

ISSN 2175-8395

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Instrumentação
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

**ANAIS DO VII WORKSHOP DA REDE DE
NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO**

Maria Alice Martins
Odílio Benedito Garrido de Assis
Caue Ribeiro
Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Editores

Embrapa Instrumentação
São Carlos, SP
2013

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação

Rua XV de Novembro, 1452
Caixa Postal 741
CEP 13560-970 - São Carlos-SP
Fone: (16) 2107 2800
Fax: (16) 2107 2902
www.cnpdia.embrapa.br
E-mail: cnpdia.sac@embrapa.br

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: João de Mendonça Naime
Membros: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori
Dr. Washington Luiz de Barros Melo
Sandra Protter Gouvea
Valéria de Fátima Cardoso
Membro Suplente: Dra. Lucimara Aparecida Forato

Revisor editorial: Valéria de Fátima Cardoso
Capa - Desenvolvimento: NCO; criação: Ângela Beatriz De Grandi
Imagem da capa: Imagem de MEV-FEG de Titanato de potássio – Henrique Aparecido de Jesus
Loures Mourão, Viviane Soares

1a edição

1a impressão (2013): tiragem 50

Todos os direitos reservados.
A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte,
constitui violação dos direitos autorais (Lei no 9.610).
CIP-Brasil. Catalogação-na-publicação.
Embrapa Instrumentação

Anais do VII Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao agronegócio –
2012 - São Carlos: Embrapa, 2012.

Irregular
ISSN 2175-8395

1. Nanotecnologia – Evento. I. Martins, Maria Alice. II. Assis, Odílio Benedito Garrido de.
III. Ribeiro, Caue. IV. Mattoso, Luiz Henrique Capparelli. V. Embrapa Instrumentação.

© Embrapa 2013

INVESTIGAÇÃO TEÓRICA SOBRE AS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DO TiO₂ DOPADO COM NITROGÊNIO NA FASE ANATASE

Ribeiro¹, R. A. P.; Lázaro¹, S. R.; Lacerda¹, L. H. S.; Ribeiro², C.

¹ Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, PR, Brasil

² Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, São Carlos, SP, Brasil
ribeiroapr@gmail.com, srlazaro@uepg.br, lhslacerda1@hotmail.com

Projeto Componente: PC5 **Plano de Ação:** PA3

Resumo

O TiO₂ na fase anatase possui inúmeras aplicações tecnológicas como a atuação fotocatalítica. Nesse trabalho o material TiO₂:N foi estudado mediante simulação computacional usando a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) com o funcional B3LYP comparando o TiO₂ anatase nas fases pura e dopada com nitrogênio. Essa dopagem tem por objetivo alterar a estrutura eletrônica do material TiO₂ anatase possibilitando aumento nas propriedades fotocatalíticas.

Palavras-chave: TiO₂, Anatase, Semicondutor, Fotocatálise, Nitrogênio, DFT.

Introdução

Uma questão ambiental bastante relevante nos últimos anos envolve a geração de resíduos e o tratamento dos mesmos. Os setores agrícola e industrial são um dos principais responsáveis por essa geração que coloca em risco o meio ambiente através do descarte de subprodutos tóxicos ou utilização de agroquímicos. Atualmente a forma de tratamento mais estudada envolve os Processos Oxidativos Avançados que utilizam materiais semicondutores em processos fotocatalíticos para degradar os reativos tóxicos.

Esses materiais podem ser utilizados em processos de fotocatalise por possuírem uma banda de valência preenchida e uma banda de condução vazia. Com a incidência de um fóton com valor de energia igual ao band-gap do semicondutor ocorre a transição eletrônica que propicia a formação de um par elétron-buraco que na presença de sequestrados adequados podem gerar reações redox que, por exemplo, degradam contaminantes. (MOURÃO et al. 2009)

O TiO₂ é um dos materiais que é aplicado nesses processos possuindo inúmeras aplicações tecnológicas (células solares, condutores, auto-limpeza) além da aplicação fotocatalítica. Esse material se cristaliza em diversas estruturas sendo a fase anatase a que apresenta melhor comportamento fotocatalítico. (PIMENTA, 2011)

Essa fase possui grupo espacial $I4_1/amd$ e a estrutura é definida pelos parâmetros de rede $a =$

$3,785 \text{ \AA}$ e $c = 9,512 \text{ \AA}$ ($c/a = 2,513$). Nessa estrutura cada átomo de Titânio é coordenado por 6 átomos de Oxigênio com distâncias ligação Ti-O_{eq} = 1,93 Å e Ti-O_{aq} = 1,98 Å. As coordenadas internas que representam o sistema são definidas por: Ti (0,0; 0,0; 0,0) e O (0,0; 0,0; μ) sendo $\mu = d_{\text{Ti-oeq}}/c$ com valor de 0,208. (BURDETT, et al. 1987)

O material apresenta band-gap com valor de 3,23 eV que proporciona a atividade fotocatalítica sob radiação com comprimentos de onda inferior a 387 nm que representa apenas 5% da radiação solar. Para estender à característica fotocatalítica desse material a dopagem com elementos não metálicos como o caso do TiO₂ dopado com íons nitrogênio se mostra bastante eficiente em aumentar a banda de absorção para maiores comprimentos de onda possibilitando a utilização da radiação solar nos processos fotocatalíticos. (MOURÃO et al. 2009; PAN et al. 2010)

Dessa forma este trabalho objetiva investigar as propriedades eletrônicas do TiO₂ puro e dopado com íons nitrogênio na fase anatase relacionando as características obtidas com a capacidade fotocatalítica do material.

Materiais e métodos

As simulações computacionais foram baseadas na Teoria do Funcional de Densidade (DFT) juntamente com o funcional híbrido de Becke triparametrizado por Lee, Yang e Parr (B3LYP)

utilizando o software CRYSTAL09. O modelo puro teve os parâmetros de rede e as posições atômicas otimizados em função da Energia Total.

O critério de convergência escolhido para a otimização do sistema foi de 10^{-7} Hartree com Shrinking definido como 6 que corresponde a 40 pontos k independentes na Zona de Brillouin de acordo com o método Pack-Monkhorst.

O modelo otimizado foi expandido nas três direções espaciais formando uma supercélula (2x2x2) totalizando 8 células unitárias.

Posteriormente, substituiu-se um átomo de oxigênio por um átomo de nitrogênio gerando o modelo, $\text{TiO}_2\text{:N}$ dopado em 2% do total de átomos (Fig. 1). Os átomos de Ti, O e N foram representados pelos conjuntos de base: Ti_pob_TZVP, O_pob_TZVP e N_pob_TZVP, respectivamente. (PEINTINGER, et al., 2012)

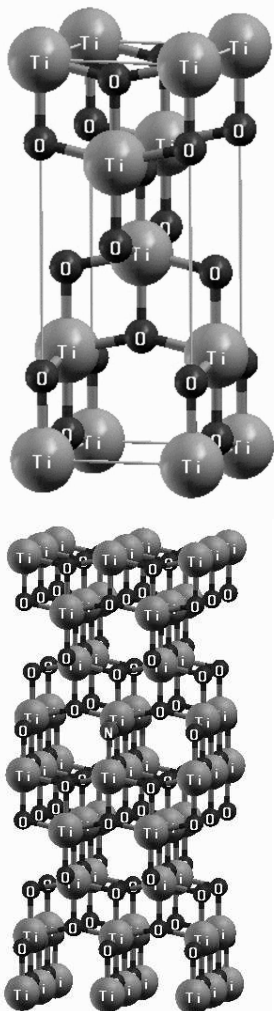


Fig. 1. Modelos construídos em estrutura anatase: a) TiO_2 e b) $\text{TiO}_2\text{:N}$.

Resultados e discussão

A estrutura anatase do TiO_2 é definida experimentalmente no trabalho de Burdett e colaboradores (1987) onde os parâmetros de rede são definidos como $a = b = 3,785 \text{ \AA}$ e $c = 9,512 \text{ \AA}$ ($c/a = 2,513$), e a coordenada $\mu = 0,208$. Um trabalho computacional envolvendo DFT/B3LYP desenvolvido por Albuquerque et al. (2012) obteve resultados bastante similares aos valores experimentais com valores de $a = b = 3,7875 \text{ \AA}$ e $c = 9,5146 \text{ \AA}$ ($c/a = 2,5121$), e a coordenada $\mu = 0,2082$. Os dados obtidos para este trabalho estão expostos na Tab. 1.

Tab.1. Resultados obtidos para os parâmetros de rede dos materiais TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{:N}$.

	a (Å)	c (Å)	μ
TiO_2	3,779	9,461	0,209
$\text{TiO}_2\text{:N}$	3,890	9,657	0,210

Observa-se a partir da tabela acima que os resultados obtidos para o TiO_2 estão em concordância com os valores obtidos por trabalhos experimentais e teóricos. Com a dopagem do material observa-se que ocorre uma expansão da célula unitária devido ao aumento da distância de ligação entre o Ti e o Oxigênio em concordância com o trabalho proposto por Pan et al. (2010).

As propriedades eletrônicas dos materiais foram obtidas através da análise da Densidade de Estados (Fig. 2). Para o modelo puro observou-se que a Banda de Valência (BV) possui maior contribuição dos átomos de Oxigênio (orbitais 2p) da estrutura e a Banda de Condução (BC) é composta majoritariamente por estados provenientes dos átomos de Titânio (3d). O Band-Gap (intervalo de energia entre as Bandas de Condução e Valência) foi calculado com o valor de 3,77 eV sendo o valor experimental igual a 3,23 eV.

Para o $\text{TiO}_2\text{:N}$ observou-se a ordem semelhante de contribuição para o TiO_2 . Observa-se que o átomo de nitrogênio contribui para a formação da Banda de Valência possuindo maior contribuição em uma mesma região de energia a do átomo de oxigênio; o que caracteriza que a transição eletrônica, caso ocorra, deve envolver os elétrons dos orbitais 2p do átomo de nitrogênio.

Outra característica observada é que o valor do Band-Gap do $\text{TiO}_2\text{:N}$ (2,73 eV) é inferior ao do TiO_2 (3,77eV) o que possibilita uma maior capacidade de atuação fotocatalítica pois o material pode absorver em comprimentos de onda

superiores ao do material puro ampliando a utilização da radiação solar em processos fotocatalíticos.

Projeto MP1 Rede Agronano – Embrapa e Fundação Araucária.

Referências

ALBUQUERQUE, A. R.; GARZIM, M. L.; SANTOS, I. M. G.; LONGO, V.; LONGO, E.; SAMBRANO, J. R. DFT Study with inclusion of the Grimme Potential on Anatase TiO₂: Structure, Electronic and Vibrational Analyses. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 116, p. 11731-11735, 2012.

BURDETT, J. K.; HUGHBANKS, T.; MILLER, G. J.; RICHARDSON, J. W.; SMITH, J. V. Structural-Electronic Relationships in Inorganic Solids: Power Neutron Diffraction studies of the Rutile and Anatase Polymorphs of Titanium Dioxide at 15 and 295 K. *American Chemical Society*, v. 109, n. 12, p. 3639-3646, 1987.

MOURÃO, H. A. J. L.; MENDONÇA, V. R.; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C. Nanoestruturas em fotocatalise: Uma Revisão sobre estratégias de síntese em fotocatalise em escala nanométrica. *Química Nova*, v. 32, n. 8, p. 2181-2190, 2009.

PAN, G.; JING, W.; QING-JU, L.; WEN-FANG, Z. First-Principles study on anatase TiO₂ codoped with nitrogen and praseodymium. *Chinese Physical Society*, v. 19, n. 8, p. 0871031-0871039, 2010.

PEINTINGER, M. F.; OLIVEIRA, D. V.; BREDOW, T. Consistent Gaussian Basis Sets of Triple-Zeta Valence with Polarization Quality for Solid-State. *Journal of Computational Chemistry*, v. 34, n. 6, p. 451-549, 2013.

PIMENTA, J. O. Preparação de Filmes finos de TiO₂ em substratos vítreos e caracterização da bioatividade. 2011. 78 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, UEPG, Ponta Grossa, 2011.

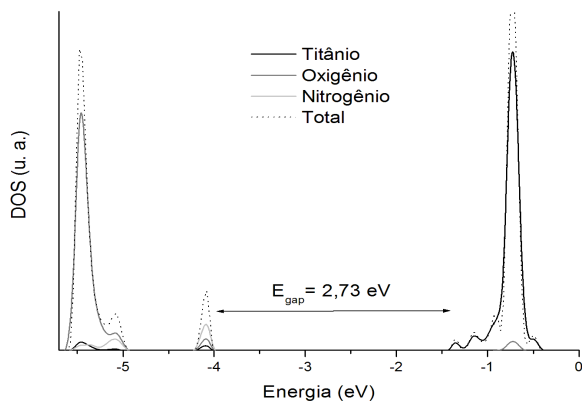
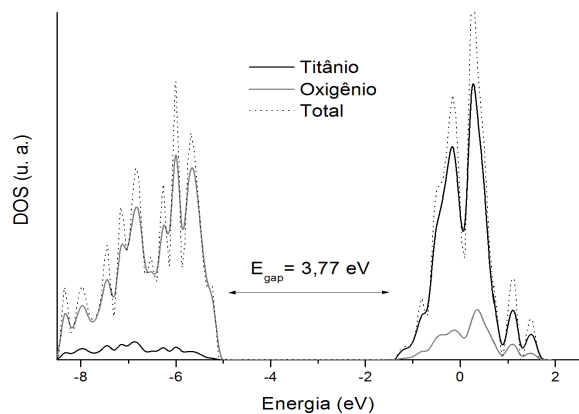


Fig 2: Densidade de Estados (DOS) para os modelos a) TiO₂ e b) TiO₂:N.

Conclusões

A partir dos resultados conclui-se que a simulação do material TiO₂ se aproximou a valores experimentais sendo que o material dopado (TiO₂:N) apresentou uma pequena expansão em relação ao material puro observada por resultados teóricos.

Em relação às propriedades eletrônicas conclui-se que a dopagem do TiO₂ com nitrogênio diminui o valor do Band-Gap possibilitando uma maior aplicação fotocatalítica desse material com a utilização da radiação solar.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, Finep, Capes,