas do tipo de orbitais envolvidas, mas

também da sua orientação e da distância interatômica.

Estas orbitais poderão estar alinhadas segundo a direção \mathbf{r}_{ij} , que liga os centros dos átomos i e j , ou perpendicularmente à mesma, e todas as orientações possíveis poderão ser escritas como combinações lineares de orbitais paralelas e perpendiculares a esta direção, após uma rotação apropriada do eixo de coordenadas. Assim, por exemplo, caso as orbitais dos átomos i e j sejam ambas do tipo p , é possível escrever os elementos da matriz de sobreposição como uma combinação linear envolvendo os elementos de matriz em que ambas as orbitais estão orientadas segundo \mathbf{r}_{ij} (caso designado por $pp\sigma$), em que ambas estão orientadas de forma perpendicular a essa direção (caso $pp\pi$) e em que uma delas está orientada segundo \mathbf{r}_{ij} e a outra na direção perpendicular (estes integrais serão nulos por questões de simetria).

Estes integrais são definidos como integrais de Slater-Koster [90] e, para cada valor da distância interatômica, apenas um pequeno número de integrais diferentes, dependendo da simetria das orbitais envolvidas, necessita de ser calculado. No modelo DFTB, estes integrais são calculados previamente, em função da distância entre os átomos i e j , e os valores obtidos são armazenados e utilizados como parâmetros, o que faz com que não seja necessário calcular estes integrais após cada iteração, tornando assim os cálculos mais rápidos e computacionalmente menos exigentes [78, 84].

II.1.5.3 Elementos da matriz do Hamiltoniano

Tal como referido anteriormente, os elementos da matriz do Hamiltoniano têm a forma:

$$H_{ij}^{(0)nm} = \left\langle \phi_i^{(n)} \left| \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{\text{eff}}[n_0(\mathbf{r})] \right] \right| \phi_j^{(m)} \right\rangle \quad (\text{II.48})$$

$$\Leftrightarrow H_{ij}^{(0)nm} = \int \phi_i^{(n)*}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{\text{eff}}[n_0(\mathbf{r})] \right] \phi_j^{(m)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) d^3\mathbf{r} \quad (\text{II.49})$$

onde $V_{\text{eff}}[n_0(\mathbf{r})]$ é o potencial efetivo, avaliado para uma densidade eletrónica $n_0(\mathbf{r})$. Este potencial efetivo poderá ser aproximado por uma soma dos potenciais de Kohn-Sham considerando a densidade eletrónica de um pseudo-átomo neutro, mas sem introduzir o termo de confinamento:

$$V_{\text{eff}}[n_0(\mathbf{r})] = \sum_i V_i^{\text{KS}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (\text{II.50})$$

Deve-se aqui notar que a escolha destes potenciais é feita de modo a que, por um lado, a densidade eletrónica seja reproduzida de uma forma mais realista e, por outro, que a forma do potencial efetivo seja comparável com o verdadeiro potencial do cristal [89].

Para além disso, para os elementos diagonais é possível considerar apenas as contribuições de um centro, de modo a obter como valores as energias próprias dos átomos livres.

Por sua vez, para os termos não diagonais é possível assumir que a contribuição dos integrais de três centros é pequena e que, portanto, pode ser desprezada, de modo que os elementos de matriz neste caso serão dados por:

$$H^{(0)nm}_{ij} = \left\langle \phi_i^{(n)} \left| \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_i^{\text{KS}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) + V_j^{\text{KS}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \right] \right| \phi_j^{(m)} \right\rangle \quad (\text{II.51})$$

Como se pode notar, após introduzir as aproximações acima referidas, os elementos da matriz do Hamiltoniano passam a ser integrais de dois centros, que dependem mais uma vez das orbitais envolvidas e da distância entre átomos. Assim, é possível também neste caso aplicar as transformações de Slater e Koster, apresentadas na secção anterior, e tratar estes elementos de matriz apenas como parâmetros do modelo DFTB, que são previamente calculados e armazenados em tabelas, para que possam ser utilizados diretamente no cálculo das propriedades eletrónicas das diferentes estruturas [84, 89].

II.1.5.4 Potencial de repulsão

O último parâmetro a ser ajustado no modelo DFTB é o potencial de repulsão, que influencia os valores das energias e das forças.

Como já foi visto, a energia de repulsão de um sistema, de acordo com o DFTB, poderá ser aproximada por uma soma de potenciais de repulsão entre pares de átomos. Para cada par de átomos, i e j , e para cada distância interatómica, este potencial de repulsão é calculado como a diferença entre a energia do sistema determinada com recurso à teoria dos funcionais de densidade e a energia obtida pelo modelo DFTB sem considerar a contribuição repulsiva, isto é [89]:

$$V_{\text{rep}}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = E_{\text{DFT}}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) - E_{\text{DFTB}}^{\text{s/rep}}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \quad (\text{II.52})$$

Desta forma, os valores do potencial de repulsão são calculados *a priori* de acordo com o tipo de átomos envolvidos na ligação e com a distância entre eles, e são também considerados como parâmetros do modelo DFTB [84, 89].

Mostrou-se assim que o modelo DFTB pode ser derivado a partir do DFT, de modo a obter um modelo que, apesar de ser mais simples do ponto de vista computacional, descreve de uma forma razoável a maioria dos sistemas e permite uma grande transferibilidade de resultados, quando considerada a auto-consistência das cargas.

O maior sucesso desta teoria no que diz respeito à redução do esforço computacional advém do facto de considerar como parâmetros do modelo algumas quantidades que são difíceis de calcular do ponto de vista computacional, em particular os elementos de matriz do Hamiltoniano e de sobreposição. Estes parâmetros são tipicamente calculados a partir da teoria dos funcionais de densidade, de modo a garantir que os resultados obtidos forneçam a melhor descrição possível dos sistemas em estudo, com uma elevada transferibilidade.

Vários conjuntos de elementos foram já parametrizados de uma forma rigorosa por diversos autores, sendo que os parâmetros calculados estão disponíveis para a utilização por parte da comunidade científica na página de internet: <http://www.dftb.org>. Graças a isto, a implementação do modelo DFTB para o cálculo das propriedades eletrónicas dos materiais é feita de uma forma simples e eficaz, sem que o utilizador necessite de calcular previamente os parâmetros associados aos diferentes conjuntos de elementos já parametrizados.

Assim, em suma, o DFTB mostra ser um método de fácil implementação, que exige um reduzido esforço computacional e que permite calcular com razoável precisão as propriedades dos diferentes materiais, pelo que se revela uma boa alternativa para o estudo de sistemas de grandes dimensões, isto é, contendo um número elevado de átomos, numa escala de tempo tipicamente reduzida.

II.1.6 Aplicação do tight binding baseado na teoria dos funcionais de densidade

O modelo DFTB, na sua formulação auto-consistente e sem considerar os efeitos do spin, foi utilizado com recurso à versão 1.2 do *software DFTB⁺* [91], que se encontra disponível em <http://www.dftb-plus.info>.

Por sua vez, foram utilizados os parâmetros designados por *tiorg* [92], que estão disponíveis na página de internet <http://www.dftb.org>, para descrever os elementos em estudo neste trabalho (nomeadamente o titânio, oxigénio, carbono e hidrogénio) e respectivas ligações químicas.

No entanto, para que se possa tirar o máximo partido do *software* utilizado, de modo a obter resultados que traduzam o mais fielmente possível os sistemas físicos em estudo, é necessário ainda explorar alguns conceitos de física da matéria condensada. Neste contexto, pretende-se nas secções seguintes fazer uma ponte entre a formulação teórica do modelo DFTB explorada no capítulo anterior e a sua aplicação a sistemas reais, identificando as principais dificuldades e limitações inerentes à descrição destes sistemas e expondo as principais estratégias implementadas pelo *software DFTB+* e utilizadas neste trabalho para as colmatar.

II.1.6.1 Estruturas cristalinas

Neste trabalho, o modelo DFTB é utilizado para o cálculo das propriedades de estruturas cristalinas, constituídas por arranjos periódicos de átomos no espaço. Assim, de modo a reproduzir um cristal, é necessário considerar uma célula que consiste num volume contendo um conjunto de átomos em determinadas posições e que, ao ser repetido periodicamente, deverá preencher todo o espaço em todas as direções [71].

Por outro lado, de acordo com o teorema de Bloch, a função de onda de um eletrão num cristal poderá ser escrita como:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.53})$$

onde o termo exponencial representa uma onda plana e $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ é uma função que tem a periodicidade da célula, isto é:

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.54})$$

em que \mathbf{R} é um vetor da rede, que é escrito como uma combinação dos vetores da célula \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 , tal que:

$$\mathbf{R} = (n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3) \quad (\text{II.55})$$

Desta forma, para qualquer translação \mathbf{R} verifica-se que [79]:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.56})$$

De modo a obedecer ao teorema de Bloch, é então necessário definir novas funções da base, $\phi_i^{(n)}(\mathbf{k}, \mathbf{r})$, que, ao contrário das orbitais atómicas localizadas, se estendem por todo o cristal, tendo em conta a sua periodicidade:

$$\phi_i^{(n)}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \phi_{i,\mathbf{k}}^{(n)}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (\text{II.57})$$

Considerando esta nova base de funções, os elementos das matrizes do Hamiltoniano e de sobreposição passarão a ter a forma:

$$\begin{cases} H_{ij}^{nm}(\mathbf{k}) = \left\langle \phi_{i,\mathbf{k}}^{(n)}(\mathbf{r}) \left| \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \hat{H} \right| \phi_{j,\mathbf{k}'}^{(m)}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \right\rangle \\ S_{ij}^{nm}(\mathbf{k}) = \left\langle \phi_{i,\mathbf{k}}^{(n)}(\mathbf{r}) \left| \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \right| \phi_{j,\mathbf{k}'}^{(m)}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \right\rangle \end{cases} \quad (\text{II.58})$$

Deste modo, a equação secular poder-se-á reescrever como:

$$\sum_n c_n(\mathbf{k}) [H_{ij}^{nm}(\mathbf{k}) - \varepsilon_i(\mathbf{k}) S_{ij}^{nm}(\mathbf{k})] = 0 \quad (\text{II.59})$$

Conclui-se assim que, para estudar uma estrutura cristalina através da teoria DFTB, é possível tirar partido da periodicidade do sistema e avaliar apenas os átomos contidos na célula escolhida, para cada \mathbf{k} de uma forma independente [84].

II.1.6.2 Espaço recíproco

O espaço dos vetores \mathbf{k} introduzidos na secção anterior é designado por espaço recíproco. As posições no espaço recíproco são definidas com base nos vetores da rede recíproca \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 e \mathbf{b}_3 , que se relacionam com os vetores da célula da rede real por $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$, o que significa que:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} ; \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_2 \cdot (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)} ; \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_3 \cdot (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)} \quad (\text{II.60})$$

Deve-se aqui notar que a forma da célula definida pelos vetores da rede recíproca não é necessariamente igual à da célula no espaço real, e que a vetores maiores da célula correspondem vetores menores da rede recíproca [79, 93].

Por outro lado, a célula primitiva da rede recíproca é designada por primeira zona de Brillouin e é de enorme importância para o estudo das diferentes estruturas cristalinas. De facto, a determinação das propriedades dos cristais exige muitas vezes o cálculo de integrais definidos no espaço recíproco, sobre todos os possíveis valores de \mathbf{k} contidos na zona de Brillouin. De modo a reduzir o esforço computacional necessário para o cálculo destes integrais, os mesmos deverão ser avaliados de uma forma numérica, considerando

apenas um número finito de pontos no espaço recíproco.

Uma forma simples e muito utilizada para escolher os pontos a tratar, que está implementada no *software DFTB⁺*, foi proposta por Monkhorst e Pack [94], em 1976, e consiste em dividir a zona de Brillouin numa grelha de $M_1 \times M_2 \times M_3$ pontos igualmente espaçados entre si. O número de pontos a considerar em cada uma das direções deverá ser proporcional ao tamanho da zona de Brillouin nessa direção sendo que, quanto maior o número de pontos escolhido, maior precisão terão os cálculos, mas mais esforço computacional será necessário realizar. Assim, o número de pontos no espaço recíproco a considerar deverá ser escolhido de uma forma cuidada, de modo a permitir obter uma representação suficientemente precisa do sistema em estudo sem consumir demasiados recursos computacionais [71].

II.1.6.3 Estrutura de bandas

Num cristal, as interações entre átomos dão origem a uma estrutura de bandas, onde diferentes bandas de energia são separadas por regiões de energia proibida, chamadas de hiatos energéticos, ou *gaps* de energia.

O preenchimento das bandas de energia pelos eletrões do cristal é feito de acordo com uma distribuição de Fermi-Dirac, $f(E)$, descrita por:

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_F)/k_B T}} \quad (\text{II.61})$$

onde E_F é designada por energia de Fermi.

Esta distribuição encontra-se representada na figura II.4, para diferentes temperaturas. Em particular, no limite em que a temperatura é de 0 K, esta distribuição dá origem a uma função degrau, onde todos os estados com uma inferior a E_F se encontram ocupados e todos os estados com uma energia superior a E_F se encontram livres.

A estrutura de bandas é característica de cada cristal e influencia as suas propriedades eletrónicas e óticas. Por um lado, o dióxido de titânio é um material semiconductor, o que significa que a sua energia de Fermi se encontra localizada no interior de um *gap* energético. Por sua vez, o grafeno é um semiconductor de *gap* nulo, pelo que as suas bandas de valência e de condução se tocam para uma energia igual a E_F .

Isto significa que, para descrever corretamente as propriedades do grafeno na região da energia Fermi é necessário considerar para os cálculos um elevado número de pontos do espaço recíproco. Uma alternativa, existente no *software DFTB⁺*, passa por forçar as funções a integrar a variar de uma forma mais suave nesta região, considerando que o preenchimento das bandas é feito para uma temperatura finita não nula [71]. Em

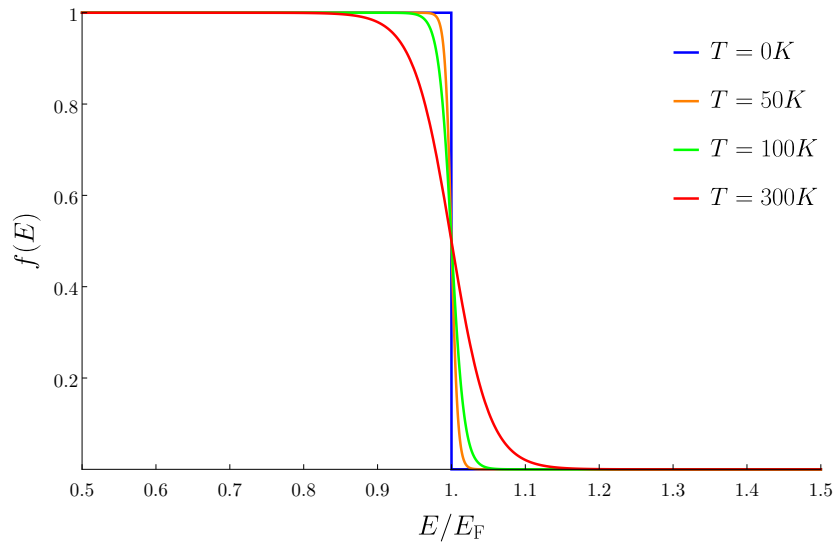


Figura II.4: Distribuição de Fermi-Dirac para diferentes temperaturas.

particular, foi considerado ao longo deste trabalho que o preenchimento das bandas de energia foi feito a uma temperatura de 100 K.

II.1.6.4 Dispersão de London

As interações de van der Waals, em particular a dispersão de London, são várias ordens de magnitude mais fracas do que as interações iónicas e covalentes, mas importantes no estudo de muitos processos fundamentais em física, química e biologia. Estas são interações atrativas, resultantes do facto de os átomos poderem induzir momentos dipolares uns nos outros [79, 95].

No entanto, o Hamiltoniano do modelo DFTB não inclui dispersão, pelo que se torna necessário incluir esta interação *a posteriori*, calculando separadamente a energia proveniente da dispersão, E_{disp} , e adicionando-a à energia total. O termo da energia de dispersão tem a forma:

$$E_{\text{disp}} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} U_{ij}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.62})$$

onde $U_{ij}(\mathbf{r})$ corresponde ao potencial de dispersão entre os átomos i e j , dado por:

$$U_{ij}(\mathbf{r}) = \begin{cases} d_{ij} \left[-2 \left(\frac{r_{ij}}{r} \right)^6 + \left(\frac{r_{ij}}{r} \right)^{12} \right], & r \geq r_0 \\ U_0 - U_1 r^5 - U_2 r^{10}, & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{II.63})$$

Assim, para grandes distâncias, o potencial de dispersão corresponde ao potencial clássico de Lennard-Jones, com parâmetros $d_{ij} = \sqrt{d_i d_j}$ e $r_{ij} = \sqrt{r_i r_j}$ que poderão ser estimados a partir do campo de forças universal e que se encontram tabelados para a maioria dos elementos químicos da tabela periódica [96]. No entanto, esta descrição falha para distâncias mais curtas, nomeadamente para distâncias inferiores a $r_0 = 2^{-1/6} r_{ij}$, que é o valor de r para o qual o potencial de Lennard-Jones é nulo, pelo que é necessário considerar uma forma diferente para o potencial de dispersão nessa região [86,95].

Espera-se que a dispersão assumira um papel bastante relevante no caso particular dos compósitos de dióxido de titânio com grafeno e com óxido de grafeno, uma vez que é esta interação que permite a ligação do grafeno/óxido de grafeno ao dióxido de titânio. Assim, a dispersão será sempre incluída na descrição de todos os sistemas considerados neste trabalho.

II.2 Modelação de estruturas

A presente secção é dedicada à modelação das diferentes estruturas a estudar neste trabalho. As estruturas mais simples, como é o caso do dióxido de titânio e do grafeno puros, foram diretamente obtidas a partir da base de dados cristalográfica *Crystallography Open Database*, disponível em <http://www.crystallography.net/cod/>. Por sua vez, estruturas mais complexas como a do óxido de grafeno e as dos compósitos de dióxido de titânio com grafeno e com óxido de grafeno foram construídas com o auxílio do *software Virtual NanoLab (VNL)*, da *QuantumWise*, disponível em <http://quantumwise.com/>.

Após a construção das estruturas, procedeu-se sempre à otimização da geometria, de modo a minimizar a energia do sistema. Isto foi feito com recurso ao método do gradiente conjugado, disponível no *software DFTB⁺*, iterando até à componente máxima da força a atuar nos átomos ser inferior a um determinado limite, que se definiu sempre como 10^{-4} Ha/Bohr. Em alguns casos, foi apenas permitido variar a posição dos átomos na célula ao otimizar a geometria, ao passo que noutras situações se permitiu também alterar o volume da célula durante a otimização.

II.2.1 Dióxido de Titânio

Tal como já foi referido anteriormente, o dióxido de titânio é um material polimorfo, que pode cristalizar em diferentes fases cristalinas. Neste trabalho, serão consideradas de uma forma independente tanto a fase anatase como a fase rutilo.

II.2.1.1 Anatase

A anatase apresenta uma rede cristalina tetragonal, contendo 12 átomos (4 de titânio e 8 de oxigénio) por célula unitária. Possui simetria $4/m\ 2/m\ 2/m$, pertencendo ao grupo espacial $I4_1/amd$. A sua estrutura encontra-se representada na figura II.5.

A geometria da anatase foi otimizada de forma a permitir variar as posições dos átomos e os comprimentos dos vetores da célula, mas não o ângulo entre eles, de modo a manter a rede tetragonal. Para a otimização da geometria foi considerada uma grelha de $10 \times 10 \times 4$ pontos no espaço recíproco.

Os parâmetros de rede obtidos para a anatase após a otimização da geometria apresentam-se na tabela II.1, onde também se encontram indicados os valores experimentais tabelados [97] para esses mesmos parâmetros e o respetivo desvio.

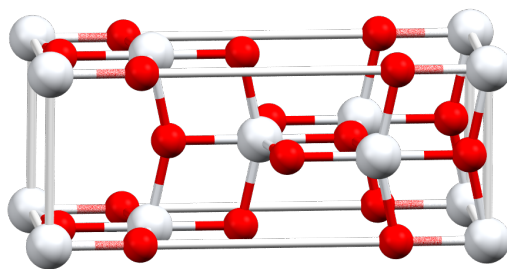


Figura II.5: Estrutura da anatase. A vermelho estão representados os átomos de oxigénio e a branco os átomos de titânio.

Tabela II.1: Parâmetros de rede obtidos para a anatase, após otimização da sua geometria.

	Parâmetros obtidos	Parâmetros experimentais	Desvio
a (Å)	3.7873	3.7845	0.07%
c (Å)	9.5198	9.5143	0.06%
c/a	2.5136	2.5140	0.02%

Observa-se assim que os parâmetros de rede calculados para a anatase após a otimização da sua geometria estão em concordância com os valores experimentais tabelados, tendo-se obtido sempre desvios inferiores a 1% em relação aos valores experimentais.

II.2.1.2 Rutilo

À semelhança da anatase, também o rutilo possui uma rede cristalina tetragonal. Esta contém 6 átomos por célula unitária, sendo 2 deles de titânio e os restantes 4 de oxigénio. Para além disso, o rutilo possui simetria $4/m\ 2/m\ 2/m$ e pertence ao grupo espacial $P4_2/mnm$. A sua estrutura apresenta-se na figura II.6.

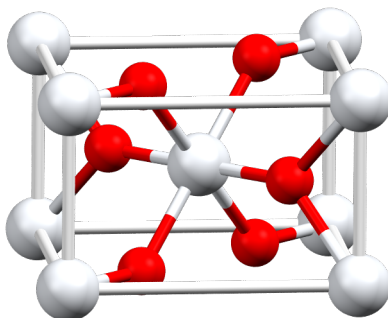


Figura II.6: Estrutura do rutilo. A vermelho estão representados os átomos de oxigénio e a branco os átomos de titânio.

Tal como no caso da anatase, também no rutilo a geometria foi otimizada através da variação das posições atómicas e do volume da célula. Para isso, foi considerado um conjunto de $6 \times 6 \times 12$ pontos no espaço recíproco.

Os parâmetros de rede obtidos para o rutilo após a otimização da sua geometria encontram-se registados na tabela II.2, por comparação com os valores experimentais tabelados [97].

Tabela II.2: Parâmetros de rede obtidos para o rutilo, após otimização da sua geometria.

	Parâmetros obtidos	Parâmetros experimentais	Desvio
a (Å)	4.6785	4.5937	1.85%
c (Å)	2.9980	2.9587	1.33%
c/a	0.6408	0.6441	0.51%

Como se verifica, os valores obtidos para os parâmetros de rede do rutilo com recurso ao modelo DFTB também se aproximam bastante dos experimentais, tendo-se obtido uma discrepância entre valores sempre inferior a 2%.

II.2.2 Grafeno

O grafeno é um alótropo bidimensional de carbono, que consiste numa camada monoatômica de grafite. No grafeno, os eletrões das orbitais $2s$, $2p_x$ e $2p_y$ do carbono formam uma orbital híbrida sp^2 , com a criação de ligações σ entre os átomos de carbono, o que confere a este material uma geometria planar, na qual os átomos se organizam numa estrutura favo de mel, como a representada na figura II.7. O grafeno possui uma rede hexagonal e contém dois átomos de carbono por célula unitária, pertencendo ao grupo espacial $P6/mmm$.

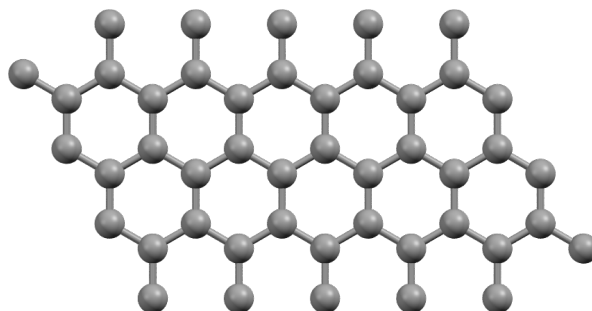


Figura II.7: Estrutura do grafeno. Todos os átomos representados são de carbono.

Embora o grafeno seja um material bidimensional, a célula a utilizar será periodicamente repetida nas três direções do espaço. Assim, e de modo a evitar a interação entre camadas de grafeno distintas, a célula construída deverá incluir um espaço vazio suficientemente grande na direção perpendicular ao plano do grafeno, como o ilustrado na figura II.8, de tal forma que a densidade eletrónica se anule na região de vácuo. Deve-se notar que, no modelo DFTB, a introdução de espaço vazio não acarreta nenhum aumento do esforço computacional, pelo que este poderá tomar valores tão elevados quanto desejado. Neste contexto, as dimensões da célula do grafeno foram escolhidas de forma a incluir um vácuo de 15 Å entre diferentes folhas de grafeno, como indicado na figura II.8.

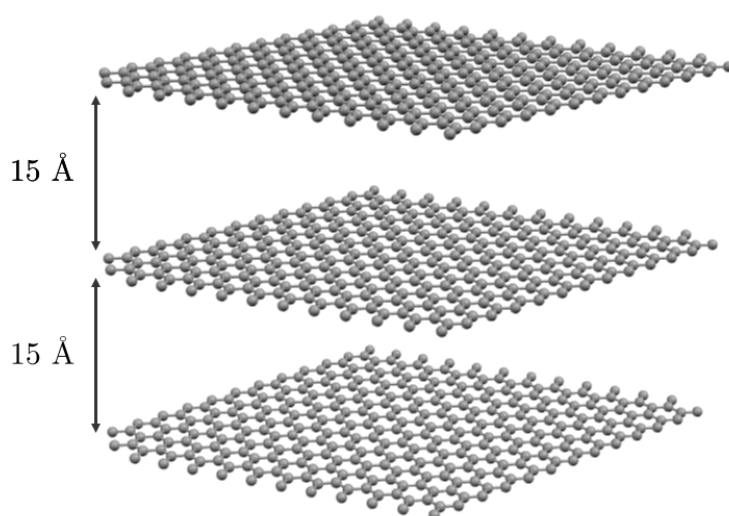


Figura II.8: Repetição periódica nas três direções do espaço da célula considerada para o grafeno, com indicação da distância existente entre diferentes folhas.

Para a otimização da geometria do grafeno foi considerada uma grelha de $40 \times 40 \times 1$ pontos no espaço recíproco. Foi permitido variar as posições dos átomos, bem como o comprimento dos vetores da célula, mantendo fixos os ângulos entre estes vetores.

Após a otimização da geometria foi determinado o comprimento de ligação entre os átomos de carbono no grafeno, tendo-se obtido o valor de 1.43 Å. O valor tabelado para este comprimento de ligação é de 1.42 Å [98], bastante próximo dos resultados obtidos.

II.2.3 Óxido de grafeno

O óxido de grafeno (GO, do inglês *Graphene Oxide*) é um material complexo, cuja estrutura não é ainda bem conhecida. Segundo o modelo mais aceite atualmente, o GO é obtido a partir da funcionalização do grafeno com grupos epóxido, hidróxilo, carboxilo,

carbonilo, entre outros. Os grupos funcionais presentes, bem como grau de oxidação, diferem de acordo com o processo de síntese do GO, pelo que não existe uma estrutura bem definida para este material [99, 100].

Os principais grupos funcionais observados na estrutura do GO são os grupos epóxido e hidróxilo. Neste contexto, serão estudados neste trabalho dois modelos distintos para o óxido de grafeno, considerando dois casos limite: um completamente funcionalizado com grupos epóxido e o outro totalmente funcionalizado com grupos hidróxilo. Em ambos os casos, a construção destas estruturas de grafeno funcionalizado foi feita com recurso ao *software VNL*.

II.2.3.1 Óxido de grafeno funcionalizado com grupos epóxido

Um dos modelos estudados neste trabalho para o óxido de grafeno considera a funcionalização do grafeno com grupos epóxido, nos quais um átomo de O se encontra ligado quimicamente a dois átomos de C da rede do grafeno, localizados à mesma distância do oxigénio. Neste caso, será considerado que o GO está completamente funcionalizado, o que significa que esta estrutura contém um rácio C:O igual a 2:1, estando os átomos de oxigénio localizados igualmente acima e abaixo do plano formado pelos átomos de carbono, como ilustra a figura II.9.

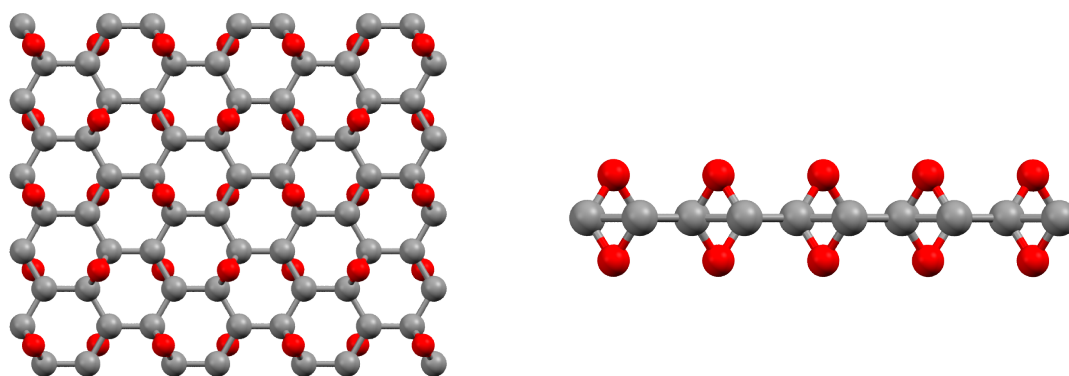


Figura II.9: Estrutura do óxido de grafeno, totalmente funcionalizado com grupos epóxido, antes da otimização da geometria, vista de cima (à esquerda) e de lado (à direita). A vermelho estão representados os átomos de oxigénio e a cinzento os átomos de carbono.

À semelhança do grafeno, também o óxido de grafeno é um material bidimensional, pelo que a célula considerada deverá incluir uma região de vácuo suficientemente extensa, de modo a que não haja interação entre diferentes camadas de GO ao repetir periodicamente a célula em todo o espaço. Assim, foi considerado neste caso um vácuo de 15 Å perpendicularmente à folha de GO.

Após a modelação da estrutura do óxido de grafeno totalmente funcionalizado com grupos epóxido, procedeu-se à otimização da sua geometria. Isto foi feito utilizando uma grelha de $40 \times 40 \times 1$ pontos no espaço recíproco e permitindo variar tanto as posições dos diferentes átomos como o comprimento dos vetores de célula.

Depois de otimizada a geometria, obteve-se uma estrutura ligeiramente corrugada, tal como representado na figura II.10. Esta corrugação é devida à presença dos átomos de oxigénio de ambos os lados do plano do carbono, que são responsáveis por converter as orbitais híbridas sp^2 em orbitais sp^3 , com geometria tetraédrica. O deslocamento vertical dos átomos de C em relação às suas posições na estrutura do grafeno foi de 0.14 \AA . Para além disso, os comprimentos de ligação entre átomos de carbono foram diferentes consoante estes estivessem ou não ligados a um átomo de oxigénio comum. Os valores obtidos para os vários comprimentos de ligação apresentam-se na figura II.10 e na tabela II.3.

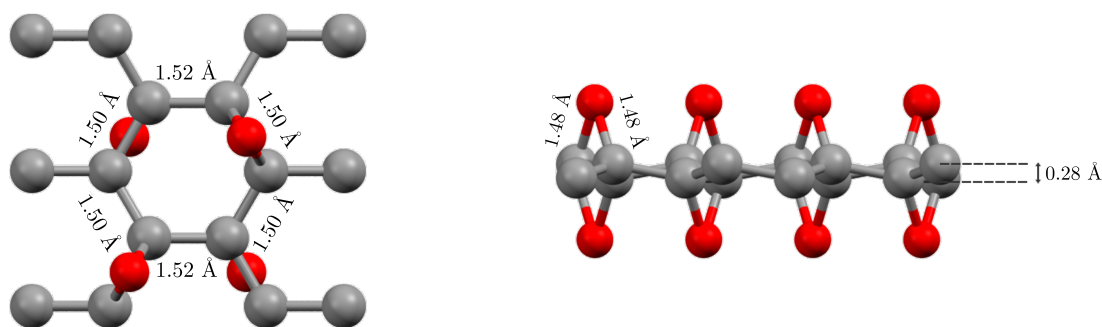


Figura II.10: Estrutura do óxido de grafeno, totalmente funcionalizado com grupos epóxido, após a otimização da geometria, vista de cima (à esquerda) e de lado (à direita), com indicação dos respetivos comprimentos de ligação.

Tabela II.3: Comprimentos de ligação do óxido de grafeno totalmente funcionalizado com grupos epóxido, após otimização da sua geometria.

Ligação	Comprimento (\AA)
C–C	1.52
C–C (ligados ao mesmo O)	1.50
C–O	1.48

II.2.3.2 Óxido de grafeno funcionalizado com grupos hidróxilo

O outro modelo considerado neste trabalho para a estrutura do GO consiste na funcionalização completa do grafeno com grupos hidróxilo. Neste caso, cada um dos átomos de C está ligado quimicamente a um átomo de O, que por sua vez se encontra ligado a um H, sendo neste caso o rácio C:O igual a 1:1. Esta estrutura encontra-se ilustrada na

figura II.11, estando os grupos hidróxilo localizados igualmente acima e abaixo do plano formado pelos átomos de carbono.

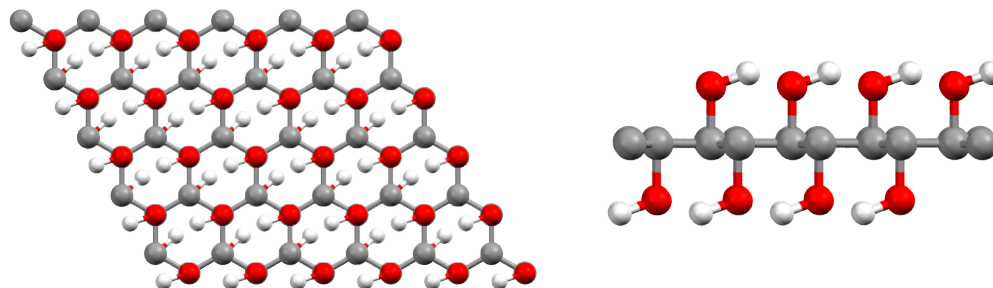


Figura II.11: Estrutura do óxido de grafeno, totalmente funcionalizado com grupos hidróxilo, antes da otimização da geometria, vista de cima (à esquerda) e de lado (à direita). A vermelho estão representados os átomos de oxigénio, a cinzento os átomos de carbono, e a branco os átomos de hidrogénio.

Mais uma vez, foi necessário incluir na célula uma região de vácuo perpendicularmente ao plano formado pelos átomos de carbono, neste caso com um comprimento de 15 Å, de modo a ter em conta a bidimensionalidade do óxido de grafeno.

A geometria desta estrutura foi então otimizada, considerando para isso uma grelha de $40 \times 40 \times 1$ pontos no espaço recíproco. Neste caso, foi permitido variar as posições dos diferentes átomos e o comprimento dos vetores de célula.

Após otimizar a geometria, verificou-se mais uma vez que a estrutura obtida era corrugada. Neste caso, a deslocação vertical dos átomos de C em relação às suas posições na estrutura do grafeno foi de 0.24 Å, consideravelmente superior à que verificava no caso em que o GO estava totalmente funcionalizado com grupos epóxido. Os comprimentos de ligação obtidos após a otimização da geometria apresentam-se na figura II.12 e na tabela II.4. Neste caso, deve-se notar que os valores dos comprimentos de ligação entre átomos de carbono dependem do facto de a ligação C–C em questão estar ou não orientada segundo a mesma direcção da ligação O–H.

Tabela II.4: Comprimentos de ligação do óxido de grafeno totalmente funcionalizado com grupos hidróxilo, após otimização da sua geometria.

Ligação		Comprimento (Å)
C–C		1.61
C–C	(direção da ligação O–H)	1.59
C–O		1.45
O–H		1.00

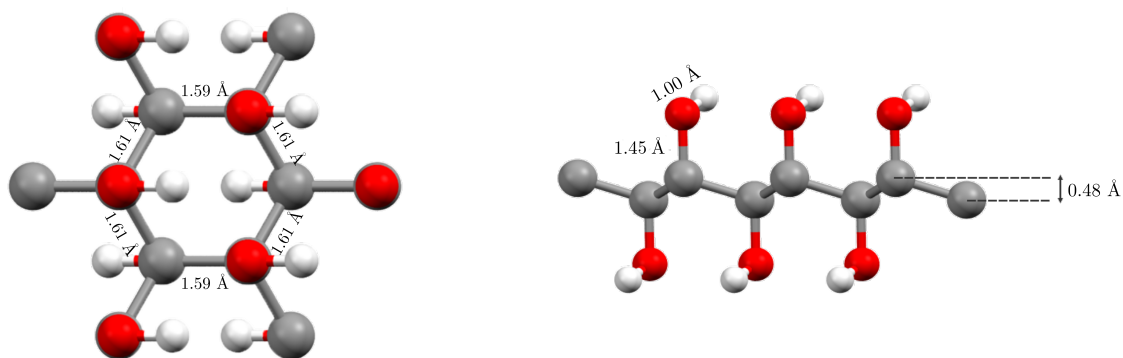


Figura II.12: Estrutura do óxido de grafeno, totalmente funcionalizado com grupos hidróxilo, após a otimização da geometria, vista de cima (à esquerda) e de lado (à direita), com indicação dos respectivos comprimentos de ligação.

II.2.4 Compósitos de dióxido de titânio com grafeno

Para o estudo dos compósitos de dióxido de titânio com grafeno foram modeladas interfaces entre uma superfície de TiO_2 e uma folha de grafeno.

As superfícies de dióxido de titânio foram construídas com auxílio das ferramentas disponíveis no *software VNL*, através da clivagem do material *bulk* ao longo do plano com índices de Miller (hkl) correspondentes à superfície em questão. Para o estudo das superfícies, as estruturas construídas devem ter um número finito de camadas na direção perpendicular à superfície considerada, mas ser periodicamente infinitas ao longo das duas outras direções do espaço. De modo a conseguir isso, as superfícies foram modeladas na forma de *slabs*, considerando células contendo um espaço vazio suficientemente grande acima da superfície a analisar, para que não haja interações entre *slabs* distintas.

Por outro lado, a criação das interfaces foi também feita através do *software VNL*, colocando uma folha de grafeno a uma curta distância acima das superfícies anteriormente construídas. Uma vez que o grafeno e as *slabs* de TiO_2 possuem diferentes parâmetros de rede, torna-se necessário não só repetir as células unitárias de cada uma destas estruturas várias vezes em ambas as direções, mas também rodar o grafeno sobre o TiO_2 , para assim minimizar as tensões da rede, que advêm do facto de as duas superfícies não serem totalmente comensuráveis. Deve-se notar neste ponto que as propriedades eletrónicas do grafeno dependem fortemente da distorção da célula considerada, pelo que neste trabalho foi sempre a *slab* de TiO_2 a ser ligeiramente deformada, de modo a corresponder às dimensões do grafeno. Para além disso, as células consideradas para as interfaces necessitam também de possuir um espaço vazio acima do plano do grafeno, suficientemente elevado para impedir a interação entre diferentes interfaces.

Um esquema exemplificativo das etapas relativas à modelação de uma interface, neste caso entre a superfície (101) da anatase e o grafeno, apresenta-se na figura II.13.

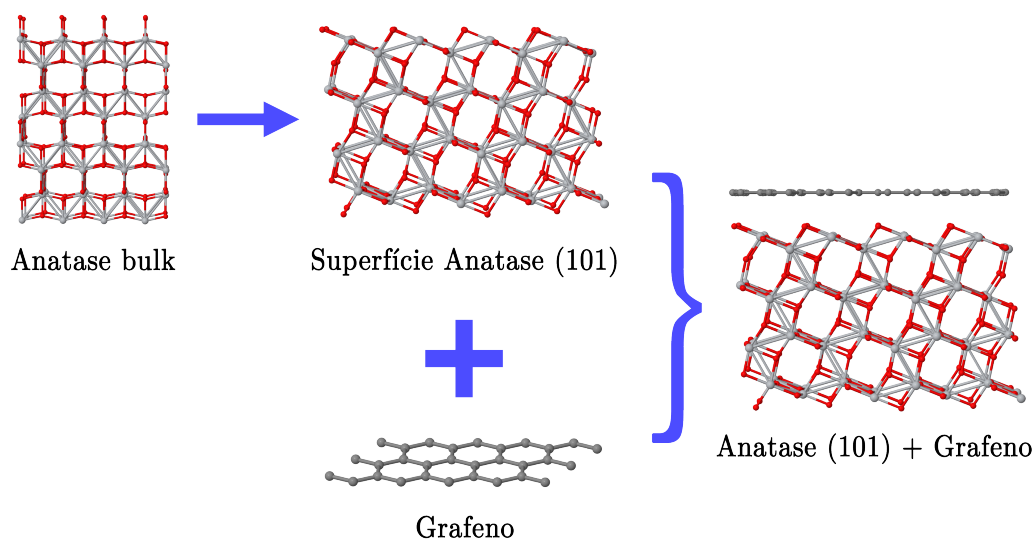


Figura II.13: Representação esquemática das várias etapas consideradas na modelação de uma interface, neste caso entre a superfície (101) da anatase e o grafeno.

Neste trabalho, em particular, foram consideradas de uma forma separada as interfaces anatase/grafeno e rutilo/grafeno. Nas subsecções seguintes serão dados mais detalhes acerca da modelação de cada uma destas interfaces em particular.

II.2.4.1 Interface anatase/grafeno

A modelação da interface anatase/grafeno foi feita de acordo com a descrição anterior. Neste trabalho, em particular, foi escolhida a superfície (101) da anatase, que é a mais estável termodinamicamente. Para o efeito, foi considerada uma *slab* com apenas duas camadas de espessura, cada uma contendo 6 planos atómicos, e com uma região de vácuo de 15 Å, tal como a representada na figura II.14.

A geometria da superfície foi relaxada, utilizando uma grelha de $20 \times 8 \times 1$ pontos no espaço recíproco, de modo a permitir variar as posições dos átomos contidos na camada superior, tal como indica a figura II.14. As posições dos átomos dos planos atómicos inferiores, por sua vez, foram fixadas de modo a reproduzir a geometria do material *bulk*. Para além disso, foram também fixadas as dimensões da célula durante a otimização.

Após relaxar a geometria da *slab* de anatase, foi então construída a interface entre a superfície (101) da anatase e o grafeno. A célula considerada para esta interface inclui todos os átomos representados nas partes destacadas da figura II.15, num total de 348 átomos, sendo 144 de C e os restantes de Ti e O. Para além disso, a escolha desta

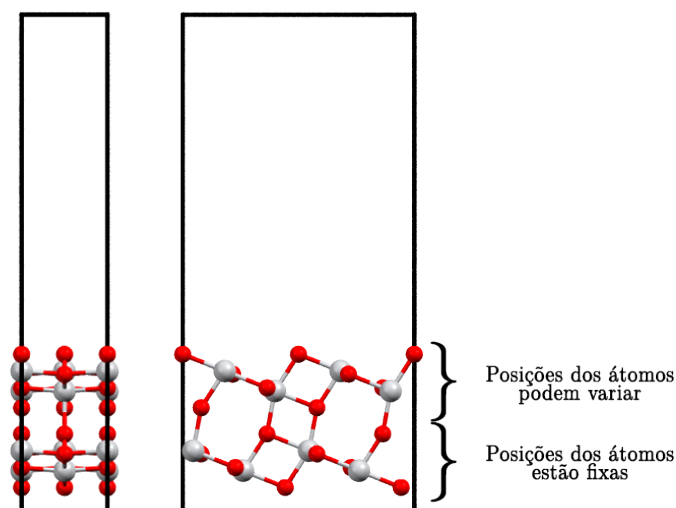


Figura II.14: *Slab* de anatase (101) com duas camadas. Vista ao longo do vetor **b** (à esquerda) e do vetor **a** (à direita) da célula, com indicação dos átomos que se podem mover durante a otimização da geometria.

célula permitiu obter uma distensão da rede de 0.80%, que foi aplicada somente à *slab* de TiO_2 . Foi também incluído na célula um vácuo de 25 Å perpendicularmente à interface anatase/grafeno.

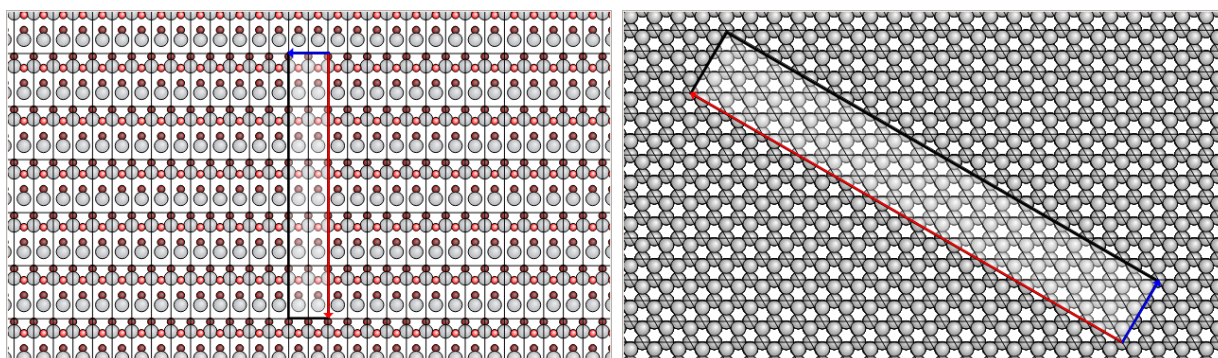


Figura II.15: Representação das células unitárias de anatase (101) e de grafeno, vistas de cima, com destaque para o conjunto de átomos incluídos na célula da interface anatase/grafeno. A vermelho encontra-se representado o vetor **a** e a azul o vetor **b** da célula da interface.

A geometria desta interface foi otimizada utilizando um conjunto de $2 \times 12 \times 1$ pontos no espaço recíproco. Ao longo da otimização foi permitido variar as posições dos átomos do grafeno e dos planos atômicos superiores da *slab* de anatase, ao passo que os átomos localizados na camada inferior da anatase (101) mantiveram novamente a sua posição fixa, de modo a corresponder à geometria do material *bulk*. Os tamanhos dos vetores da célula e respetivos ângulos entre eles foram também fixados ao longo da otimização.

Após otimização da geometria, os átomos da interface anatase/grafeno dispuseram-se de acordo com o representado na figura II.16. A distância final medida entre a folha de grafeno e a superfície (101) da anatase foi de 2.87 Å. Este valor está de acordo com os determinados por Ferrigi *et al.* [65], que realizaram cálculos de DFT utilizando o *software Crystal14* e obtiveram distâncias de 2.77 Å, para um funcional HSE06-D2, e de 2.84 Å, considerando funcionais PBE-D2 e B3LYP-D.

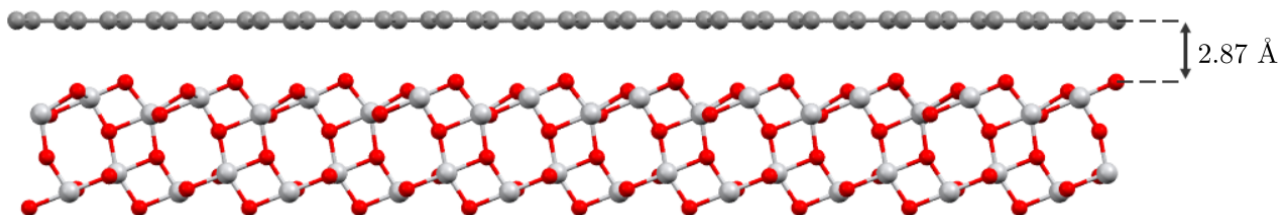


Figura II.16: Interface anatase/grafeno obtida após a otimização da geometria, vista ao longo do vetor \mathbf{b} da célula, com indicação da distância entre a superfície (101) da anatase e a folha de grafeno.

Para além disso, foi também determinada a energia de adesão desta interface, definida como a diferença entre a energia total da interface e as energias da *slab* de TiO_2 e da folha de grafeno individualmente, tal que:

$$E_{\text{adesao}} = E_{\text{interface}} - E_{\text{TiO}_2} - E_{\text{grafeno}} \quad (\text{II.64})$$

Para o caso da interface anatase/grafeno, a energia de adesão obtida foi de -3.96 eV, o que equivale a -0.028 eV por átomo de carbono. Este valor é cerca de metade dos calculados por Ferrigi *et al.* [65], que obtiveram -0.042 eV/átomo para um funcional PBE-D2, -0.048 eV/átomo utilizando um funcional B3LYP-D e -0.044 eV/átomo considerando um funcional HSE06-D2. Deve-se notar que o facto de energia de adesão ser negativa significa que a interface em estudo é estável.

II.2.4.2 Interface rutilo/grafeno

A modelação da interface rutilo/grafeno foi feita de uma forma análoga à da interface anatase/grafeno. No caso do rutilo, a superfície mais estável é a (110), pelo que foi esta a escolhida para a modelação desta interface. Para isso, foi considerada uma *slab* com duas camadas de espessura, cada uma com três planos atômicos, e com uma região de vácuo de 15 Å, como a apresentada na figura II.17.

Para a otimização da geometria foram considerados $20 \times 8 \times 1$ pontos no espaço

recíproco. Mais uma vez, foi permitido relaxar as posições dos átomos da camada superior, ao passo que os átomos da camada inferior foram mantidos fixos de modo a reproduzir a geometria do material *bulk*, como indicado na figura II.17. Por outro lado, não foi permitido variar nem a forma nem o volume da célula.

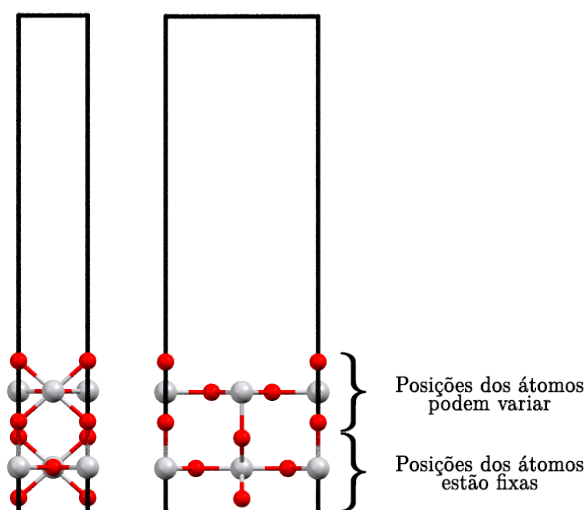


Figura II.17: *Slab* de rutilo (110) com duas camadas. Vista ao longo do vetor **b** (à esquerda) e do vetor **a** (à direita) da célula, com indicação dos átomos que se podem mover durante a otimização da geometria.

A interface entre a superfície (110) do rutilo e o grafeno foi então construída após a otimização da geometria da *slab* de rutilo. A célula considerada nesta situação é composta pelas várias células unitárias destacadas na figura II.18 e inclui um vácuo de 25 Å. No total, contém 584 átomos, sendo 224 deles de carbono e os restantes de titânio e oxigénio. A escolha desta célula permitiu obter uma distorção da rede de apenas 0.11%, que foi aplicada somente à *slab* de rutilo.

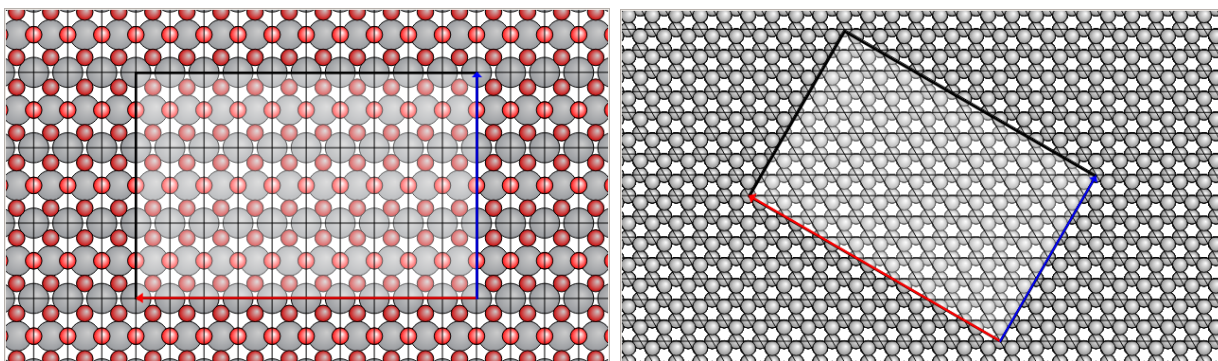


Figura II.18: Representação das células unitárias de rutilo (110) e de grafeno, vistas de cima, com destaque para o conjunto de átomos incluídos na célula da interface rutilo/grafeno. A vermelho encontra-se representado o vetor **a** e a azul o vetor **b** da célula da interface.

Para a otimização da geometria da interface rutilo/grafeno foi considerado um conjunto de $4 \times 6 \times 1$ pontos no espaço recíproco. As posições dos átomos da camada inferior do rutilo foram novamente fixadas, para corresponderem à geometria do material *bulk*. Todos os restantes átomos puderam alterar livremente as suas posições. Para além disso, não foi permitido variar as dimensões da célula.

Após a otimização da geometria, os diferentes átomos da interface dispuseram-se conforme representado na figura II.19. A distância medida entre a superfície (110) do rutilo e o grafeno foi de 2.91 Å, um valor ligeiramente superior aos 2.75 Å reportados por Du *et al.* [63] utilizando a teoria dos funcionais de densidade na aproximação LDA.

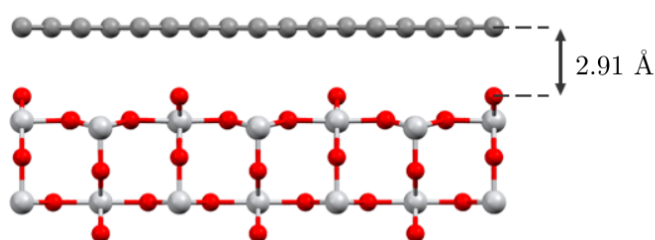


Figura II.19: Interface rutilo/grafeno obtida após a otimização da geometria, vista ao longo do vetor \mathbf{a} da célula, com indicação da distância entre a superfície (110) do rutilo e a folha de grafeno.

Por sua vez, a energia de adesão calculada para esta interface foi de -5.23 eV, o que, normalizando pelo número de átomos de carbono, corresponde a -0.021 eV/átomo, de acordo com os -0.023 eV/átomo obtidos para esta interface rutilo/grafeno pelos autores anteriormente mencionados [63].

II.2.5 Compósitos de dióxido de titânio com óxido de grafeno

A estrutura dos compósitos de dióxido de titânio com óxido de grafeno foi reproduzida através da modelação de interfaces entre uma superfície de TiO_2 e uma folha de GO. Estas interfaces foram construídas de uma forma análoga às interfaces TiO_2 /grafeno, descritas na secção anterior.

Neste caso, apenas se considerou a estrutura do GO totalmente funcionalizado com grupos epóxido. Por sua vez, para o dióxido de titânio foram escolhidas novamente as superfícies (101) da anatase e (110) do rutilo. As *slabs* de TiO_2 utilizadas neste caso foram exatamente as mesmas que foram previamente construídas e relaxadas durante o estudo das interfaces anatase/grafeno.

II.2.5.1 Interface anatase/óxido de grafeno

A interface entre a anatase e o óxido de grafeno foi construída a partir da *slab* de anatase (101), com duas camadas, cuja geometria foi otimizada previamente. O número de repetições desta *slab* e da célula unitária do GO utilizado para a construção da interface anatase/óxido de grafeno apresenta-se na figura II.20. No total, a célula considerada para a interface possui 576 átomos, onde 264 deles fazem parte da estrutura do GO e os restantes 312 pertencem à superfície (101) da anatase. A distensão da rede neste caso foi de 0.42%, e foi aplicada somente ao TiO_2 . Foi também incluído na célula um vácuo de 25 Å perpendicularmente à folha de GO.

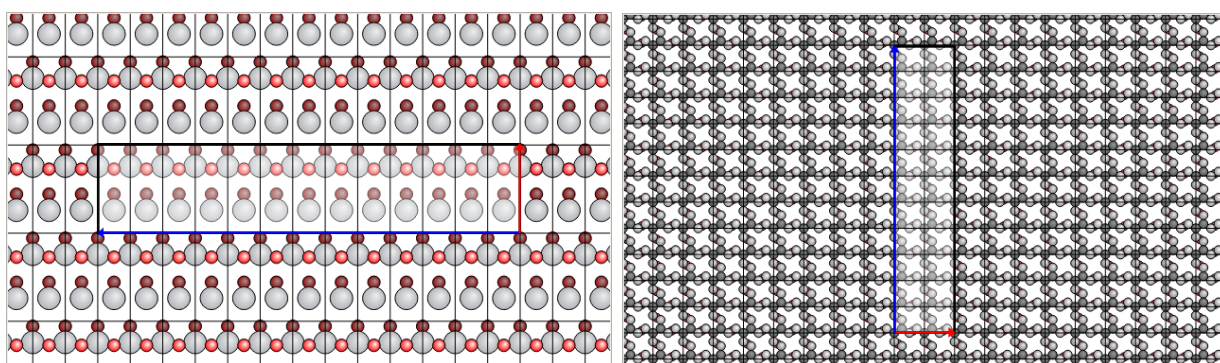


Figura II.20: Representação das células unitárias de anatase (101) e de óxido de grafeno totalmente funcionalizado com grupos epóxido, vistas de cima, com destaque para o conjunto de átomos incluídos na célula da interface anatase/óxido de grafeno. A vermelho encontra-se representado o vetor \mathbf{a} e a azul o vetor \mathbf{b} da célula da interface.

Após a modelação desta interface, a sua geometria foi otimizada, utilizando para isso uma grelha de $10 \times 2 \times 1$ pontos no espaço recíproco. Ao longo da otimização foi permitido variar as posições dos átomos da estrutura do GO e da camada superior da *slab* de anatase. Os átomos da camada inferior da anatase (101) foram mais uma vez mantidos fixos, de modo a que a sua geometria correspondesse à do material *bulk*. Os vetores da célula foram também fixados ao longo da otimização.

A disposição dos diferentes átomos da interface após a otimização da geometria apresenta-se na figura II.21. A distância medida entre a superfície da anatase e o GO foi de 2.53 Å, uma separação bastante inferior à das interfaces de TiO_2 /grafeno.

Por outro lado, a energia de adesão calculada nesta situação foi de -1.10 eV. Este valor é, mais uma vez, negativo, indicando que esta interface entre a anatase (101) e o GO totalmente funcionalizado com grupos epóxido é estável. Normalizando esta energia pelo número total de átomos de carbono do GO, obtém-se como resultado -0.006 eV/átomo, um valor consideravelmente inferior ao das interfaces TiO_2 /grafeno.

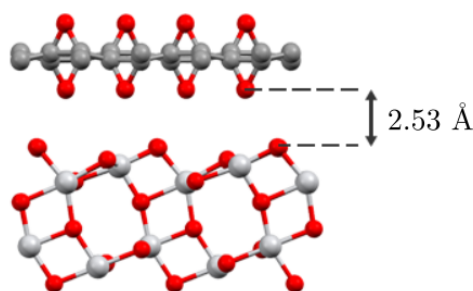


Figura II.21: Interface anatase/óxido de grafeno obtida após a otimização da geometria, vista ao longo do vetor **b** da célula, com indicação da distância entre a superfície (101) da anatase e o óxido de grafeno.

II.2.5.2 Interface rutilo/óxido de grafeno

Para a modelação da interface rutilo/óxido de grafeno foi considerada a *slab* de rutilo (101), com duas camadas de espessura, construída e relaxada anteriormente, bem como a estrutura de GO totalmente funcionalizada com grupos epóxido. A célula desta interface inclui várias células unitárias de rutilo (101) e de GO, explicitadas nos esquemas da figura II.22, e uma região de vácuo de 25 Å. No total, esta estrutura é constituída por 468 átomos, dos quais 216 pertencem ao óxido de grafeno e os restantes 252 ao rutilo. A distensão da rede neste caso é de 0.30%, aplicada unicamente à *slab* de rutilo (101).

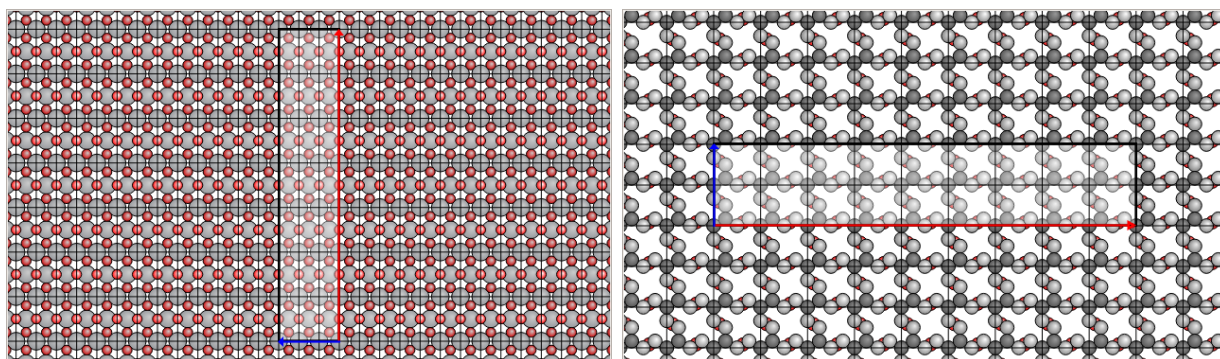


Figura II.22: Representação das células unitárias de rutilo (110) e de óxido de grafeno totalmente funcionalizado com grupos epóxido, vistas de cima, com destaque para o conjunto de átomos incluídos na célula da interface rutilo/óxido de grafeno. A vermelho encontra-se representado o vetor **a** e a azul o vetor **b** da célula da interface.

A geometria desta interface foi otimizada considerando um conjunto de $2 \times 12 \times 1$ pontos no espaço recíproco e permitindo variar as posições de todos os átomos pertencentes à estrutura do GO, bem como dos contidos na camada superior da *slab* de rutilo. Mais uma vez, os átomos da camada inferior do rutilo e o volume da célula foram fixados durante a otimização.

Após otimizar a geometria da interface, os átomos desta estrutura distribuíram-se como representado na figura II.23. A distância final medida entre a superfície (110) do rutilo e o GO foi de 2.92 Å, um valor bastante semelhante ao da distância medida no caso da interface rutilo/grafeno. Por sua vez, a energia de adesão calculada para esta interface foi de -0.97 eV, o que corresponde a -0.008 eV/átomo quando normalizada pelo número de átomos de carbono presentes na estrutura. Este valor é muito próximo do obtido para a interface entre a anatase e o GO mas, mais uma vez, muito inferior aos das interfaces TiO_2 /grafeno.

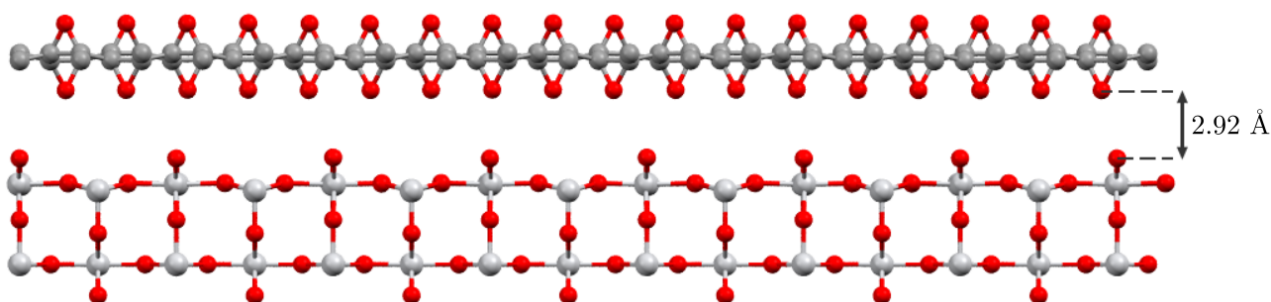


Figura II.23: Interface rutilo/óxido de grafeno obtida após a otimização da geometria, vista ao longo do vetor \mathbf{b} da célula, com indicação da distância entre a superfície (110) do rutilo e o óxido de grafeno.

Em suma, foi possível utilizar o modelo DFTB para otimizar as estruturas da anatase, rutilo e grafeno disponíveis na base de dados cristalográfica, tendo-se obtido parâmetros de rede semelhantes aos que se encontram tabelados experimentalmente. Para além disso, através da funcionalização do grafeno foi possível modelar duas estruturas diferentes de óxido de grafeno, uma delas totalmente funcionalizada com grupos epóxido e a outra com grupos hidróxilo. Com base nestas estruturas, foram então construídas as diferentes interfaces anatase/grafeno, rutilo/grafeno, anatase/óxido de grafeno e rutilo/óxido de grafeno, com o intuito de reproduzir de uma forma simples os compósitos de dióxido de titânio com grafeno e com óxido de grafeno que são alvo de estudo deste trabalho. As distâncias entre o TiO_2 e o grafeno/GO foram determinadas para todas estas interfaces, assim como a energia de adesão normalizada ao número de átomos de carbono presentes nas estruturas, e os resultados obtidos foram comparados com os existentes na literatura, calculados a partir do DFT e considerando diferentes funcionais. Estas informações encontram-se todas sumariadas na tabela II.5.

Tabela II.5: Compilação dos resultados obtidos na construção das diferentes interfaces.

	Interface	Valores calculados	Valores literatura	
Distância (Å)	Anatase/Grafeno	2.87	2.77	(HSE06-D2) [65]
			2.84	(PBE-D2) [65]
			2.84	(B3LYP-D) [65]
			2.51	(LDA+U) [64]
	Rutilo/Grafeno	2.91	2.75	(LDA) [63]
	Anatase/GO	2.53	—	
	Rutilo/GO	2.92	—	
Energia de adesão (eV/átomo C)	Anatase/Grafeno	-0.028	-0.044	(HSE06-D2) [65]
			-0.042	(PBE-D2) [65]
			-0.048	(B3LYP-D) [65]
			-0.050	(LDA+U) [64]
	Rutilo/Grafeno	-0.021	-0.023	(LDA) [63]
	Anatase/GO	-0.006	—	
	Rutilo/GO	-0.008	—	

Como se constata, foi possível de uma maneira geral reproduzir os resultados obtidos por outros autores. Para além disso, verificou-se que a distância medida entre o TiO_2 e a folha de grafeno/GO foi bastante semelhante em todos os casos, à exceção da interface anatase/óxido de grafeno. Por sua vez, as energias de adesão por átomo de carbono das interfaces TiO_2 /grafeno foram consideravelmente superiores às das interfaces TiO_2 /óxido de grafeno. Em todos os casos, a energia de adesão obtida foi negativa, o que indica que estas interfaces são estáveis, sendo as interfaces TiO_2 /grafeno bastante mais estáveis do que as TiO_2 /óxido de grafeno.

II.3 Propriedades eletrónicas

Depois de modelar as diferentes estruturas e otimizar as respetivas geometrias, procedeu-se à análise das suas propriedades eletrónicas, utilizando mais uma vez o modelo DFTB. Em particular, foram calculadas densidades de estados, energias de *gap*, energias de Fermi, estruturas de bandas e densidades de cargas dos diferentes materiais em estudo neste trabalho. Os resultados obtidos para todas as estruturas consideradas serão apresentados e discutidos ao longo do presente capítulo.

II.3.1 Dióxido de Titânio

As propriedades eletrónicas do dióxido de titânio puro foram avaliadas considerando separadamente as fases cristalinas anatase e rutilo. As secções seguintes serão assim dedicadas à apresentação dos resultados obtidos para as propriedades de cada uma destas fases cristalinas.

II.3.1.1 Anatase

Uma das principais propriedades eletrónicas dos materiais é a sua densidade de estados (DoS, do inglês *Density of States*), isto é, o número de estados com energias compreendidas entre E e $E + \delta E$, onde δE é um intervalo infinitesimal de energia [71]. Neste contexto, foi calculada não só a densidade de estados total da anatase, mas também a contribuição de cada orbital atómica de cada um dos elementos (Ti e O) para a densidade de estados total. Para estes cálculos, foi utilizada uma grelha de $30 \times 30 \times 12$ pontos no espaço recíproco. Os resultados obtidos apresentam-se na figura II.24.

A linha a tracejado no gráfico da figura II.24 corresponde à energia de Fermi calculada para a anatase. Tal como era de esperar, esta localiza-se no interior de um hiato energético, uma vez que o dióxido de titânio é um material semicondutor. O valor determinado para este *gap* de energia foi de 3.21 eV, em perfeita concordância com o valor experimental de 3.2 eV reportado na literatura [101]. Para além disso, observa-se que a banda de valência é constituída fundamentalmente pelas orbitais $2p$ do oxigénio, verificando-se também uma ligeira contribuição das orbitais $3p$ e $3d$ do titânio. Por sua vez, a banda de condução é composta sobretudo pelas orbitais $3d$ do titânio, mas também pelas orbitais $2p$ do oxigénio.

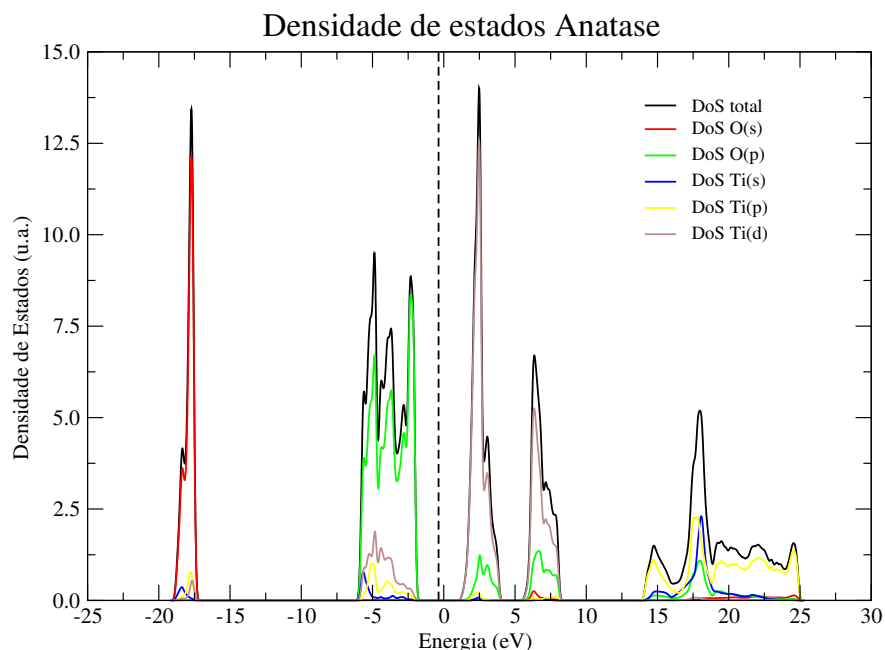


Figura II.24: Densidade de estados da anatase. A preto encontra-se representada a densidade de estados total e a colorido as densidades de estados das diferentes orbitais atômicas dos átomos presentes. A linha vertical a tracejado corresponde à energia de Fermi.

Para além da densidade de estados, foi também determinada a estrutura de bandas da anatase. Para isso, a energia dos estados eletrónicos foi avaliada ao longo de linhas do espaço recíproco ligando pontos de alta simetria da zona de Brillouin. No caso da anatase, os pontos escolhidos foram $Z \rightarrow \Gamma \rightarrow X \rightarrow P \rightarrow N \rightarrow \Gamma$, e encontram-se representados na figura II.25.

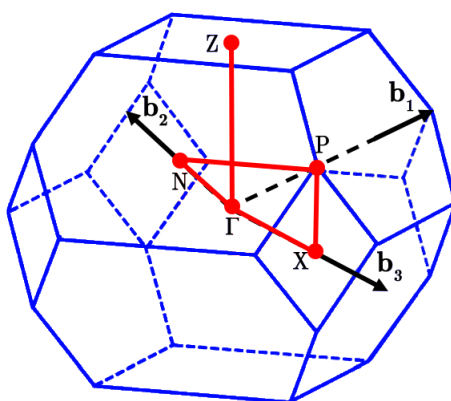


Figura II.25: Pontos de alta simetria do espaço recíproco considerados no cálculo da estrutura de bandas da anatase.

A estrutura de bandas obtida para a anatase apresenta-se na figura II.26. Mais uma vez, a linha tracejada corresponde à energia de Fermi. Os estados da banda de valência encontram-se representados a azul e os da banda de condução a verde.

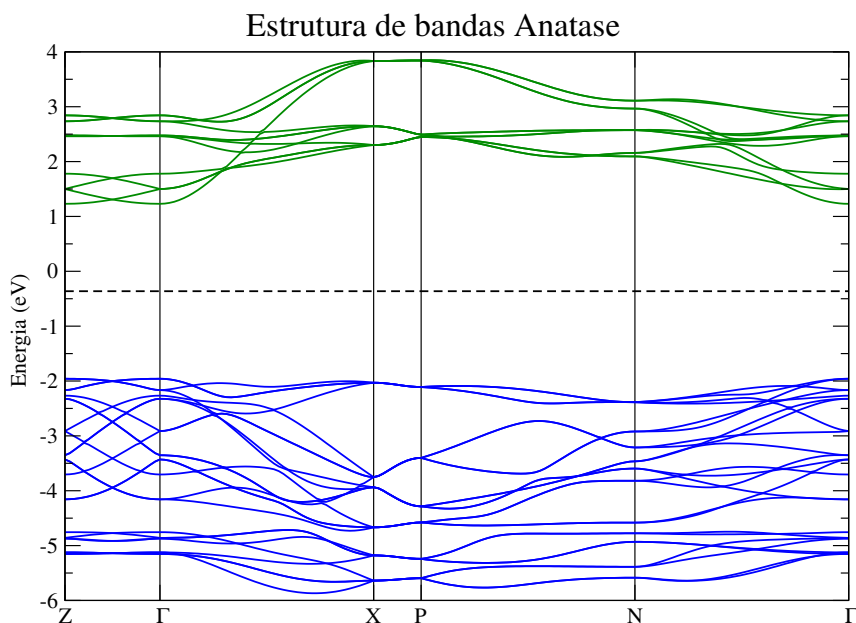


Figura II.26: Estrutura de bandas da anatase. A azul encontram-se representados os estados da banda de valência e a verde os da banda de condução. A linha horizontal a tracejado corresponde à energia de Fermi.

A determinação da estrutura de bandas permite corroborar e complementar as informações obtidas através da análise da densidade de estados. Neste contexto, é possível novamente concluir, pela visualização da estrutura de bandas, que a energia de Fermi se localiza no interior de um *gap* energético. Para além disso, constata-se também que o *gap* obtido é direto, na medida em que tanto o máximo da banda de valência como o mínimo da banda de condução se situam no ponto Γ da zona de Brillouin. Contudo, de acordo com o referenciado na literatura [102], a anatase é um material que possui um *band gap* indireto, estando o máximo da banda de valência localizado no ponto X e o mínimo da banda de condução no ponto Γ . No entanto, deve-se notar que a diferença de energias obtida entre os *gaps* direto e indireto é pequena, tendo o *gap* indireto um valor de 3.26 eV. Assim, embora se constate que o método DFTB apresenta uma ligeira falha na descrição da estrutura de bandas da anatase, os resultados obtidos, em geral, para as propriedades eletrónicas deste material estão em concordância com o reportado na literatura.

II.3.1.2 Rutilo

À semelhança do que foi feito para a anatase, também para o rutilo se calculou tanto a densidade de estados total como a correspondente a cada uma das orbitais atómicas do Ti e do O. Para isso, foi utilizada uma grelha de $20 \times 20 \times 30$ pontos no espaço recíproco, e os resultados obtidos encontram-se representados na figura II.27.

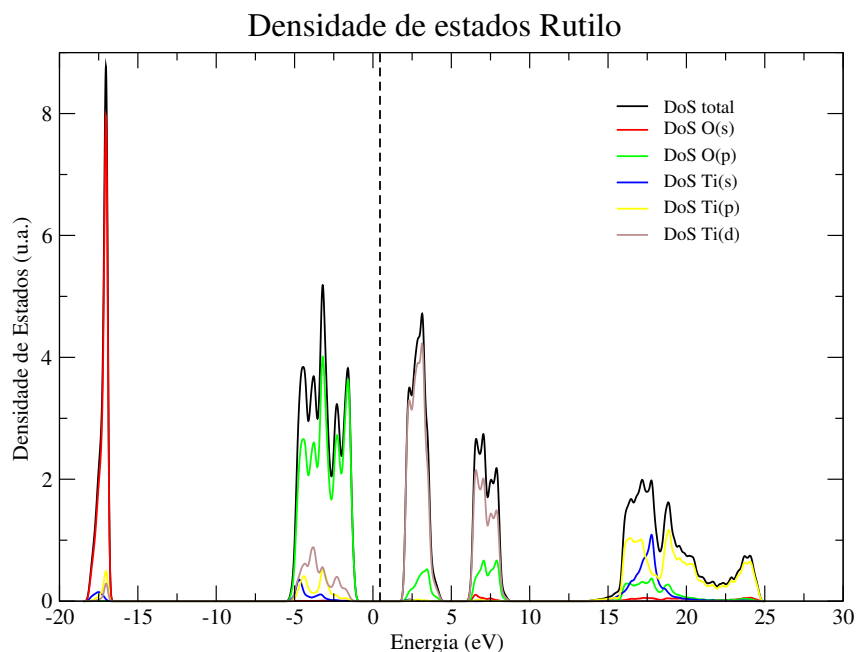


Figura II.27: Densidade de estados do rutilo. A preto encontra-se representada a densidade de estados total e a colorido as densidades de estados das diferentes orbitais atômicas dos átomos presentes. A linha vertical a tracejado corresponde à energia de Fermi.

Tal como no caso da anatase, também para o rutilo a energia de Fermi se localiza no interior de um *gap* energético, cujo valor determinado foi de 3.12 eV, ligeiramente superior ao valor experimental reportado na literatura, de 3.0 eV [101]. Para além disso, verifica-se que a banda de valência é composta sobretudo pelas orbitais $2p$ do O, mas também pelos estados $3p$ e $3d$ do Ti, enquanto a banda de condução é constituída principalmente pelas orbitais $3d$ do Ti, contendo alguns estados relativos às orbitais $2p$ do O.

A estrutura de bandas do rutilo foi também determinada, para o conjunto de pontos de alta simetria $\Gamma \rightarrow X \rightarrow R \rightarrow Z \rightarrow \Gamma \rightarrow M \rightarrow A \rightarrow Z$, representados na figura II.28.

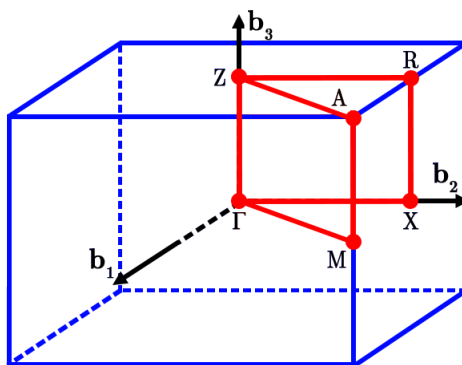


Figura II.28: Pontos de alta simetria do espaço recíproco considerados no cálculo da estrutura de bandas do rutilo.

Considerando este conjunto de pontos, a estrutura de bandas obtida para o rutilo apresenta-se na figura II.29.

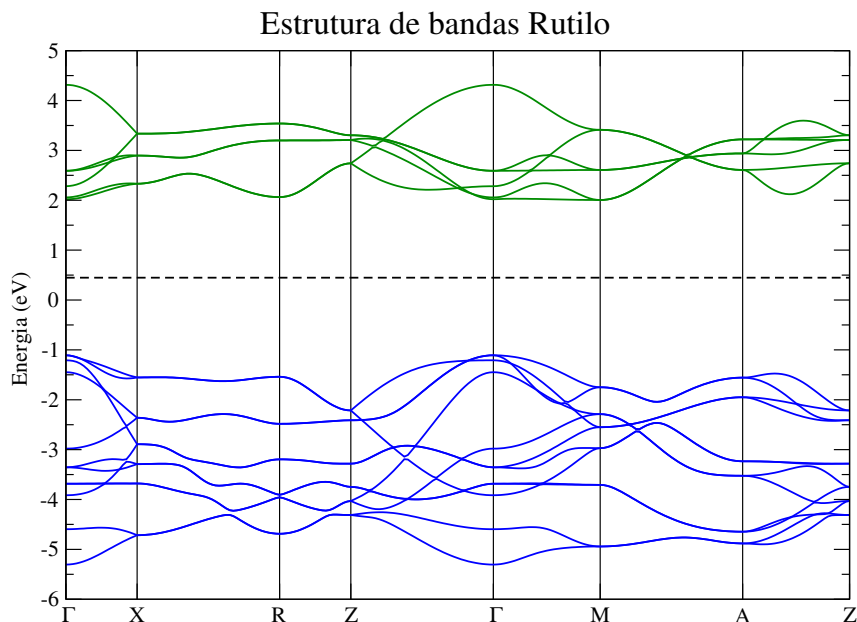


Figura II.29: Estrutura de bandas do rutilo. A azul encontram-se representados os estados da banda de valência e a verde os da banda de condução. A linha horizontal a tracejado corresponde à energia de Fermi.

Através da análise da estrutura de bandas é possível mais uma vez verificar que a energia de Fermi do rutilo está situada numa região de hiato energético. Para além disso, este é um *gap* direto, uma vez que o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução se localizam ambos no ponto Γ , estando esta observação de acordo com o reportado na literatura [103]. Desta forma, o modelo DFTB permitiu uma boa descrição das propriedades eletrónicas do rutilo.

II.3.2 Grafeno

Para o cálculo das propriedades eletrónicas do grafeno foi considerado um conjunto de $80 \times 80 \times 1$ pontos no espaço recíproco. Assim, foi possível obter a representação da densidade de estados apresentada na figura II.30. Aqui também se incluem as densidades de estados das orbitais $2s$ e $2p$ do carbono individualmente.

Como se observa, embora seja possível distinguir a banda de valência da banda de condução do grafeno, ambas constituídas pelas orbitais $2p$ do carbono, o *gap* de energia entre elas é nulo.

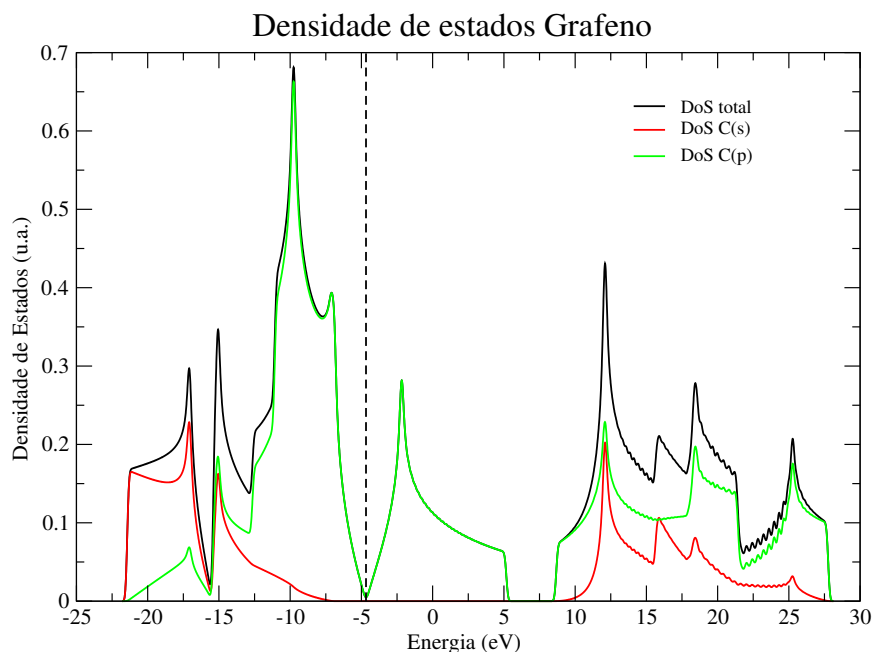


Figura II.30: Densidade de estados do grafeno. A preto encontra-se representada a densidade de estados total e a colorido as densidades de estados das diferentes orbitais atômicas dos átomos presentes. A linha vertical a tracejado corresponde à energia de Fermi.

Uma outra forma de chegar a esta conclusão passa por determinar a estrutura de bandas do grafeno. Para isso, foi considerado o conjunto de linhas do espaço recíproco que contém os pontos de alta simetria $\Gamma \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Gamma$, representados na figura II.31.

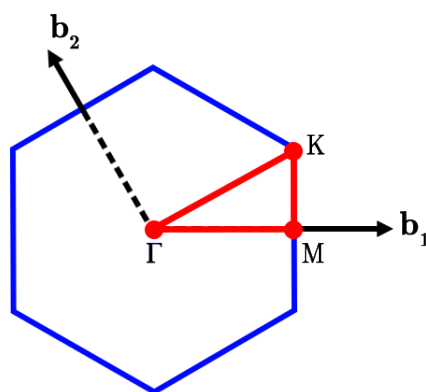


Figura II.31: Pontos de alta simetria do espaço recíproco considerados no cálculo da estrutura de bandas do grafeno.

A estrutura de bandas do grafeno apresenta-se assim na figura II.32.

Com base nos resultados obtidos é possível verificar que a banda de valência e a banda de condução de grafeno se tocam num ponto de alta simetria da zona irreduzível de Brillouin bem específico. Este comportamento no ponto K do espaço recíproco do grafeno pode ser calculado teoricamente [98], e advém do facto de os eletrões das orbitais

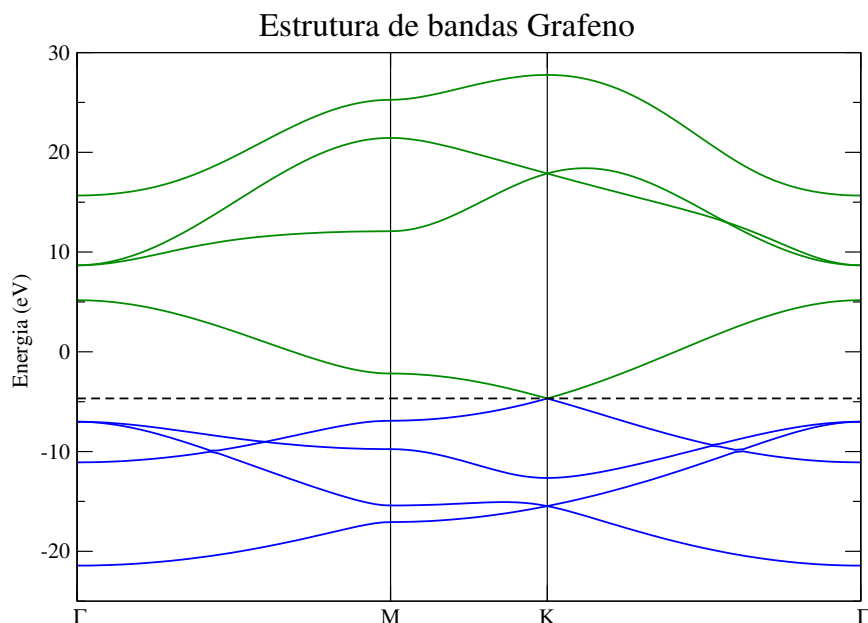


Figura II.32: Estrutura de bandas do grafeno. A azul encontram-se representados os estados da banda de valência e a verde os da banda de condução. A linha horizontal a tracejado corresponde à energia de Fermi.

$2s$, $2p_x$ e $2p_y$ formarem uma orbital híbrida sp^2 , com o elétron de valência sobrando a ocupar uma orbital $2p_z$, também designada por orbital π , perpendicular ao plano do grafeno. O grafeno possui duas bandas π distintas, uma ligante (banda de valência) e uma anti-ligante (banda de condução), que são degeneradas neste ponto do espaço recíproco, o que resulta no *band gap* nulo deste material [104,105]. Deve-se também notar que este ponto K do espaço recíproco do grafeno é bastante particular, uma vez que a relação de dispersão calculada teoricamente nas suas proximidades é linear. Isto significa que, próximo deste ponto, os portadores de carga têm uma massa nula e, por isso, obedecem à equação de movimento relativística de Dirac, pelo que este ponto é designado por ponto de Dirac [98]. O comportamento linear das bandas π próximo do ponto de Dirac pode também ser observado na representação da estrutura de bandas obtida neste trabalho. Desta forma, é possível constatar que o modelo DFTB fornece uma boa descrição das propriedades eletrónicas do grafeno.

II.3.3 Óxido de Grafeno

As propriedades eletrónicas do óxido de grafeno foram avaliadas tanto para o caso em que este está totalmente funcionalizado com grupos epóxido, como para o caso em que está completamente funcionalizado com grupos hidróxilo.

Em ambas as situações foi utilizada uma grelha de $80 \times 80 \times 1$ pontos no espaço recíproco para o cálculo das respetivas propriedades eletrónicas, e os resultados obtidos apresentam-se nas secções seguintes.

II.3.3.1 Óxido de grafeno funcionalizado com grupos epóxido

A densidade de estados do óxido de grafeno totalmente funcionalizado com grupos epóxido encontra-se representada na figura II.33. Neste gráfico também aparecem indicadas as contribuições de cada tipo de orbital atómica presente para a densidade de estados total do GO.

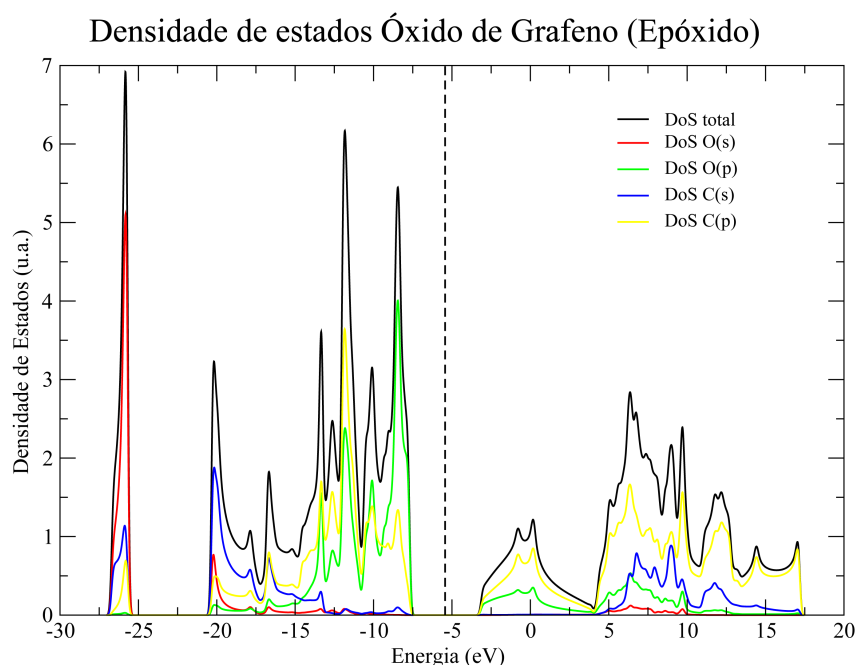


Figura II.33: Densidade de estados do óxido de grafeno totalmente funcionalizado com grupos epóxido. A preto encontra-se representada a densidade de estados total e a colorido as densidades de estados das diferentes orbitais atómicas dos átomos presentes. A linha vertical a tracejado corresponde à energia de Fermi.

Como se observa, a funcionalização do grafeno, neste caso com grupos epóxido, foi responsável pelo aparecimento de um *gap* de energia não nulo. O valor estimado para este *gap* energético foi de 4.57 eV, superior até ao do dióxido de titânio. Esta configuração do GO foi já avaliada por vários autores, à luz da teoria dos funcionais de densidade, tendo-se obtido para o *band gap* valores tão díspares como 3.93 eV [99] e 4.38 eV [106], utilizando um funcional PBE, 6.20 eV [107], considerando um funcional HSE06, e 6.50 eV [108], com recurso a um funcional B3LYP. Assim, o valor obtido neste trabalho para o hiato

energético do GO totalmente funcionalizado com grupos epóxido parece enquadrar-se na gama de valores reportados por outros autores.

Para além disso, é possível observar que são as orbitais p , tanto do carbono como do oxigénio, que estão envolvidas nas transições da banda de valência para a banda de condução do óxido de grafeno funcionalizado com grupos epóxido.

Por outro lado, a estrutura de bandas foi determinada para o mesmo conjunto de pontos de alta simetria do espaço recíproco considerados no caso do grafeno, isto é, $\Gamma \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Gamma$. Os resultados obtidos apresentam-se na figura II.34.

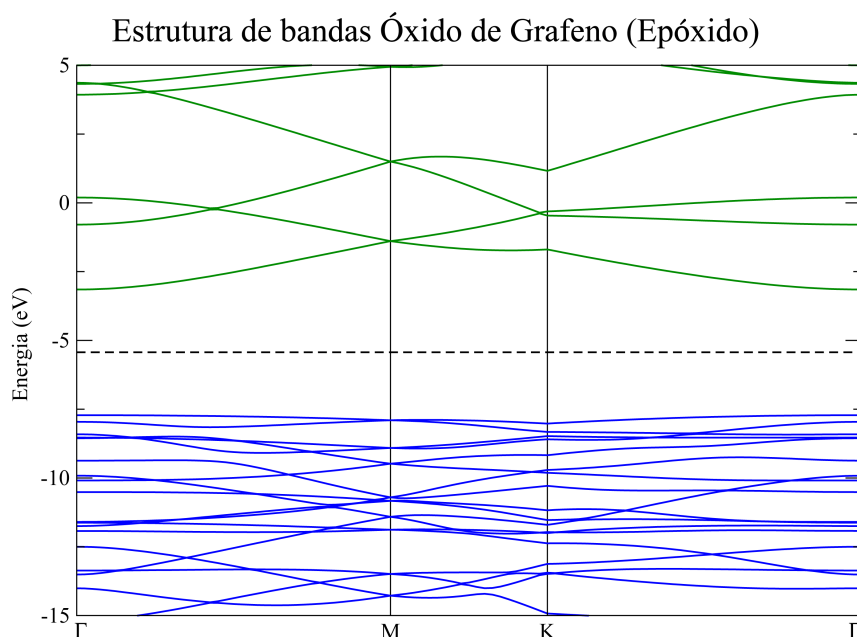


Figura II.34: Estrutura de bandas do óxido de grafeno totalmente funcionalizado com grupos epóxido. A azul encontram-se representados os estados da banda de valência e a verde os da banda de condução. A linha horizontal a tracejado corresponde à energia de Fermi.

Como se observa, para o óxido de grafeno totalmente funcionalizado com grupos epóxido, a banda de valência e a banda de condução já não se tocam no ponto K do espaço recíproco, como acontecia para o caso do grafeno, a partir do qual esta estrutura foi construída. De facto, ao funcionalizar o grafeno, as orbitais híbridas sp^2 vão-se converter em orbitais híbridas sp^3 e interromper a continuidade das orbitais π , o que consequentemente origina o aparecimento de um hiato energético não nulo. O valor deste gap irá depender da quantidade de orbitais híbridas sp^2 e sp^3 existentes, o que significa que é possível controlar a energia de gap do GO através do controlo do seu grau de oxidação [104]. Neste caso particular, como a funcionalização do grafeno é total, todas as orbitais presentes são do tipo sp^3 .

II.3.3.2 Óxido de grafeno funcionalizado com grupos hidróxilo

A densidade de estados total obtida para o óxido de grafeno completamente funcionalizado com grupos hidróxilo, bem como a densidade de estados correspondente a cada uma das orbitais dos átomos presentes nesta estrutura apresentam-se na figura II.35.

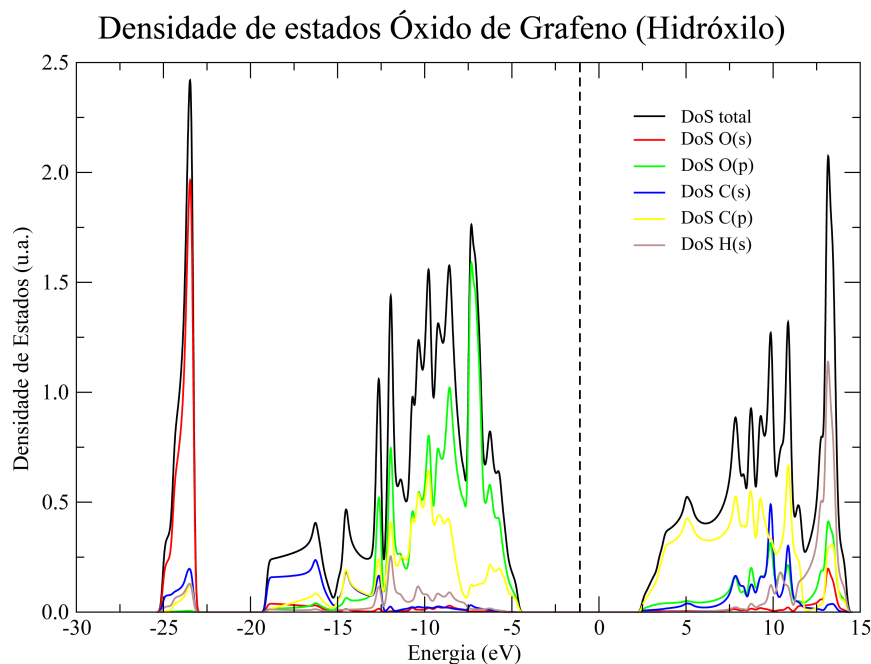


Figura II.35: Densidade de estados do óxido de grafeno totalmente funcionalizado com grupos hidróxilo. A preto encontra-se representada a densidade de estados total e a colorido as densidades de estados das diferentes orbitais atômicas dos átomos presentes. A linha vertical a tracejado corresponde à energia de Fermi.

Com base nestes resultados, é possível verificar mais uma vez que a funcionalização do grafeno, neste caso com grupos hidróxilo, é responsável pelo aparecimento de um *gap* energético, com um valor de 7.11 eV. Estudos realizados por outros autores, utilizando o DFT, resultaram em valores bastante inferiores para a energia de *gap* do GO totalmente funcionalizado com grupos hidróxilo. Por um lado, considerando a aproximação LDA, foi obtido um hiato energético de cerca de 2.5 eV [109], ao passo que a utilização de um funcional HSE06 resultou num *gap* de energia de 4.32 eV [108], o que indica que os resultados obtidos neste trabalho tendem a sobrestimar significativamente o valor do hiato de energia desta estrutura. Para além disso, é também possível observar a partir destes resultados que as regiões das bandas de valência e de condução próximas do hiato energético são novamente dominadas pelas orbitais *p*, quer do carbono, quer do oxigénio.

Por outro lado, a estrutura de bandas foi determinada para o mesmo conjunto de pontos de alta simetria do espaço recíproco considerados no caso do grafeno e do GO

completamente funcionalizado com grupos epóxido: $\Gamma \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Gamma$. A estrutura de bandas obtida apresenta-se então na figura II.36.

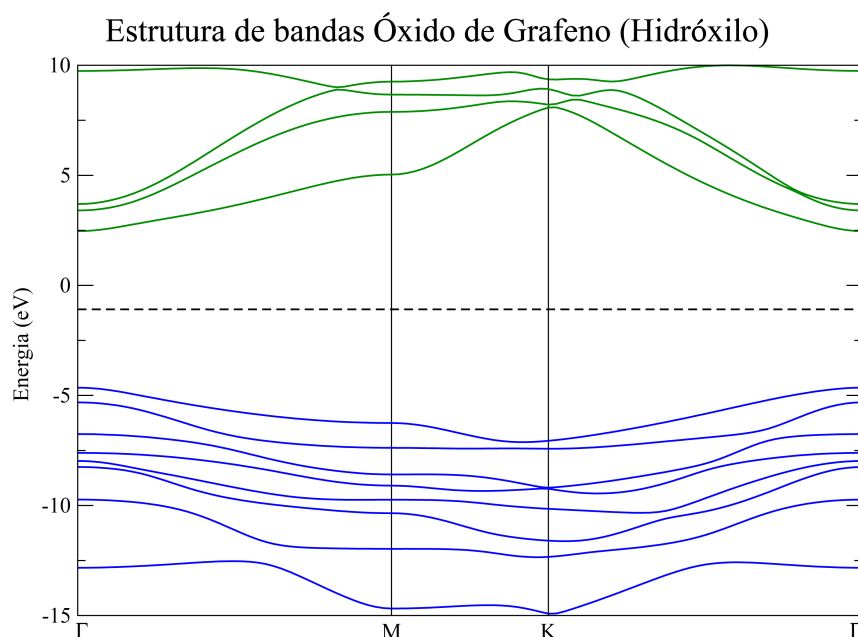


Figura II.36: Estrutura de bandas do óxido de grafeno totalmente funcionalizado com grupos hidróxilo. As azul encontram-se representados os estados da banda de valência e a verde os da banda de condução. A linha horizontal a tracejado corresponde à energia de Fermi.

Como se constata, as bandas de valência e de condução encontram-se bastante afastadas uma da outra no ponto K do espaço recíproco, como resultado do aparecimento de orbitais híbridas sp^3 . De facto, observou-se neste caso a existência de um *gap* direto no ponto Γ da zona de Brillouin.

II.3.4 Compósitos de dióxido de titânio com grafeno

As propriedades eletrónicas dos compósitos de dióxido de titânio com grafeno foram estudadas para as interfaces anatase/grafeno e rutilo/grafeno. Os resultados obtidos apresentam-se nas secções seguintes.

II.3.4.1 Interface anatase/grafeno

As propriedades eletrónicas da interface entre a superfície (101) da anatase e o grafeno foram determinadas com recurso a uma grelha de $10 \times 30 \times 1$ pontos no espaço recíproco. Assim foi possível calcular a densidade de estados total desta interface, e compará-la com as densidades de estados totais quer da anatase (101), quer do grafeno,

com o mesmo número de repetições da célula unitária e com as mesmas dimensões das consideradas na célula da interface anatase/grafeno. Estes resultados apresentam-se na figura II.37.

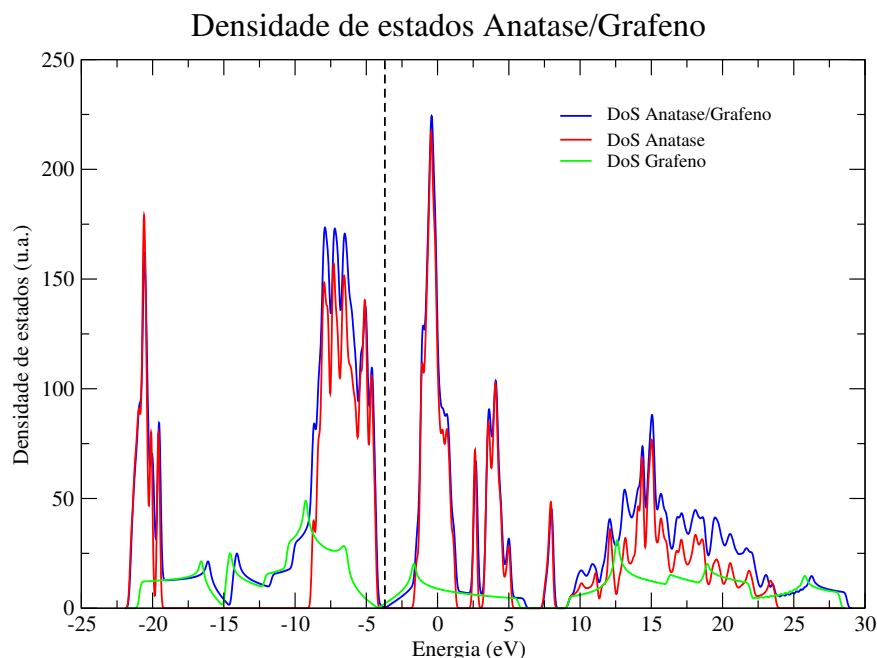


Figura II.37: Densidade de estados da interface anatase/grafeno, em comparação com as densidades de estados da anatase (101) e do grafeno individualmente. A linha vertical a tracejado corresponde à energia de Fermi da interface.

A principal observação a fazer acerca dos resultados obtidos é que a presença do grafeno é responsável pela introdução de estados de energia no interior do *band gap* da anatase, em concordância com o reportado por Li *et al.* [64], considerando um funcional LDA+U, e por Ferrigi *et al.* [65], utilizando os funcionais PBE-D2, B3LYP-D e HSE06-D2. Embora os cálculos efetuados neste trabalho indiquem a existência de um hiato energético de 0.24 eV, tudo parece apontar para que este valor seja apenas resultado do facto de o conjunto de pontos do espaço recíproco considerado não incluir aquele em que as bandas de valência e de condução se tocam. Esta conjectura é sustentada pela obtenção de um *gap* de energia semelhante quando se considera apenas a folha de grafeno isoladamente, utilizando para os cálculos exatamente o mesmo conjunto de pontos do espaço recíproco que foi considerado para a interface. Para além disso, comparando a densidade de estados da interface na região da energia de Fermi com a do grafeno individualmente, e deslocando a curva correspondente ao grafeno para que coincida com a da interface, tal como mostra a figura II.38, é possível observar que existe uma sobreposição total das duas densidades de estados nesta região. Isto corrobora a ideia de que a interface anatase/grafeno possui

um hiato energético nulo (tal como o do grafeno), e que a obtenção de um valor superior se deve apenas ao facto de não se estar a considerar o ponto do espaço recíproco em que as bandas se tocam.

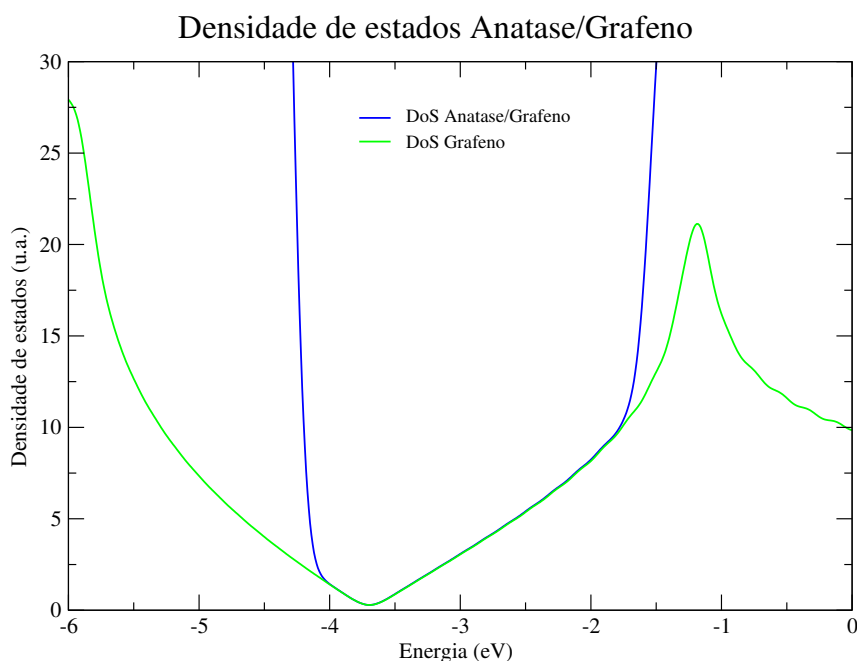


Figura II.38: Comparação entre a densidade de estados da interface anatase/grafeno e a do grafeno individualmente, na região da energia de Fermi da interface.

Por outro lado, foi também possível calcular a densidade de estados relativa a cada orbital atómica dos diversos elementos químicos presentes na estrutura e determinar a sua influência ao nível da densidade de estados total da interface anatase/grafeno, como ilustra a figura II.39.

Como se verifica, os estados introduzidos no interior do *gap* da anatase dizem respeito às orbitais $2p$ dos átomos de carbono do grafeno. Para além disso, a banda de valência é agora composta pelas orbitais $2p$ do O, mas com uma importante contribuição das orbitais $2p$ do C e $3d$ do Ti, ao passo que a banda de condução é constituída essencialmente pelas orbitais $3d$ do Ti, mas também pelas orbitais $2p$ do C e $2p$ do O. Esta observação está totalmente de acordo com a reportada por Li *et al.* [64] para esta interface.

Por último, a diferença entre a densidade de cargas desta interface anatase/grafeno e a densidade de cargas obtida considerando a sobreposição das densidades dos átomos neutros foi também calculada, com o auxílio do *software waveplot*, na sua versão 0.3.1. De modo a obter uma boa resolução, esta densidade de cargas foi determinada para um conjunto de $50 \times 10 \times 20$ pontos equidistantes entre si, numa região da célula contendo

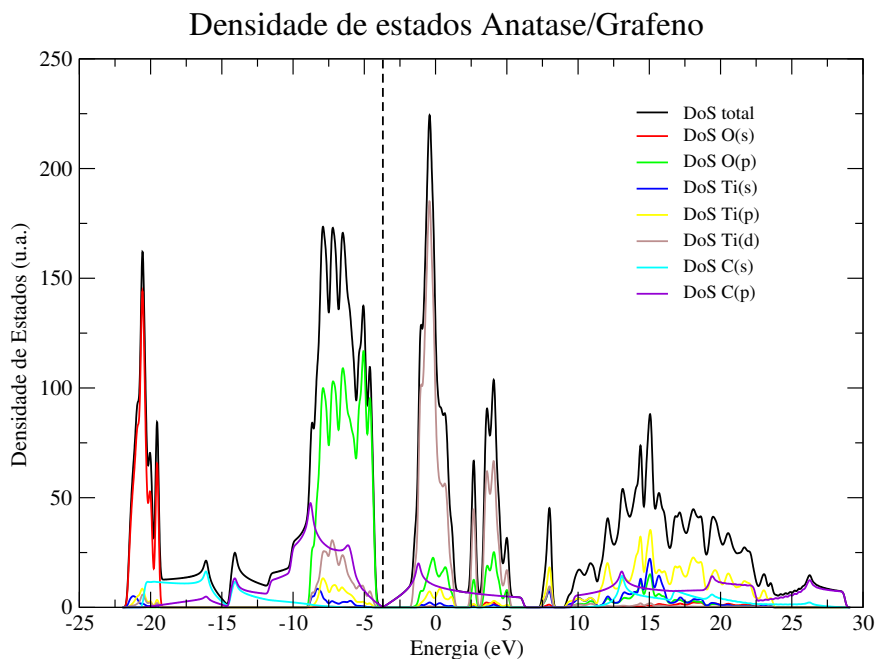


Figura II.39: Densidade de estados da interface anatase/grafeno. A preto encontra-se representada a densidade de estados total e a colorido as densidades de estados das diferentes orbitais atômicas dos átomos presentes. A linha vertical a tracejado corresponde à energia de Fermi.

apenas todos os átomos da interface e um pequeno espaço vazio acima dos mesmos. Desta forma, obteve-se uma resolução espacial de $0.51 \text{ Bohr}^{-1} \times 0.71 \text{ Bohr}^{-1} \times 0.81 \text{ Bohr}^{-1}$ no cálculo da densidade eletrónica. Este cálculo foi depois repetido considerando a superfície (101) da anatase e o grafeno individualmente, cada um com o mesmo número de átomos e nas mesmas posições dos da interface anatase/grafeno. Com base nestes resultados, foi então possível determinar a diferença entre a densidade de cargas da interface e a soma das densidades de cargas da anatase e do grafeno separadamente, estando na figura II.40 representados os resultados obtidos para as isosuperfícies com um valor de densidade eletrónica diferença igual a $0.0005 e/\text{\AA}^3$.

Como é possível observar, na região da anatase há uma acumulação de cargas, ao passo que no grafeno existe uma depleção de cargas, tal como foi também verificado por Li *et al.* [64]. Isto significa que existe uma transferência de eletrões da folha de grafeno para a superfície (101) da anatase, promovendo assim a separação dos portadores de carga e, conseqüentemente, a diminuição da taxa de recombinação dos pares eletrão-lacuna, o que poderá ser responsável por uma maior eficiência fotocatalítica desta interface, quando comparada com o dióxido de titânio puro. Estes resultados foram corroborados pelo cálculo da carga total no grafeno, positiva, cujo valor obtido foi de $0.11e$, o que corresponde a uma carga média de cerca de $0.0007e$ por átomo de carbono, um valor muitíssimo inferior aos $0.03e$ reportados pelos autores acima mencionados [64].

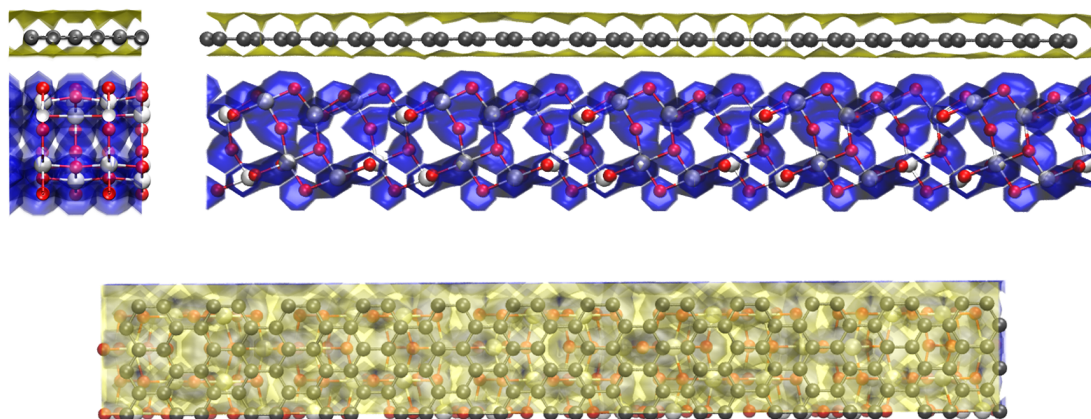


Figura II.40: Diferença entre a densidade de cargas da interface anatase/grafeno e a soma das densidades de cargas da anatase e do grafeno individualmente, com um isovalor de $0.0005 e/\text{\AA}^3$. A azul estão representadas as regiões de acumulação de carga e a amarelo as regiões de depleção de carga. Vista ao longo do vetor **a** (em cima e à esquerda), do vetor **b** (em cima e à direita) e do vetor **c** (em baixo) da célula.

Conclui-se assim que, em geral, é possível reproduzir os resultados obtidos por outros autores para a interface entre a superfície (101) da anatase e o grafeno, com recurso ao método DFTB. Os resultados obtidos parecem indicar que os nanocompósitos de anatase com grafeno são mais eficientes para aplicações fotocatalíticas do que o dióxido de titânio puro e que isso se deve não só à diminuição do *band gap*, mas também à separação dos portadores de carga na interface anatase/grafeno.

II.3.4.2 Interface rutilo/grafeno

De modo a avaliar as propriedades eletrónicas da interface entre a superfície (110) do rutilo e o grafeno foi considerada uma grelha de $15 \times 20 \times 1$ pontos no espaço recíproco. A densidade de estados total calculada nestas condições foi então representada na figura II.41, e comparada com as densidades de estados do rutilo (110) e do grafeno separadamente, cada um com o mesmo número de células unitárias e com as mesmas dimensões das consideradas no estudo da interface rutilo/grafeno.

Com base nestes resultados, é possível observar que a introdução do grafeno foi responsável pelo aparecimento de novos estados de energia no interior do *gap* do rutilo, tal como foi verificado também por Du *et al.* [63], com recurso ao DFT e utilizando um funcional LDA. À semelhança do que se verificou para a interface anatase/grafeno, os cálculos realizados indicaram a existência de um hiato energético de 0.24 eV. No entanto, a obtenção de um *gap* não nulo resulta provavelmente do facto de o conjunto de pontos

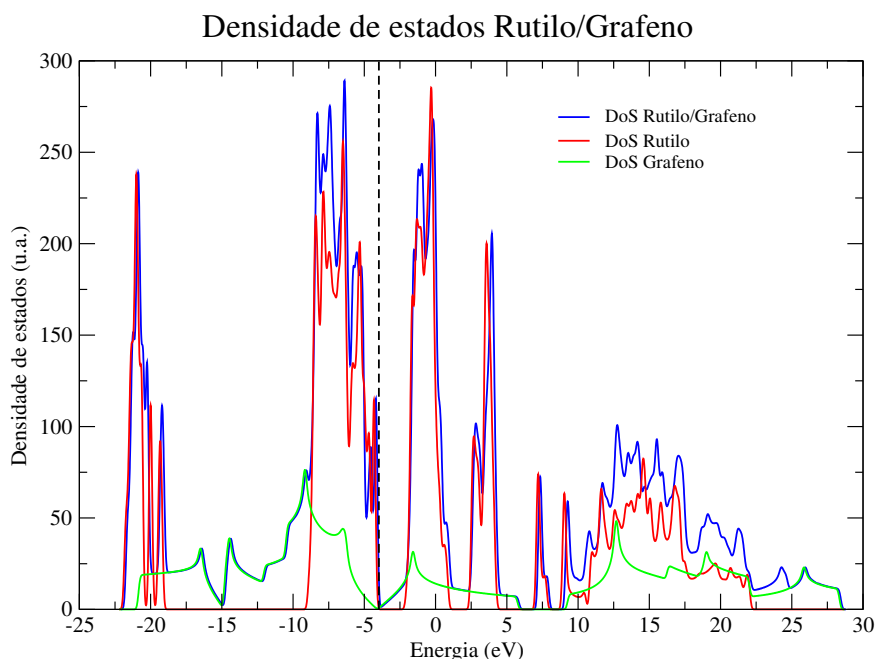


Figura II.41: Densidade de estados da interface rutilo/grafeno, em comparação com as densidades de estados do rutilo (110) e do grafeno individualmente. A linha vertical a tracejado corresponde à energia de Fermi da interface.

do espaço recíproco considerado não incluir aquele em que as bandas de valência e de condução se tocam. Mais uma vez, esta afirmação é corroborada pelo facto de se ter obtido uma energia de *gap* semelhante para o grafeno quando se considera o mesmo número de pontos da interface, e pelo facto de as densidades de estados da interface e do grafeno individualmente se sobreporem na região da energia de Fermi da interface, tal como mostra a figura II.42.

Por outro lado, a densidade de estados de cada tipo de orbital atómica foi também determinada, e encontra-se representada na figura II.43.

Como se verifica, os estados introduzidos no interior do *band gap* do rutilo correspondem às orbitais $2p$ do carbono, sendo os eletrões excitados diretamente das orbitais $2p$ do O para as orbitais $2p$ do C, um resultado que não se encontra de acordo com o dos autores acima mencionados que, utilizando o método DFT, determinaram que esta transição se dá entre os estados $2p$ do C e os $3d$ do Ti.

Para além disso, foi também calculada neste trabalho a diferença entre a densidade de cargas desta interface e a soma das densidades de cargas do rutilo (110) e do grafeno individualmente, considerando mais uma vez que o número de repetições da célula unitária em cada direcção e as posições dos átomos foram iguais aos da interface rutilo/grafeno. Para o cálculo destas densidades electrónicas foi considerado um conjunto de $30 \times 20 \times 10$ pontos equidistantes entre si, tendo-se obtido uma resolução espacial de

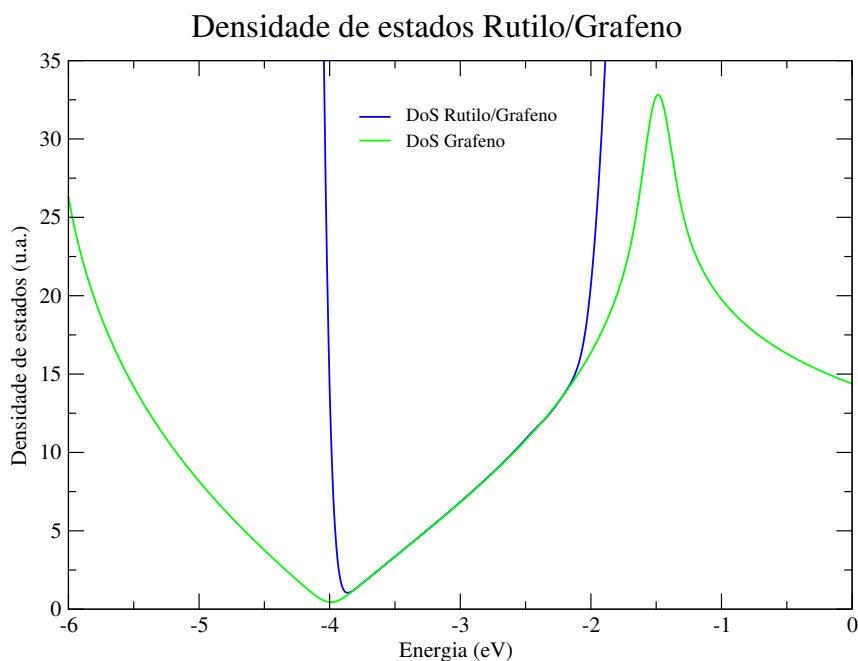


Figura II.42: Comparação entre a densidade de estados da interface rutilo/grafeno e a do grafeno individualmente, na região da energia de Fermi da interface.

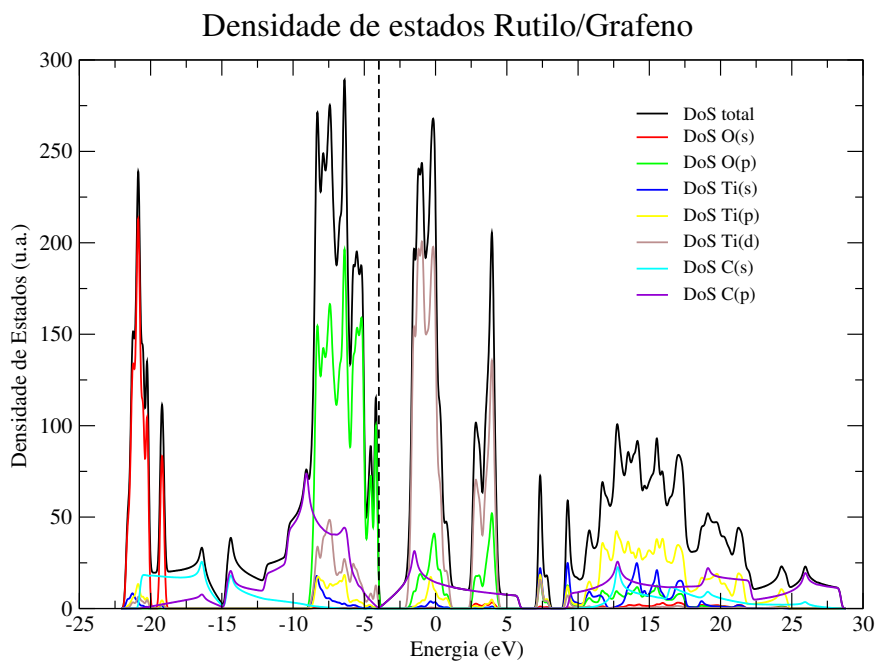


Figura II.43: Densidade de estados da interface rutilo/grafeno. A preto encontra-se representada a densidade de estados total e a colorido as densidades de estados das diferentes orbitais atômicas dos átomos presentes. A linha vertical a tracejado corresponde à energia de Fermi.

$0.53 \text{ Bohr}^{-1} \times 0.53 \text{ Bohr}^{-1} \times 0.41 \text{ Bohr}^{-1}$. Os resultados obtidos para as isosuperfícies com um isovalor $0.0005e/\text{\AA}^3$ apresentam-se na figura II.44.

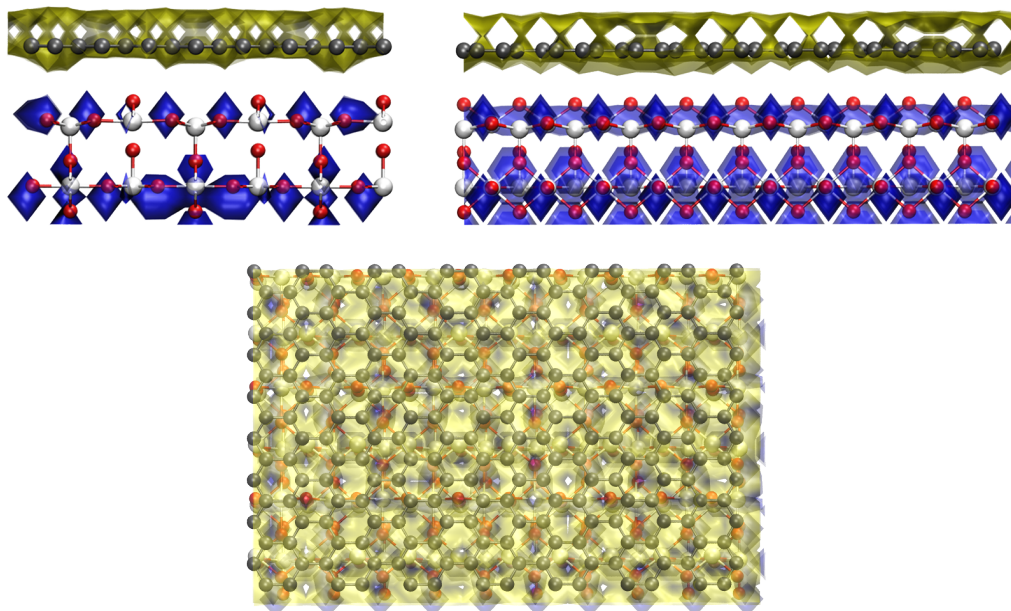


Figura II.44: Diferença entre a densidade de cargas da interface rutilo/grafeno e a soma das densidades de cargas do rutilo e do grafeno individualmente, com um isovalor de $0.0005 e/\text{\AA}^3$. A azul estão representadas as regiões de acumulação de carga e a amarelo as regiões de depleção de carga. Vista ao longo do vetor **a** (em cima e à esquerda), do vetor **b** (em cima e à direita) e do vetor **c** (em baixo) da célula.

Mais uma vez se observa que existe uma acumulação de cargas no rutilo e uma depleção de cargas no grafeno, em concordância com o reportado por Du *et al.* [63] para esta interface. Deste modo, é possível inferir que existe uma transferência de eletrões do grafeno para o rutilo e, conseqüentemente, uma acumulação de lacunas no grafeno, promovendo assim a separação dos portadores de cargas. Para além disso, foi também calculada neste trabalho a carga total na folha de grafeno, tendo-se obtido o valor de $0.005e$, o que, em média, corresponde a uma carga de $2 \times 10^{-5}e$ por átomo de carbono. Este valor é muito inferior ao obtido para a interface anatase/grafeno e também bastante menor do que os $0.02e$ calculados pelos autores acima citados [63].

Em suma, com recurso ao método DFTB foi também possível reproduzir, de uma maneira geral, os resultados obtidos por outros autores para a interface entre o rutilo (110) e o grafeno. Estes mesmos resultados apontam para um aumento da eficiência fotocatalítica desta interface comparativamente ao TiO_2 puro, proveniente tanto da diminuição do valor do *gap* energético como da separação dos portadores de carga.

II.3.5 Compósitos de dióxido de titânio com óxido de grafeno

Como se observou anteriormente, o modelo DFTB com os parâmetros considerados neste trabalho parece não descrever com muita exatidão as propriedades eletrônicas do óxido de grafeno no caso em que este se encontra totalmente funcionalizado com grupos hidróxilo. Assim, apenas se considerou a estrutura do GO funcionalizada com grupos epóxido para os cálculos referentes à interface TiO_2 /óxido de grafeno. Os resultados obtidos considerando tanto a fase anatase como a fase rutilo do dióxido de titânio apresentam-se nas secções seguintes.

II.3.5.1 Interface anatase/óxido de grafeno

Os cálculos relativos às propriedades eletrônicas da interface entre a superfície (101) da anatase e o óxido de grafeno foram realizados com recurso a uma grelha de $20 \times 8 \times 1$ pontos no espaço recíproco. Nestas condições, a densidade de estados total para esta interface foi determinada e comparada com as densidades de estados da anatase (101) e do GO individualmente, cada um deles com o mesmo número de células unitárias e com as mesmas dimensões da célula da interface anatase/óxido de grafeno. Os resultados obtidos encontram-se representados na figura II.45.

Como se observa, o GO presente nesta interface é responsável pela introdução de novos estados eletrônicos na banda de condução da anatase (101), levando a uma diminuição da energia de *gap*. Neste caso, o valor calculado para o hiato energético foi de 1.79 eV, um valor suficientemente baixo para permitir a excitação de eletrões da banda de valência para a banda de condução através da utilização de luz visível.

Por outro lado, a densidade de estados correspondente a cada uma das diferentes orbitais atómicas foi também calculada e comparada com a densidade de estados total, e os resultados obtidos apresentam-se na figura II.46.

Com base nestes resultados, é possível observar que os estados introduzidos na cauda da banda de condução correspondem aos estados $2p$ do C e do O presentes no GO. Deste modo, os eletrões desta interface são excitados diretamente dos estados $2p$ dos átomos de O e $3d$ dos átomos de Ti da anatase (101) para estes estados do GO.

Para além disso, foi também neste caso calculada a diferença entre a densidade de cargas da interface anatase/óxido de grafeno e as densidades de cargas da anatase (101) e do GO separadamente. Esta diferença de densidades foi avaliada para um conjunto

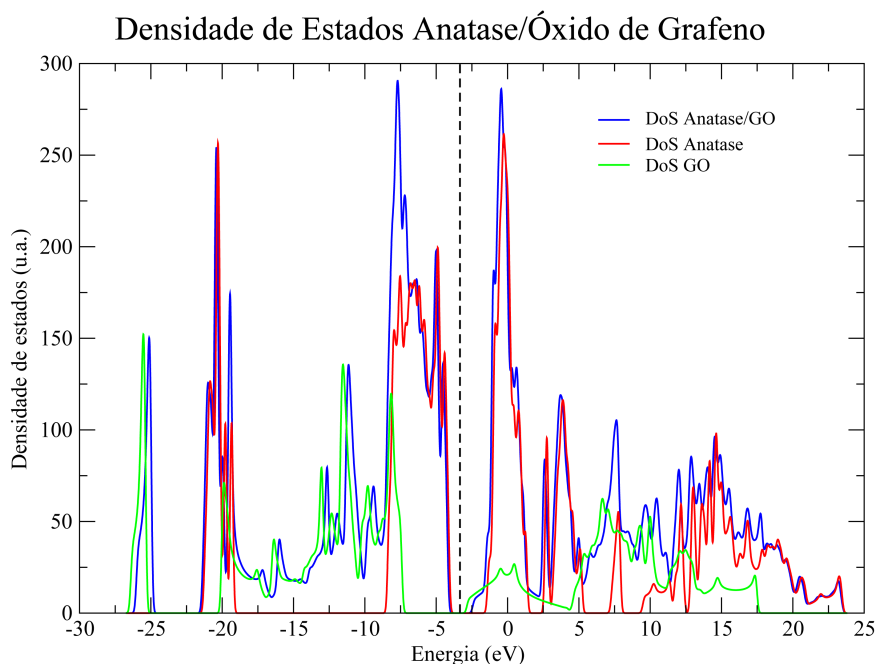


Figura II.45: Densidade de estados da interface anatase/óxido de grafeno, em que o óxido de grafeno se encontra totalmente funcionalizado com grupos epóxido, em comparação com as densidades de estados da anatase (101) e do grafeno individualmente. A linha vertical a tracejado corresponde à energia de Fermi da interface.

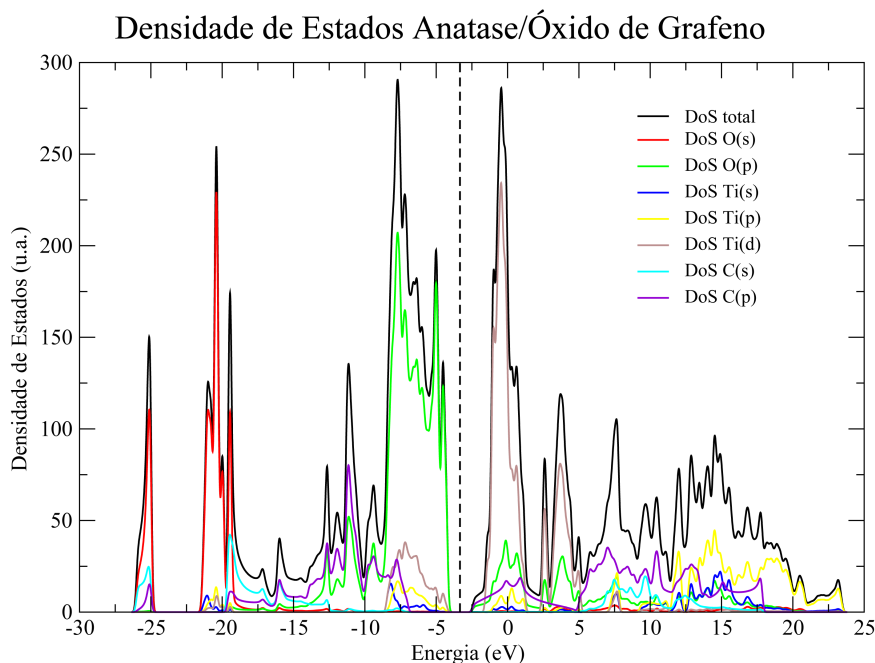


Figura II.46: Densidade de estados da interface anatase/óxido de grafeno, em que o óxido de grafeno se encontra totalmente funcionalizado com grupos epóxido. A preto encontra-se representada a densidade de estados total e a colorido as densidades de estados das diferentes orbitais atómicas dos átomos presentes. A linha vertical a tracejado corresponde à energia de Fermi.

de $46 \times 24 \times 12$ pontos equidistantes entre si, isto é, com uma resolução espacial de $2.35 \text{ Bohr}^{-1} \times 0.26 \text{ Bohr}^{-1} \times 0.42 \text{ Bohr}^{-1}$. Os resultados obtidos para as isosuperfícies com uma densidade eletrónica diferença igual a $0.0005 e/\text{\AA}^3$ encontram-se representados na figura II.47.

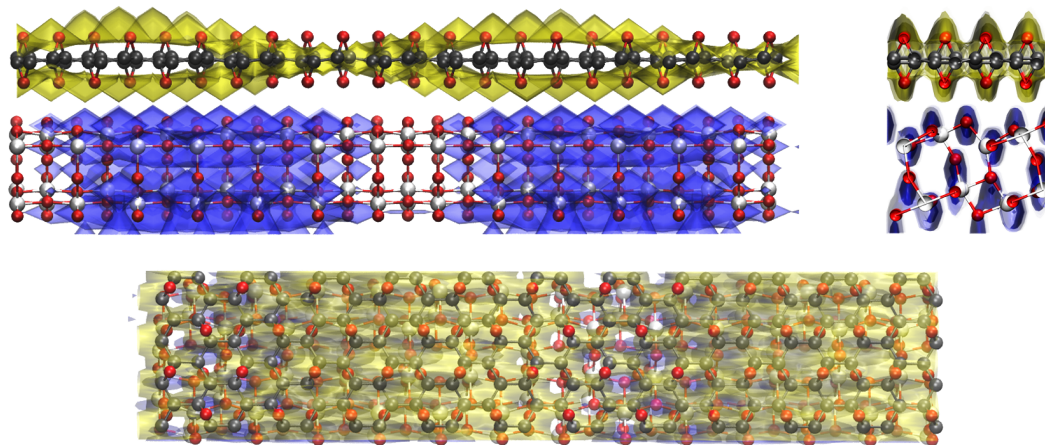


Figura II.47: Diferença entre a densidade de cargas da interface anatase/óxido de grafeno e a soma das densidades de cargas da anatase e do óxido de grafeno individualmente, com um isovalor de $0.0005 e/\text{\AA}^3$. A azul estão representadas as regiões de acumulação de carga e a amarelo as regiões de depleção de carga. Vista ao longo do vetor **a** (em cima e à esquerda), do vetor **b** (em cima e à direita) e do vetor **c** (em baixo) da célula.

À semelhança do que se observou para as interfaces TiO_2 /grafeno, também para este caso se verifica uma acumulação de cargas negativas na região da anatase, estando as cargas positivas preferencialmente localizadas na região do óxido de grafeno. Desta forma, é promovida a separação dos portadores de carga na interface entre a anatase (101) e o GO, o que, mais uma vez, poderá ser responsável por um aumento da eficiência fotocatalítica destes compósitos comparativamente ao dióxido de titânio puro. O valor determinado para a carga total do GO nesta interface foi de $0.08e$, o que equivale a $0.0003e$ por cada átomo, um valor que é cerca de metade do obtido quando se considerou a interface anatase/grafeno, mas ainda assim consideravelmente superior ao da interface rutilo/grafeno.

II.3.5.2 Interface rutilo/óxido de grafeno

As propriedades eletrónicas da interface entre a superfície (110) do rutilo e o óxido de grafeno totalmente funcionalizado com grupos epóxido foram determinadas utilizando um conjunto de $10 \times 30 \times 1$ pontos no espaço recíproco. A densidade de estados total calculada para esta interface apresenta-se na figura II.48, em comparação com as correspondentes densidades de estados do rutilo (110) e do GO separadamente.

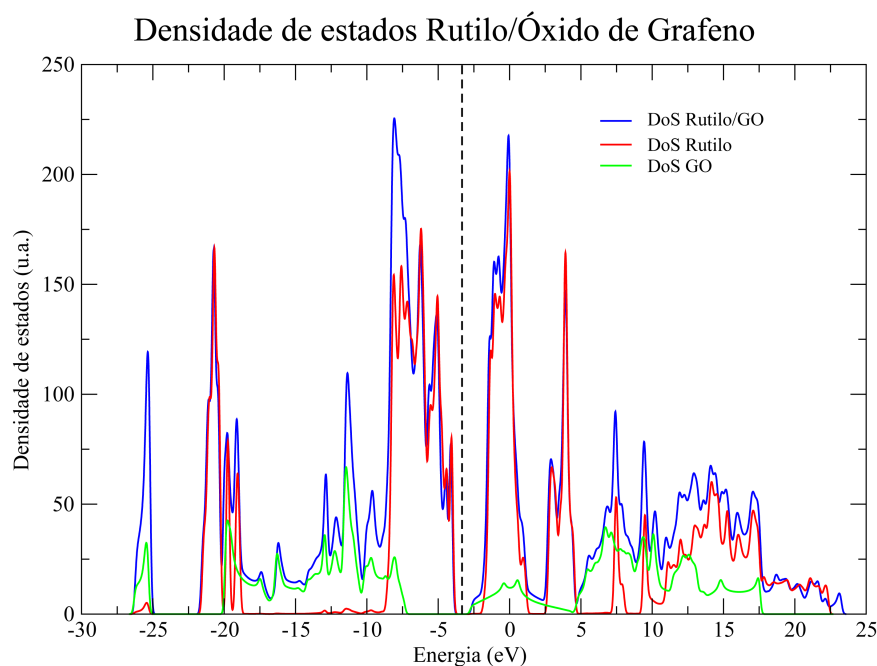


Figura II.48: Densidade de estados da interface rutilo/óxido de grafeno, em que o óxido de grafeno se encontra totalmente funcionalizado com grupos epóxido, em comparação com as densidades de estados do rutilo (110) e do grafeno individualmente. A linha vertical a tracejado corresponde à energia de Fermi da interface.

Como se observa nesta figura, a presença do GO na estrutura da interface rutilo/óxido de grafeno foi, mais uma vez, responsável pela introdução de níveis de energia imediatamente abaixo do mínimo da banda de condução do rutilo (110), o que levou à diminuição do *band gap*, cujo valor calculado foi 1.31 eV, um valor inferior ao da interface entre a anatase (101) e o GO.

Por outro lado, é possível avaliar a influência das diferentes orbitais atômicas para a densidade de estados total da interface rutilo/óxido de grafeno, estando esta informação representada na figura II.49.

Através dos resultados obtidos, é possível constatar que os estados introduzidos no interior do *gap* do rutilo (110) correspondem aos estados $2p$ do C e do O presentes no GO. Deste modo, a excitação dos elétrons desta interface irá promover a sua transição dos estados $2p$ do O e $3d$ do Ti presentes no rutilo para este conjunto de estados do GO.

Para além disso, foi também determinada a diferença entre a densidade de cargas da interface e a soma das densidades de cargas do rutilo (110) e do GO individualmente. Isto foi feito para um conjunto de $40 \times 8 \times 6$ pontos equidistantes entre si, com uma resolução espacial de $0.45 \text{ Bohr}^{-1} \times 0.47 \text{ Bohr}^{-1} \times 0.56 \text{ Bohr}^{-1}$. Os resultados obtidos para as isosuperfícies com uma densidade eletrónica diferença de $0.0005 \text{ e}/\text{Å}^3$ apresentam-se na figura II.50.

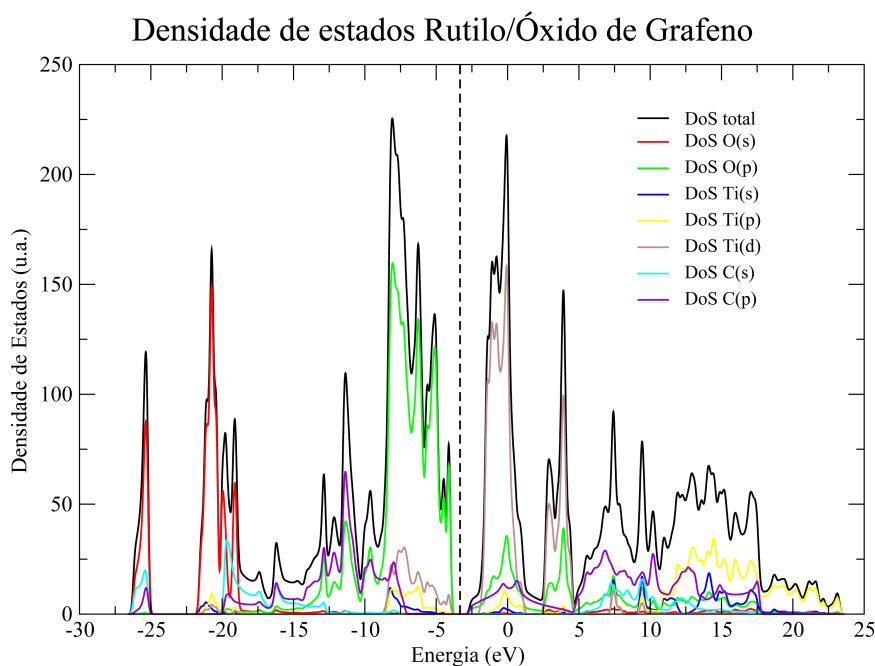


Figura II.49: Densidade de estados da interface rutilo/óxido de grafeno, em que o óxido de grafeno se encontra totalmente funcionalizado com grupos epóxido. A preto encontra-se representada a densidade de estados total e a colorido as densidades de estados das diferentes orbitais atómicas dos átomos presentes. A linha vertical a tracejado corresponde à energia de Fermi.

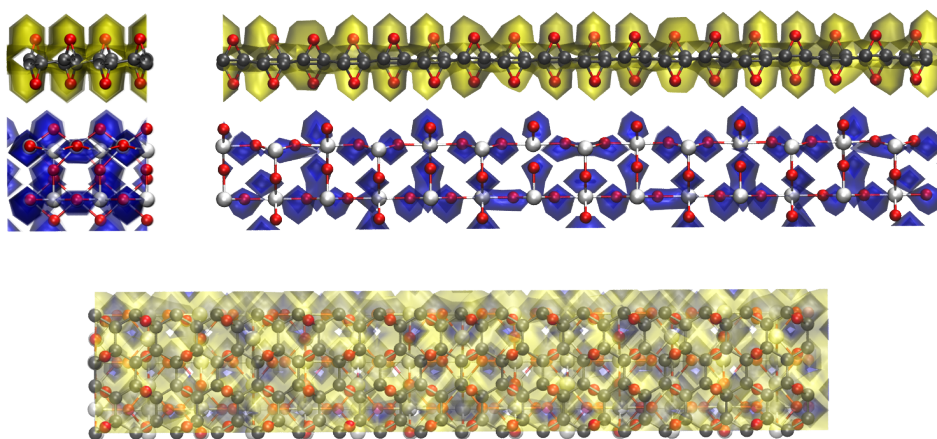


Figura II.50: Diferença entre a densidade de cargas da interface rutilo/óxido de grafeno e a soma das densidades de cargas do rutilo e do óxido de grafeno individualmente, com um isovalor de $0.0005 e/\text{\AA}^3$. A azul estão representadas as regiões de acumulação de carga e a amarelo as regiões de depleção de carga. Vista ao longo do vetor **a** (em cima e à esquerda), do vetor **b** (em cima e à direita) e do vetor **c** (em baixo) da célula.

À semelhança de todos os outros casos, também para esta interface rutilo/óxido de grafeno se verifica a existência de uma separação dos portadores de carga, com uma acumulação de cargas positivas no GO e de cargas negativas na superfície (110) do rutilo. A carga total no óxido de grafeno calculada para esta interface foi mais uma vez positiva, e o valor obtido foi de $0.0002e$, o que corresponde a uma média de $8 \times 10^{-7}e$ por átomo, o valor mais baixo de todas as interfaces consideradas.

Foi assim possível, com recurso ao método DFTB, determinar as principais propriedades eletrónicas das diferentes estruturas em estudo neste trabalho, nomeadamente a anatase, rutilo, grafeno, óxido de grafeno e as interfaces anatase/grafeno, rutilo/grafeno, anatase/óxido de grafeno e rutilo/óxido de grafeno. De uma forma geral, e excetuando o caso do GO totalmente funcionalizado com grupos hidróxilo, o modelo DFTB permitiu uma boa descrição das propriedades eletrónicas dos diferentes sistemas, uma vez que os resultados obtidos foram de encontro aos reportados na literatura. Em particular, as energias do máximo da banda de valência e do mínimo da banda de condução, energia de *gap* e energia de Fermi calculadas para todas as estruturas apresentam-se na tabela II.6.

Tabela II.6: Compilação dos resultados obtidos para as propriedades eletrónicas das diferentes interfaces.

	Máximo da banda de valência (eV)	Mínimo da banda de condução (eV)	Energia de <i>gap</i> (eV)	Energia de Fermi (eV)
Anatase	-1.97	1.24	3.21	-0.37
Rutilo	-1.11	2.01	3.12	0.45
Grafeno	-4.68	-4.68	—	-4.68
GO epóxido	-7.72	-3.15	4.57	-5.44
GO hidróxilo	-4.65	2.47	7.11	-3.56

Anatase/Grafeno ¹	-3.81	-3.58	—	-3.70
Rutilo/Grafeno ¹	-4.10	-3.86	—	-3.98
Anatase/GO	-4.23	-2.44	1.79	-3.34
Rutilo/GO	-3.99	-2.68	1.31	-3.34

¹ Como já foi referido, apesar de os cálculos efetuados terem revelado a existência de um *gap* energético de 0.24 eV, pensa-se que este valor seja resultado de o número de pontos considerados não incluir aquele em que as bandas de condução e de valência se tocam.

Como se observa, as energias de *gap* determinadas para as interfaces entre o TiO₂ e o grafeno/óxido de grafeno foram inferiores às do dióxido de titânio puro, tanto na fase anatase como na fase rutilo. Para além disso, os resultados obtidos neste trabalho para a densidade eletrónica diferencial das diferentes interfaces apontaram para a existência de uma separação dos portadores de carga nas mesmas, com a acumulação de eletrões no TiO₂ e de lacunas no grafeno/óxido de grafeno, o que poderá ser responsável por uma diminuição da taxa de recombinação dos pares eletrão-lacuna.

Assim, os resultados obtidos nesta parte do trabalho são indicativos de que os compósitos de TiO₂ com grafeno e com óxido de grafeno deverão ter uma maior eficiência fotocatalítica do que o dióxido de titânio puro, especialmente sob luz visível. De modo a corroborar estes resultados, a eficiência fotocatalítica destes compósitos será avaliada experimentalmente no capítulo seguinte.

II.3.6 Considerações finais

Ao longo deste capítulo foram modeladas, segundo o método DFTB, as estruturas do dióxido de titânio puro (nas fases anatase e rutilo), grafeno, óxido de grafeno e as interfaces entre o TiO₂ e o grafeno/GO. Os parâmetros estruturais obtidos para todos estes materiais estiveram de acordo com os reportados na literatura. Para além disso, os resultados obtidos para as propriedades eletrónicas destes sistemas indicaram que os compósitos de dióxido de titânio com grafeno e com óxido de grafeno deverão possuir uma eficiência fotocatalítica superior à do TiO₂ puro, devido ao seu hiato energético ser inferior e à existência de uma separação dos portadores de carga na interface.

Capítulo III

Preparação, caracterização e avaliação do desempenho fotocatalítico dos nanocompósitos

III.1 Materiais e Métodos

Neste capítulo serão descritos os materiais e métodos utilizados experimentalmente neste trabalho. Em particular, serão especificados os materiais e procedimentos adotados na preparação dos diferentes nanocompósitos de dióxido de titânio com grafeno e com óxido de grafeno, e serão descritas as diferentes técnicas utilizadas para caracterizar esses mesmos nanocompósitos, nomeadamente a microscopia eletrónica de varrimento, a difração de raios-X, a espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier e a espectroscopia de refletância difusa. Para além disso, serão também descritos os materiais e procedimentos necessários à realização dos ensaios de adsorção e de degradação, tanto no visível como no ultravioleta, com vista a determinar a eficiência fotocatalítica dos nanocompósitos em estudo.

III.1.1 Preparação dos nanocompósitos

Nanocompósitos de dióxido de titânio com grafeno e com óxido de grafeno, com concentrações em massa de grafeno/óxido de grafeno de 0.5%, 1%, 1.5% e 3%, foram previamente sintetizados por um grupo da Universidade de Aveiro, no âmbito de uma colaboração [110, 111].

III.1.1.1 Materiais

As nanopartículas de dióxido de titânio, *P25 – AEROXIDE*, contendo cerca de 80% de fase anatase e 20% de fase rutilo, foram adquiridas pela *Evonik Industries AG*. Os flocos de grafite, com uma pureza de 99.99%, foram fornecidos pela *Sigma-Aldrich*, assim como todos os restantes reagentes utilizados para a preparação destes nanocompósitos.

III.1.1.2 Óxido de grafeno

O óxido de grafeno foi obtido pela esfoliação química dos flocos de grafite, de acordo com o método proposto por Hummers e Offeman [112], que se encontra ilustrado na figura III.1.

Para a preparação das nanopartículas de GO, 50 mL de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) foram adicionados a 2 g de grafite, à temperatura ambiente (a), e posteriormente colocados num banho de gelo, até à solução arrefecer a uma temperatura de 0°C (b). Em

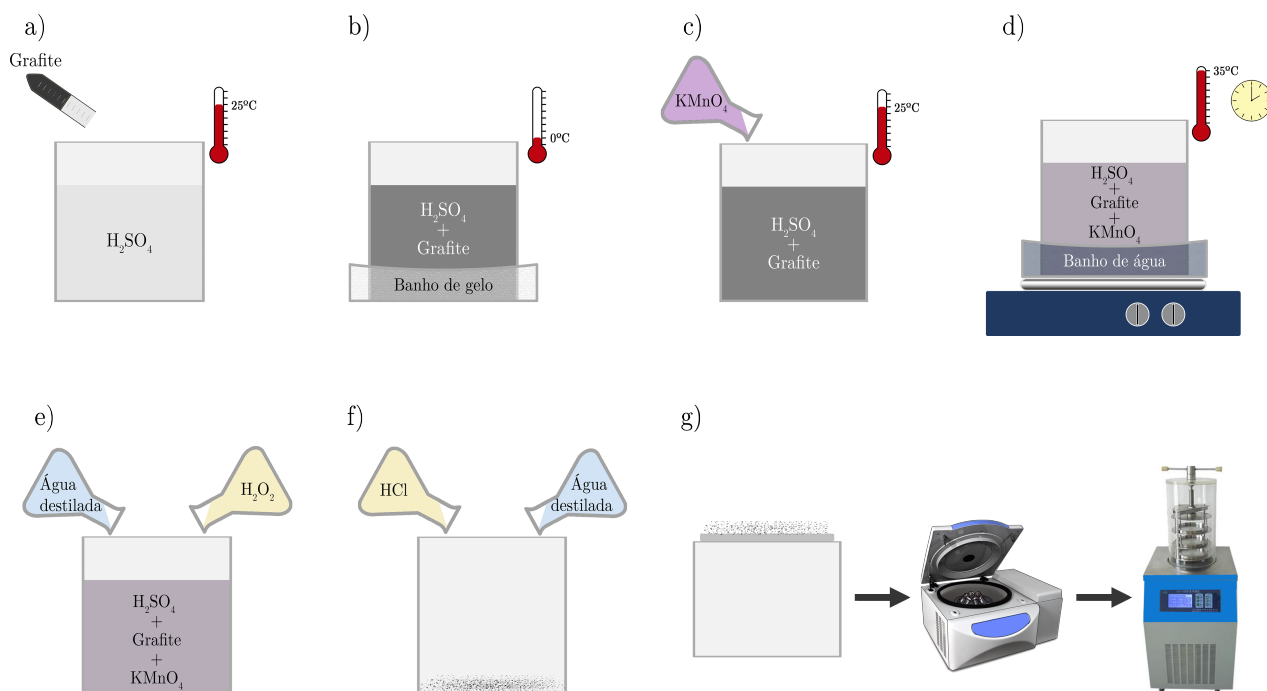


Figura III.1: Representação esquemática das várias etapas consideradas na preparação das nanopartículas de óxido de grafeno.

seguida, 7 g de permanganato de potássio (KMnO_4) foram lentamente adicionados, de forma a que não se excedesse a temperatura ambiente (c). Posteriormente, a suspensão resultante foi posta em contacto com um banho de água a 35°C e agitada magneticamente durante duas horas (d). Esta suspensão foi então diluída em água destilada e em seguida tratada com uma solução de 30% de concentração em massa de peróxido de hidrogénio (H_2O_2) em água, com vista a reduzir os iões permanganato e o dióxido de manganês residuais a sulfato de manganês (e). Quando a libertação de gases provenientes desta reação terminou, a suspensão resultante foi lavada, primeiro com uma solução diluída de ácido clorídrico (HCl), com uma concentração de 0.1 mol/dm^3 , e depois com água destilada (f), e em seguida foi filtrada e centrifugada, de modo a remover resíduos de grafite que não foi esfoliada e de agentes oxidantes. Após liofilização, as nanopartículas de óxido de grafeno foram obtidas (g).

III.1.1.3 Grafeno

O grafeno foi obtido através da redução do óxido de grafeno, seguindo o conjunto de etapas representado na figura III.2.

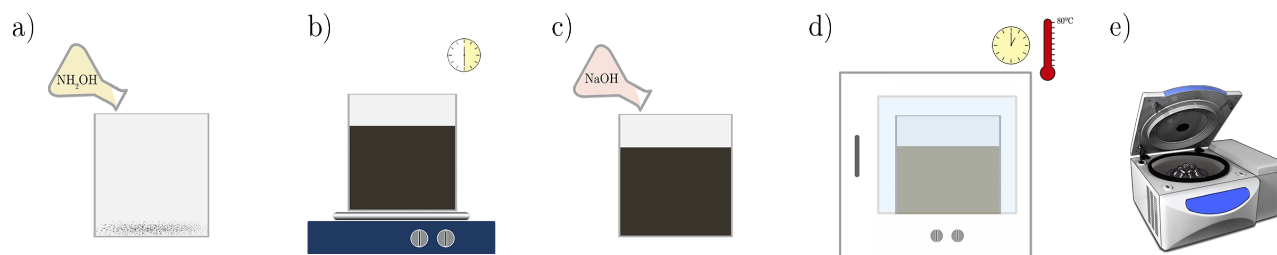


Figura III.2: Representação esquemática das várias etapas consideradas na redução das nanopartículas de óxido de grafeno.

Para a redução do óxido de grafeno, 2 mL de uma solução de hidroxilamina (NH_2OH), com uma concentração de 0.1 mol/dm^3 , foram adicionados a 10 mL de uma suspensão de 0.5 mg/L de GO (a). A suspensão resultante foi agitada magneticamente durante meia hora, verificando-se o seu escurecimento (b). Posteriormente, foi adicionada uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH), com uma concentração de 0.1 mol/dm^3 , até se obter um valor de pH igual a 12 (c) e, em seguida, a suspensão resultante foi aquecida a 80°C , durante uma hora (d). Após centrifugação foram finalmente obtidas as nanopartículas de grafeno (e).

III.1.1.4 Nanocompósitos de dióxido de titânio com grafeno e óxido de grafeno

Os nanocompósitos de dióxido de titânio com grafeno (TiO_2/G) e com óxido de grafeno (TiO_2/GO) foram sintetizados de acordo com o conjunto de procedimentos retratado na figura III.3.

A quantidade apropriada de grafeno/óxido de grafeno, dependente da concentração em massa dos nanocompósitos a obter (nomeadamente 0.5%, 1%, 1.5% e 3%), foi dispersa numa mistura de 40 mL de água desionizada e 20 mL de etanol (a), e agitada durante uma hora (b). No caso do grafeno, foi necessário sonicar, uma vez que esta não dispersa tão bem em meio aquoso. Posteriormente, 100 mg de TiO_2 foram adicionados (c), e a suspensão resultante agitada durante 2 horas, de modo a obter uma homogeneização completa (d). Por último, 15 mL desta suspensão foram colocados num autoclave de teflon, selados, e mantidos a 120°C durante 3 horas (e). Os nanocompósitos resultantes foram então lavados várias vezes com água destilada e liofilizados, com vista a evitar a aglomeração das partículas (f).

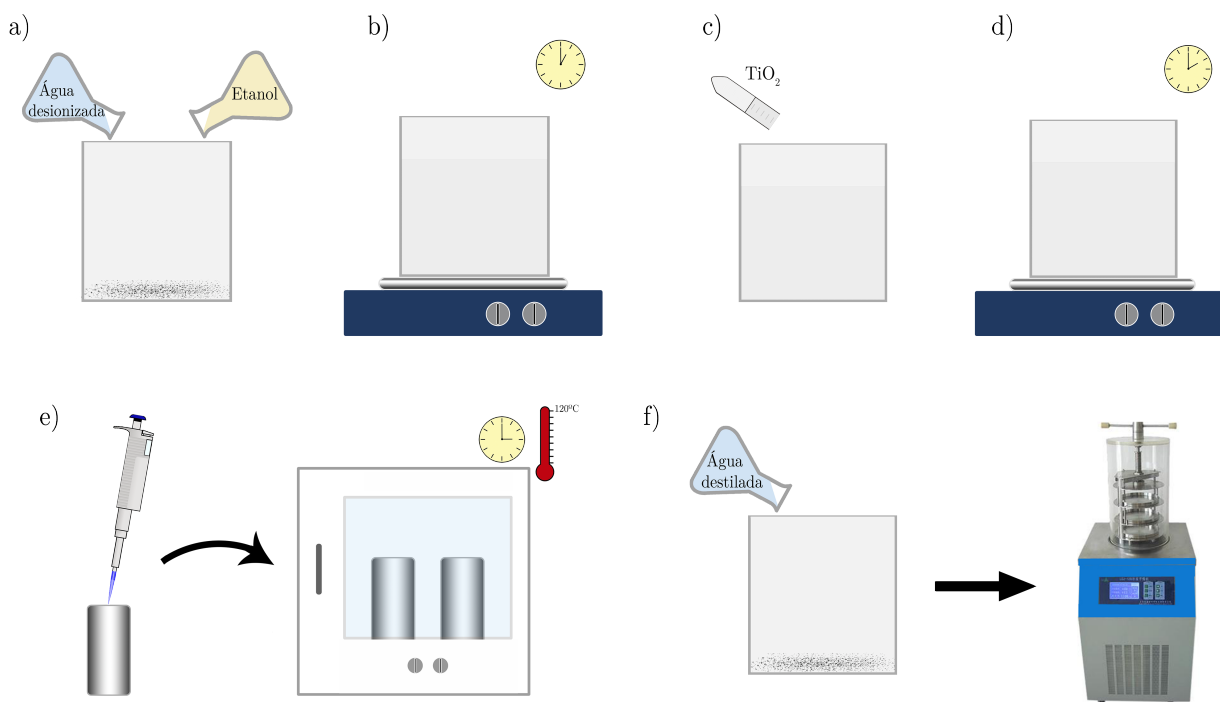


Figura III.3: Representação esquemática das várias etapas consideradas na preparação dos nanocompósitos de dióxido de titânio com grafeno e com óxido de grafeno.

III.1.2 Caracterização dos nanocompósitos

Os nanocompósitos anteriormente descritos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varrimento, difração de raios-X, espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier e espectroscopia de refletância difusa, com vista a obter informações sobre a morfologia, planos cristalinos, modos de vibração e energia de *gap* das diferentes amostras. Uma introdução teórica sobre cada uma destas técnicas, e sobre os equipamentos utilizados para a caracterização dos nanocompósitos será feita nas secções seguintes.

III.1.2.1 Microscopia eletrônica de varrimento

A microscopia eletrônica de varrimento (SEM, do inglês *Scanning Electron Microscopy*) foi uma das técnicas empregues neste trabalho para a caracterização dos diferentes nanocompósitos, com o intuito de analisar as suas propriedades morfológicas.

Na análise por SEM, a amostra em estudo é irradiada por um feixe de elétrons que interage com a sua superfície, o que resulta na emissão de várias radiações, como é o caso dos elétrons secundários, elétrons retrodifundidos, elétrons de Auger e raios-X [113]. Estes sinais advêm de diferentes regiões da amostra e providenciam informações sobre algumas

propriedades da mesma, tais como a topografia da superfície e composição química.

Na microscopia eletrónica de varrimento, os sinais com maior interesse são aqueles que advêm dos eletrões secundários, que são eletrões de baixa energia libertados pela amostra quando sobre esta incide o feixe de eletrões, e dos eletrões retrodifundidos, que provêm do espalhamento elástico dos eletrões incidentes e são muito energéticos.

Um esquema das principais componentes do equipamento utilizado na análise por SEM encontra-se representado na figura III.4. O feixe de eletrões, produzido no canhão de eletrões, é focado com o auxílio de lentes condensadoras, de modo a reduzir o seu diâmetro. Posteriormente, este é direcionado para a amostra, com o auxílio de bobines, acabando por interagir com a mesma. A radiação proveniente desta interação é então detetada, com vista a obter a maior informação acerca da morfologia da amostra [113–115].

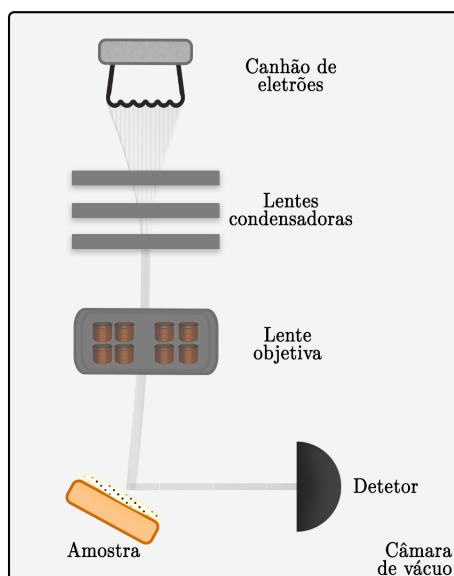


Figura III.4: Representação esquemática dos principais componentes de um microscópio eletrónico de varrimento.

Neste trabalho, a análise por SEM foi feita com recurso a um microscópio eletrónico *Quanta 650 FEG*, da *FEI*, com uma tensão aplicada de 20 kV. Para isso, os nanocompósitos foram colocados diretamente numa fita de carbono disposta sobre o porta-amostras. Não foi necessário depositar ouro ou carbono sobre os compósitos, uma vez que estes já eram suficientemente condutores.

III.1.2.2 Difração de raios-X

Com vista a obter informações acerca da estrutura cristalina dos diferentes nanocompósitos, recorreu-se à difração de raios-X (XRD do inglês *X-Ray Diffraction*).

O fenómeno de difração ocorre sempre que uma onda encontra um obstáculo, ou conjunto de obstáculos, que fazem com que a sua frente de onda seja alterada. Para que se observe difração, o comprimento de onda da radiação incidente deverá ser da mesma ordem de grandeza ou menor que a dimensão dos obstáculos [116]. Para o caso dos cristais, as distâncias interatómicas são da ordem do Ångström ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$), o que, em termos de comprimentos de onda, corresponde a energias na gama dos raios-X [70, 79].

Experimentalmente, os raios-X são produzidos a partir da colisão de um feixe de eletrões, acelerados pela aplicação de um potencial elevado, contra um alvo metálico, onde se coloca a amostra em estudo [70]. Quando o feixe de raios-X incide numa amostra em estudo, parte dele sofre espalhamento. Ondas espalhadas por átomos diferentes percorrerão caminhos óticos diferentes e, por isso, sofrerão fenómenos de interferência. No caso de a amostra ser cristalina, para alguns valores do ângulo de incidência da radiação, esta interferência será construtiva [117]. Se se considerar que este espalhamento é elástico, então o ângulo para o qual ocorre a interferência construtiva, θ_{hkl} , poderá ser relacionado com o comprimento de onda da radiação incidente, λ , e com a distância d_{hkl} entre planos cristalinos com índices de Miller h , k e l , tal que [70, 93]:

$$2d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}) = n\lambda \quad (\text{III.1})$$

Esta equação é conhecida como a Lei de Bragg, e poderá ser deduzida diretamente com base no esquema geométrico representado na figura III.5, e tendo em consideração a condição de interferência construtiva, segundo a qual a diferença de caminho ótico terá de ser igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação.

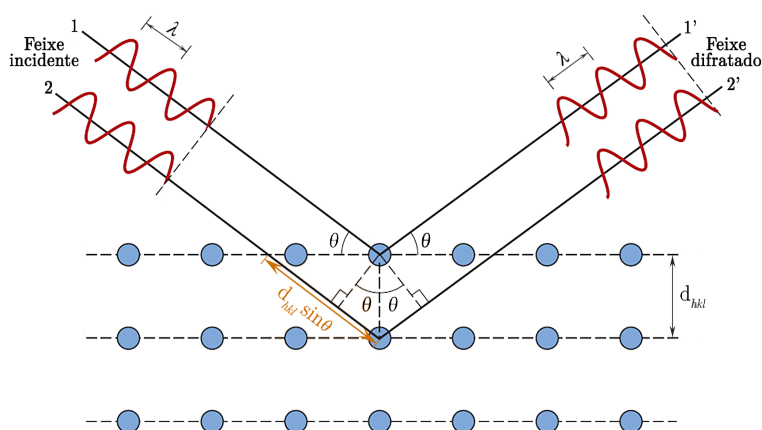


Figura III.5: Esquema ilustrativo da Lei de Bragg (adaptado de [117]).

Desta forma, o difratograma de raios-X de uma amostra cristalina deverá conter vários picos de intensidade, associados a cada um dos planos cristalinos presentes na mesma. De modo a obter experimentalmente o espectro de raios-X, foi utilizada radiação monocromática, tendo sido variado o ângulo de incidência, θ , em relação à amostra. Um detetor, colocado a um ângulo 2θ relativamente ao feixe incidente, mediu a intensidade da radiação que nele incidiu após sofrer reflexão pelos átomos da amostra, tal como ilustra a figura III.6, de modo a obter um espectro da intensidade em função do ângulo de difração, 2θ , que permitiu obter informação acerca dos planos cristalinos presentes, por comparação com os valores tabelados para cada cristal.

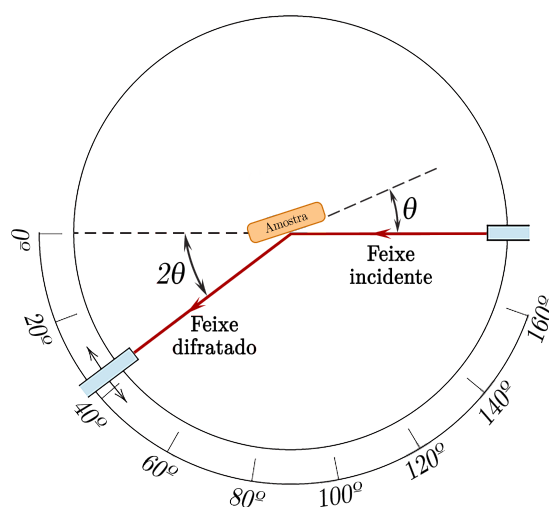


Figura III.6: Representação esquemática do difratograma utilizado para a caracterização por raios-X (adaptado de [117]).

Neste trabalho, em particular, foi utilizado um difratómetro *PW 1710*, da *Philips*, com uma fonte de raios-X que contém um alvo de cobre, que emite radiação com um comprimento de onda de 1.54056 \AA . Entre o feixe de elétrons (cátodo) e o alvo (ânodo) foi aplicado um potencial de 40 kV e uma corrente de 30 mA. Foram considerados ângulos de incidência compreendidos entre 5° e 65° , em incrementos de 0.02° .

III.1.2.3 Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier

Uma outra técnica empregue para a caracterização dos nanocompósitos em estudo foi a espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*).

Os modos vibracionais de uma molécula, por norma, absorvem radiação eletromagnética na gama dos infravermelhos, isto é, cujos comprimentos de onda estão com-

preendidos entre os $0.7 \mu\text{m}$ e os $1000 \mu\text{m}$, o que corresponde a números de onda entre os $14\ 000 \text{ cm}^{-1}$ e os 10 cm^{-1} , respetivamente.

A frequência de cada modo vibracional depende não só dos átomos envolvidos na ligação, mas também da natureza dos átomos vizinhos e do tipo de ligações químicas, pelo que o espectro de infravermelho de uma determinada molécula é único e a sua análise permite identificar a presença dessa molécula ou de alguns grupos funcionais específicos numa amostra [118, 119].

O equipamento utilizado nos ensaios de FTIR é constituído por uma fonte de radiação infravermelha, um interferómetro (o mais simples e mais comum é utilizar um interferómetro de Michelson) e um detetor, tal como ilustra a figura III.7.

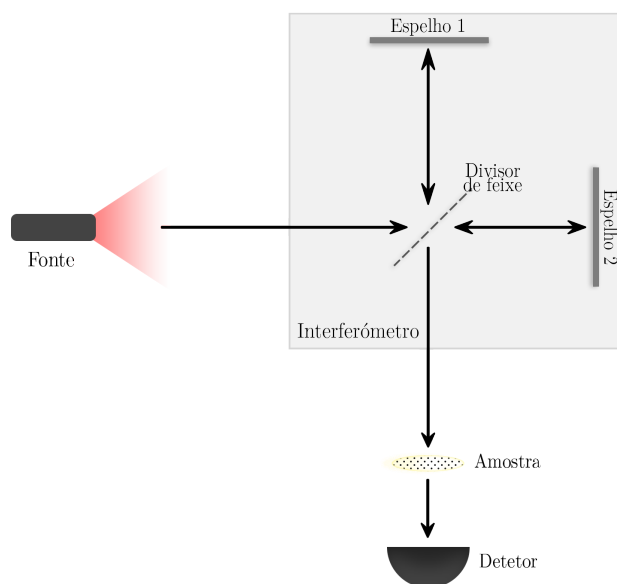


Figura III.7: Representação esquemática de um equipamento de FTIR.

O interferómetro divide o feixe de luz incidente em dois, que irão percorrer distâncias diferentes antes de recombinarem novamente, sofrendo interferência devido à diferença de percurso ótico existente entre eles. Como resultado, é obtido no detetor um interferograma, que mede o valor da intensidade da luz em função da diferença de percurso ótico. O recurso a transformadas de Fourier permite converter este interferograma num espectro da intensidade em função da frequência (ou do número de onda). Quando é colocada em frente ao detetor uma amostra que absorve radiação de um determinado comprimento de onda, o interferograma é alterado, permitindo obter uma banda no espectro de transmitância da amostra [118, 120, 121].

O FTIR pode ser utilizado em conjugação com um sistema de reflexão total atenuada (ATR, do inglês *Attenuated Total Reflection*), que permite que as amostras sejam analisa-

das sem necessitarem de terem uma espessura muito pequena nem de serem previamente preparadas. Neste caso, a amostra em estudo está em contacto direto com um cristal com um índice de refração bastante superior, através do qual o feixe é direcionado. Desta forma, o feixe incidente irá sofrer reflexão interna total, dando origem a uma onda evanescente que irá penetrar na amostra e ser atenuada nas regiões do espectro em que esta absorve energia [118, 122].

Para a caracterização dos nanocompósitos de dióxido de titânio e grafeno/óxido de grafeno por FTIR, foi utilizado um equipamento *Spectrum Two IR Spectrometer*, da *PerkinElmer*, dotado de um sistema de ATR. Para cada amostra foram realizados 64 varrimentos, com uma resolução de 4 cm^{-1} , cobrindo uma gama de números de onda compreendidos entre os 4000 cm^{-1} e os 400 cm^{-1} .

III.1.2.4 Espectroscopia de refletância difusa

As nanopartículas consideradas neste trabalho foram também caracterizadas por espectroscopia de refletância difusa (DRS, do inglês *Diffuse Reflectance Spectroscopy*), com vista a estimar o valor da sua energia de *gap*.

Quando se faz incidir radiação sobre um conjunto de partículas cujas dimensões são mais pequenas do que a secção eficaz do feixe incidente, mas maiores do que o seu comprimento de onda, parte da radiação incidente é absorvida e a outra parte sofre espalhamento, sendo refletida em todas as direções, fenómeno conhecido como reflexão difusa [123, 124].

O modelo mais geral para descrever a reflexão difusa foi proposto por Kubelka e Munk, em 1931 [125]. De acordo com este modelo, quando a espessura da amostra em estudo é superior ao comprimento de penetração da radiação, a função de Kubelka-Munk, $F(R_\infty)$, dada por:

$$\frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = F(R_\infty) \quad (\text{III.2})$$

onde R_∞ é refletância difusa absoluta, varia da mesma forma que o coeficiente de absorção do material com a variação do comprimento de onda [123, 124, 126].

O coeficiente de absorção, por sua vez, poderá ser relacionado com a energia do fóton incidente, dada por $E_i = h\nu$, e com a energia de *gap*, E_g , tal que:

$$\alpha E_i = C(E_i - E_g)^n \quad (\text{III.3})$$

onde C é uma constante e n um expoente que depende do tipo de transição do *band gap*.

Em particular, para as transições indiretas permitidas, n toma o valor 2 [126–128].

Então, é possível encontrar uma relação entre a função de Kubelka-Munk, $F(R_\infty)$, e a energia de *gap*, desde que o valor da constante de espalhamento não varie com o comprimento de onda:

$$F(R_\infty)E_i = C'(E_i - E_g)^n \quad (\text{III.4})$$

$$\Rightarrow [F(R_\infty)E_i]^{1/n} = C'(E_i - E_g) \quad (\text{III.5})$$

Isto significa que, ao representar graficamente $[F(R_\infty)E_i]^{1/n}$ em função da energia incidente, a energia de *gap* será obtida por extrapolação do declive da região linear para $[F(R_\infty)E_i]^{1/n} = 0$ (isto é, a energia de *gap* corresponde ao valor para o qual se dá a interseção de $[F(R_\infty)E_i]^{1/n}$, por extrapolação, com o eixo E_i) [126–128].

Experimentalmente, os ensaios de espectroscopia de refletância difusa foram realizados utilizando uma radiação compreendida entre os 200 nm e os 800 nm, com recurso ao equipamento *UV-2501 PC*, da *Shimadzu*, equipado com uma esfera integradora. Estas esferas integradoras são essencialmente esferas ocas, revestidas por um material com elevada refletância difusa, que faz com que a luz refletida pela amostra sofra múltiplas reflexões até que incida no detetor, fazendo com que a radiação recebida pelo mesmo seja muito superior [123, 129].

III.1.3 Ensaios de adsorção

A adsorção é um processo no qual átomos, moléculas ou iões se ligam a uma superfície, seja através de ligações de Van der Waals (adsorção física) ou de ligações covalentes (adsorção química) [15, 115].

Quando os nanocompósitos fotocatalíticos são colocados em contacto com uma solução, inicia-se de imediato um processo de adsorção, que deverá ser distinguido do mecanismo de degradação dos compostos poluentes. Neste contexto, os ensaios de adsorção, realizados no escuro, permitem avaliar não só quantidade de moléculas poluentes que são adsorvidas na superfície do fotocatalisador, mas também estimar o tempo necessário até que seja estabelecido o equilíbrio de adsorção, permitindo assim estudar independentemente os mecanismos e cinéticas de adsorção e de degradação.

Os procedimentos considerados na realização dos ensaios de adsorção encontram-se representados na figura III.8.

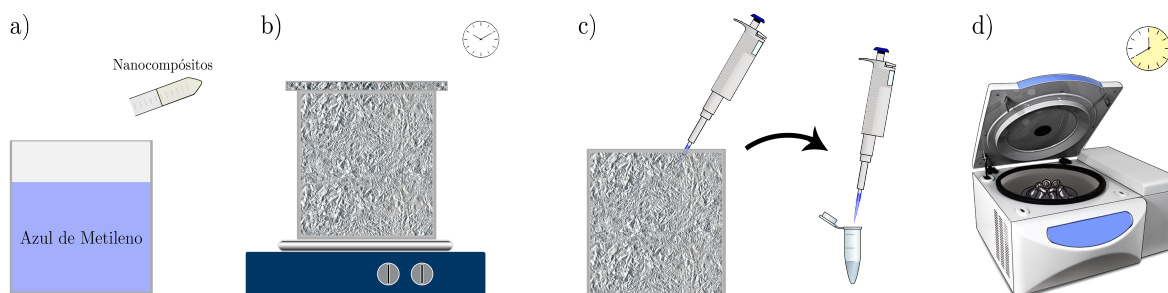


Figura III.8: Representação esquemática das várias etapas consideradas nos ensaios de adsorção.

Para os ensaios de adsorção, 25 mg de nanocompósito foram adicionados a 50 mL de uma solução de azul de metileno (AM), com uma concentração de 3.8 mg/L (a). A solução resultante foi protegida da luz, envolvendo o gobelé em papel de alumínio, e colocada a agitar numa placa de agitação *Thermolyne Nuova II* (b). Posteriormente, foram recolhidas amostras para diferentes tempos, contados a partir do momento em que os nanocompósitos foram introduzidos na solução de AM, nomeadamente $t = 0, 2, 5, 10, 20, 30$ e 40 minutos (c). As amostras retiradas foram colocadas em tubos eppendorf para posteriormente serem centrifugadas, utilizando uma centrífuga *Eppendorf Centrifuge 5424R*, durante 40 minutos, com uma velocidade de 15 000 rotações por minuto e a uma temperatura de 20°C (d). Após a centrifugação, todo o compósito precipitou e a solução resultante foi colocada numa placa de poços (escolhida de modo a não absorver radiação na região do visível) e analisada por espectroscopia UV-Vis, com um leitor de placas *Cytation3*, da *Biotek*, numa gama de comprimentos de onda compreendidos entre os 500 nm e os 700 nm, com um incremento de 2 nm.

III.1.4 Ensaios de degradação fotocatalítica

A eficiência fotocatalítica dos diferentes nanocompósitos foi avaliada através da realização de ensaios de degradação. Neste contexto, foi estudada a degradação de uma solução de azul de metileno, utilizando luz UV, e de uma solução de ciprofloxacina, utilizando luz visível.

Uma vez que a eficiência do mecanismo de fotocatalise depende das condições experimentais consideradas, como é o caso do pH e temperatura da solução, da concentração do fotocatalisador e da intensidade e comprimento de onda da radiação incidente, estes parâmetros foram mantidos constantes ao longo dos diferentes ensaios, de modo a garantir que os resultados obtidos são apenas influenciados pelos diferentes nanocompósitos de TiO_2/G e TiO_2/GO utilizados como catalisadores, para cada uma das radiações incidentes (ultravioleta ou visível).

III.1.4.1 Degradação no ultravioleta

Nesta parte do trabalho foi estudada a influência dos diferentes nanocompósitos na degradação de uma solução de azul de metileno, com uma concentração de 5 mg/L, utilizando radiação ultravioleta. Deve-se notar que, por si só, o AM não se degrada na presença de radiação UV, como demonstram os resultados do estudo da fotodegradação deste material ao longo do tempo apresentados no anexo A.

Os procedimentos considerados na realização dos ensaios de degradação no UV encontram-se ilustrados na figura III.9.

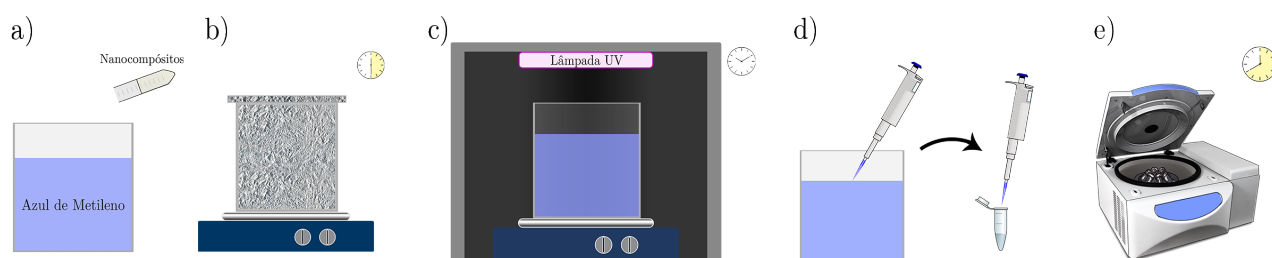


Figura III.9: Representação esquemática das várias etapas consideradas nos ensaios de degradação no UV.

Para a realização destes ensaios, 50 mg de nanocompósito foram adicionados a 50 mL da solução de AM (a), e a solução resultante foi protegida da luz e posta a agitar durante 30 minutos (b), de modo a atingir o equilíbrio de adsorção. Após este período, a solução em estudo foi colocada no fotorreator UV e exposta à luz ultravioleta, durante um intervalo de tempo que variou entre os 0, 2, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos (c). As amostras recolhidas foram então colocadas em tubos eppendorf (d) e centrifugadas a uma velocidade de 15 000 rotações por minuto e a uma temperatura de 20°C, com recurso a uma centrífuga *Eppendorf Centrifuge 5424R*, de modo a que todo o nanocompósito precipitasse (e). A solução restante foi colocada numa placa de poços e analisada por espectroscopia UV-Vis, utilizando um leitor de placas *Cytation3*, da *Biotek*, e considerando comprimentos de onda compreendidos entre os 400 nm e os 700 nm, em intervalos de 2 nm.

O fotorreator utilizado para os ensaios de degradação no UV encontra-se representado na figura III.10. Este é composto por um conjunto de 6 lâmpadas *Phillips 8W mercurial fluorescent lamp*, com um pico de excitação nos 365 nm e fluxo compreendido entre 1.6 e 1.7 mW/cm². As lâmpadas estão colocadas em cima da amostra, a uma distância de 10 cm da mesma. Todo o fotorreator está isolado da luz exterior.

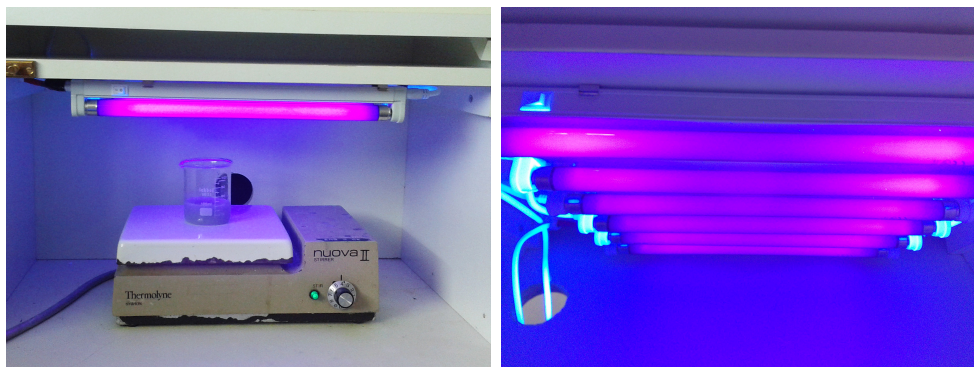


Figura III.10: Fotorreator utilizado nos ensaios de degradação no UV.

III.1.4.2 Degradação no visível

Os ensaios de degradação no visível foram realizados por um grupo de investigação da *Technische Universität Dresden*, no âmbito de uma colaboração.

Uma vez que o azul de metileno se degrada quando sobre ele incide radiação visível [130], foi utilizada nesta parte do trabalho uma solução com uma concentração de 5 mg/L de ciprofloxacina, um antibiótico que se mostra estável quando irradiado com luz visível, como poderá ser visto através dos resultados apresentados no anexo A.

Os procedimentos relativos à degradação no visível são semelhantes aos adotados na degradação no UV e encontram-se representados na figura III.11.

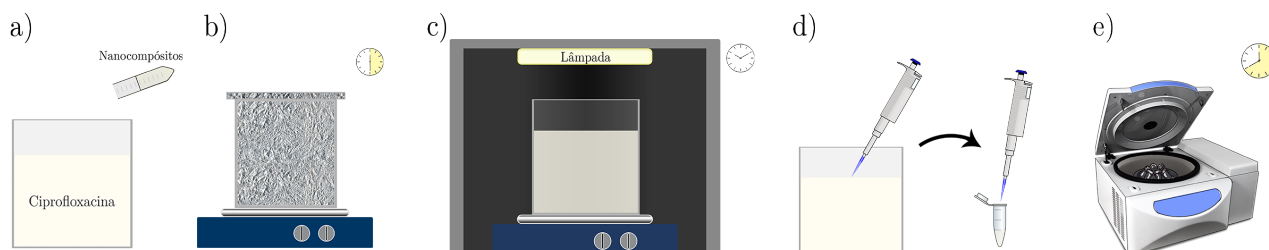


Figura III.11: Representação esquemática das várias etapas consideradas nos ensaios de degradação no visível.

Uma solução contendo 50 mg de nanocompósito e 50 mL da solução de ciprofloxacina (a) foi colocada a agitar no escuro durante 30 minutos (b), com vista a atingir o equilíbrio de adsorção. Posteriormente, esta solução foi colocada no fotorreator, representado na figura III.12, e que, neste caso, consistiu num simulador solar com um fluxo de 9.8 mW/cm^2 , produzido pela *Ingenieurbüro Mencke & Tegtmeyer GmbH* (c). Foram retiradas amostras para os tempos 0, 15, 30, 45, 60, 90, 120 e 180 minutos, contados a partir do momento em que a solução foi colocada no fotorreator (d). Estas amostras foram em

seguida centrifugadas usando uma centrífuga *Eppendorf 5417 centrifuge* (e), e por último colocadas numa placa de poços e analisadas por espectroscopia UV/VIS, com recurso a um equipamento *Varian CARY-100 UV-VIS spectrophotometer*, na região compreendida entre os 200 nm e os 400 nm, em incrementos de 1 nm.

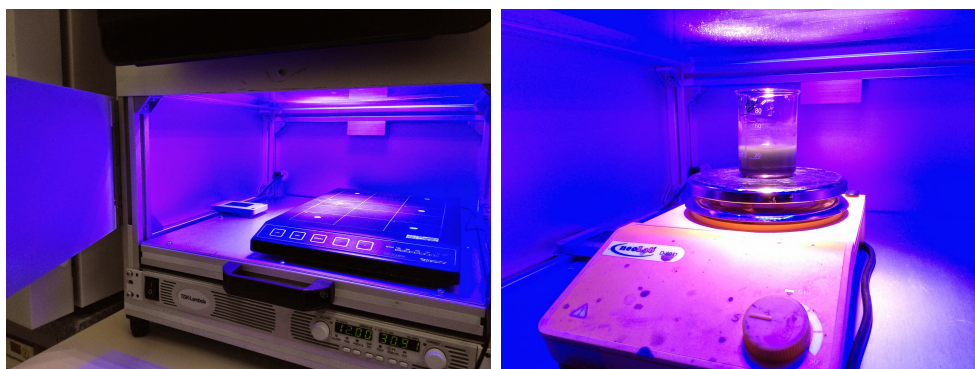


Figura III.12: Fotorreator utilizado nos ensaios de degradação no visível.

III.2 Resultados e Discussão

Este capítulo é destinado à apresentação e análise dos resultados obtidos experimentalmente, em particular no que diz respeito à caracterização dos diferentes nanocompósitos e aos ensaios de adsorção e de degradação, realizados tanto no ultravioleta como no visível.

III.2.1 Caracterização dos nanocompósitos

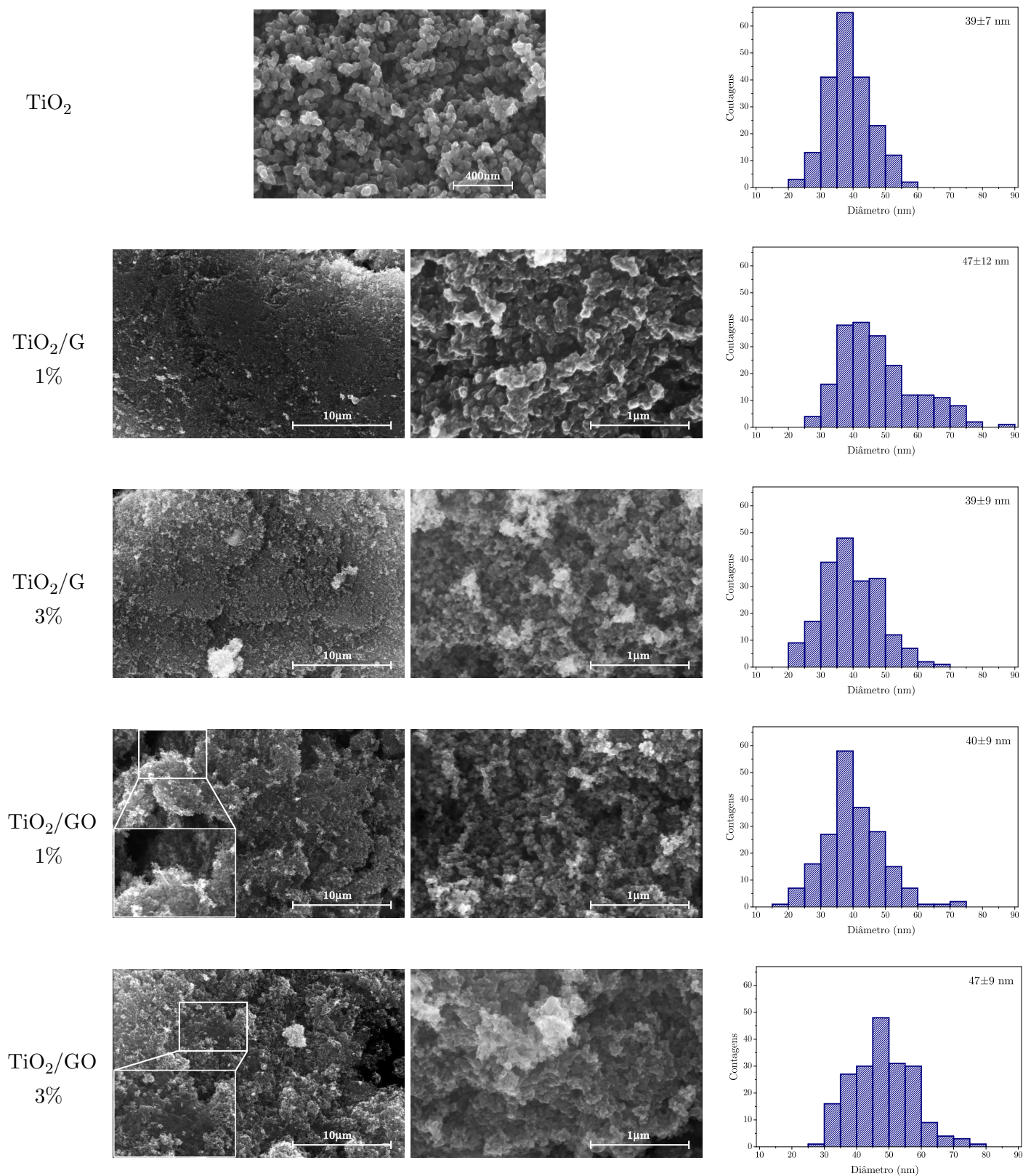
Nas secções seguintes, serão apresentados os resultados obtidos na caracterização dos diferentes nanocompósitos, nomeadamente através da microscopia eletrónica de varrimento, difração de raios-X, espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier e espectroscopia de refletância difusa.

III.2.1.1 Microscopia eletrónica de varrimento

Um conjunto de amostras, que incluiu os nanocompósitos TiO_2/G 1%, TiO_2/G 3%, TiO_2/GO 1% e TiO_2/GO 3%, foi caracterizado por microscopia eletrónica de varrimento, com o intuito de avaliar a sua morfologia. As imagens obtidas, com ampliações de $10000\times$ e de $100000\times$, apresentam-se na tabela III.1. Adicionalmente, é apresentada uma imagem de SEM de uma amostra de TiO_2 puro. Com recurso ao *software ImageJ* foi, para cada uma das amostras, estimado o diâmetro de 200 partículas a partir das imagens de SEM e determinada a sua distribuição de tamanhos, representada também na tabela III.1.

As imagens obtidas por SEM revelam a existência de muitos aglomerados de nanopartículas de TiO_2 . No caso dos nanocompósitos de TiO_2/GO , as imagens obtidas com uma menor ampliação ($10000\times$) permitem também identificar a presença de folhas de óxido de grafeno, ampliadas no canto inferior esquerdo. Por outro lado, os dados relativos à distribuição de tamanhos das partículas permitem inferir que estas são monodispersas, uma vez que os seus diâmetros são muito semelhantes. Para todas as amostras, estes foram sempre inferiores a 100 nm, e o seu valor médio esteve, em todos os casos, compreendido entre os 39 nm e os 47 nm.

Tabela III.1: Resultados obtidos na caracterização das amostras de TiO_2 , TiO_2/G 1%, TiO_2/G 3%, TiO_2/GO 1% e TiO_2/GO 3% por microscopia eletrónica de varrimento. Imagens obtidas com uma ampliação de $10000\times$ (à esquerda), $100000\times$ (ao centro) e histogramas com a distribuição dos tamanhos das partículas (à direita).



III.2.1.2 Difração de raios-X

De modo a identificar as fases cristalinas presentes, todos os nanocompósitos em estudo foram caracterizados por difração de raios-X. Os difratogramas obtidos para os vários nanocompósitos de dióxido de titânio com grafeno e com óxido de grafeno estão representados nas figuras III.13 e III.14, respetivamente, em comparação com os do TiO_2 puro. Os principais máximos de difração observados também se encontram devidamente identificados.

Como se verifica, é apenas possível identificar os máximos de difração correspondentes ao dióxido de titânio, tanto na fase anatase (picos identificados como A), como na fase rutilo (picos identificados como R), cujos valores tabelados para os ângulos de difração se encontram registados nas *JCPDS cards* 21-1272 e 21-1276, respetivamente [131].

O principal pico de difração correspondente ao óxido de grafeno dever-se-ia situar entre os 7° e os 12° , dependendo do processo de síntese, ao passo que o principal máximo de difração do grafeno se deveria localizar entre os 23° e os 24° [132]. Como se observa nas figuras III.13 e III.14, nenhum destes máximos é identificado nos difratogramas de raios-X dos diferentes nanocompósitos. Isto deve-se ao facto de as concentrações de grafeno/óxido de grafeno nestes nanocompósitos serem bastante reduzidas, o que faz com que não seja possível observar estes picos.

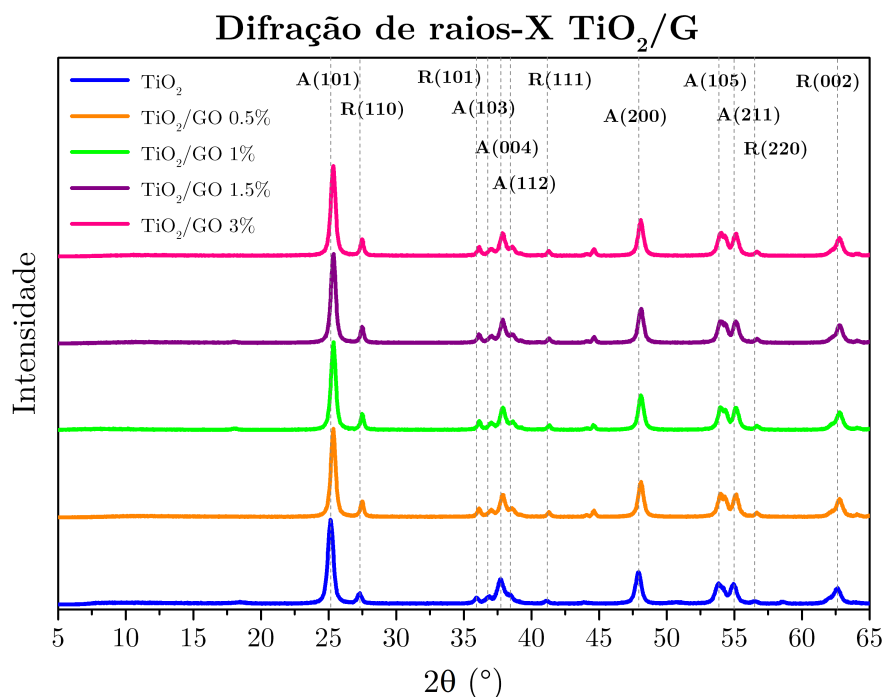


Figura III.13: Difratogramas de raios-X dos diferentes nanocompósitos de dióxido de titânio com grafeno, com a identificação dos principais máximos observados.

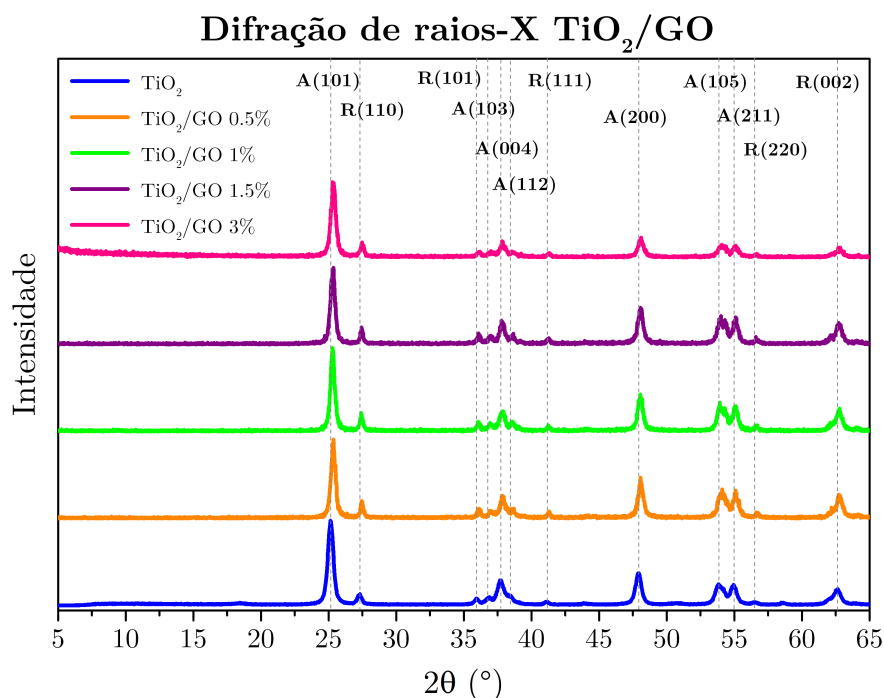


Figura III.14: Difratoogramas de raios-X dos diferentes nanocompósitos de dióxido de titânio com óxido de grafeno, com a identificação dos principais máximos observados.

III.2.1.3 Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier

Um conjunto selecionado de amostras, que incluiu as nanopartículas de dióxido de titânio puro e os nanocompósitos TiO₂/G 1%, TiO₂/G 3%, TiO₂/GO 1% e TiO₂/GO 3% foi caracterizado por FTIR-ATR, de modo a identificar os modos vibracionais presentes. Os espectros obtidos para os nanocompósitos de dióxido de titânio com grafeno e com óxido de grafeno, por comparação com os do TiO₂ puro, apresentam-se nas figuras III.15 e III.16, respetivamente. A região mais relevante dos espectros para este estudo, devidamente assinalada nos gráficos obtidos, foi ampliada e representada à direita, e as bandas observadas foram devidamente identificadas.

A observação dos espectros obtidos permite identificar a presença de um conjunto de bandas associadas aos diferentes modos vibracionais das amostras em estudo. Entre estas, destacam-se a banda correspondente aos modos de vibração Ti–O–Ti característicos do dióxido de titânio cristalino, localizada entre os 500 e os 900 cm⁻¹, bem como as bandas associados aos grupos funcionais epóxido (C–O) e hidróxilo (C–OH), observadas apenas para os nanocompósitos, e situadas por volta dos 1150 cm⁻¹ e dos 1425 cm⁻¹, respetivamente. Para além disso, é possível identificar também a presença de duas bandas bastante

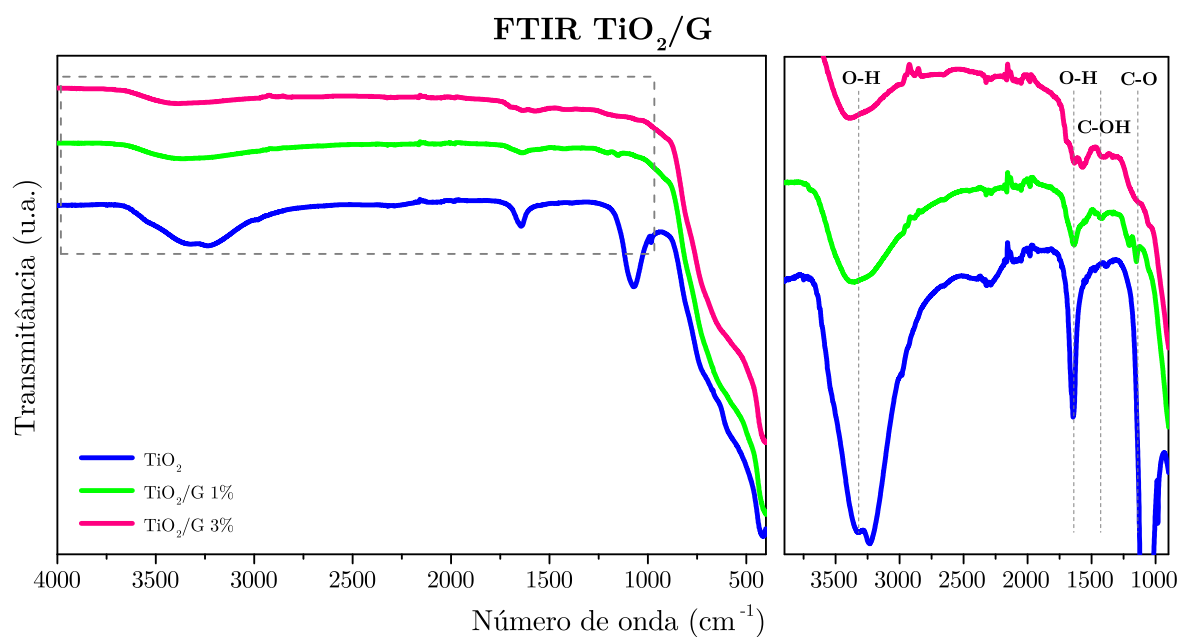


Figura III.15: Espectros obtidos para os nanocompósitos de TiO₂, TiO₂/G 1% e TiO₂/G 3% por FTIR-ATR. Na figura da direita está representada de uma forma ampliada a região destacada no gráfico da esquerda, com a identificação dos modos vibracionais associados às principais bandas observadas.

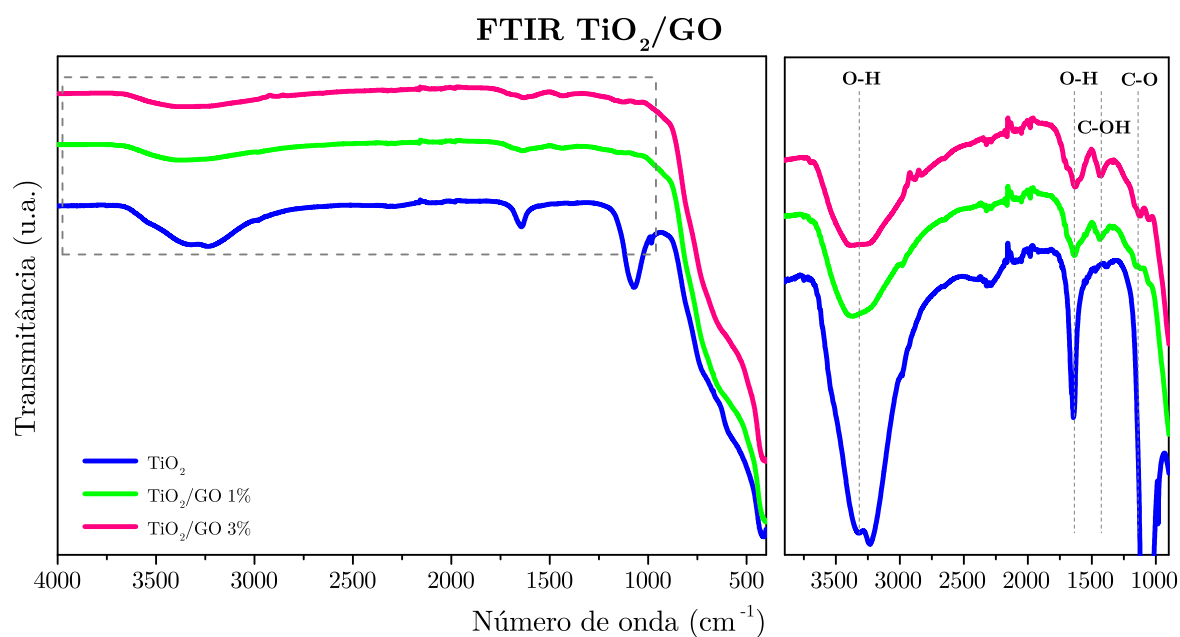


Figura III.16: Espectros obtidos para os nanocompósitos de TiO₂, TiO₂/GO 1% e TiO₂/GO 3% por FTIR-ATR. Na figura da direita está representada de uma forma ampliada a região destacada no gráfico da esquerda, com a identificação dos modos vibracionais associados às principais bandas observadas.

pronunciadas, localizadas por volta dos 1640 cm^{-1} e dos 3350 cm^{-1} , correspondentes aos modos de vibração O–H das moléculas de água adsorvidas à superfície das partículas. No caso dos compósitos de TiO_2/G e TiO_2/GO a banda dos 1640 cm^{-1} poderá também estar associada aos modos de vibração C–C [58, 111]. Deve-se também notar que as bandas correspondentes aos grupos funcionais epóxido e hidróxilo surgem mais destacadas no caso dos nanocompósitos de TiO_2/GO , mas também são visíveis para os nanocompósitos de TiO_2/G , o que poderá ser explicado pelo facto de a redução do óxido de grafeno não ter sido completa e, por isso, haver ainda alguns grupos funcionais presentes na estrutura do grafeno.

III.2.1.4 Espectroscopia de refletância difusa

Todos os nanocompósitos em estudo neste trabalho foram caracterizados por espectroscopia de refletância difusa, com o objetivo de estimar as suas energias de *gap*.

Os espectros de refletância obtidos para os compósitos de dióxido de titânio com grafeno e com óxido de grafeno, por comparação com o do TiO_2 puro, apresentam-se nas figuras III.17 e III.18, respetivamente.

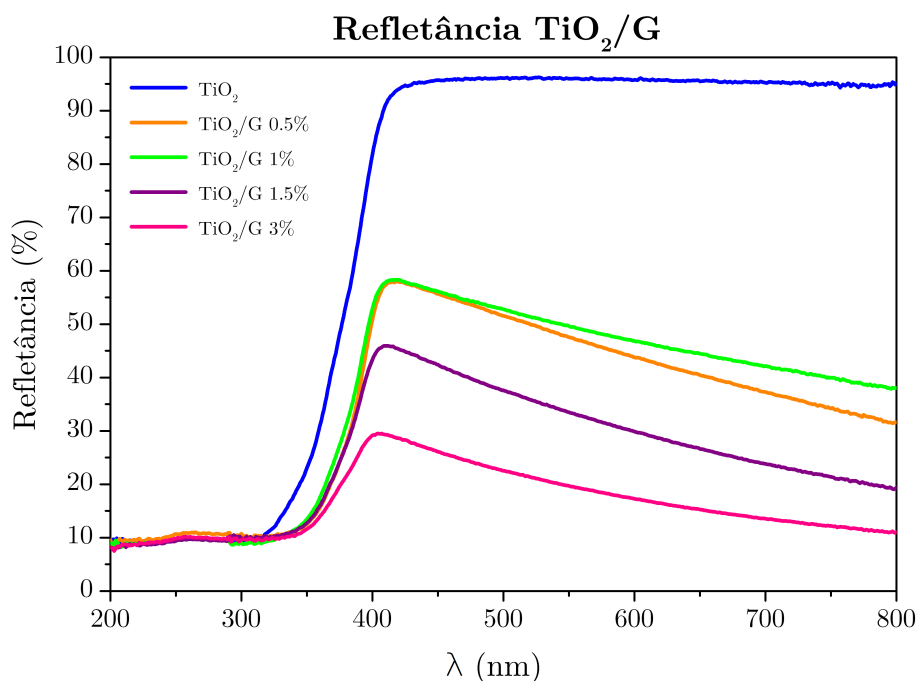


Figura III.17: Espectros de refletância obtidos para os diferentes nanocompósitos de dióxido de titânio com grafeno.

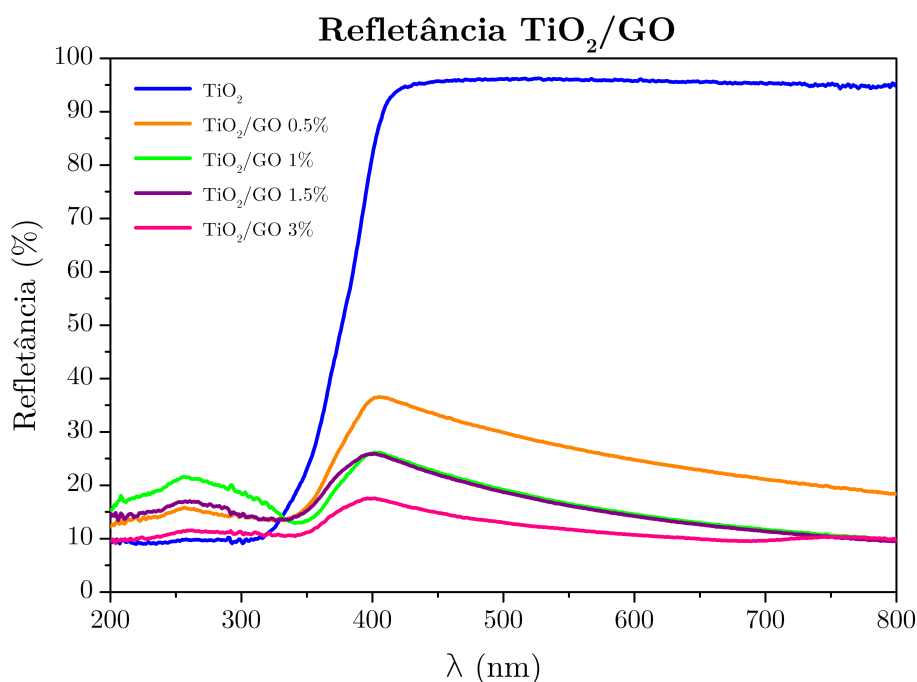


Figura III.18: Espectros de refletância obtidos para os diferentes nanocompósitos de dióxido de titânio com óxido de grafeno.

Como se observa, a amostra de dióxido de titânio puro reflete quase a totalidade da radiação incidente para comprimentos de onda superiores a 400 nm. Os nanocompósitos, por outro lado, apresentam uma refletância bastante inferior nesta região sendo que, de uma maneira geral, este valor da refletância diminui com o aumento da concentração de grafeno/óxido de grafeno dos compósitos. Por sua vez, para comprimentos de onda inferiores a 300 nm, a refletância de todas as amostras diminui consideravelmente, assumindo sempre valores compreendidos entre os 10% e 20%.

Com base nestes espectros de refletância, é possível calcular o valor da função de Kubelka-Munk para diferentes comprimentos de onda e, a partir dos resultados obtidos, representar graficamente $[F(R_\infty)E_i]^{1/2}$ em função da energia incidente. As representações obtidas para o TiO₂ puro e para os nanocompósitos de dióxido de titânio com grafeno e com óxido de grafeno apresentam-se nas figuras III.19, III.20 e III.21, respetivamente. Como já foi referido, a partir destas representações é possível estimar o *band gap* dos diferentes compósitos, cujo valor corresponderá à interceção da região linear de $[F(R_\infty)E_i]^{1/2}$, por extrapolação, com o eixo E_i . Deste modo, os parâmetros de ajuste da região linear das várias amostras, bem como os valores estimados para os seus *gaps* energéticos, encontram-se também indicados nas figuras III.19, III.20 e III.21. Os valores obtidos para as energias de *gap* de todos os nanocompósitos encontram-se sumariados na tabela III.2.

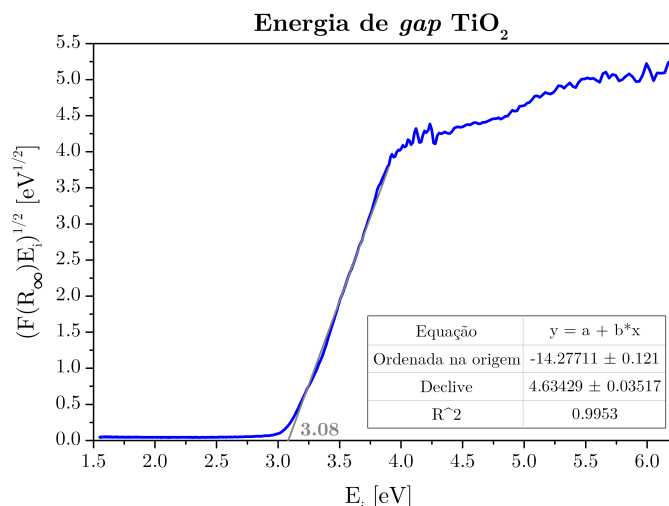


Figura III.19: Cálculo da energia de *gap* do dióxido de titânio puro, a partir dos resultados obtidos por espectroscopia de refletância difusa.

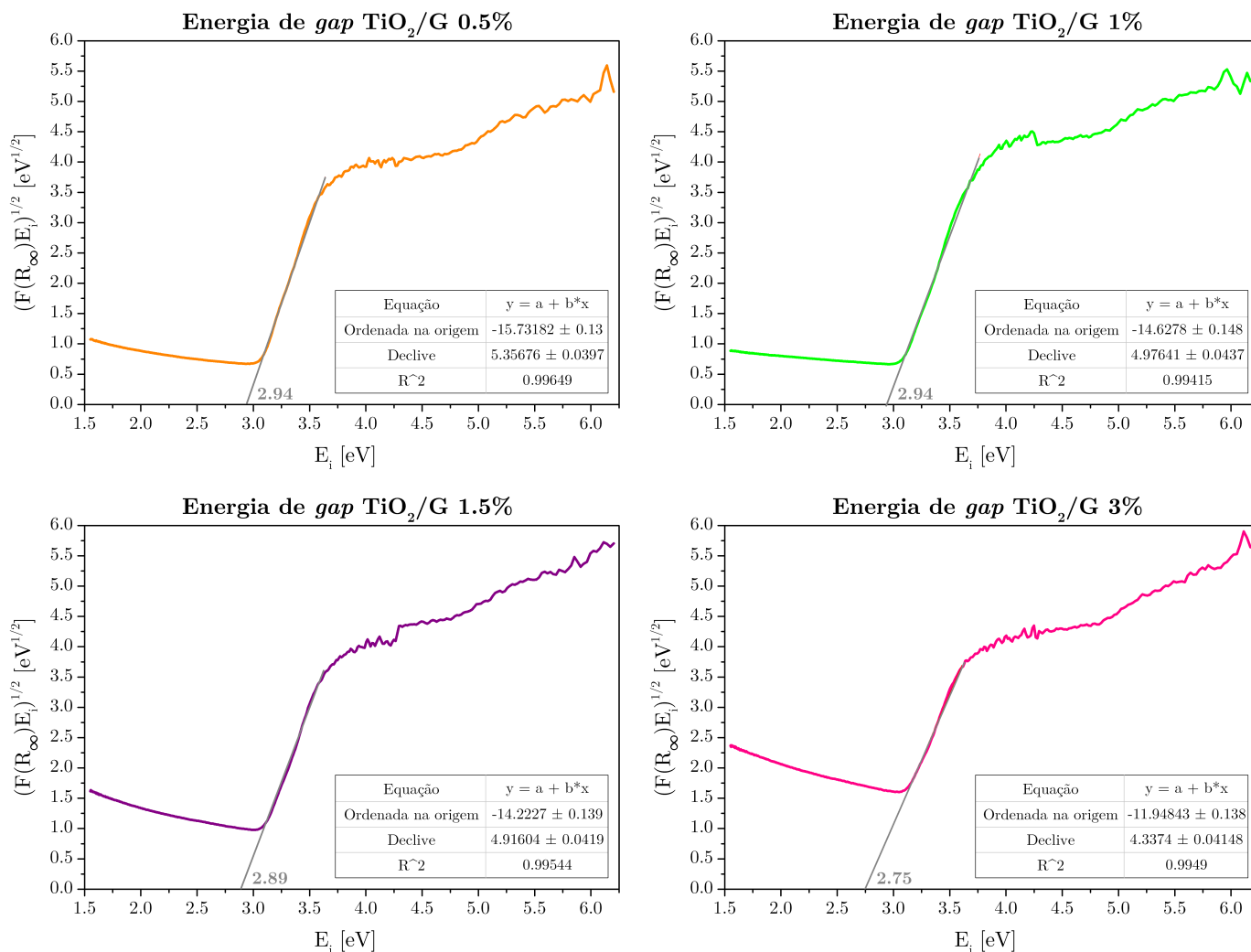


Figura III.20: Cálculo das energias de *gap* dos diferentes nanocompósitos de dióxido de titânio com grafeno, a partir dos resultados obtidos por espectroscopia de refletância difusa.

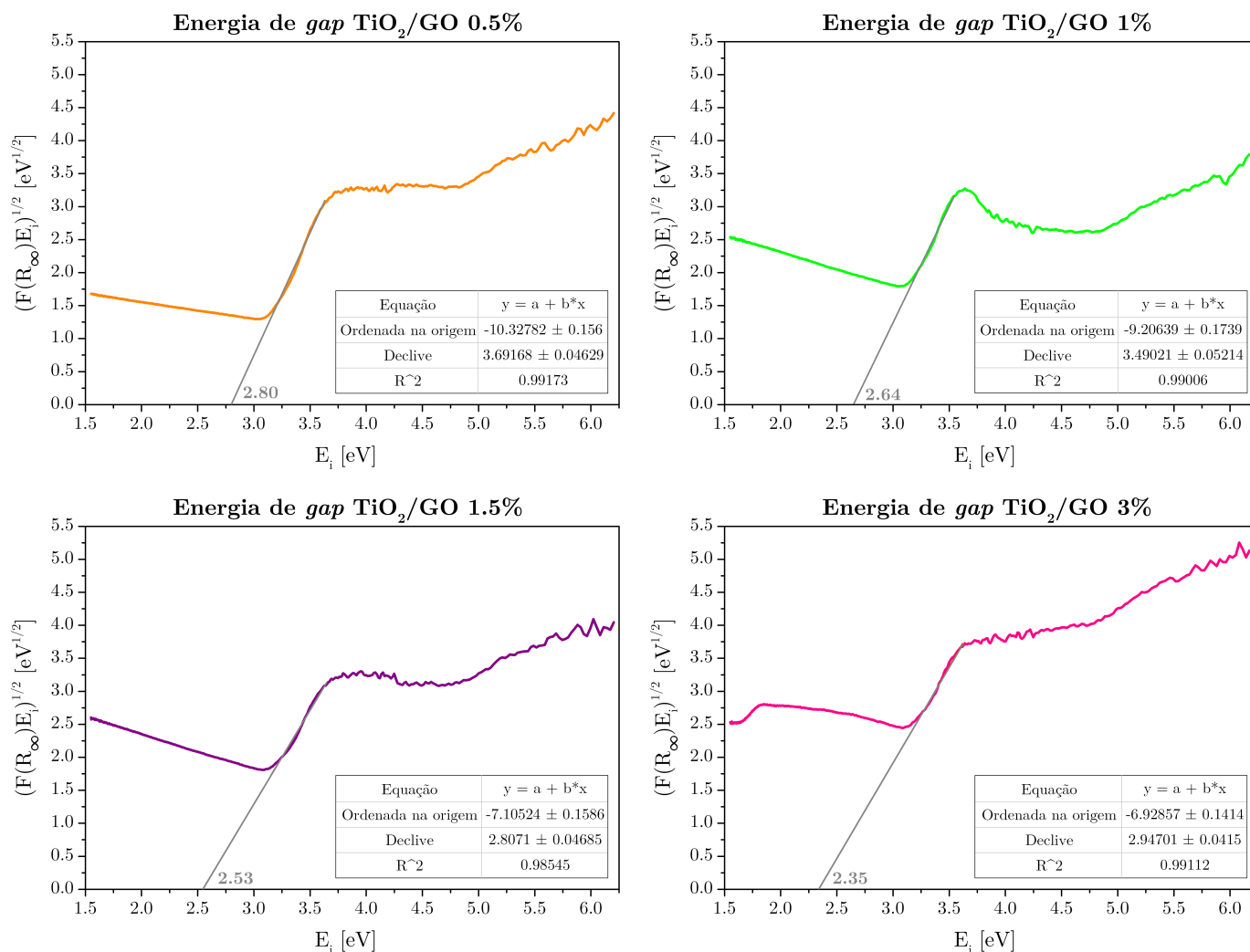


Figura III.21: Cálculo das energias de *gap* dos diferentes nanocompósitos de dióxido de titânio com óxido de grafeno, a partir dos resultados obtidos por espectroscopia de refletância difusa.

Tabela III.2: Energias de *gap* dos diferentes nanocompósitos, estimadas a partir da caracterização por espectroscopia de refletância difusa.

Amostra	Energia de <i>gap</i> (eV)
TiO ₂	3.08
TiO ₂ /G 0.5%	2.94
TiO ₂ /G 1%	2.94
TiO ₂ /G 1.5%	2.89
TiO ₂ /G 3%	2.75
TiO ₂ /GO 0.5%	2.80
TiO ₂ /GO 1%	2.64
TiO ₂ /GO 1.5%	2.53
TiO ₂ /GO 3%	2.35

De acordo com os resultados obtidos, observa-se que as nanopartículas de dióxido de titânio puro possuem um *gap* energético de 3.08 eV, um valor que vai de encontro aos referenciados na literatura (3.2 eV para a anatase e 3.0 eV para o rutilo [101]). Os nanocompósitos, por sua vez, apresentam energias de *gap* inferiores, compreendidas entre os 2.35 eV e os 2.94 eV, que são tanto mais pequenas quanto maior é a concentração em massa de grafeno/óxido de grafeno. Para além disso, é possível constatar que os nanocompósitos de TiO₂ com óxido de grafeno possuem hiatos energéticos menores comparativamente aos compósitos de TiO₂ com grafeno, quando se considera a mesma concentração. Embora estes resultados obtidos por espectroscopia de refletância difusa pareçam contradizer os determinados na parte teórica deste trabalho, deve-se notar que, por um lado, o grafeno é obtido experimentalmente através da redução do GO, o que faz com que tenha sempre alguns defeitos (em contraste com a estrutura cristalina perfeita que se considerou no modelo computacional) e, por outro lado, não existe nenhuma estrutura bem definida para o GO pelo que, no estudo teórico das interfaces entre TiO₂ e óxido de grafeno, apenas se considerou um modelo de GO bastante simples.

III.2.2 Ensaio de adsorção

Neste trabalho, foram submetidos a ensaios de adsorção as nanopartículas de TiO₂ puro, os nanocompósitos de TiO₂/G com todas as concentrações em massa de grafeno consideradas, bem como os nanocompósitos de TiO₂/GO com a máxima (3%) e a mínima (0.5%) concentração em massa de óxido de grafeno.

Tal como já foi mencionado, após a realização dos ensaios de adsorção, as soluções obtidas para cada um dos nanocompósitos e para cada um dos tempos considerados foram analisadas por espectroscopia UV-Vis, numa região compreendida entre os 500 nm e os 700 nm. Os espectros obtidos apresentam-se no anexo B.

A partir da visualização destes espectros é possível constatar que o máximo de absorvância do azul de metileno, registado para um comprimento de onda de 664 nm [133], diminui quando os diferentes nanocompósitos são adicionados à solução de AM. Este comportamento é especialmente notório no caso dos nanocompósitos com concentrações mais elevadas de grafeno/óxido de grafeno.

Por outro lado, de acordo com a lei de Lambert-Beer, a absorvância de uma amostra, A , está relacionada com a sua concentração, C , tal que:

$$A = \varepsilon dC \tag{III.6}$$

onde ε é o coeficiente de extinção molar e d corresponde ao comprimento de solução que a luz tem de atravessar [129].

Uma vez que ε e d foram mantidos constantes para todos os ensaios, as diferenças entre os valores medidos para a absorvância resultam apenas das diferenças de concentração de AM registadas para cada uma das situações. Deste modo, é possível determinar a razão C/C_0 entre a concentração de AM presente na solução obtida no final de cada um dos ensaios, C , e a concentração de uma solução de AM que não foi submetida a nenhum ensaio, C_0 , e assim estudar a adsorção deste composto. Os valores de C/C_0 para cada uma das amostras e para cada um dos tempos considerados foram então calculados e encontram-se representados nas figuras III.22 e III.23, para os diferentes compósitos de TiO_2 com grafeno e com óxido de grafeno, respetivamente.

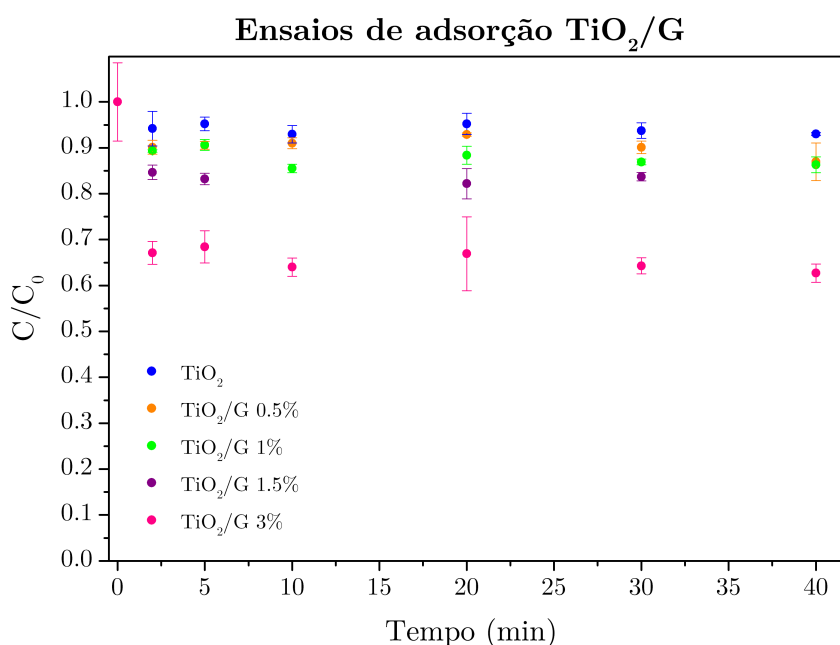


Figura III.22: Variação do valor de C/C_0 ao longo do tempo durante os ensaios de adsorção do AM, para os diferentes nanocompósitos de dióxido de titânio com grafeno.

De acordo com os resultados obtidos, verificou-se que a introdução dos compósitos na solução originou uma diminuição da concentração do AM, devida à adsorção. Para além disso, foi possível observar que, para todos os nanocompósitos de TiO_2/G e TiO_2/GO testados, o equilíbrio de adsorção foi atingido ao final de cerca de 20 minutos.

Por outro lado, foi possível constatar que todos os nanocompósitos apresentaram uma maior adsorção do AM do que o TiO_2 puro. Verificou-se também que os compósitos com uma maior concentração em massa de grafeno/óxido de grafeno são responsáveis por um aumento da adsorção do azul de metileno presente na solução, e que os nano-

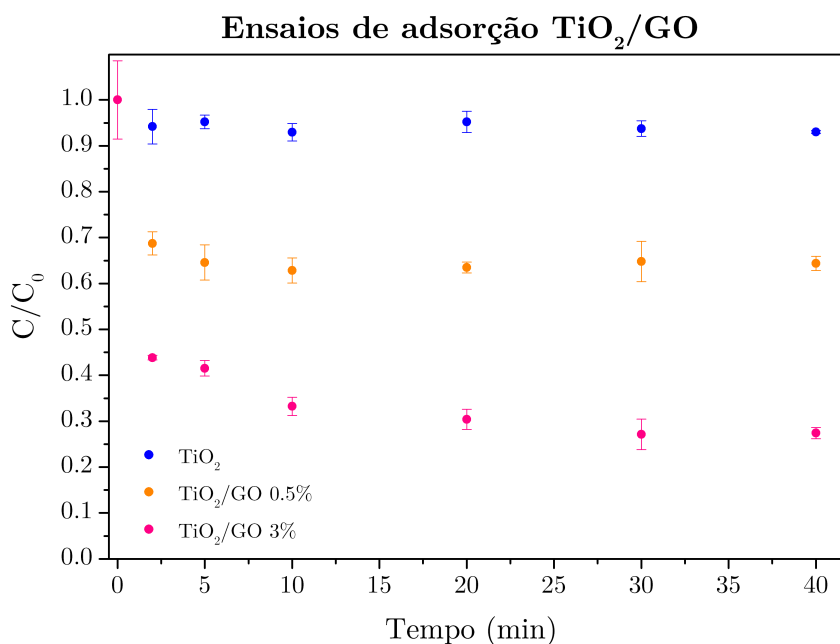


Figura III.23: Variação do valor de C/C_0 ao longo do tempo durante os ensaios de adsorção do AM, para os diferentes nanocompósitos de dióxido de titânio com óxido de grafeno.

compósitos de TiO₂/GO, em particular, apresentam uma maior adsorção deste composto do que os nanocompósitos de TiO₂/G. Estes resultados foram de encontro aos obtidos por Nguyen-Phan *et al.* [60], que utilizaram compósitos de TiO₂/GO com concentrações de 1%, 5% e 10% para estudar a adsorção de uma solução de AM.

De forma a corroborar estas observações, a percentagem de azul de metileno adsorvida pelos diferentes nanocompósitos ao final de 40 minutos foi calculada e apresenta-se na tabela III.3.

Tabela III.3: Percentagem de adsorção do azul de metileno na superfície dos diferentes nanocompósitos, ao final de 40 minutos.

Amostra	% adsorção AM
TiO ₂	6.98
TiO ₂ /G 0.5%	13.05
TiO ₂ /G 1%	13.67
TiO ₂ /G 1.5%	16.29
TiO ₂ /G 3%	37.31
TiO ₂ /GO 0.5%	35.64
TiO ₂ /GO 3%	72.58

Confirma-se assim que o dióxido de titânio puro apresenta a menor eficiência de degradação do AM, tendo apenas adsorvido 6.98% do AM presente na solução ao final de 40 minutos. Por outro lado, os nanocompósitos de TiO_2/GO 3% foram aqueles que mais adsorveram este composto, sendo que, ao final de 40 minutos, 72.58% do AM presente na solução tinha adsorvido na superfície destes compósitos.

III.2.3 Ensaios de degradação fotocatalítica

Os resultados obtidos após a realização dos ensaios de degradação dos diferentes nanocompósitos, tanto no visível como no ultravioleta, apresentam-se nas secções seguintes. Com base nestes resultados, foi possível caracterizar a atividade fotocatalítica de cada um dos nanocompósitos através da degradação do AM e da ciprofloxacina com radiação UV e visível, respetivamente.

III.2.3.1 Degradação no ultravioleta

A eficiência fotocatalítica sob radiação UV de todos os nanocompósitos em estudo foi determinada com recurso à realização de ensaios de degradação de uma solução de AM. Tal como já foi referido anteriormente, o AM não se degrada por si só quando exposto a radiação UV (anexo A).

Após a realização destes ensaios de degradação, as soluções resultantes foram analisadas por espectroscopia UV-Vis, numa gama de comprimentos de onda compreendidos entre os 400 nm e os 700 nm. Os espectros obtidos para todos os nanocompósitos apresentam-se no anexo C.

É possível observar que, para todas as amostras consideradas, a absorvância do principal máximo do AM diminuiu com o aumento do tempo de degradação, ao mesmo tempo que este se deslocou no sentido dos menores comprimentos de onda, comportamento que é explicado pela quebra de ligações químicas do AM durante a sua degradação.

Mais uma vez, o quociente C/C_0 foi calculado para todas as amostras e tempos de degradação em estudo, de forma a analisar a variação da concentração de AM na solução ao longo do tempo. Os resultados obtidos para o quociente C/C_0 , para os nanocompósitos de TiO_2/G e TiO_2/GO , apresentam-se nas figuras III.24 e III.25, respetivamente. Como já foi referido, durante os primeiros 30 minutos após a introdução dos compósitos na solução de AM, a mesma esteve protegida da luz, de modo que foi o mecanismo de adsorção o responsável pela variação do valor de C/C_0 . Ao final desse tempo, e atingido o equilíbrio de adsorção, o processo de degradação foi iniciado pela exposição à radiação UV.

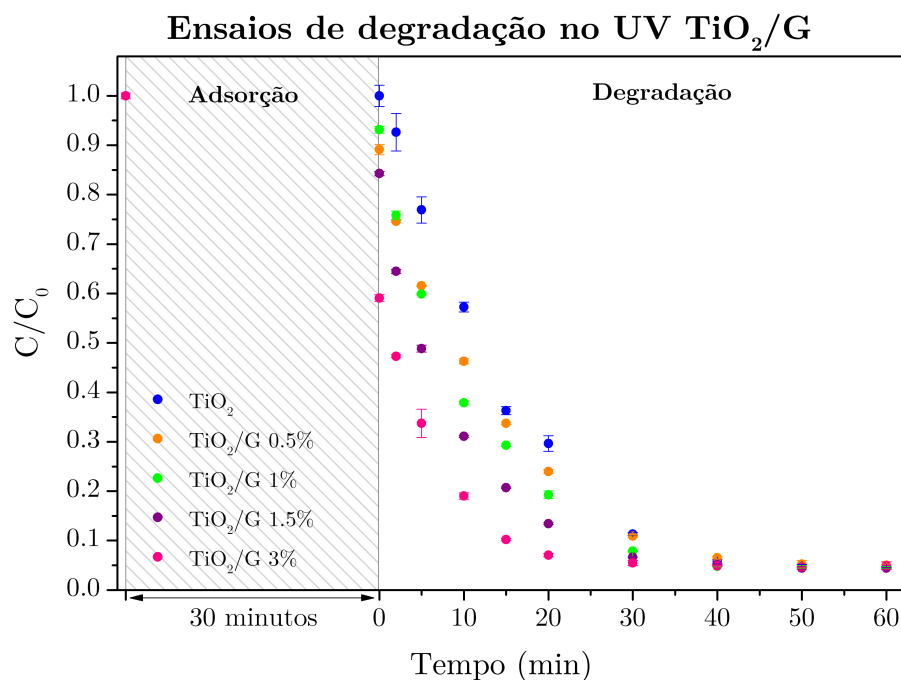


Figura III.24: Variação do valor de C/C_0 ao longo do tempo durante os ensaios de degradação no UV do AM, para os diferentes nanocompósitos de dióxido de titânio com grafeno.

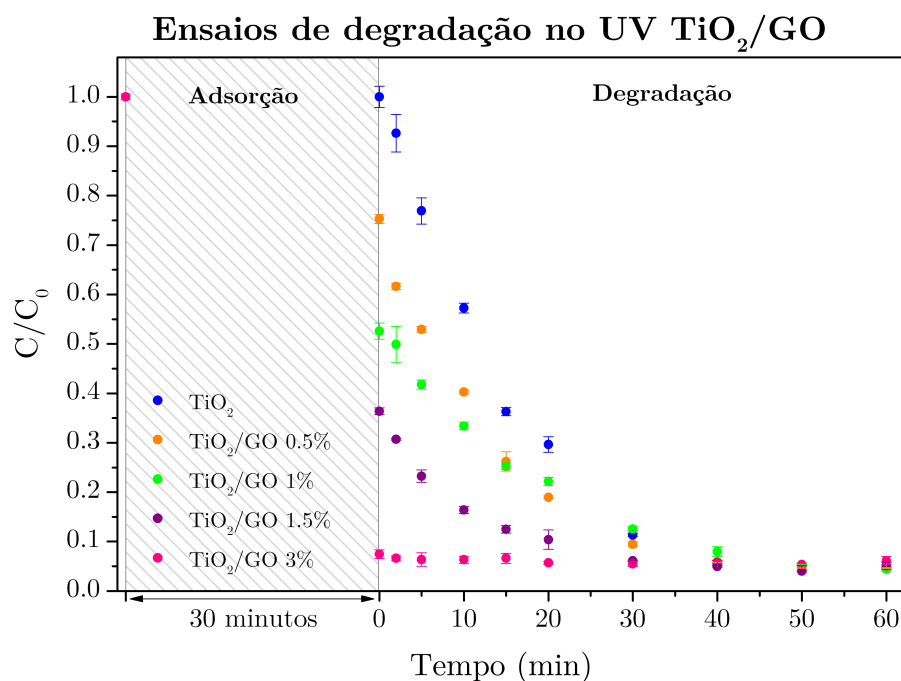


Figura III.25: Variação do valor de C/C_0 ao longo do tempo durante os ensaios de degradação no UV do AM, para os diferentes nanocompósitos de dióxido de titânio com óxido de grafeno.

Com base nos resultados obtidos é possível observar que, para todos os nanocompósitos em estudo, a partir do momento em que se fez incidir a luz UV sobre as amostras, a concentração de AM diminuiu de uma forma exponencial, até que praticamente todo o azul de metileno presente na solução fosse degradado. Deste modo, foi possível ajustar uma função exponencial aos pontos experimentais obtidos a partir dos 0 minutos e assim determinar a taxa de degradação, k , para cada um dos nanocompósitos, considerando uma cinética de reação de primeira ordem [21]:

$$y = y_f + y_i e^{-kx} \quad (\text{III.7})$$

onde y_i diz respeito ao valor de C/C_0 para um tempo de 0 minutos e y_f corresponde ao valor de C/C_0 registado no final da degradação total do AM. Como já praticamente todo o AM tinha sido degradado ao fim de 60 minutos, o parâmetro y_f foi fixado de modo a corresponder ao valor de C/C_0 determinado para este tempo. Um exemplo de ajuste aos pontos experimentais, neste caso para as nanopartículas de TiO_2 puro, apresenta-se na figura III.26.

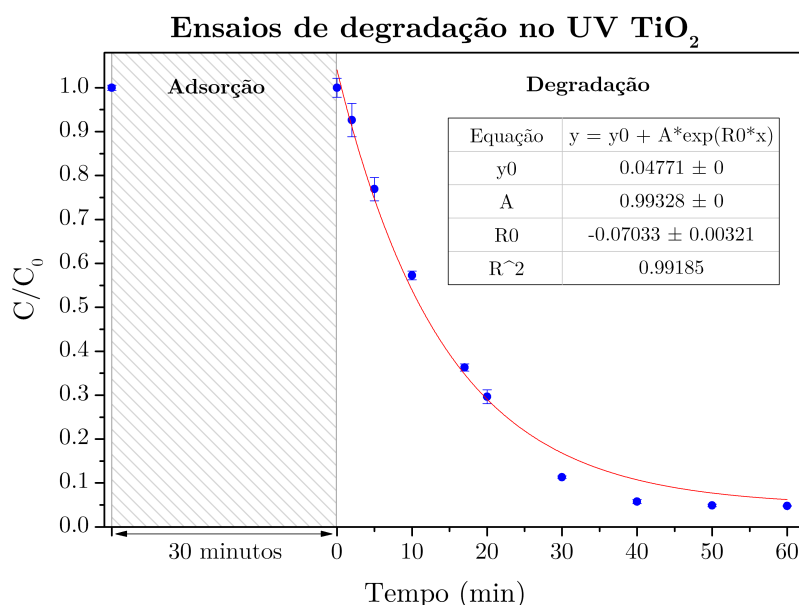


Figura III.26: Ajuste de uma função exponencial aos pontos experimentais obtidos para C/C_0 nos ensaios de degradação no UV do AM, para as nanopartículas de TiO_2 puro.

Os valores assim calculados para a taxa de degradação de cada um dos nanocompósitos em estudo encontram-se representados na tabela III.4. A estes juntam-se também os resultados obtidos para a eficiência de degradação ao final de 60 minutos, para cada uma das diferentes amostras.

Tabela III.4: Taxa de degradação e eficiência de degradação ao final de 60 minutos, para os diferentes nanocompósitos, após a realização dos ensaios de degradação do AM sob radiação UV.

Amostra	Taxa de degradação (min^{-1})	Eficiência de degradação (%)
TiO ₂	0.070	95.23
TiO ₂ /G 0.5%	0.088	94.38
TiO ₂ /G 1%	0.105	95.08
TiO ₂ /G 1.5%	0.121	94.79
TiO ₂ /G 3%	0.160	91.69
TiO ₂ /GO 0.5%	0.085	93.85
TiO ₂ /GO 1%	0.064	91.64
TiO ₂ /GO 1.5%	0.108	85.97
TiO ₂ /GO 3%	—	—

Como se observa, à exceção do TiO₂/GO 1%, todos os nanocompósitos estudados apresentaram uma maior taxa de degradação do AM sob radiação UV do que o TiO₂ puro. Para além disso, constatou-se que, de uma forma geral, o aumento da concentração de grafeno/óxido de grafeno foi responsável por um aumento da taxa de degradação. A única exceção foi verificada para os nanocompósitos de TiO₂/GO 1%, onde se registou o valor mais baixo de k de todas as amostras consideradas, 0.064 min^{-1} . Esta tendência foi também observada por Nguyen-Phan *et al.* [60], que verificaram que o aumento da concentração do GO nos compósitos de TiO₂/GO permitiu obter maiores taxas de degradação do AM no UV. Para além disso, Sun *et al.* [54] e Zhang *et al.* [55] verificaram também um aumento da taxa de degradação do AM no UV para os nanocompósitos de TiO₂/G comparativamente ao dióxido de titânio puro, embora não tenham estudado a influência da concentração de grafeno.

Por outro lado, os valores obtidos para a eficiência de degradação foram sempre bastante elevados, compreendidos entre os 85% e os 95%, o que já seria de prever uma vez que praticamente todo o AM foi degradado ao final dos 60 minutos.

Deve-se notar que, no caso dos nanocompósitos de TiO₂/GO 3%, a adsorção foi tal que, para $t=0$ minutos, praticamente toda a solução de AM tinha adsorvido na superfície do compósito, pelo que não foi possível calcular nem a taxa de degradação, nem a eficiência de degradação para este caso.

III.2.3.2 Degradação no visível

De modo a estudar a eficiência fotocatalítica dos diferentes nanocompósitos sob radiação visível foram realizados ensaios de degradação de uma solução de ciprofloxacina. Deve-se notar que a ciprofloxacina por si só não se degrada quando irradiada por luz visível (anexo A).

Para cada um dos compósitos e tempos considerados, as soluções resultantes foram analisadas por espectroscopia UV-Vis, para comprimentos de onda entre os 200 nm e os 400 nm. Os espectros obtidos encontram-se representados no anexo D.

A partir da observação destes espectros, é possível constatar que a intensidade do principal máximo da ciprofloxacina diminui com o aumento do tempo de degradação. Para além disso, verifica-se também um deslocamento deste máximo no sentido dos comprimentos de onda inferiores ao aumentar o tempo de degradação. Este comportamento poderá ser justificado pela quebra de ligações químicas da ciprofloxacina ao longo do processo de degradação e formação de subprodutos de reação que apresentam uma absorvância máxima para um comprimento de onda diferente.

De um modo análogo ao que foi feito nos ensaios de adsorção e de degradação no UV, também neste caso se determinou o valor do quociente C/C_0 para todos os nanocompósitos e tempos de degradação considerados. Os resultados obtidos para os nanocompósitos de TiO_2/G e TiO_2/GO apresentam-se nas figuras III.27 e III.28, respetivamente. Mais uma vez, as soluções foram protegidas da luz nos primeiros 30 minutos após a introdução dos nanocompósitos pelo que, durante esse tempo, a diminuição do valor de C/C_0 foi devida somente ao mecanismo de adsorção. Após este tempo, e já atingido o equilíbrio de adsorção, a solução foi então exposta à radiação visível, de modo a iniciar a degradação fotocatalítica da ciprofloxacina.

De acordo com os resultados obtidos é possível observar, por um lado, que o dióxido de titânio puro adsorve bastante menos a ciprofloxacina do que os nanocompósitos, sendo que os compósitos de TiO_2/G adsorvem menos este composto do que os de TiO_2/GO . Ao mesmo tempo, foi verificado que o aumento da concentração de grafeno/ GO não foi necessariamente responsável por um aumento da adsorção.

Por outro lado, observa-se que o valor de C/C_0 diminui com o aumento do tempo de degradação, e que esta diminuição é mais acentuada no caso do dióxido de titânio puro do que para os nanocompósitos de TiO_2/G e TiO_2/GO . É também possível verificar que esta diminuição se dá de uma forma muito mais lenta do que no caso da degradação sob radiação UV previamente estudada, sendo que, ao final de 180 minutos, existe ainda uma quantidade significativa de ciprofloxacina por degradar.

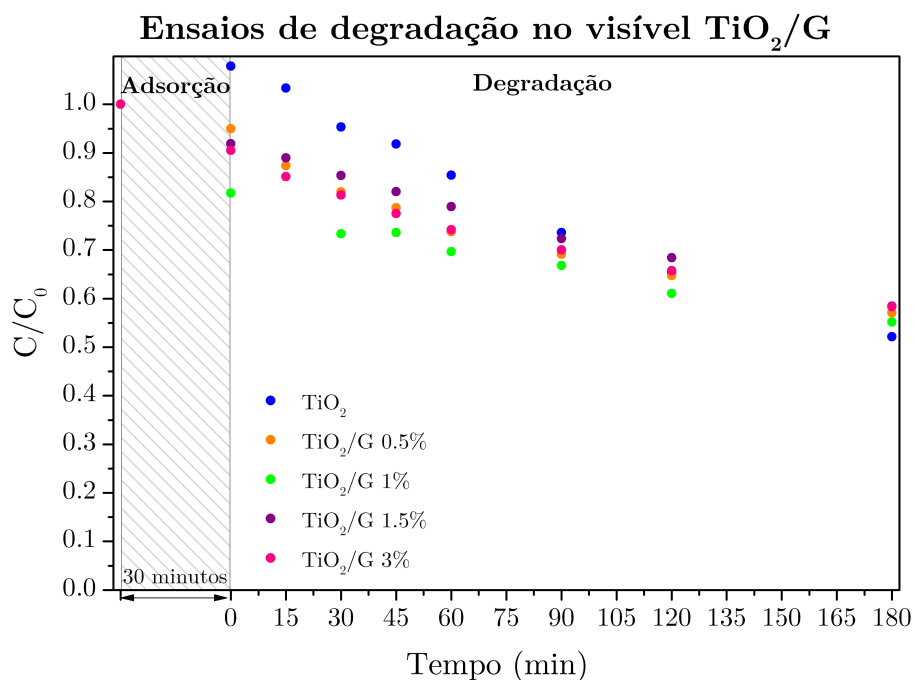


Figura III.27: Variação do valor de C/C_0 ao longo do tempo durante os ensaios de degradação da ciprofloxacina no visível, para os diferentes nanocompósitos de dióxido de titânio com grafeno.

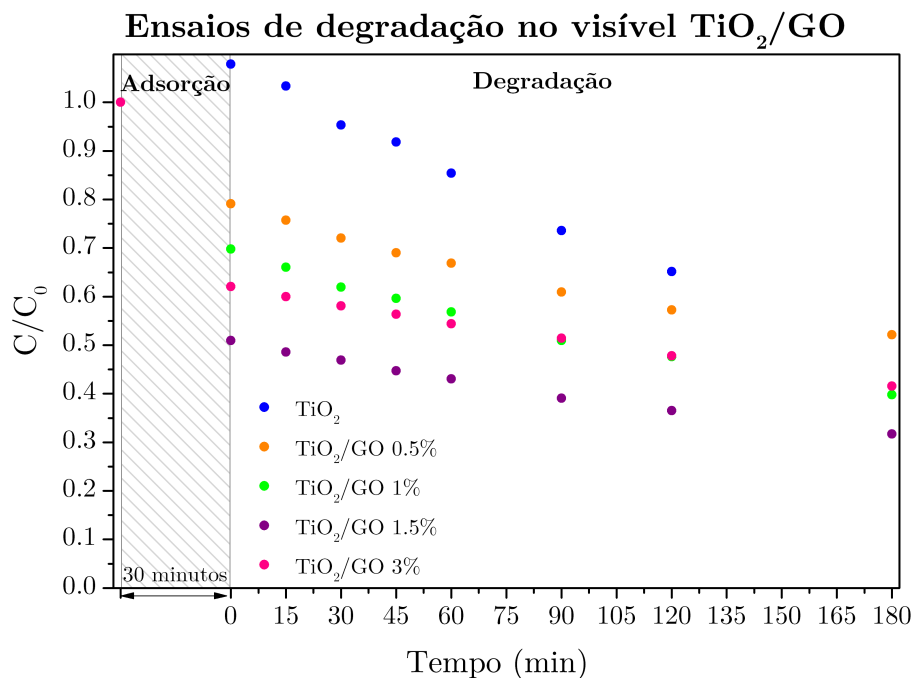


Figura III.28: Variação do valor de C/C_0 ao longo do tempo durante os ensaios de degradação da ciprofloxacina no visível, para os diferentes nanocompósitos de dióxido de titânio com óxido de grafeno.

Mais uma vez, foi feito um ajuste exponencial aos pontos experimentais obtidos para C/C_0 , de modo a determinar o valor da taxa de degradação de cada um dos nanocompósitos sob luz visível. No entanto, como neste caso a degradação da ciprofloxacina não foi total, apenas foi possível fixar o parâmetro de ajuste y_i , correspondente ao valor de C/C_0 para um tempo de 0 minutos, na equação III.7.

Os valores da taxa de degradação de todos os nanocompósitos, determinados a partir destes ajustes, apresentam-se na tabela III.5, onde também se encontram representados os resultados obtidos para a eficiência de degradação ao final dos 180 minutos.

Tabela III.5: Taxa de degradação e eficiência de degradação ao final de 180 minutos, para os diferentes nanocompósitos, após a realização dos ensaios de degradação da ciprofloxacina sob radiação visível.

Amostra	Taxa de degradação (min^{-1})	Eficiência de degradação (%)
TiO ₂	0.004	51.62
TiO ₂ /G 0.5%	0.003	39.94
TiO ₂ /G 1%	0.002	32.51
TiO ₂ /G 1.5%	0.003	36.37
TiO ₂ /G 3%	0.002	35.58
TiO ₂ /GO 0.5%	0.002	34.14
TiO ₂ /GO 1%	0.003	42.99
TiO ₂ /GO 1.5%	0.003	37.75
TiO ₂ /GO 3%	0.002	33.04

Como se observa, o dióxido de titânio puro apresenta uma maior taxa de degradação, 0.004 min^{-1} , e uma maior eficiência de degradação, 52%, do que os nanocompósitos de TiO₂/G e TiO₂/GO. Para além disso, verificou-se que o valor obtido para a taxa de degradação da ciprofloxacina no visível esteve sempre compreendido entre os 0.002 min^{-1} e os 0.003 min^{-1} , para todos os nanocompósitos e para todas as concentrações de grafeno/óxido de grafeno consideradas. Estes resultados são completamente opostos aos verificados nos ensaios de degradação do AM no UV, e também contrários aos reportados por outros autores em estudos semelhantes. Em particular, Calza *et al.* [56] utilizaram nanocompósitos de TiO₂/G com concentrações de 10% e 20% em massa de grafeno e verificaram que a taxa de degradação de uma solução de risperidona no visível era superior

à do TiO_2 puro e aumentava com o aumento da concentração de grafeno. Por outro lado, utilizando nanocompósitos de TiO_2/GO com concentrações de 1%, 5% e 10% de óxido de grafeno, Nguyen-Phan *et al.* [60] observaram um aumento da taxa de degradação de uma solução de AM no visível comparativamente ao dióxido de titânio puro, sendo esta tanto maior quanto maior a concentração de GO presente nos compósitos. Desta forma, os resultados obtidos nesta secção parecem indicar que a eficiência fotocatalítica destes compósitos depende não só das suas propriedades físicas, mas também das propriedades do composto a degradar.

Por outro lado, as eficiências de degradação ao final dos 180 minutos estiveram compreendidas entre os 32% e os 43%, sendo os nanocompósitos de TiO_2/GO 1% aqueles que apresentam a maior eficiência de degradação da ciprofloxacina ao final desse tempo.

Os resultados obtidos após a realização dos ensaios de adsorção e de degradação (sob radiação visível e UV), para todos os nanocompósitos estudados, encontram-se sumariados na tabela III.6.

Tabela III.6: Compilação dos resultados obtidos nos ensaios de adsorção e de degradação, para todos os nanocompósitos estudados.

Amostra	Adsorção	Degradação no UV		Degradação no visível	
	% adsorção	Taxa de degradação (min^{-1})	Eficiência de degradação (%)	Taxa de degradação (min^{-1})	Eficiência de degradação (%)
TiO_2	6.98	0.070	95.23	0.004	51.62
TiO_2/G 0.5%	13.05	0.088	94.38	0.003	39.94
TiO_2/G 1%	13.67	0.105	95.08	0.002	32.51
TiO_2/G 1.5%	16.29	0.121	94.79	0.003	36.37
TiO_2/G 3%	37.31	0.160	91.69	0.002	35.58
TiO_2/GO 0.5%	35.64	0.085	93.85	0.002	34.14
TiO_2/GO 1%	—	0.064	91.64	0.003	42.99
TiO_2/GO 1.5%	—	0.108	85.97	0.003	37.75
TiO_2/GO 3%	72.58	—	—	0.002	33.04

Em suma, os nanocompósitos de TiO_2 com grafeno e com óxido de grafeno apresentaram uma maior adsorção e uma maior eficiência de degradação do AM sob radiação UV comparativamente ao dióxido de titânio puro. Nestes casos, verificou-se também que o aumento da concentração do grafeno/GO nos compósitos foi, de uma maneira geral, responsável por um aumento da adsorção e da degradação do AM, e que os valores obtidos para os nanocompósitos de TiO_2/GO foram sempre superiores aos dos compósitos de TiO_2/G .

Por outro lado, o dióxido de titânio puro apresentou uma maior eficiência de degradação da ciprofloxacina sob radiação UV do que os diferentes nanocompósitos de TiO_2/G e TiO_2/GO . Para além disso, a taxa de degradação da ciprofloxacina no visível não foi particularmente afetada pela concentração de grafeno e de óxido de grafeno presente nos nanocompósitos.

Estes resultados parecem essencialmente indicar que a eficiência do processo fotocatalítico depende não só das propriedades dos materiais utilizados como catalisadores, mas também dos compostos a degradar. Desta forma, o estudo realizado parece apontar para a necessidade de escolher o fotocatalisador a utilizar em função do micropoluente que se pretende degradar.

III.2.4 Considerações finais

Neste capítulo, diferentes nanocompósitos de dióxido de titânio com grafeno e com óxido de grafeno foram submetidos a ensaios de adsorção e de degradação, utilizando radiação visível e UV. De acordo com os resultados obtidos, verificou-se que os compósitos apresentam uma maior taxa de degradação do AM no UV comparativamente ao dióxido de titânio puro, ao contrário do que se verificou na degradação da ciprofloxacina no visível.

Desta forma, embora os resultados teóricos tenham indicado que os nanocompósitos deverão ser mais eficientes para aplicações fotocatalíticas do que o TiO_2 puro, as observações experimentais revelaram que a eficiência de degradação depende não apenas do fotocatalisador utilizado, mas também do composto a degradar.

Capítulo IV

Conclusões e trabalho futuro

IV.1 Conclusões

Com a realização do presente trabalho foi possível modelar e determinar as propriedades eletrónicas de um conjunto de compósitos de dióxido de titânio com grafeno e com óxido de grafeno, para aplicações fotocatalíticas. Os resultados obtidos teoricamente puderam posteriormente ser comparados com avaliação experimental do desempenho fotocatalítico dos referidos compósitos.

Assim, numa primeira parte desta dissertação foram modeladas as estruturas do dióxido de titânio puro (nas fases anatase e rutilo), grafeno e óxido de grafeno, bem como as interfaces entre o dióxido de titânio e o grafeno/GO. Observou-se que as geometrias destas estruturas otimizadas com recurso ao modelo DFTB corresponderam às referenciadas na literatura. Para além disso, as propriedades eletrónicas determinadas para as interfaces TiO_2 /grafeno e TiO_2 /óxido de grafeno pareceram indicar que estes compósitos são mais eficientes para aplicações fotocatalíticas do que o dióxido de titânio puro. Isto deve-se não só ao facto de o seu *band gap* ser mais reduzido, mas também à existência de uma separação dos portadores de carga na interface, que poderá ser responsável pela diminuição da taxa de recombinação dos pares eletrão-lacuna.

Por outro lado, foi possível comprovar experimentalmente que os nanocompósitos de TiO_2 /G e TiO_2 /GO apresentam uma maior adsorção e degradação do AM, sob radiação UV, do que o dióxido de titânio puro, e que o aumento da concentração em massa de grafeno/óxido de grafeno nos compósitos foi, de uma forma geral, responsável por um aumento da eficiência de adsorção e da taxa de degradação. No entanto, a eficiência de degradação de uma solução de ciprofloxacina no visível utilizando estes nanocompósitos foi inferior à do TiO_2 puro, não variando significativamente com a concentração em massa de grafeno/óxido dos compósitos utilizados. Estes resultados parecem indicar que a eficiência fotocatalítica depende não só do material utilizado como catalisador, mas também dos compostos a degradar.

Em suma, embora o estudo computacional das propriedades eletrónicas dos nanocompósitos de dióxido de titânio com grafeno e com óxido de grafeno indique que estes possuem características que os tornam mais atrativos para aplicações fotocatalíticas, a eficiência da fotocatalise parece ser também dependente do composto a degradar.

IV.2 Trabalho futuro

No futuro, é possível desenvolver ainda mais este estudo, tanto em termos teóricos como experimentais.

Em particular, os cálculos efetuados para estas estruturas poderão ser repetidos utilizando a teoria dos funcionais de densidade e considerando diferentes funcionais, de forma a validar os resultados obtidos neste trabalho com o modelo DFTB mais simples. É também possível tentar desenvolver modelos teóricos que permitam avaliar a influência da concentração de grafeno/GO ao nível das propriedades eletrónicas obtidas, e assim averiguar qual a concentração ideal de cada um dos nanocompósitos para aplicações fotocatalíticas. Para além disso, este trabalho poderá ser tido por base para a realização de estudos teóricos semelhantes para outros materiais.

Experimentalmente, deverão ser realizados ensaios de degradação da ciprofloxacina também no ultravioleta, de modo a comparar a eficiência fotocatalítica dos compósitos na degradação da ciprofloxacina e do AM sob a mesma radiação, e assim confirmar se a eficiência de degradação é influenciada não só pelo catalisador utilizado mas também pela substância a degradar. Por fim, os diferentes nanocompósitos de dióxido de titânio com grafeno e com óxido de grafeno poderão ser utilizados para degradar outros micropoluentes (por exemplo fármacos, pesticidas e fertilizantes), no sentido averiguar se são também eficientes na degradação dos principais contaminantes aquáticos.

Anexos

A Estudo da fotodegradação do azul de metileno e da ciprofloxacina

Neste anexo apresentam-se os resultados obtidos para a fotodegradação do AM e da ciprofloxacina, de modo a confirmar que estes compostos, por si só, não se degradam sob radiação UV e visível, respetivamente. Desta forma, as soluções em causa foram irradiadas (o AM com luz UV e a ciprofloxacina com luz visível) durante diferentes períodos de tempo, e em seguida analisadas por espectroscopia UV-Vis. Os espectros obtidos para o AM e para a ciprofloxacina estão representados nos gráficos da esquerda das figuras A.1 e A.2, onde surgem devidamente identificados os comprimentos de onda relativos aos principais máximos de absorvância destes compostos (664 nm para o AM e 276 nm para a ciprofloxacina). Com base nestes resultados, foi possível determinar o quociente C/C_0 de ambas as soluções, para os diferentes tempos considerados, apresentando-se estes valores nos gráficos da direita das figuras A.1 e A.2, para o AM e para a ciprofloxacina, respetivamente.

Como se observa para ambos os casos, a absorvância máxima mantém-se praticamente constante e o quociente C/C_0 assume sempre valores próximos da unidade, o que indica que nem o AM se degrada quando irradiado com luz UV, nem a ciprofloxacina se degrada quando exposta à radiação visível, tal como se pretendia verificar.

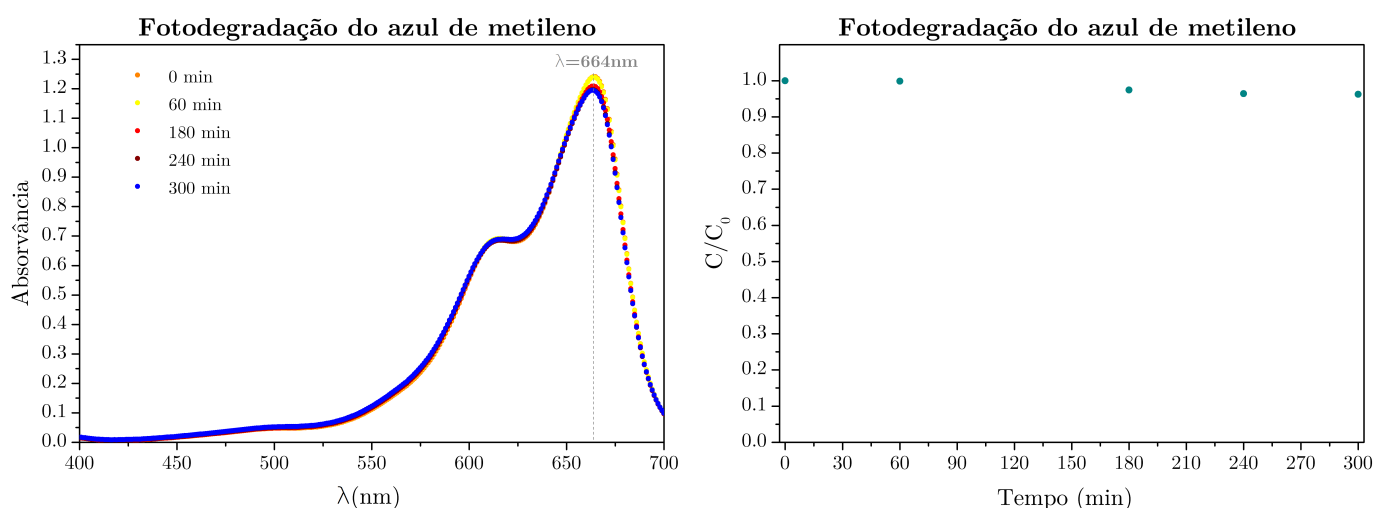


Figura A.1: Resultados obtidos para a fotodegradação do azul de metileno sob radiação UV. À esquerda apresentam-se os espectros UV-Vis obtidos e à direita os valores de C/C_0 calculados para diferentes tempos.

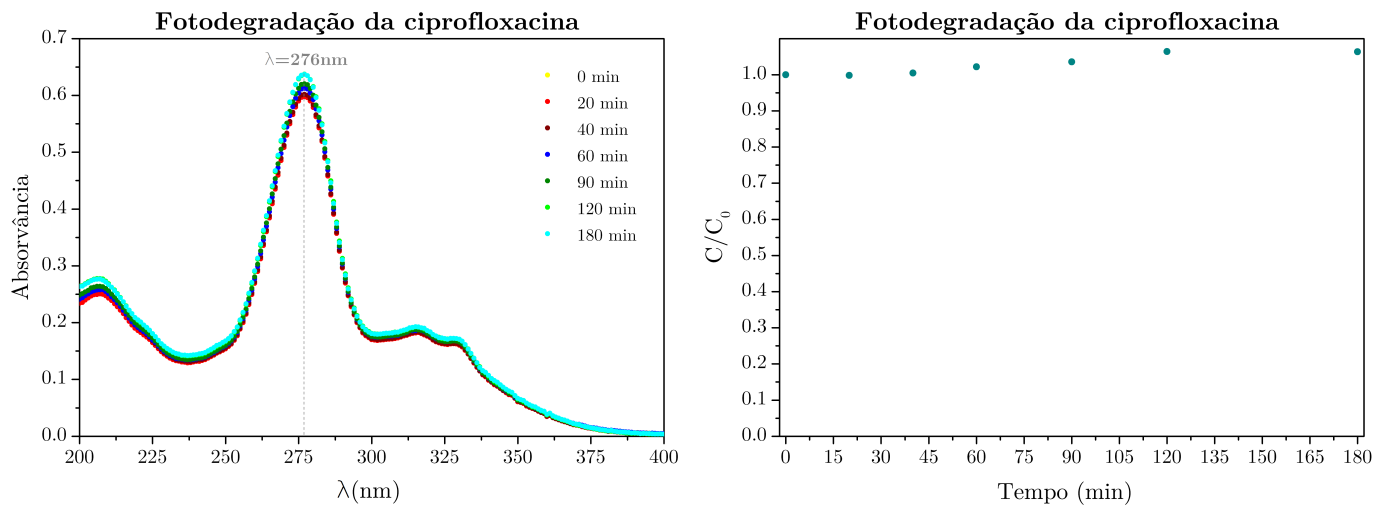


Figura A.2: Resultados obtidos para a fotodegradação da ciprofloxacina sob radiação visível. À esquerda apresentam-se os espectros UV-Vis obtidos e à direita os valores de C/C_0 calculados para diferentes tempos.

B Espectros obtidos após os ensaios de adsorção

Após a realização dos ensaios de adsorção, as soluções resultantes, para cada um dos nanocompósitos e para cada um dos tempos considerados, foram analisadas por espectroscopia UV-Vis, numa região compreendida entre os 500 nm e os 700 nm. Os espectros obtidos para os nanocompósitos de TiO_2/G e TiO_2/GO apresentam-se nas figuras B.1 e B.2, respetivamente, e o espectro relativo ao dióxido de titânio puro encontra-se representado na figura B.3. Em todos os casos, o comprimento de onda correspondente ao principal máximo de absorção do azul de metileno, cujo valor é de 664 nm, também se encontra devidamente identificado.

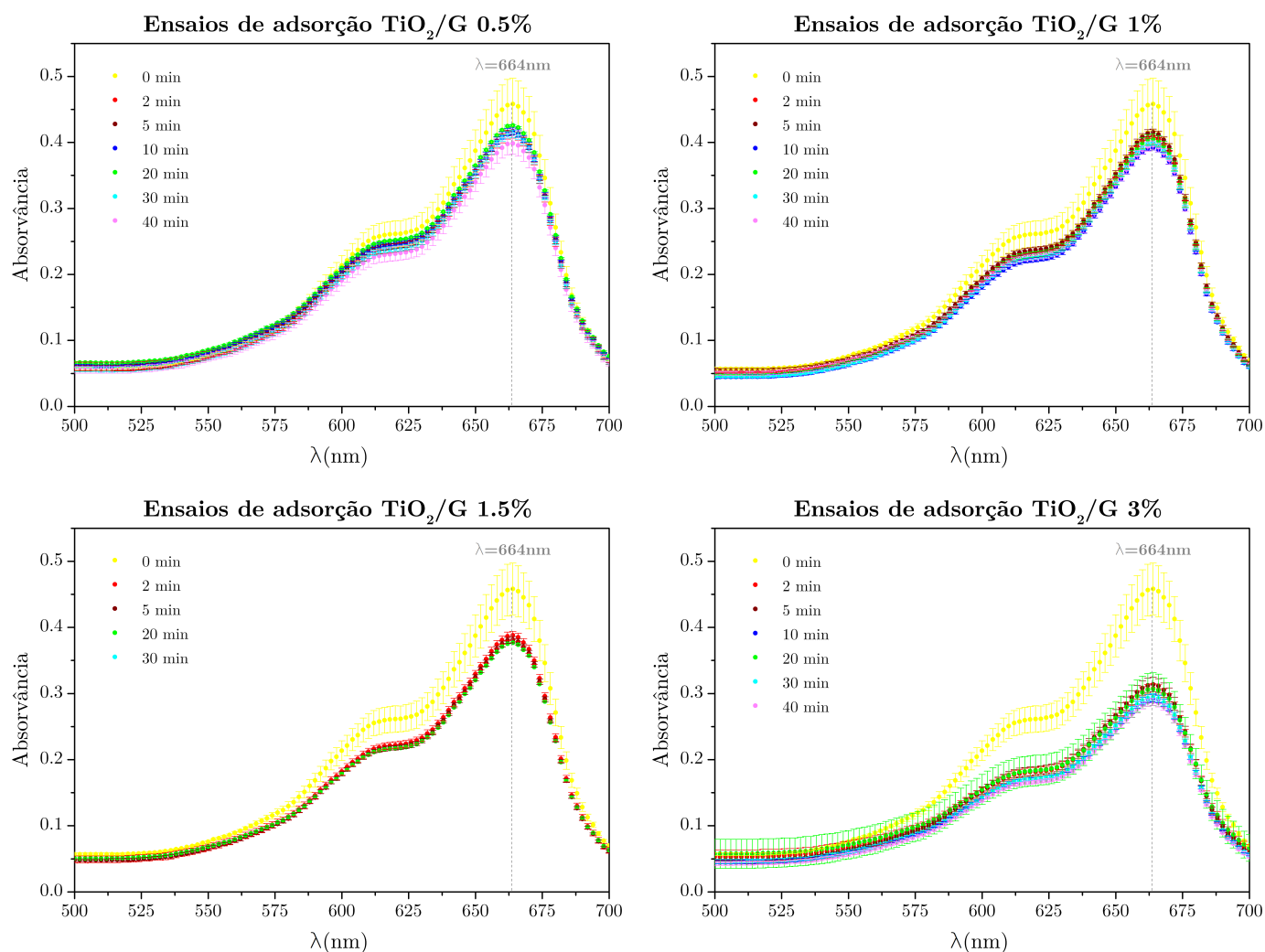


Figura B.1: Espectros UV-Vis obtidos para os diferentes nanocompósitos de dióxido de titânio com grafeno após a realização dos ensaios de adsorção.

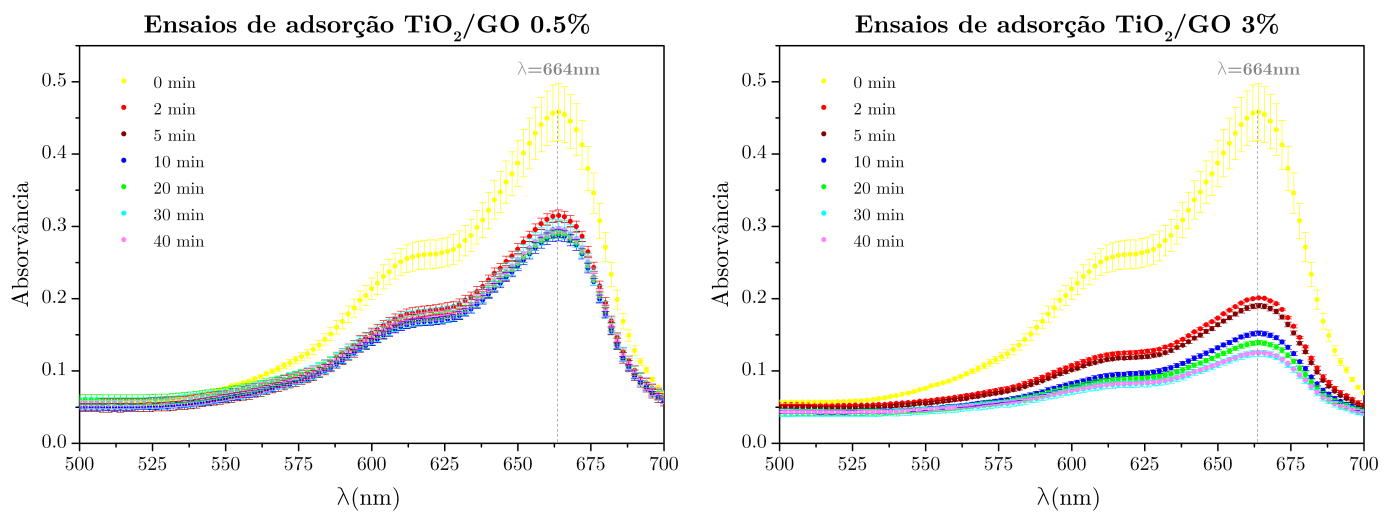


Figura B.2: Espectros UV-Vis obtidos para os diferentes nanocompósitos de dióxido de titânio com óxido de grafeno após a realização dos ensaios de adsorção.

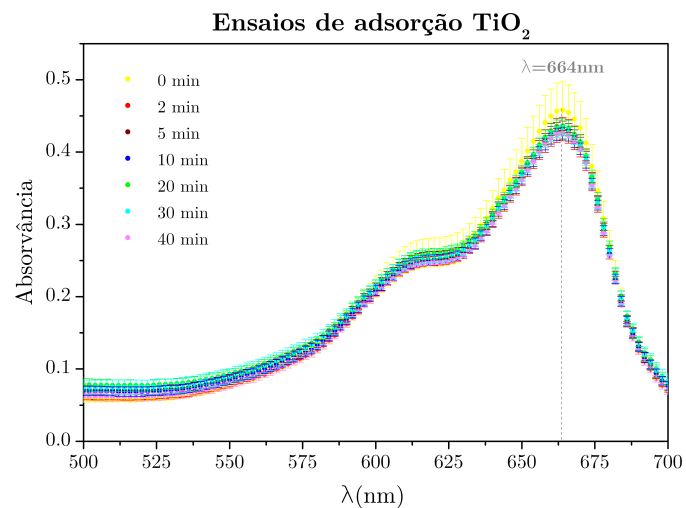


Figura B.3: Espectros UV-Vis obtidos para o dióxido de titânio puro após a realização dos ensaios de adsorção.

C Espectros obtidos após os ensaios de degradação no ultravioleta

Após a realização dos ensaios de degradação no ultravioleta, as soluções resultantes, para cada um dos nanocompósitos e para cada um dos tempos considerados, foram analisadas por espectroscopia UV-Vis, numa região compreendida entre os 400 nm e os 700 nm. Os espectros obtidos para os nanocompósitos de TiO_2/G e TiO_2/GO , bem como para o dióxido de titânio puro apresentam-se nas figuras C.1, C.2 e C.3. Em todos estes espectros, encontra-se assinalado o comprimento de onda correspondente ao principal máximo de absorção do azul de metileno, localizado nos 664 nm, embora se observe que o mesmo sofre um desvio com o aumento do tempo de degradação.

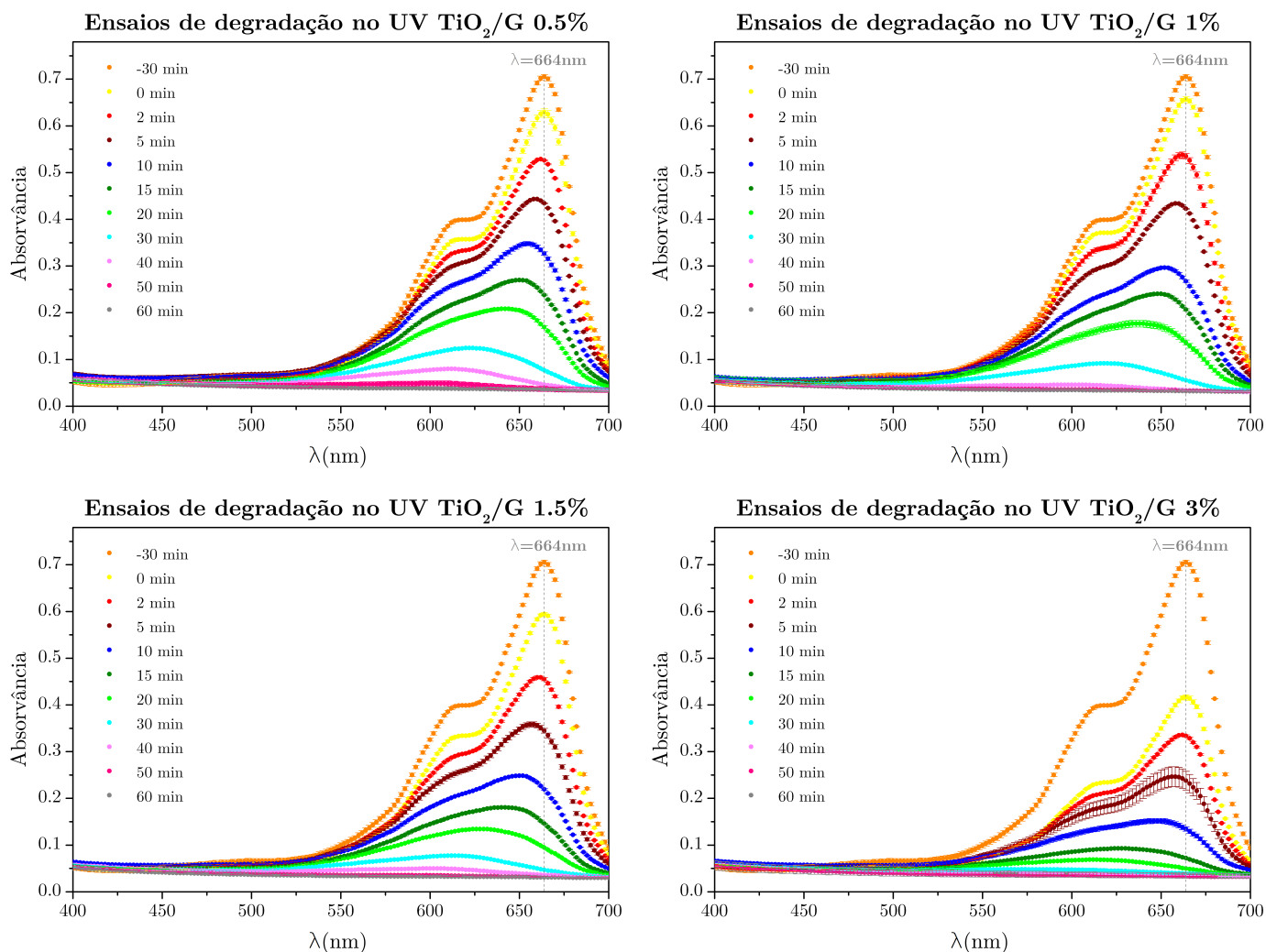


Figura C.1: Espectros UV-Vis obtidos para os diferentes nanocompósitos de dióxido de titânio com grafeno após a realização dos ensaios de degradação no UV.

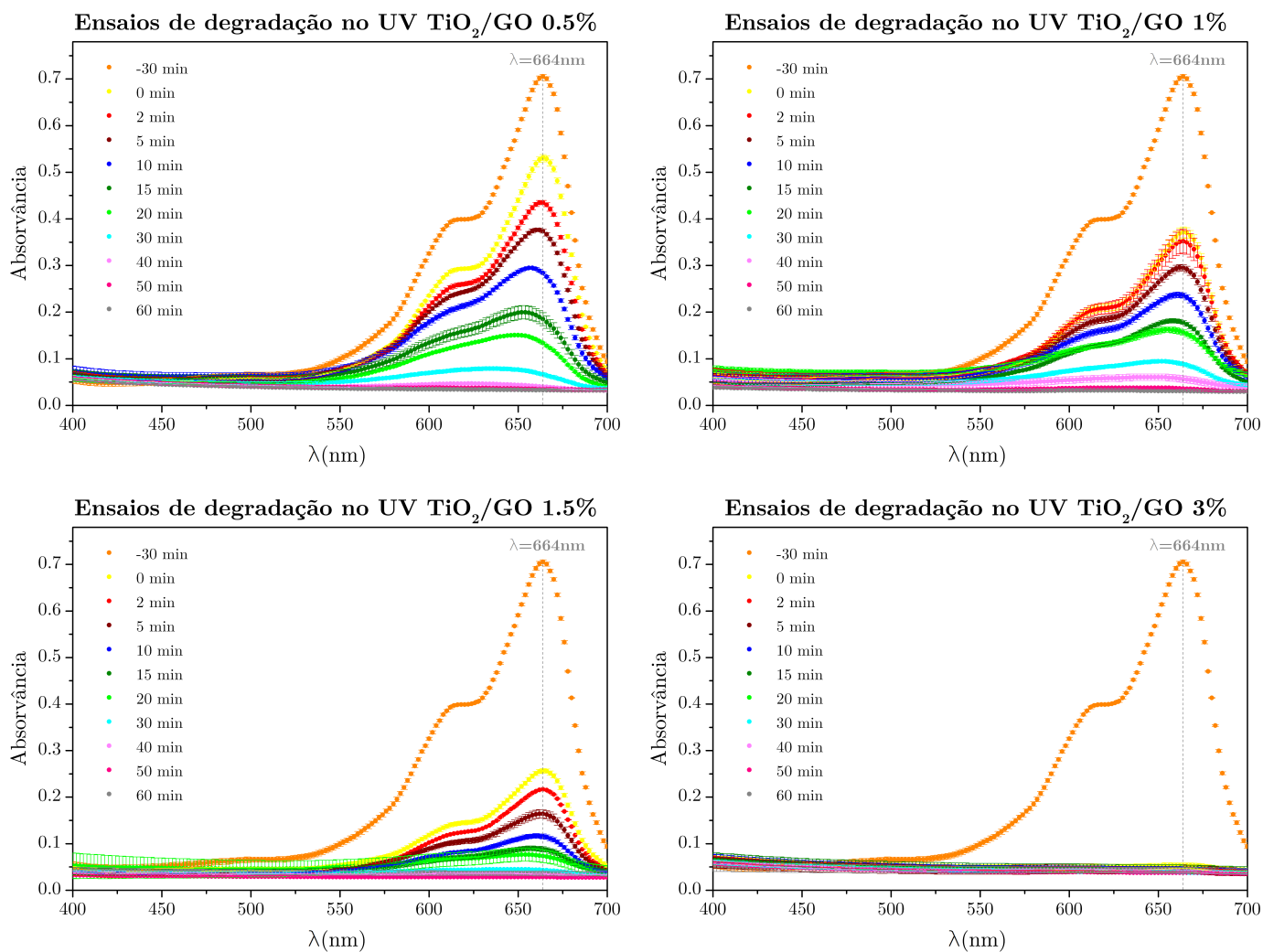


Figura C.2: Espectros UV-Vis obtidos para os diferentes nanocompósitos de dióxido de titânio com óxido de grafeno após a realização dos ensaios de degradação no UV.

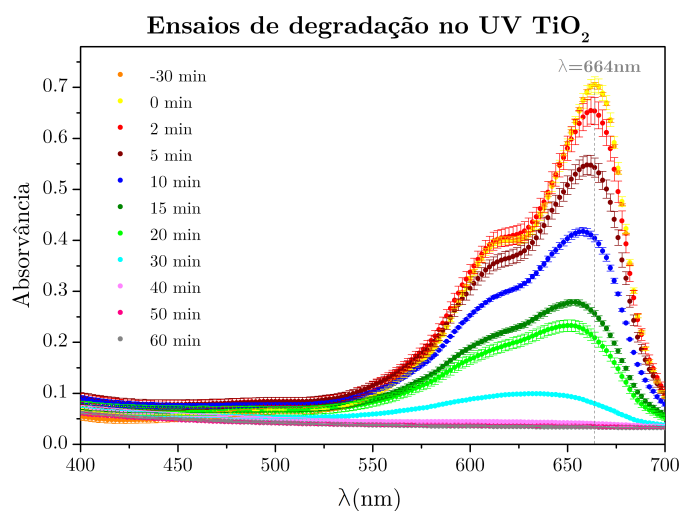


Figura C.3: Espectros UV-Vis obtidos para o dióxido de titânio puro após a realização dos ensaios de degradação no UV.

D Espectros obtidos após os ensaios de degradação no visível

Depois de se realizarem os ensaios de degradação no visível, as soluções resultantes foram analisadas por espectroscopia UV-Vis, numa região compreendida entre os 200 nm e os 400 nm. Os espectros obtidos para os nanocompósitos de TiO_2/G e TiO_2/GO apresentam-se nas figuras D.1 e D.2, respetivamente, ao passo que o espectro relativo ao dióxido de titânio puro se encontra representado na figura D.3. O comprimento de onda do principal máximo de absorvância da ciprofloxacina, localizado por volta dos 276 nm, foi também identificado, embora se observe que o mesmo sofre um desvio com o aumento do tempo de degradação.

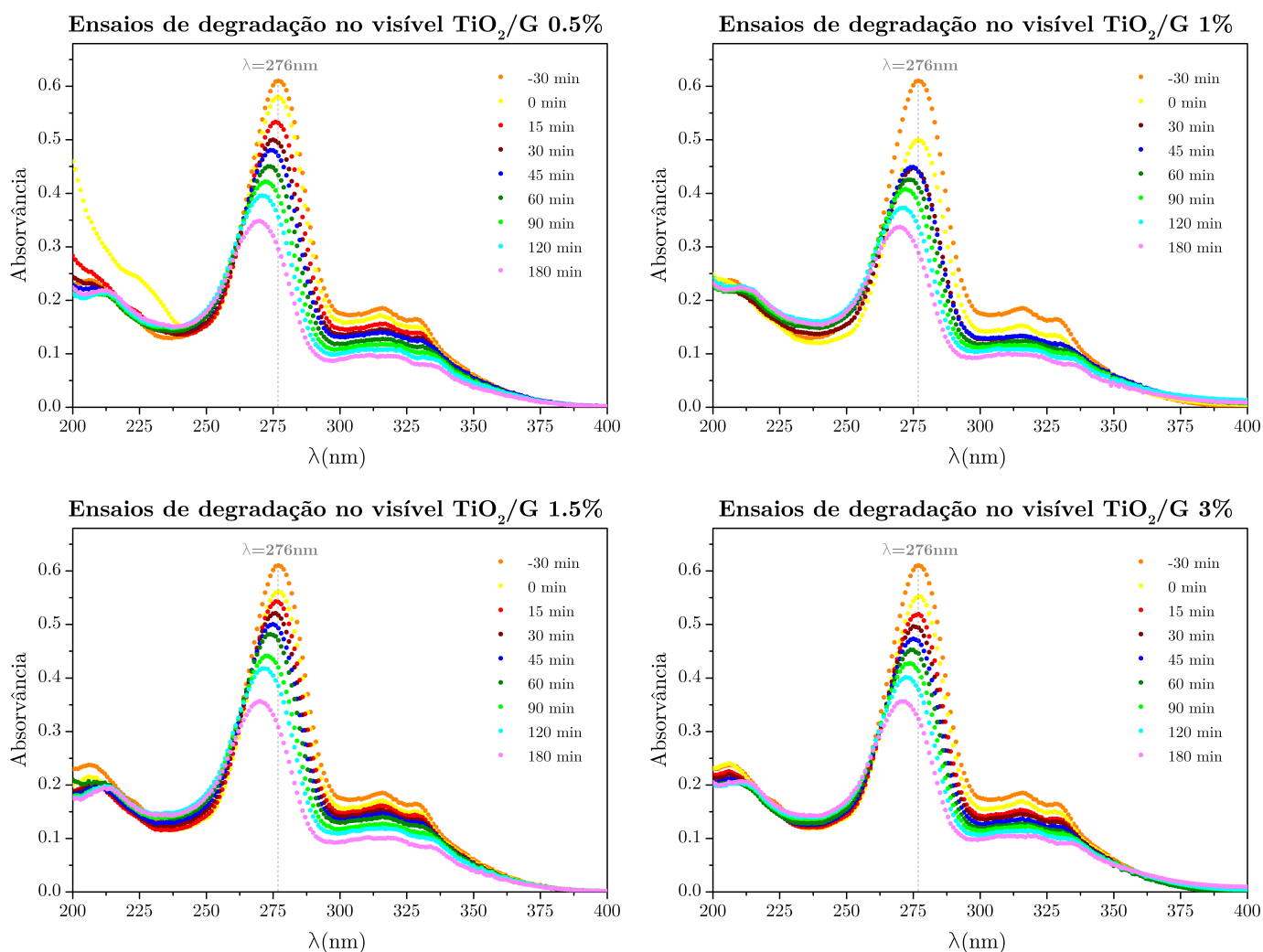


Figura D.1: Espectros UV-Vis obtidos para os diferentes nanocompósitos de dióxido de titânio com grafeno após a realização dos ensaios de degradação no visível.

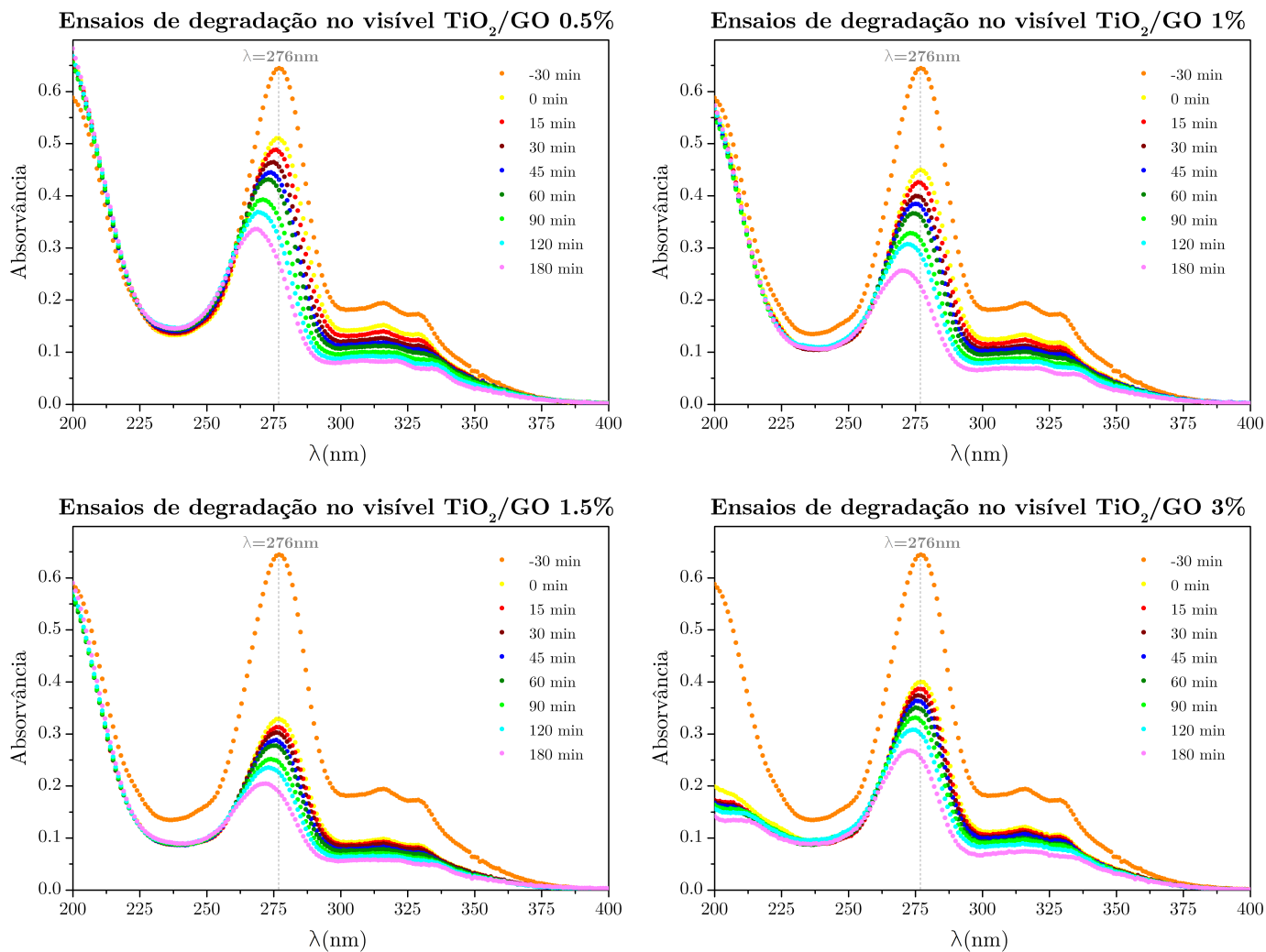


Figura D.2: Espectros UV-Vis obtidos para os diferentes nanocompósitos de dióxido de titânio com óxido de grafeno após a realização dos ensaios de degradação no visível.

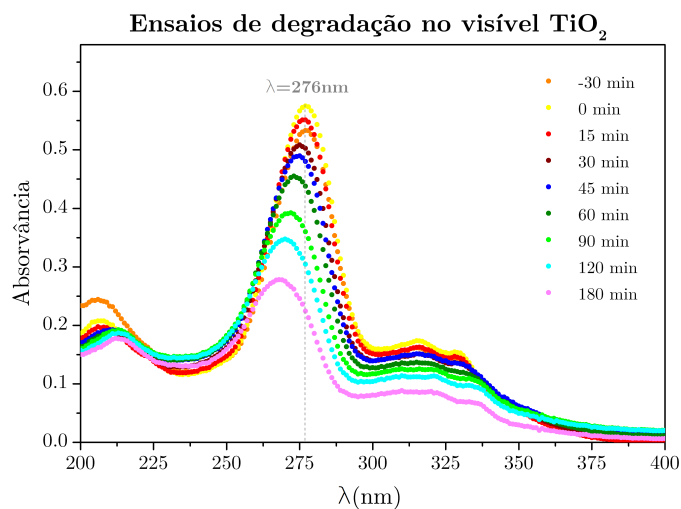


Figura D.3: Espectros UV-Vis obtidos para o dióxido de titânio puro após a realização dos ensaios de degradação no visível.

Bibliografia

- [1] WHO/UNICEF. Progress on sanitation and drinking water – 2015 Update and MDG Assessment. Technical report, 2015.
- [2] Y. Luo, W. Guo, H. H. Ngo, L. D. Nghiem, F. I. Hai, J. Zhang, S. Liang, and X. C. Wang. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, 473-474:619–641, 2014.
- [3] H. Eckert, M. Bobeth, S. Teixeira, K. Kühn, and G. Cuniberti. Modeling of photocatalytic degradation of organic components in water by nanoparticle suspension. *Chemical Engineering Journal*, 261:67–75, 2015.
- [4] I. Muñoz, M. Gómez, A. Molina-Díaz, M. Huijbregts, A. Fernández-Alba, and E. García-Calvo. Ranking potential impacts of priority and emerging pollutants in urban wastewater through life cycle impact assessment. *Chemosphere*, 74(1):37–44, 2008.
- [5] R. Schwarzenbach. The challenge of micropollutants in aquatic systems. *Science And Technology*, 313, 2006.
- [6] F. R. Spellman. *Handbook of water and wastewater treatment plant operations*. Boca Raton, Fla.: Lewis Publishers, 2003.
- [7] M. Sperling. *Activated sludge and aerobic biofilm reactors*. IWA Publishing, 2007.
- [8] J. D. Méndez-díaz, G. Prados-joya, J. Rivera-utrilla, R. Leyva-ramos, and M. Sánchez-polo. Kinetic study of the adsorption of nitroimidazole antibiotics on activated carbons in aqueous phase. *Journal of Colloid And Interface Science*, 345:481–490, 2010.
- [9] I. Koyuncu, O. A. Arıkan, M. R. Wiesner, and C. Rice. Removal of hormones and antibiotics by nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 309:94–101, 2008.
- [10] K. Choi, S. Kim, and S. Kim. Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration. *Journal of Hazardous Materials*, 151:38–43, 2008.

- [11] V. Homem and L. Santos. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices - A review. *Journal of Environmental Management*, 92(10):2304–2347, 2011.
- [12] R. Andreozzi, M. Canterino, R. Marotta, and N. Paxeus. Antibiotic removal from wastewaters: The ozonation of amoxicillin. *Journal of Hazardous Materials*, 122:243–250, 2005.
- [13] A. G. Trovó, R. F. P. Nogueira, A. Agüera, C. Sirtori, and A. R. Fernández-alba. Photodegradation of sulfamethoxazole in various aqueous media: Persistence, toxicity and photoproducts assessment. *Chemosphere*, 77:1292–1298, 2009.
- [14] U. Gaya and A. Abdullah. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9(1):1–12, 2008.
- [15] M. Davis and R. Davis. Heterogeneous catalysis. In *Fundamentals of chemical reaction engineering*, pages 133–183. McGraw-Hill, 2003.
- [16] S. Suib, editor. *New and future developments in catalysis*. Elsevier, 2013.
- [17] P. M. Martins, V. Gomez, A. C. Lopes, C. J. Tavares, G. Botelho, S. Irusta, and S. Lanceros-Mendez. Improving photocatalytic performance and recyclability by development of Er-doped and Er/Pr-codoped TiO₂/Poly(vinylidene difluoride)trifluoroethylene composite membranes. *Journal of Physical Chemistry C*, 118:27944–27953, 2014.
- [18] W. Jacoby, D. Blake, R. Noble, and C. Koval. Kinetics of the oxidation of trichloroethylene in air via heterogeneous photocatalysis. *Journal of Catalysis*, 157:87–96, 1995.
- [19] R. Marschall and L. Wang. Non-metal doping of transition metal oxides for visible-light photocatalysis. *Catalysis Today*, 225:111–135, 2014.
- [20] A. Linsebigler, G. Lu, and J. Yates. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, mechanisms, and selected results. *Chemical Reviews*, 95:735–758, 1995.
- [21] M. Hoffmann, S. Martin, W. Choi, and D. Bahnemann. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*, 95:69–96, 1995.

- [22] R. Prihod'ko and N. Soboleva. Photocatalysis: Oxidative processes in water treatment. *Journal of Chemistry*, 2013.
- [23] J. Herrmann. Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53(1):115–129, 1999.
- [24] A. Kudo and Y. Miseki. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chemical Society Reviews*, 38(1):253–278, 2009.
- [25] A. Mills and S. Le Hunte. An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108(1):1–35, 1997.
- [26] H. Yan, X. Wang, M. Yao, and X. Yao. Band structure design of semiconductors for enhanced photocatalytic activity: The case of TiO₂. *Progress in Natural Science: Materials International*, 23(4):402–407, 2013.
- [27] A. G. Tamirat, J. Rick, A. A. Dubale, W. Su, and B. Hwang. Using hematite for photoelectrochemical water splitting: A review of current progress and challenges. *Nanoscale Horizons*, 1:243–267, 2016.
- [28] O. Carp, C. L. Huisman, and A. Reller. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, 32(1-2):33–177, 2004.
- [29] A. Fujishima, X. Zhang, and D. Tryk. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, 63(12):515–582, 2008.
- [30] Carl Renz. Lichtreaktionen der oxyde des titans, cers und der erdsäuren. *Helvetica Chimica Acta*, 4(1):961–968, 1921.
- [31] C. F. Goodeve and J. A. Kitchener. Photosensitisation by titanium dioxide. *Transactions of the Faraday Society*, 34:570–579, 1938.
- [32] C. F. Goodeve and J. A. Kitchener. The mechanism of photosensitisation by solids. 34:902–908, 1938.
- [33] S. Kato and F. Mashio. Titanium dioxide-photocatalyzed liquid phase oxidation of tetralin. *The Journal of the Society of Chemical Industry, Japan*, 67:1136–1140, 1964.

- [34] I. McLintock and M. Ritchie. Reactions on titanium dioxide; Photo-adsorption and oxidation of ethylene and propylene. *Transactions of the Faraday Society*, 61:1007–1016, 1965.
- [35] A. Fujishima and K. Honda. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238:37–38, 1972.
- [36] K. Raja, V. Mahajan, and M. Misra. Determination of photo conversion efficiency of nanotubular titanium oxide photo-electrochemical cell for solar hydrogen generation. *Journal of Power Sources*, 159(2):1258–1265, 2006.
- [37] Y. Hwang, C. Hahn, Bi. Liu, and P. Yang. Photoelectrochemical properties of TiO₂ nanowire arrays: A study of the dependence on length and atomic layer deposition coating. *ACS nano*, 6(6):5060–9, 2012.
- [38] J. Tian, X. Hu, H. Yang, Y. Zhou, H. Cui, and H. Liu. High yield production of reduced TiO₂ with enhanced photocatalytic activity. *Applied Surface Science*, 360:738–743, 2016.
- [39] E. A. Kozlova and A. V. Vorontsov. Noble metal and sulfuric acid modified TiO₂ photocatalysts: Mineralization of organophosphorous compounds. *Applied Catalysis B: Environmental*, 63:114–123, 2006.
- [40] N. Rungjaroentawon, S. Onsuratoom, and S. Chavadej. Hydrogen production from water splitting under visible light irradiation using sensitized mesoporous-assembled TiO₂-SiO₂ mixed oxide photocatalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(15):11061–11071, 2012.
- [41] M. Mansoob and M. H. Cho. Enhancement in the photocatalytic activity of Au@TiO₂ nanocomposites by pretreatment of TiO₂ with UV light. *Bulletin of Korean Chemical Society*, 33(5):1753–1758, 2012.
- [42] C. Dechakiatkrai, J. Chen, C. Lynam, S. Phanichphant, and G. G. Wallace. Photocatalytic oxidation of methanol using titanium dioxide/single-walled carbon nanotube composite. 154(5):407–411, 2007.
- [43] K. Kim, N. Dey, H. Seo, Y. Kim, D. Lim, and M. Lee. Photocatalytic decomposition of toluene by nanodiamond-supported TiO₂ prepared using atomic layer deposition. *Applied Catalysis A*, 408:148–155, 2011.

- [44] K. Katsumata, N. Matsushita, and K. Okada. Preparation of TiO₂-fullerene composites and their photocatalytic activity under visible light. *International Journal of Photoenergy*, 2012:1–9, 2012.
- [45] R. He and W. He. Ultrasonic assisted synthesis of TiO₂-reduced graphene oxide nanocomposites with superior photovoltaic and photocatalytic activities. *Ceramics International*, 42(5):5766–5771, 2016.
- [46] J. Polfus, O. Løvvik, P. Rørvik, and R. Bredesen. Nanocomposites of few-layer graphene oxide and alumina by density functional theory calculations. *Journal of the European Ceramic Society*, 36:719–724, 2016.
- [47] L. Zhang, H. Mohamed, R. Dillert, and D. Bahnemann. Kinetics and mechanisms of charge transfer processes in photocatalytic systems: A review. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13(4):263–276, 2012.
- [48] S. Anandan, T. N. Rao, M. Sathish, D. Rangappa, I. Honma, and M. Miyauchi. Superhydrophilic graphene-loaded TiO₂ thin film for self-cleaning applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012.
- [49] Electrochemical synthesis of TiO₂/Graphene oxide composite films for photocatalytic applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 654:514–522, 2016.
- [50] P. Gao, Z. Liu, M. Tai, D. Sun, and W. Ng. Multifunctional graphene oxide-TiO₂ microsphere hierarchical membrane for clean water production. *Applied Catalysis B: Environmental*, 138-139:17–25, 2013.
- [51] C. H. Kim, B. H. Kim, and K. S. Yang. TiO₂ nanoparticles loaded on graphene/carbon composite nanofibers by electrospinning for increased photocatalysis. *Carbon*, 50:2472–2481, 2012.
- [52] H. Liu, T. Lv, and Z. Zhu. Template-assisted synthesis of hollow TiO₂@rGO core-shell structural nanospheres with enhanced photocatalytic activity. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 404-405:178–185, 2015.
- [53] W. Liu, J. Cai, Z. Ding, and Z. Li. TiO₂/RGO composite aerogels with controllable and continuously tunable surface wettability for varied aqueous photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 174-175:421–426, 2015.
- [54] H. Sun, S. Liu, S. Liu, and S. Wang. A comparative study of reduced graphene oxide modified TiO₂, ZnO and Ta₂O₅ in visible light photocatalytic/photochemical

- oxidation of methylene blue. *Applied Catalysis B: Environmental*, 146:162–168, 2014.
- [55] H. Zhang, X. Lv, Y. Li, Y. Wang, and J. Li. P25-Graphene composite as a high performance photocatalyst. *ACS nano*, 4(1):380–386, 2009.
- [56] P. Calza, C. Hadjicostas, V. A. Sakkas, M. Sarro, C. Minero, C. Medana, and T. A. Albanis. Photocatalytic transformation of the antipsychotic drug risperidone in aqueous media on reduced graphene oxide—TiO₂ composites. *Applied Catalysis B: Environmental*, 183:96–106, 2016.
- [57] Y. Zhang, Z. Zhou, T. Chen, H. Wang, and W. Lu. Graphene TiO₂ nanocomposites with high photocatalytic activity for the degradation of sodium pentachlorophenol. *Journal of Environmental Sciences*, 26(10):2114–2122, 2014.
- [58] P. Wang, J. Wang, X. Wang, H. Yu, J. Yu, M. Lei, and Y. Wang. One-step synthesis of easy-recycling TiO₂-rGO nanocomposite photocatalysts with enhanced photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 132-133:452–459, 2013.
- [59] J. Liu, L. Wang, J. Tang, and J. Ma. Photocatalytic degradation of commercially sourced naphthenic acids by TiO₂-graphene composite nanomaterial. *Chemosphere*, 149:328–335, 2016.
- [60] T. Nguyen-Phan, V. H. Pham, E. W. Shin, H. Pham, S. Kim, J. S. Chung, E. J. Kim, and S. H. Hur. The role of graphene oxide content on the adsorption-enhanced photocatalysis of titanium dioxide/graphene oxide composites. *Chemical Engineering Journal*, 170(1):226–232, 2011.
- [61] M. Cruz, C. Gomez, C. Duran-Valle, L. Pastrana-Martínez, J. Faria, A. Silva, M. Faraldos, and A. Bahamonde. Bare TiO₂ and graphene oxide TiO₂ photocatalysts on the degradation of selected pesticides and influence of the water matrix. *Applied Surface Science*, 2015.
- [62] H. Yadav and J. Kim. Solvothermal synthesis of anatase TiO₂-graphene oxide nanocomposites and their photocatalytic performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 688:123–129, 2016.
- [63] A. Du, H. Ng, N. J. Bell, Z. Zhu, and S. C. Smith. Hybrid graphene/titania nanocomposite: Interface charge transfer, hole-doping and sensitization for visible light response. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2:894–899, 2011.

- [64] X. Li, H. Gao, and G. Liu. A LDA+U study of the hybrid graphene/anatase TiO₂ nanocomposites: Interfacial properties and visible light response. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1025:30–34, 2013.
- [65] L. Ferrighi, G. Fazio, and C. Valentin. Charge carriers separation at the graphene/(101) anatase TiO₂ interface. *Advanced Materials Interfaces*, 3:1–7, 2016.
- [66] H. Gao, X. Li, J. Lv, and G. Liu. The interfacial charge transfer and enhanced photocatalytic mechanisms for the hybrid graphene/anatase TiO₂(001) nanocomposites. *Journal of Physical Chemistry C*, 117:16022–16027, 2013.
- [67] J. Thijssen. *Computational physics*. Cambridge University Press, 2007.
- [68] W. Koch and M. Holthausen. *A chemist's guide to density functional theory*, volume 3. John Wiley & Sons, 2001.
- [69] M. Marder. *Condensed matter physics*. Number May. John Wiley & Sons, 2003.
- [70] M. Dove. *Oxford master series in condensed matter physics*. Oxford University Press, 2003.
- [71] D. Sholl and J. Steckel. *Density functional theory: A practical introduction*. John Wiley & Sons, 2009.
- [72] W. Pauli. Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren. *Zeitschrift für Physik*, 31(1):765–783, 1925.
- [73] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136:864–871, 1964.
- [74] R. Dreizler and J. Providência. *Density functional methods in physics*. Plenum Press, 1985.
- [75] W. Kohn and L. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A):1133–1138, 1965.
- [76] E. Engel and R. Dreizler. *Density functional theory*. Theoretical and Mathematical Physics. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2011.
- [77] E. Kaxiras. *Atomic and electronic structure of solids*. 2003.
- [78] J. Kohanoff. *Electronic structure calculations for solids and molecules*. 2006.

- [79] N. Ashcroft and N. Mermin. *Solid state physics*. Harcourt College Publishers, 1976.
- [80] W. Foulkes and R. Haydock. Tight-binding models and density-functional theory. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 39(17):12520–12536, 1989.
- [81] T. Frauenheim, G. Seifert, M. Elstner, T. Niehaus, C. Köhler, M. Amkreutz, M. Sternberg, Z. Hajnal, A. Di Carlo, and S. Suhai. Atomistic simulations of complex materials: Ground-state and excited-state properties. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(11):3015–3047, 2002.
- [82] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, T. Frauenheim, S. Suhai, and G. Seifert. Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 58(11):7260–7268, 1998.
- [83] G. Seifert and J. Joswig. Density-functional tight binding – An approximate density-functional theory method. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 2(3):456–465, 2012.
- [84] P. Koskinen and V. Mäkinen. Density-functional tight-binding for beginners. *Computational Materials Science*, 47(1):237–253, 2009.
- [85] G. Seifert. Tight-binding density functional theory: An approximate Kohn-Sham DFT scheme. *Journal of Physical Chemistry A*, 111(26):5609–5613, 2007.
- [86] A. F. Oliveira, G. Seifert, T. Heine, and H. A. Duarte. Density-functional based tight-binding: An approximate DFT method. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 20(7):1193–1205, 2009.
- [87] T. Frauenheim, G. Seifert, M. Elstner, Z. Hajnal, G. Jungnickel, D. Porezag, S. Suhai, and R. Scholz. A self-consistent charge density-functional based tight-binding method for predictive materials simulations in physics, chemistry and biology. *Physica Status Solidi (B)*, 217(1):41–62, 2000.
- [88] R. S. Mulliken. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. Bonding and antibonding in LCAO and valence-bond theories. *The Journal of Chemical Physics*, 23(10):1833, 1955.

- [89] D. Porezag, T. Frauenheim, T. Köhler, G. Seifert, and R. Kaschner. Construction of tight-binding-like potentials on the basis of density-functional theory: Application to carbon. *51(19):12947–12957*, 1995.
- [90] J. C. Slater and G. F. Koster. Simplified LCAO method for the periodic potential problem. *Physical Review*, 94(6):1498–1524, 1954.
- [91] B. Aradi, B. Hourahine, and T. Frauenheim. DFTB+, a sparse matrix-based implementation of the DFTB method. (4):5678–5684, 2007.
- [92] G. Dolgonos, B. Aradi, N. H. Moreira, and T. Frauenheim. An improved self-consistent-charge density-functional tight-binding (SCC-DFTB) set of parameters for simulation of bulk and molecular systems involving titanium. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 6:266–278, 2010.
- [93] Charles Kittel. *Introduction to solid state physics*. John Wiley & Sons, 2005.
- [94] J. Pack and H. Monkhorst. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 13(12):5188–5192, 1976.
- [95] L. Zhechkov, T. Heine, S. Patchkovskii, G. Seifert, and H. Duarte. An efficient a posteriori treatment for dispersion interaction in density-functional-based tight binding. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 1(5):841–847, 2005.
- [96] A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III, and W. M. Skiff. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. *Journal of the American Chemical Society*, 114(25):10024–10035, 1992.
- [97] C. J. Howard, T. M. Sabine, and F. Dickson. Structural and thermal parameters for rutile and anatase. *Acta Crystallographica Section B*, 47:462–468, 1991.
- [98] A. H. C. Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81(1):109–162, 2009.
- [99] F. Nasehnia, S. M. Lima, M. Seifi, and E. Mehran. First principles study on optical response of graphene oxides: From reduced graphene oxide to the fully oxidized surface. *Computational Materials Science*, 114:112–120, 2016.
- [100] C. V. Gomez, E. Robalino, D. Haro, T. Tene, P. Escudero, A. Haro, and J. Orbe. Structural and electronic properties of graphene oxide for different degree of oxidation. *Materials Today: Proceedings*, 3:796–802, 2016.

- [101] H. Tang, R. Sanjines, P. E. Schmid, and F. Levy. Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films. *Journal of Applied Physics*, 75(4):2042, 1994.
- [102] F. Angelis, C. Valentin, S. Fantacci, A. Vittadini, and A. Selloni. Theoretical studies on anatase and less common TiO₂ phases: Bulk, surfaces, and nanomaterials. *Chemical Reviews*, 114:9708–9753, 2014.
- [103] T. Luttrell, S. Halpegamage, J. Tao, A. Kramer, E. Sutter, and M. Batzill. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films. *Scientific reports*, 4:4043, 2014.
- [104] L. K. Putri, L. L. Tan, W. J. Ong, W. S. Chang, and S. P. Chai. Graphene oxide: Exploiting its unique properties toward visible-light-driven photocatalysis. *Applied Materials Today*, 4:9–16, 2016.
- [105] M. S. Fuhrer, C. N. Lau, and A. H. MacDonald. Graphene: Materially better carbon. *MRS Bulletin*, 35:289–295, 2010.
- [106] M. J. Lundie, S. Tomić, and Ž. Šljivančanin. Ab initio study of structural and electronic properties of partially reduced graphene oxide. *Physica Scripta*, pages 1–4, 2014.
- [107] X. Jiang, J. Nisar, B. Pathak, J. Zhao, and R. Ahuja. Graphene oxide as a chemically tunable 2-D material for visible-light photocatalyst applications. *Journal of Catalysis*, 299:204–209, 2013.
- [108] M. Lundie, Ž. Šljivančanin, and S. Tomić. Analysis of energy gap opening in graphene oxide. *Journal of Physics: Conference Series*, 526:1–4, 2014.
- [109] J. A. Yan and M. Y. Chou. Oxidation functional groups on graphene: Structural and electronic properties. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 82(12):125403–125413, 2010.
- [110] G. Goncalves, P. Marques, C. Granadeiro, H. Nogueira, M. Singh, and J. Grácio. Surface modification of graphene nanosheets with gold nanoparticles: The role of oxygen moieties at graphene surface on gold nucleation and growth. *Chemistry of Materials*, 21(20):4796–4802, 2009.
- [111] P. Martins, N. Almeida, S. Teixeira, J. Lopes da Silva, V. Sencadas, K. Kühn, G. Cuniberti, S. Lanceros-Mendez, and Paula A A P Marques. TiO₂/graphene

- oxide immobilized in P(VDF-TrFE) electrospun membranes with enhanced visible-light-induced photocatalytic performance. *Journal of Materials Science*, pages 1–13, 2016.
- [112] W. Hummers and R. Offeman. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6):1339–1339, 1958.
- [113] J. Goldstein, D. Newbury, P. Echlin, D. Joy, A. Romig, C. Lyman, C. Fiori, and E. Lifshin. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Plenum Press, 1992.
- [114] R. Egerton. *Physical principles of electron microscopy: An introduction to TEM, SEM, and AEM*. Springer, 2005.
- [115] M. Ohring. *The materials science of thin films*. Academic Press, 1992.
- [116] E. Hecht. *Optics*. Addison Wesley, 2002.
- [117] W. Callister and D. Rethwisch. *Materials science and engineering*. John Wiley & Sons, 2000.
- [118] P. Griffiths and J. Haseth. *Fourier transform infrared spectrometry*. John Wiley & Sons, 2007.
- [119] C. Berthomieu and R. Hienerwadel. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. *Photosynthesis Research*, 101(2-3):157–170, 2009.
- [120] J. Ferraro and L. Basile. *Fourier transform infrared spectroscopy: Applications to chemical systems*, volume 1. Academic Press, 1978.
- [121] B. Smith. *Fundamentals of fourier transform infrared spectroscopy*. Taylor & Francis, 2011.
- [122] PerkinElmer. FT-IR spectroscopy attenuated total reflectance (ATR). *PerkinElmer Life and Analytical Sciences*, pages 1–5, 2005.
- [123] J. Torrent and V. Barrón. Diffuse reflectance spectroscopy. In *Methods of Soil Analysis*, pages 367–385. Soil Science Society of America, 2008.
- [124] A. Morales, E. Mora, and U. Pal. Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. *Revista Mexicana de Física*, 53(5):18–22, 2007.

- [125] P. Kubelka and F. Munk. Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. *Zeitschrift für Technische Physik*, 12:593–601, 1931.
- [126] B. Wells. *Bandgap measurements of nonspecular materials using a bifurcated fiber optic method of diffuse reflectance*. PhD thesis, Oregon State University, 2015.
- [127] D. Bhattacharyya, S. Chaudhuri, and A. Pal. Bandgap and optical transitions reflectance measurements. *Vacuum*, 43:313–316, 1992.
- [128] R. López and R. Gómez. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: A comparative study. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 61(1):1–7, 2012.
- [129] G. Kortüm. *Reflectance spectroscopy*. Springer, 1969.
- [130] M. Rochkind, S. Pasternak, and Y. Paz. Using dyes for evaluating photocatalytic properties: A critical review. *Molecules*, 20:88–110, 2015.
- [131] F. Dufour, S. Pigeot-Remy, O. Durupthy, S. Cassaignon, V. Ruaux, S. Torelli, L. Mariey, F. Maugé, and C. Chanéac. Morphological control of TiO₂ anatase nanoparticles: What is the good surface property to obtain efficient photocatalysts? *Applied Catalysis B: Environmental*, 174-175:350–360, 2015.
- [132] T. Blanton and D. Majumdar. Characterization of X-ray Irradiated graphene oxide coatings using X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, and atomic force microscopy. *JCPDS-International Centre for Diffraction Data*, pages 116–122, 2013.
- [133] J. Cenens and R. A. Schoonheydt. Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponite B, and barasym in aqueous suspension. *Clays and Clay Minerals*, 36(3):214–224, 1988.