



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

RICHARD GABRIEL FREITAS GUEDES

**ESTUDO *IN-SILICO* DA ADSORÇÃO DO CO₂ EM SUPERFÍCIE DE TiO₂ (001)
ANATASE**

UBERLÂNDIA

2025

RICHARD GABRIEL FREITAS GUEDES

**ESTUDO *IN-SILICO* DA ADSORÇÃO DO CO₂ EM SUPERFÍCIE DE TiO₂ (001)
ANATASE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química do Instituto de Química, da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito para obtenção do Título de Mestre em Química

Área de concentração: Química Teórica e Físico-Química de Macromoléculas e Coloides - LCQC

Orientador: Prof. Dr. Moacyr Comar Junior

Coorientador: Prof. Dr. Eduardo de Faria Franca

UBERLÂNDIA

2025

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

G924 Guedes, Richard Gabriel Freitas, 1998-
2025 Estudo in-silico da adsorção do CO₂ em superfície de
TiO₂ (001) anatase [recurso eletrônico] / Richard
Gabriel Freitas Guedes. - 2025.

Orientador: Moacyr Comar Junior.

Coorientador: Eduardo de Faria Franca.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de
Uberlândia, Pós-graduação em Química.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2025.72>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Química. I. Comar Junior, Moacyr ,1974-, (Orient.).
II. Franca, Eduardo de Faria,1981-, (Coorient.). III.
Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em
Química. IV. Título.

CDU: 54

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074

**ESTUDO *IN-SILICO* DA ADSORÇÃO DO CO₂ EM SUPERFÍCIE DE TiO₂ (001)
ANATASE**

Dissertação aprovada para obtenção do título de
Mestre do Programa de Pós-Graduação em
Química, da Universidade Federal de Uberlândia
(MG), pela banca examinadora formada por:

Uberlândia, 03 de fevereiro de 2025.

Prof. Dr. Lucas Ferreira de Paula, UFTM/MG

Prof. Dr. Osmando Ferreira Lopes, UFU/MG

Prof. Dr. Moacyr Comar Junior, UFU/MG



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 402, PPGQUI				
Data:	Três de fevereiro de dois mil e vinte e cinco	Hora de início:	9h	Hora de encerramento:	12:00
Matrícula do Discente:	12312QMI007				
Nome do Discente:	Richard Gabriel Freitas Guedes				
Título do Trabalho:	Estudo in-silico da adsorção do CO ₂ em superfície de TiO ₂ (001) anatase				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Química Teórica e Físico-Química de Macromoléculas e Coloides				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Estudo in-silico de superfícies inorgânicas para degradação físico-química da molécula de CO ₂				
ODS	ODS 13 - Ação contra a mudança global do clima: tomar medidas urgentes para combater a mudança climática e seus impactos.				

Reuniu-se, no Auditório Prof. Manuel Gonzalo Hernández Terrones, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta pelos professores doutores: **Osmando Ferreira Lopes**, da Universidade Federal de Uberlândia - UFU/IQUFU; **Lucas Ferreira de Paula**, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro; e **Moacyr Comar Júnior**, orientador do candidato.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dr. **Moacyr Comar Júnior**, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.



Documento assinado eletronicamente por **Moacyr Comar Junior, Professor(a) do Magistério Superior**, em 03/02/2025, às 14:39, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Osmando Ferreira Lopes, Professor(a) do Magistério Superior**, em 03/02/2025, às 14:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Lucas Ferreira de Paula, Usuário Externo**, em 04/02/2025, às 10:15, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **6028745** e o código CRC **ABED567A**.

Referência: Processo nº 23117.002845/2025-94

SEI nº 6028745

*“Dedico este trabalho a mim, por todo empenho
e sacrificio cedido neste manuscrito”*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente, a meus pais, Nilda Alves de Freitas e Rogério Guedes da Silva, por sempre me apoiarem em todas as decisões até aqui. Agradeço ao meu grande amigo, e conselheiro, Prof. Dr. Lucas Ferreira de Paula, por sempre ter me ajudado em várias etapas da graduação, mestrado e da vida. Agradeço ao orientador, Prof. Dr. Moacyr Comar Junior, por todos os ensinamentos, conselhos e apoio durante o mestrado. Agradeço ao amigo William Soté, pelos momentos alegres de descontração, pelos conselhos e pela amizade. Agradeço ao Prof. Dr. Eduardo de Faria Franca, por todo apoio e colaboração durante o mestrado. Agradeço ao Prof. Dr. Guilherme por toda infraestrutura cedida para realização dos cálculos na Universidade Federal do Espírito Santo (UFES). Agradeço a Jesus, por toda paciência e força concebida para execução desse trabalho. Agradeço a meus amigos espirituais, que embora nunca os tenha visto, sei que estão ao meu lado, me guiando por intervenção de Jesus, a trilhar um bom caminho.

Agradeço a Universidade Federal de Uberlândia (UFU) e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), por todo apoio financeiro para realização deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

“A suprema arte da guerra é derrotar o inimigo sem lutar” – Sun Tzu 544 a.c – 496 a.c A arte da guerra - 孫子兵法

RESUMO

Devido ao aumento de gases antropogênicos, sobretudo o dióxido de carbono (CO_2), há uma necessidade desejável de desenvolver novas tecnologias para a contenção deste gás. Nesse contexto, foi realizado um estudo *in silico* da superfície 001 do dióxido de titânio (TiO_2) em sua fase anatase com a molécula de CO_2 . O principal objetivo dessa pesquisa foi avaliar a magnitude da força de interação entre a superfície e o CO_2 perpendicular. Para isso, o programa Quantum ESPRESSO (QE) foi utilizado, empregando a Teoria do Funcional de Densidade (Density Functional Theory – DFT) e o funcional GGA-PBEsol. Foi analisado nessa pesquisa a energia total, energia de adsorção e diferença de densidade de carga (Charge Difference Density – CDD). Além disso, foram avaliados a influência da correção de Hubbard para a superfície isolada, e as forças de van der Waals para o sistema interativo TiO_2 (001)- CO_2 . De acordo com os resultados obtidos, foi observado que a menor energia de adsorção (-0,084 eV) corresponde a distância de 3,069 Å, apresentando uma adsorção do tipo fisissorção, e uma energia total de -34320,935 eV. A CDD demonstrou a distribuição de densidade de cargas para todas as distâncias propostas neste trabalho. Portanto, pode-se concluir que a posição perpendicular apresenta uma força atrativa ao ser exposta a superfície de TiO_2 (001) anatase.

Palavras-chaves: DFT. dióxido de carbono. dióxido de titânio. Quantum Espresso.

ABSTRACT

Due to the increase in anthropogenic gases, especially carbon dioxide (CO₂), there is a desirable need to develop new technologies to contain this gas. In this context, an *in silico* study of the 001 surface of titanium dioxide (TiO₂) in its anatase phase with the CO₂ molecule was carried out. The main objective of this research was to evaluate the magnitude of the interaction force between the surface and the perpendicular CO₂. For this, the Quantum ESPRESSO (QE) program was used, employing the Density Functional Theory (DFT) and the GGA-PBESol functional. In this research, the total energy, adsorption energy and charge difference density (CDD) were analyzed. In addition, the influence of the Hubbard correction for the isolated surface and the van der Waals forces for the interactive TiO₂ (001)-CO₂ system were evaluated. According to the results obtained, it was observed that the lowest adsorption energy (-0.084 eV) corresponds to a distance of 3.069 Å, presenting a physisorption type adsorption, and a total energy of -34320.935 eV. The CDD demonstrated the charge density distribution for all distances proposed in this work. Therefore, it can be concluded that the perpendicular position presents an attractive force when exposed to the surface of TiO₂ (001) anatase.

Keywords: DFT. carbon dioxide. titanium dioxide. Quantum Espresso.

LISTA DE ABREVIACÕES

BFGS Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno

CCSU Carbon Capture Storage Utilization

CH₄ Metano

CO₂ Dióxido de carbono

COFs *Covalent Organic Frameworks*

DFT *Density Functional Theory*

GGA-PBEsol Generalized Gradient Approximation – Perdew Burke Ernzerhof Solid

GGA-PBE Generalized Gradient Approximation – Perdew Burke Ernzerhof Solid

HOE *Hydrogen Organic Frameworks*

IPCC *Intergovernmental Panel Climate Change*

IEA *International Energy Agency*

LDA *Local Density Approximation*

MOFs *Metal Organic Frameworks*

N₂O Óxido nitroso

PP Pseudopotencial

QE Quantum Espresso

RELAX Otimização empregando volume fixo

SCF *Self Consistent Field*

SSSP *Standard Solid State Pseudopotential*

WMO *World Meteorological Organization*

UNO *United Nations Organization*

vdW van der Waals

VESTA *Vizualization Electronic Structure Analysis*

VC-RELAX Otimização empregando volume variável

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 Problemática ambiental e desafios na captura de CO ₂	13
1.2 Propriedades e aplicações do dióxido de titânio	15
1.3 Breve revisão sobre a interação do TiO ₂ (001) anatase com CO ₂	18
1.4 Abordagem DFT+U para descrição do sistema TiO ₂ (001) anatase com CO ₂	20
2 OBJETIVOS	22
2.1 Objetivo geral	22
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	23
3.1 Função e funcional	23
3.2 Breve introdução sobre a teoria do funcional de densidade (DFT)	23
3.3 Teoremas de Hohenberg e Kohn	24
3.4 Campo autoconsistente (SCF)	25
4 METODOLOGIA	27
4.1 Otimização estrutural da célula unitária de TiO ₂ (001) anatase	27
4.2 Modelagem da superfície de TiO ₂ (001) anatase	28
4.3 Otimização geométrica da superfície de TiO ₂ (001) anatase	28
4.4 Otimização geométrica do sistema interativo TiO ₂ (001)-CO ₂	29
4.5 Cálculo de campo autoconsistente (SCF)	29
4.6 Cálculo da energia de adsorção dos sistemas interativos TiO ₂ -CO ₂	30
4.7 Diferença de densidade de carga (CDD)	31
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
5.1 Otimização estrutural da célula unitária de TiO₂ anatase	32
5.2 Otimização geométrica da superfície de TiO ₂ (001) anatase	34
5.3 Otimização geométrica da superfície de TiO ₂ (001) anatase com CO ₂	37
5.4 Análise da energia de adsorção TiO ₂ (001)-CO ₂	38
6 CONCLUSÃO	43
REFERÊNCIAS	44

APENDICE A – Arquivo de entrada para otimização geométrica da célula unitária de TiO ₂ anatase (GGA-PBEsol+ <i>U</i>)	50
APENDICE B - Coordenadas da estrutura TiO ₂ (001) anatase considerando as condições periódicas de contorno nas dimensões x e y.....	52
APENDICE C - Coordenadas do sistema interativo TiO ₂ (001)-CO ₂ considerando as forças de vdW.....	54
APÊNDICE D – Material suplementar	56

1 INTRODUÇÃO

1.1 Problemática ambiental e desafios na captura de CO₂

O cenário climático atual enfrenta sérios desafios devido ao aumento de gases antropogênicos que contribuem para o efeito estufa. Nesse contexto, CH₄, N₂O e CO₂, são considerados os poluentes ambientais mais prejudiciais para a atmosfera (WORD METEOROLOGICAL ORGANIZATION., 2022). Embora o CH₄ seja o poluente mais nocivo, dentre os três gases supracitados, o CO₂ apresenta a maior concentração, tornando-se o principal contribuinte para o efeito estufa (WORD METEOROLOGICAL ORGANIZATION, 2022; ALLAM, R., et al, 2005).

Nesse contexto, o último relatório da WMO, relatou que em 2021 a concentração de CO₂ foi de 417,9 ppm, representando um aumento de 149% quando comparado ao nível de CO₂ do período pré-industrial (1750) (WORD METEOROLOGICAL ORGANIZATION., 2022).

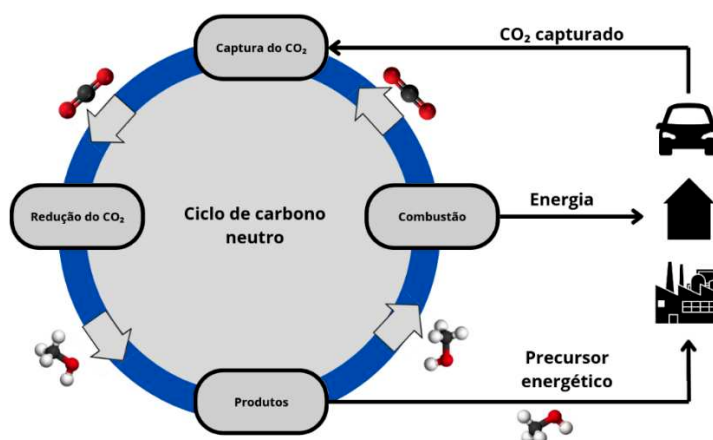
Devido a esse aumento, estima-se que as emissões de CO₂ atingirão um platô de aproximadamente 37 Gt até 2050, o que resultaria em um aumento de 2,5 °C na temperatura média global até o ano de 2100 (Yeo et al., 2024; LENNSEN, N. et al, 2024).

Tais estimativas têm alarmado diversas organizações internacionais – UNO, IPCC, IEA - em relação ao futuro do planeta nas próximas décadas por conta da grande dependência de combustíveis fósseis do setor energético e industrial (Calvin et al, 2023; Tjandra & Huang, 2018). Nesse contexto, tecnologias para conter o aumento de gases antropogênicos estão ganhando notável destaque nos últimos anos.

Assim, as tecnologias baseadas em CCSU são consideradas meios promissores para contenção de gases antropogênicos (Yeo et al., 2022; ADEOSUN, A. et al, 2013; CHU, S., et al, 2009). De acordo com a base de dados Scopus, em 2024 já foram publicados mais de 6 mil documentos correlacionados à CCSU, um aumento de 53% comparado ao ano de 2023.

Por meio de técnicas baseadas em CCSU, o combustível produzido é queimado para produzir energia, e o CO₂ gerado é capturado e reciclado para síntese, formando um ciclo geral de carbono zero (Figura 1) (Tjandra & Huang, 2018). Essa abordagem pode desempenhar um papel importante na mitigação das mudanças climáticas e nas transições de sustentabilidade (Määttä et al, 2024; DZIEJARSKI, B. et al, 2023; Lorber, K., & Djinovi, P., et al, 2022).

Figura 1 – Esquema simplificado do ciclo neutro de carbono, representando a reutilização do CO₂ como matéria prima na geração de CH₃OH.



Fonte: adaptado de Määttä, 2024.

De acordo com o IPCC, uma indústria equipada com tecnologias de CCSU seria capaz de reduzir cerca de 80 – 90% das emissões de CO₂ (Calvin, K. et al, 2023). Embora seja uma redução significativa, o custo de eletricidade aumentaria entre 35 e 70%. Além disso, o relatório do Departamento de Energia dos Estados Unidos relatou que a CCSU afeta negativamente a eficiência geral de produção de energia, além de ter um custo substancial para ser implementado na planta industrial (Netl & Parsons, 2010).

Portanto, embora promissores, métodos baseados em CCSU ainda necessitam ser aperfeiçoados para aplicação em larga escala. Nesse sentido, pesquisadores tem explorado uma ampla gama de materiais com propriedades ideais para CCSU (Määttä & de Gooyert, 2025; Jiao, H. et al, 2024). Dentre eles, pode-se destacar: i) materiais à base de membranas, como COFs, MOFs e HOFs; ii) óxidos metálicos, como TiO₂, ZnO₂ e CoNiO₂; iii) solventes a base de aminas e iv) líquidos iônicos (LUO, W. et al, 2024; ABU-ZAHRA, M. R. M. et al, 2007; CHEN, L. et al, 2022; LUO, W. et al, 2025).

Entre os métodos citados, materiais a base de óxidos metálicos estão entre os mais promissores para fins de captura e redução de CO₂, tornando-os candidatos potenciais. Além disso, os óxidos metálicos são baratos, duradouros e eficientes, sendo economicamente viáveis para implementação em larga escala (Yeo et al., 2024; Zeng et al., 2025; Zhang et al., 2025; GRILLI, M. L. 2020).

Por tanto, essa classe de materiais se apresenta como uma promissora possibilidade na mitigação do CO₂ antropogênico, contribuindo para um futuro cenário climático com emissões zero de CO₂. Dentre os óxidos metálicos mais explorados para aplicação de CCSU, o TiO₂ é o

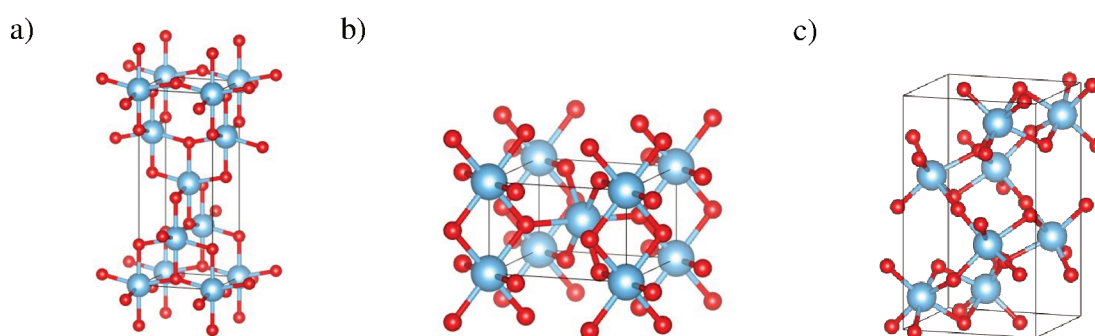
mais estudado e, a seguir, serão discutidas suas principais características e aplicações que justifiquem seu emprego para captura de CO_2 (Yeo et al., 2024; Zeng et al., 2025; Zhang et al., 2025).

1.2 Propriedades e aplicações do dióxido de titânio

Desde que Fujishima e Honda descobriram as propriedades fotocatalíticas do TiO_2 em 1972, por meio da oxidação da água utilizando eletrodos de TiO_2 , um crescente número de estudos tem sido realizado para avaliar suas propriedades e aplicabilidade em diferentes campos de atuação (Fujishima, A., Honda, K., 1972; Haider et al., 2019).

Com o avanço das pesquisas sobre o TiO_2 , ele passou a ser amplamente utilizado em diversas áreas, incluindo: i) pigmentação de tintas; ii) *Drug Delivery*; iii) ação antibacteriana; iv) cosméticos; v) plásticos; e vi) descontaminação ambiental. Entre os fatores que estimulam o interesse comercial por esse material, pode-se citar a sua baixa toxicidade, facilidade de obtenção, baixo custo e excelentes propriedades fotocatalíticas (Haider et al., 2019; Kovačič et al., 2022; INOUE, T. et al, 1979; CASTRO-PARDO, S., et al, 2022). O TiO_2 possui diferentes fases cristalinas, sendo as mais comuns o rutilo, anatase e a brookita (Figura 2 a-c). Além dessas, outras novas fases foram descobertas, como a cotunnita, abaddeleyita, pirita e columbita (Kovačič et al., 2022).

Figura 2 – Estruturas do TiO_2 do tipo anatásio, rutilo e brookita, respectivamente.

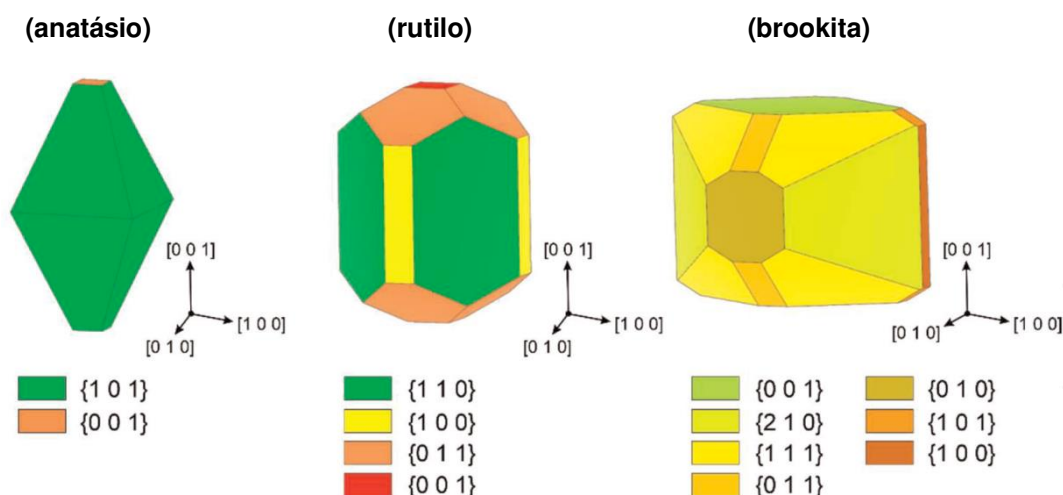


Fonte: Persson, Kristin. 2014.

Em cada polimorfo do TiO_2 , há diferentes facetas, cada uma com propriedades físico-químicas distintas. Assim, o polimorfo do tipo anatase apresenta facetas dos tipos 001 e 101, enquanto o rutilo possui facetas dos tipos 110, 100, 011 e 001. Já a brookita apresenta facetas com os planos 001, 210, 111, 011, 010, 101 e 100, em as numerações atribuídas aos planos

cristalográficos, são notações de Miller, utilizadas para classificar famílias de superfícies em cristais conforme demonstrado na Figura 3 (Dudziak et al., 2023).

Figura 3 – Morfologias dos cristais de TiO_2 do tipo anatásio, rutilo e brookita, e suas respectivas facetas.



Fonte: Dudziak et al, 2023.

Com base em estudos relatados na literatura, observou-se que a eficiência de um processo de adsorção está associada ao tipo de polimorfo do cristal, natureza da faceta cristalina exposta ao adsorvato, tamanho do cristal, tipo de estrutura do poro e áreas de superfície específicas (Kovačič et al., 2022; Vittadini et al., 1998; Zerjav et al., 2022; Zhang et al, 2014).

Portanto, avaliar qual polimorfo e faceta é o mais adequado para adsorção do CO_2 , torna-se uma tarefa complexa. Assim, estudos preditivos baseados em métodos mecânico quânticos e na dinâmica molecular, têm-se demonstrado ferramentas úteis para elucidar propriedades eletrônicas e moleculares na ciência de materiais (Kovačič et al., 2022; Mino et al., 2014; Araujo-Lopez et al., 2016; Varilla et al., 2019; Pipornpong et al., 2011).

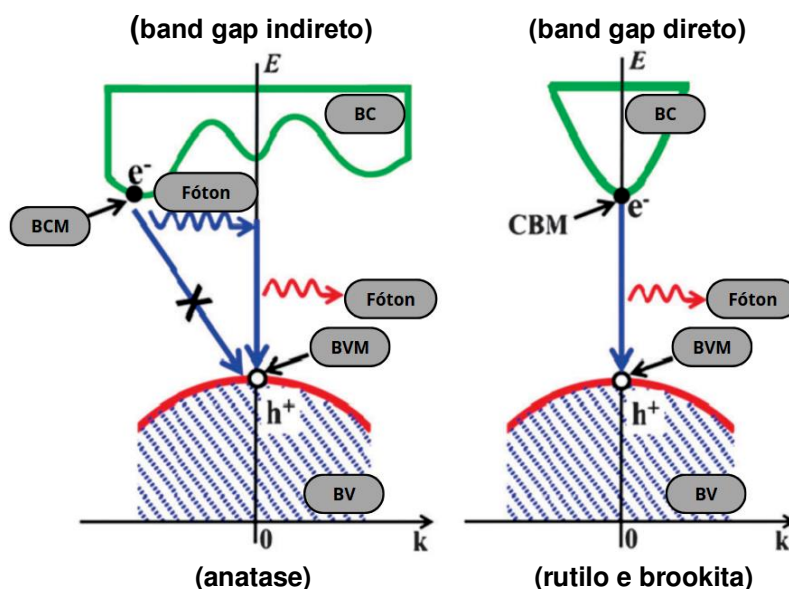
Estudos teóricos podem direcionar de forma mais assertiva métodos experimentais, que demandariam elevado tempo e alto consumo de reagentes, o que implicaria na geração excessiva de resíduos caso os testes sejam realizados apenas do viés experimental.

Assim, Zhang e colaboradores relataram estudos que abordam as razões que influenciam nas propriedades fotocatalíticas e de adsorção dos principais polimorfos – rutilo, anatase, brookita- do TiO_2 (Zhang et al., 2014). De acordo com o estudo, a anatase apresenta-se como a melhor opção dentre os três polimorfos, devido sua superior atividade fotocatalítica superficial, o que a torna mais adequada para adsorção do CO_2 (Zhang et al., 2014).

Nesse contexto, o mecanismo de ativação da anatase justifica-se pela sua alta atividade fotocatalítica. Para a anatase, o *band gap* entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), é do tipo banda proibida indireta, enquanto a brookita e rutilo, o *band gap* é do tipo direto (Zhang et al., 2014) (Figura 4). No caso da anatase o *band gap* experimental é de 3,2 eV, enquanto para o rutilo o *band gap* é de 3,0 eV e da brookita 3,3 eV (Zerjav et al., 2022). Devido ao menor *band gap*, o rutilo pode ser ativado com mais facilidade que a anatase e a brookita, porém, deve-se considerar que o *band gap* direto possui um tempo de vida menor, comparado ao *band gap* indireto. A Figura 4, demonstra o esquema do *band gap* indireto e direto, para os principais polimorfos do TiO₂.

No caso do *band gap* indireto, o elétron excitado para a banda de condução, não apresenta o mínimo global na mesma região do máximo global do vetor de onda do elétron (k), ao contrário do *band gap* direto. Isso implica, que o elétron excitado pelo mecanismo de *band gap* indireto, não irá retornar diretamente para a banda de valência, resultado em um maior tempo de vida útil do estado excitado na fase anatase, quando comparado ao rutilo e brookita (Zhang et al., 2014).

Figura 4 – Esquema do *band gap* proibido indireto e direto do TiO₂ do tipo anatase, rutilo e brookita.



Fonte: Adaptado de Zhang, 2014. Nota: BCM - Banda de Condução do Metal; BC – Banda de Condução; BV – Banda de Valência; BVM – Banda de Valência do Metal.

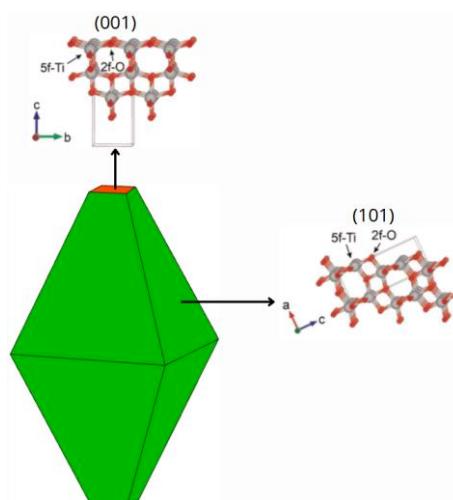
Portanto, essa é a explicação mais aceitável até o momento, que justifique o melhor desempenho da anatase para captura de CO₂, quando comparado aos demais polimorfos. Assim,

uma gama de estudos são relatados na literatura, objetivando avaliar qual das facetas do polimorfo anatase apresenta a melhor atividade para adsorção do CO_2 .

1.3 Breve revisão sobre a interação do TiO_2 (001) anatase com CO_2

Como visto anteriormente, o TiO_2 do tipo anatase é um composto promissor para a adsorção de CO_2 devido seu mecanismo de ativação. Contudo, é importante considerar que o desempenho desse material pode ser influenciado pela faceta que é exposta ao adsorvato (Vittadini et al., 1998; DIEBOLD, U., et al, 2003; Liu, G., et al, 2014). Nesse contexto, foram relatados estudos visando investigar o desempenho de adsorção das facetas 001 e 101 do TiO_2 anatase (Figura 5) (Araujo-Lopez et al., 2016; Li et al., 2021; Vittadini et al., 1998; Liu, G., et al, 2014).

Figura 5 – Representação da forma cristalina em equilíbrio do TiO_2 do tipo anatase, e suas respectivas facetas (001) e (101). Em ambas às superfícies é demonstrado a estrutura característica.



Fonte: Adaptado de Dudziak, 2023.

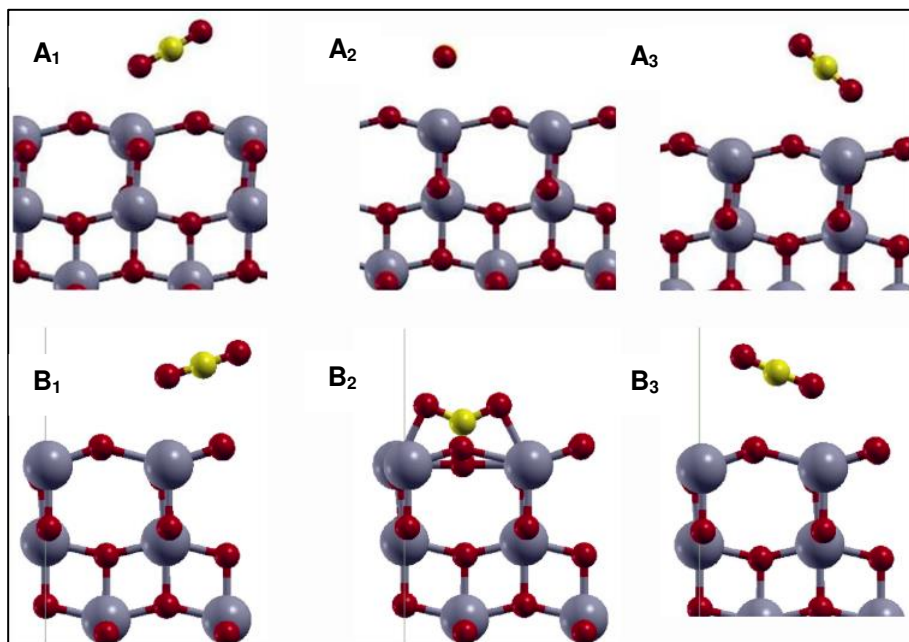
De acordo com cálculos teóricos, as energias superficiais das facetas 001 e 101, são $0,90 \text{ J/m}^2$ e $0,44 \text{ J/m}^2$, respectivamente (Liu et al., 2014). Devido essa maior energia superficial, a faceta 001 é considerada a mais adequada para aplicações em captura ou redução do CO_2 . Entretanto, em equilíbrio, a morfologia do TiO_2 anatase apresenta 94% de área superficial 101, e apenas 6% da 001 (Lazzeri et al., 2001). Sendo assim, por mais que a faceta 001 apresente uma atividade superior, comparada à 101, sua área superficial é consideravelmente menor, o que influenciaria na diminuição da taxa de adsorção de CO_2 . Entretanto, estudos experimentais

já superaram essa limitação, sintetizando polimorfos de TiO_2 do tipo anatase com facetas do tipo 001 representando até 98,7 % da superfície ativa exposta (Wen et al., 2011; LIU, J. et al, 2020).

No entanto, existem estudos controversos sobre o mecanismo de interação do CO_2 em superfícies de TiO_2 (001) anatase, em relação aos valores da energia de adsorção, orientação de interação do CO_2 , e sobre qual o tipo de interação - fisissorção ou quimissorção – é mais favorável (ARAUJO-LOPEZ et al., 2016; Kovačič et al., 2022; CHÁVEZ-ROCHA, R., et al, 2023; LI, G. et al, 2021; LIU, J.-Y. et al, 2021; NOR, N. U. M. et al, 2022). Assim, estudos teóricos realizados por Araujo e colaboradores, demonstram que a interação do CO_2 perpendicular e paralelo à superfície, ocorrem em processos de fisissorção e quimissorção, respectivamente (ARAUJO-LOPEZ et al., 2016). Além disso, as energias de adsorção obtidas nesse estudo, demonstraram que a orientação paralela, apresenta a energia de adsorção mais negativa, de -1,528 eV, enquanto a energia relativa à orientação perpendicular do adsorvato foi de -0,264 eV, caracterizando-o como uma fisissorção. O ângulo de ligação do CO_2 paralelo à superfície após o cálculo de relaxamento foi de 130,4 ° para a orientação paralela, e nenhuma alteração do ângulo para a orientação perpendicular (ARAUJO-LOPEZ et al., 2016).

Ao contrário de Araujo, resultados teóricos realizados por Kovacic, demonstram que nenhuma orientação do CO_2 em relação a superfície 001 anatase é capaz de alterar o ângulo de ligação do adsorvato. Além disso, a energia de adsorção para as interações do CO_2 paralelo e perpendicular foram de -0,190 eV e -0,250 eV, respectivamente (Kovačič et al., 2022).

Figura 6 – Modos de adsorção e quimissorção do CO₂ obtido por diferentes autores. Entre A₁ e A₃, todas as interações ocorrem por fisissorção, não alterando o ângulo de ligação do CO₂. Já entre B₁ e B₃ ocorrem interações de fisissorção, e uma de quimissorção em B₂.



Fonte: adaptado de Araujo e Kovacic, 2024. Nota: A₁ – A₃ (Kovacic); B₁ – B₃ (Araujo).

Portanto, pois mais que existam amplos estudos relatados na literatura sobre a interação do CO₂ em superfícies de TiO₂, o mecanismo de interação do adsorvato frente o adsorvente ainda não está conclusivo, e alguns são controversos. Assim, necessita-se avaliar o método utilizado para avaliar as possíveis limitações do cálculo.

1.4 Abordagem DFT+U para descrição do sistema TiO₂ (001) anatase com CO₂

Através de métodos *in silico* pode-se obter propriedades eletrônicas e moleculares importantes para compreensão de fenômenos em escala atômica e molecular. Nesse viés, muitos estudos teóricos sobre o mecanismo de adsorção do CO₂ em superfícies de TiO₂ foram reportados na literatura (Kovačič et al., 2022; Mino et al., 2014; Araujo-Lopez et al., 2016; Varilla et al., 2019; Pipornpong et al., 2011).

Por meio destes estudos, é notório que o método escolhido exerce forte influência na representatividade dos resultados. Nesse contexto, o método DFT pode ser considerado um método confiável para descrição da reatividade de sistemas sólidos compostos por óxidos metálicos (Kovačič et al., 2022; Mino et al., 2014; Araujo-Lopez et al., 2016; Varilla et al., 2019; Pipornpong et al., 2011).

A DFT fundamenta-se em aproximações da equação de Schrödinger para sistemas multieletrônicos. Dessa forma, por meio de recurso computacionais, pode-se obter informações úteis para compreensão do sistema, como: i) diferença de densidade eletrônica; ii) energia total; iii) energia de adsorção; iv) densidade de estado eletrônico; v) *band gap*; vi) mecanismo de reação entre outros (Baseden., 2014, p. 2117).

Embora seja uma ferramenta poderosa para predição de fenômenos em escala atômica, a DFT necessita de funcionais de densidade eletrônica adequados para descrever com nível de precisão aceitável as interações de troca e correlação eletrônica entre os elétrons de cada átomo presente no sistema (Janthon et al., 2014).

Nesse contexto, a descrição matemática de metais de transição, devido a sua grande quantidade de elétrons, torna-se algo extremamente complexo. Para Janthon e colaboradores, a criação de funcionais que descrevam adequadamente as interações de troca e correlação eletrônica para metais de transição continua sendo uma tarefa desafiadora (Janthon et al., 2014).

Portanto, para a descrição dos átomos de titânio presentes na superfície de TiO₂ (001) anatase, é importante que seja realizado uma correção no funcional para descrição mais precisa dos orbitais 3d deste elemento (Ivány et al., 2014; Samat et al., 2016). Nesse sentido, a correção de Hubbard (U) pode ser utilizada para corrigir esta deficiência, levando a resultados com maior exatidão.

O papel básico da correção U é tratar a forte interação de Coulomb no local de elétrons localizados nos orbitais d, em metais de transição, pois o modelo de Hubbard é capaz de incluir a repulsão de Coulomb entre elétrons 21 nos mesmos orbitais atômicos e, portanto, pode explicar a transição entre o comportamento condutor e isolante desses sistemas (Tolba et al., 2018).

Outro tipo de interação que deve ser considerada, são as fracas forças de dispersão entre dois dipolos instantâneos localizados em átomos ou moléculas separados, que são importantes na descrição das forças de vdW para analisar a interação do CO₂ com a superfície. Essas forças precisam de um tratamento adequado para serem incluídas na abordagem DFT + U (ARAUJO-LOPEZ et al., 2016).

Portanto, por meio dessa pesquisa, foi realizado um estudo *in silico* para investigar o comportamento da energia de adsorção e diferença de densidade de carga do CO₂ perpendicular à superfície.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral dessa pesquisa foi compreender o mecanismo de interação do CO₂ com posição perpendicular à superfície de TiO₂ (001) anatase. A compreensão em nível atômico dessa interação pode ser de grande valia para o aperfeiçoamento de futuros materiais adsorventes com propósitos tecnológicos e de descontaminação ambiental.

2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos dessa pesquisa foram:

- obter a energia de adsorção da interação entre o CO₂ perpendicular na superfície de TiO₂ (001) anatase;
- avaliar o tipo de interação entre o adsorvato e o adsorvente – fisissorção ou quimissorção;
- calcular seis possíveis posições para a molécula de CO₂, aproximando-a da superfície sistematicamente. Para cada posição calculada, foi avaliado a diferença de densidade de carga, a fim de observar qualitativamente o comportamento da densidade de carga em cada posição.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Função e funcional

Para compreensão da linguagem matemática intrincada na DFT, é importante compreender as definições de funções e funcionais. Nesse viés, pode-se considerar que em uma função, sempre que um número é inserido, é gerado um número de saída, como demonstrado na equação 1 (BASEDEN; TYE, 2014; KRYACHKO, E. S. et al, 2014).

$$f(x) = 2x \quad (\text{Eq. 1})$$

Na equação um, para $x=2$, por exemplo, a função retornaria o número quatro. Diferentemente de uma função, para um funcional tem-se como entrada uma função, e obtêm-se um número como saída, como demonstrado pela equação dois (BASEDEN; TYE, 2014).

$$f[x] = \int_0^3 f(x) dx \quad (\text{Eq. 2})$$

Levando em consideração o funcional $f[x]$ na equação dois, ele tem como entrada uma função $f(x)$, e ao solucioná-lo obtêm-se o valor nove como saída. Outra característica de um funcional, que ao invés de parênteses, utiliza-se colchetes para representá-los.

De maneira geral, um funcional é uma função que opera sobre funções. Ou seja, é um meio matemático que mapeia uma função para obter um número real.

No contexto da Teoria do Funcional de Densidade (DFT), a função da densidade eletrônica $\rho(r)$ é utilizada no funcional para retornar um número real que tenha algum significado físico, como por exemplo, a energia total. Essa ideia básica sobre funcional, é importante para compreensão dos fundamentos teóricos sobre a DFT, que serão discutidos posteriormente (BASEDEN; TYE, 2014).

3.2 Breve introdução sobre à teoria do funcional de densidade (DFT)

A DFT teve sua origem em 1927, quando Llewellyn Thomas e Enrico Fermi, elaboraram de forma independente um modelo que tinha como premissa demonstrar que a energia total de um átomo ou molécula, poderia ser obtida por meio de um funcional da densidade eletrônica (THOMAS, 1927; FERMI, 1928).

O modelo original de Thomas e Fermi incluía termos para calcular a energia cinética (E_T), energia potencial de atração núcleo-elétron (E_V) e energia potencial de repulsão elétron-elétron (E_J) da densidade eletrônica. Por considerar a energia total como um funcional da

densidade eletrônica, o funcional de energia de Thomas-Fermi pode ser considerado um precursor da DFT moderna (BASEDEN; TYE, 2014).

No entanto, este modelo era incapaz de calcular a estrutura eletrônica de valência para átomos, e previa que todas as moléculas são menos estáveis do que seus átomos constituintes (BASEDEN; TYE, 2014). Tais inconsistências, abriram oportunidades para melhorias, e em 1930 Paul Dirac adicionou um termo para descrever a energia de troca dos elétrons (E_X), e em 1935, Carl Friedrich von Weizsäcker adicionou o termo de correção para a energia cinética dos elétrons (E_C) (BASEDEN; TYE, 2014).

Porém, mesmo com as correções realizadas por Dirac e von Weizsäcker, o funcional TF ainda produzia uma estimativa ruim da energia total, e não conseguia prever a estrutura de valência dos átomos (BASEDEN; TYE, 2014).

Na equação três é demonstrado a energia eletrônica total (E_{tot}) particionada considerando as correções realizadas por Dirac e Weizsäcker (BASEDEN; TYE, 2014).

$$E_{tot} = E_T + E_V + E_J + E_X + E_C \quad (\text{Eq. 3})$$

Mas adiante, em 1964, Hohenberg e Kohn desenvolveram um teorema que definia a densidade eletrônica como uma função única para a energia do estado fundamental de um sistema com N -elétrons (HOHENBERG; KOHN, 1964).

Posteriormente, um conjunto de equações de partículas independentes foi estabelecido por Kohn e Sham. Eles introduziram uma equação semelhante à Schrödinger com um potencial efetivo modificado, que facilitaria os cálculos para sistemas multieletrônicos (HOHENBERG; KOHN, 1964).

3.3 Teoremas de Hohenberg e Kohn

Os dois teoremas formulados por Hohenberg e Kohn são a base da DFT moderna. O primeiro teorema estabelece que, para um sistema com n elétrons interagentes, a função de onda do estado fundamental de muitos corpos $\varphi(r_1 \dots r_n)$ pode ser expressa como um funcional único da densidade eletrônica $\rho(r)$ (HOHENBERG; KOHN, 1964). Em outras palavras, existe uma relação unívoca entre a densidade eletrônica $\rho(r)$ e o potencial externo $v_{ext}(r)$, que representa o potencial sentido pelos elétrons devido ao núcleo e a fontes externas, como campos eletromagnéticos (BASEDEN; TYE, 2014).

Assim, a densidade $\rho(r)$ determina completamente o sistema, incluindo as propriedades do potencial externo. Nesse sentido, a relação entre a densidade eletrônica $\rho(r)$ e a função de onda φ dos elétrons pode ser expressa como:

$$\rho(r) = n \int \dots \int |\varphi(r_1 \dots r_n)|^2 dr_1 \dots r_n \quad (\text{Eq. 4})$$

Esta equação mostra como a densidade $\rho(r)$ é determinada pela integral sobre a função de onda do sistema, e como a função de onda encapsula toda a informação sobre a distribuição espacial dos elétrons. Além disso, a energia total do sistema, baseada em variáveis médias como energia cinética eletrônica (T), energia potencial de atração elétron-núcleo (V_{en}) e energia potencial de repulsão elétron-elétron (V_{ee}), pode ser calculada através do funcional de densidade. Assim, a energia total E_0 do sistema pode ser expressa pela seguinte equação:

$$E_0 = E_V[\rho_0] = \langle T[\rho_0] \rangle + \langle V_{\text{en}}[\rho_0] \rangle + \langle V_{\text{ee}}[\rho_0] \rangle \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde os termos na equação 5 representam as médias das variáveis de energia cinética e potencial. A partir dessa abordagem, a equação de Hohenberg-Kohn fornece uma maneira de calcular a energia total a partir da densidade eletrônica $\rho(r)$, fornecendo uma descrição completa e precisa do sistema quântico em questão.

O segundo teorema de Hohenberg e Kohn, por sua vez, estabelece um princípio variacional para a densidade eletrônica. Ele afirma que, entre todas as possíveis densidades de elétrons, a energia do estado fundamental de uma densidade $\rho(r)$ de teste nunca pode ser menor do que a energia do verdadeiro estado fundamental do sistema. Em termos formais, isso pode ser expresso pela seguinte relação:

$$E[\rho_{\text{teste}}] \geq E[\rho_{\text{verdadeiro}}] \quad (\text{Eq. 6})$$

Esse princípio é fundamental para a DFT, pois implica que a verdadeira densidade eletrônica do sistema corresponde ao mínimo do funcional de energia, o que permite encontrar a solução exata para o problema de muitos corpos por meio de cálculos baseados em densidade.

3.4 Campo autoconsistente (SCF)

O campo autoconsistente na DFT é um conceito essencial para a resolução das equações de Kohn-Sham, que descrevem o comportamento dos elétrons em sistemas quânticos. O

objetivo central da DFT é determinar a densidade eletrônica de um sistema, que é a grandeza que, em princípio, determina todas as suas propriedades físicas (BASEDEN; TYE, 2014; HURUN et al, 2020).

A abordagem da DFT trata a interação entre os elétrons de forma aproximada, substituindo o problema de muitos corpos por um sistema de partículas que interagem com um potencial efetivo. Esse potencial é composto por duas partes principais: o potencial externo, geralmente devido aos núcleos, e o potencial de troca e correlação, que é a parte que leva em conta as interações elétron-elétron (BASEDEN; TYE, 2014; HURUN et al, 2020).

Nesse contexto, o processo autoconsistente consiste em um processo iterativo no qual realiza-se o cálculo do potencial efetivo e resolve-se a equação de Kohn-Sham até que a densidade eletrônica se estabilize, ou seja, até que a nova densidade obtida a partir dos orbitais calculados seja consistentemente a mesma da iteração anterior. O campo autoconsistente é, portanto, crucial para obter uma descrição precisa e realista das propriedades de sistemas complexos na DFT, uma vez que permite ajustar iterativamente os parâmetros necessários para que o sistema esteja em equilíbrio, levando em conta tanto as interações de longo alcance quanto os efeitos de troca e correlação entre os elétrons.

4 METODOLOGIA

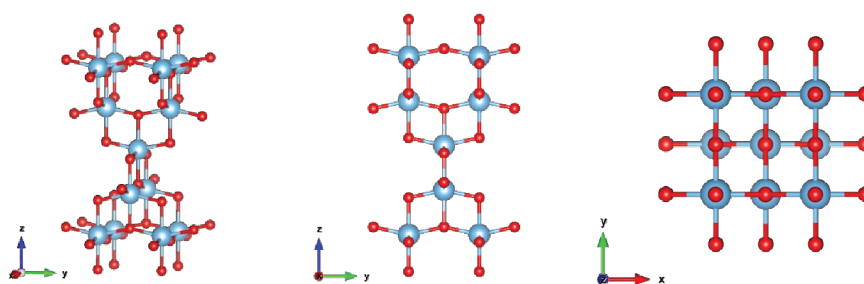
4.1 Otimização estrutural da célula unitária de TiO_2 (001) anatase

O cálculo de otimização geométrica da célula unitária de TiO_2 anatase foi realizado utilizando o pacote QE, empregando o volume de célula variável acrescido da correção U (SCANDOLO, S. et al., 2005; GIANNOZZI, P. et al., 2009). Além disso, foi realizada outra otimização geométrica para a mesma célula unitária de TiO_2 anatase, ausente da correção U . Essa abordagem visa analisar como a correção U influencia na descrição das distâncias interatômicas da estrutura, para posterior aplicação do melhor método na superfície de TiO_2 (001).

Nesse viés, considerando estudos relatados na literatura, foi utilizado à GGA-PBEsol (PERDEW et al., 2008). Todos os PPs utilizados nesse trabalho foram obtidos da biblioteca SSSP (PRANDINI et al., 2023). Para à construção das topologias de entrada dos cálculos de otimização geométrica, foi utilizado a plataforma *Materials Cloud* (TALIRZ, L., 2020).

Nesse contexto, com base em valores utilizados em estudos similares para o TiO_2 , utilizou-se o valor de 4,2 eV para o termo U , para o orbital $3d$ do átomo de titânio (ARAÚJO-LOPEZ et al., 2016; HUNG, N. T, et al, 2023; Kovačič et al., 2022).

Figura 7 – Célula unitária do TiO_2 anatase utilizada no cálculo de otimização geométrica, em diferentes ângulos de visualização.



Fonte: o autor.

Devido à baixa quantidade de átomos, foi possível utilizar o valor para o corte de onda plana, gerado automaticamente pela plataforma *Materials Cloud*, de 680,284 eV (TALIRZ, L., 2020), que faz com que o cálculo seja realizado em menos tempo (Persson, Kristin., 2014).

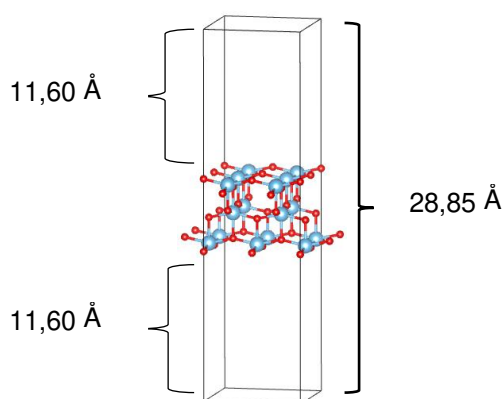
A malha de k-pontos, que são pontos discretos no espaço no qual as funções de onda eletrônicas são calculadas durante a simulação, foi gerado automaticamente pela plataforma *Materials Cloud* e definido como $9 \times 9 \times 4$ (TALIRZ, L., 2020). O critério de convergência estabelecido para $2,40 \times 10^{-6}$ eV.

4.2 Modelagem da superfície de TiO_2 (001) anatase

A modelagem da superfície de TiO_2 (001) anatase foi realizada utilizando o programa VESTA (K. Momma and F. Izumi. et al, 2011). Assim, para modelagem da estrutura, a célula unitária convencional foi exportada da plataforma *The Material Project* e foi embasada em outras superfícies óxido metálicas reportadas na literatura (JAIN et al., 2013; FARROKHPOUR., VAZIFEH., NAJAFI CHERMAHINI, 2017; BOKARE., EROGBOGBO, 2021).

Nesse viés, diferentemente de outros estudos que modelaram a supercélula sob vácuo somente ao longo da superfície superior, a estrutura modelada neste trabalho satisfaz apenas condições periódicas de contorno ao longo das dimensões x e y, para minimizar os efeitos de borda durante o cálculo (Figura 8) (ARAUJO-LOPEZ et al., 2016; Kovačič et al., 2022). O efeito de borda adotado, leva em consideração como o programa QE compreende o efeito de borda, não sendo necessário acrescentar nenhuma linha de comando específica no arquivo de entrada, já que o programa aplica as condições periódicas de contorno de forma automática.

Figura 8 – Superfície de TiO_2 (001) anatase com vácuo na parte superior e inferior da estrutura.



Fonte: o autor, 2024.

4.3 Otimização geométrica da superfície de TiO_2 (001) anatase

Após determinar o método de otimização para a célula unitária de TiO_2 anatase, os cálculos de otimização posteriores para a superfície de TiO_2 (001) não foram acrescidos da correção U devido este incremento resultar no aumento do erro percentual dos parâmetros de rede da célula unitária. Além disso, foi adotado no método de otimização um volume fixo e variável dos parâmetros de rede. Essa abordagem é importante para avaliar a influência da

variação dos parâmetros de rede na descrição das distâncias interatômicas e na energia total da estrutura do TiO_2 (001) otimizada.

Nesse contexto, a superfície foi otimizada utilizando o PP GGA-PBEsol, adotando o corte de onda plana de 380,0 eV, e um esquema de k -pontos de 3x3x1, com o critério de convergência de $7,2 \times 10^{-3}$ eV para ambos os cálculos. Para esse caso, devido à maior quantidade de átomos, foi utilizado um menor valor para o corte de onda plana comparado aos valores gerados automaticamente pela plataforma *Materials Cloud*, embasado em estudos relatados na literatura (ARAUJO-LOPEZ et al., 2016; Kovačič et al., 2022).

4.4 Otimização geométrica do sistema interativo TiO_2 (001)- CO_2

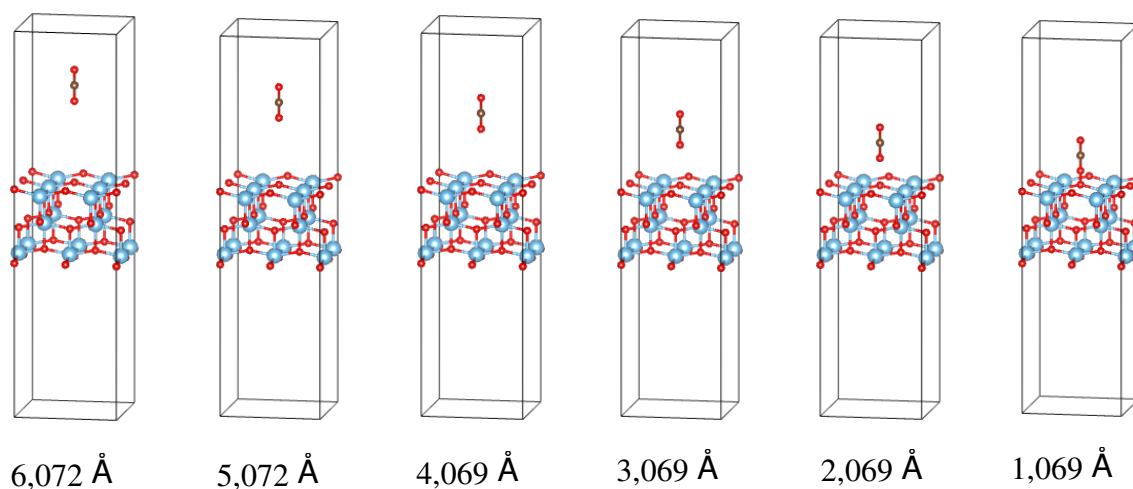
Com a estrutura da superfície de TiO_2 (001) otimizada, anexou-se a molécula de CO_2 com orientação perpendicular a superfície, a uma distância de 1 Å. O sistema modelado foi então otimizado considerando a presença e a ausência das forças de vdW propostas por Grimme, objetivando avaliar a influência das forças de vdW durante o cálculo.

Para realização do cálculo, o corte de onda plana pré-definido foi de 680,0 eV, e um esquema de k -pontos de Monkhorst-Pack de 3x3x1, com o critério de convergência de $7,2 \times 10^{-3}$ eV para ambos os cálculos.

4.5 Cálculo de campo autoconsistente (SCF)

Após a otimização geométrica de todos os sistemas, foram realizados cálculos de SCF para os sistemas isolados (TiO_2 , CO_2), e sistemas interativos (TiO_2 - CO_2). Para isso, foram modelados seis sistemas, variando-se a distância entre o adsorvato e o adsorvente em aproximadamente 1 Å (Figura 9). Além disso, foram realizados cálculos de SCF para a superfície isolada, e para cada posição do CO_2 separadamente (ARAUJO-LOPEZ et al., 2016; Kovačič et al., 2022).

Figura 9 – Sistemas interativos $\text{TiO}_2(001)\text{-CO}_2$, variando-se sistematicamente a distância entre o adsorvato e o adsorvente.



Fonte: o autor.

Para os cálculos dos sistemas interativos, foi estabelecido um critério de convergência de $7,8 \times 10^{-4}$ eV e uma malha de k -pontos $3 \times 3 \times 1$ (ARAUJO-LOPEZ et al., 2016; Kovačič et al., 2022).

Em relação aos critérios de cálculo para a superfície isolada, adotou-se o critério de convergência em $7,2 \times 10^{-3}$ eV com uma malha de k -pontos de Monkhorst-Pack de $3 \times 3 \times 1$ (ARAUJO-LOPEZ et al., 2016; Kovačič et al., 2022).

Já para a molécula de CO_2 , por demandar menos custo computacional, os critérios de cálculo foram estabelecidos em $6,0 \times 10^{-6}$ eV com uma malha de k -pontos $3 \times 3 \times 1$. Para todos os sistemas, o corte de onda plana foi definido em 680,0 eV (ARAUJO-LOPEZ et al., 2016; Kovačič et al., 2022).

4.6 Cálculo da energia de adsorção dos sistemas interativos $\text{TiO}_2\text{-CO}_2$

Com base em estudos relatados na literatura, a metodologia foi adaptada para obtenção do cálculo da energia de adsorção do sistema interativo (LIU et al., 2020; MINO; SPOTO; FERRARI, 2014; ARAUJO-LOPEZ et al., 2016; TSATSOULIS et al., 2017).

Nesse contexto, após a obtenção das respectivas energias totais obtidas pelo cálculo de campo autoconsistente, pode-se calcular a energia de adsorção conforme a equação 7:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{TiO}_2\text{-CO}_2} - (E_{\text{TiO}_2} + E_{\text{CO}_2}) \quad \text{Eq. (7)}$$

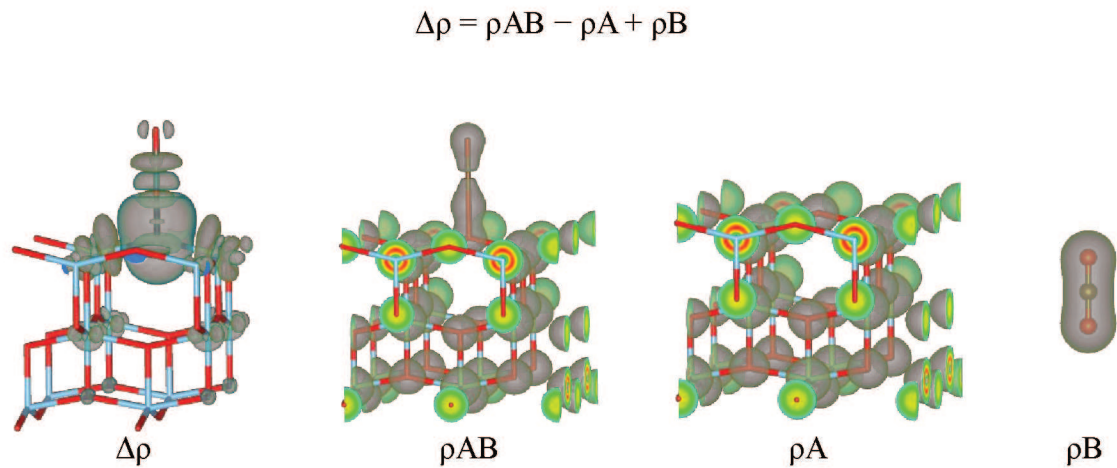
Em que $E_{\text{TiO}_2\text{-CO}_2}$ representa a energia total do sistema interativo, subtraído pelas respectivas energias totais dos sistemas isolados da superfície (E_{TiO_2}) e do CO_2 (E_{CO_2}). Assim, o cálculo da energia de adsorção foi realizado para cada distância previamente modelada, conforme ilustrado na figura 9.

4.7 Diferença de densidade de carga (CDD)

A CCD obtida para o sistema interativo ($\text{TiO}_2\text{-CO}_2$) foi embasada em estudos relatados na literatura (Kovačič et al., 2022; Vittadini et al., 1998; Zerjav et al., 2022; Zhang et al., 2014, p. 20382; LIU, H. et al, 2012). Primeiramente, as estruturas do TiO_2 e CO_2 foram otimizadas empregando o algoritmo BFGS, por meio do programa QE (NAYAK, 2020). Em seguida, três sistemas foram submetidos ao cálculo de SCF: i) TiO_2 (001) anatase e ii) CO_2 , a m b o s isolados, e iii) $\text{TiO}_2(001)\text{-CO}_2$.

Cada cálculo realizado gerou uma respectiva densidade de carga, que foi utilizada para obtenção de da variação da diferença de densidade de carga. Por fim, a diferença de densidade de carga entre o adsorvato e adsorvente foi analisada por meio da diferença entre o somatório dos componentes isolados, e do sistema interativo ($\text{TiO}_2\text{-CO}_2$) (Figura 10).

Figura 10 – Esquema para obtenção da diferença de densidade de carga.



Fonte: o autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Otimização estrutural da célula unitária de TiO₂ anatase

A célula unitária do TiO₂ anatase foi otimizada considerando o volume da célula variável, e empregando os PPs GGA-PBEsol e GGA-PBEsol+U. Os valores obtidos são apresentados na tabela 1, e comparados com outros resultados teóricos e o experimental reportados na literatura (Tabela 1).

Tabela1 - Parâmetros de latência da célula unitária do TiO₂ do tipo anatase, em comparação a outros valores reportados na literatura, e seus respectivos erros percentuais.

Método	Anatase				
	<i>a</i>	<i>b</i>	%	<i>c</i>	%
GGA-PBEsol^a	3,769	3,769	-0,395	9,552	0,611
GGA-PBEsol+U^a	3,792	3,792	-0,210	9,618	-1,305
LDA^b	3,742	3,742	1,121	9,491	-0,031
GGA-PBE^b	3,803	3,803	0,501	9,703	2,200
GGA-PBEsol^b	3,775	3,775	-0,238	9,573	0,831
Experimental^c	3,784	3,784	-	9,494	-

Fonte: o autor.

Nota: a - Resultados da pesquisa; b - Samat (2016, p. 303); c - Zhang (2013, p. 264).

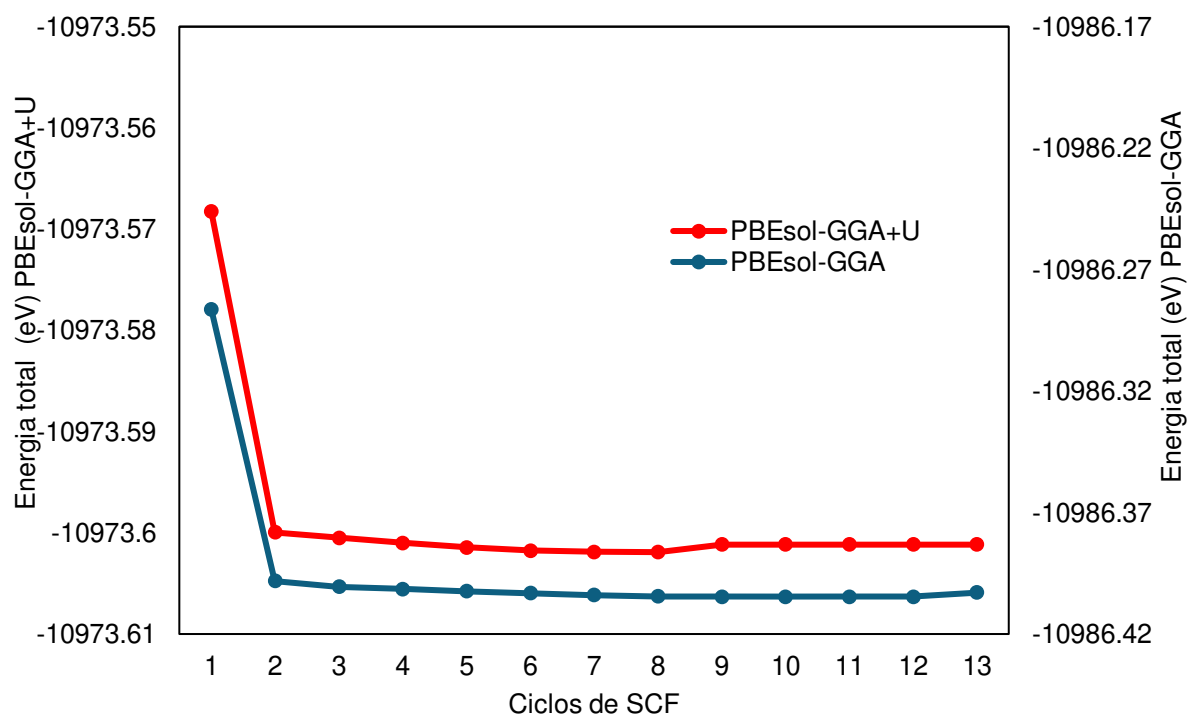
Ao analisar os parâmetros de latência calculados, foi observado que a adição da correção *U*, diminuiu o erro percentual para a descrição dos parâmetros de rede *a* e *b*. No entanto, para o parâmetro de rede *c*, o erro percentual aumentou consideravelmente. Nesse viés, observou-se que o incremento *U*, não resulta em melhorias significativas para a descrição dos parâmetros *a* e *b*, que compensem o aumento do erro percentual do parâmetro *c*, quando comparado aos valores empregando o GGA-PBEsol ausente da correção de Hubbard.

Em comparação com o resultado obtido por Samat e colaboradores, utilizando o pseudopotencial GGA-PBEsol, o valor para descrição do parâmetro *c* apresentou menor erro percentual. No entanto, o PP LDA apresentou uma excelente descrição para o parâmetro *c*, com o menor erro percentual dentre todos os pseudopotenciais analisados. Porém, para a descrição dos parâmetros *a* e *b*, o LDA apresentou o maior erro percentual dentre todos os

pseudopotenciais analisados. Nesse contexto, constatou-se que o método empregado nesta pesquisa apresentou um resultado satisfatório, e que a correção de Hubbard não resultou em melhorias significativas que justificassem seu uso para otimização estrutural. Toda vez, deve-se considerar que a correção U não é comumente empregada para correção de parâmetros estruturais, mas sim para correção de propriedades eletrônicas, como densidade de estados e *band gaps*.

Além dos parâmetros de rede, a energia total empregando os dois tipos de pseudopotenciais (GGA-PBEsol e GGA-PBEsol+ U) foram analisados (Figura 11).

Figura 11 – Variação da energia total da otimização geométrica da célula unitária do TiO_2 anatase empregando o funcional GGA-PBEsol e GGA-PBEsol+ U .



Fonte: o autor.

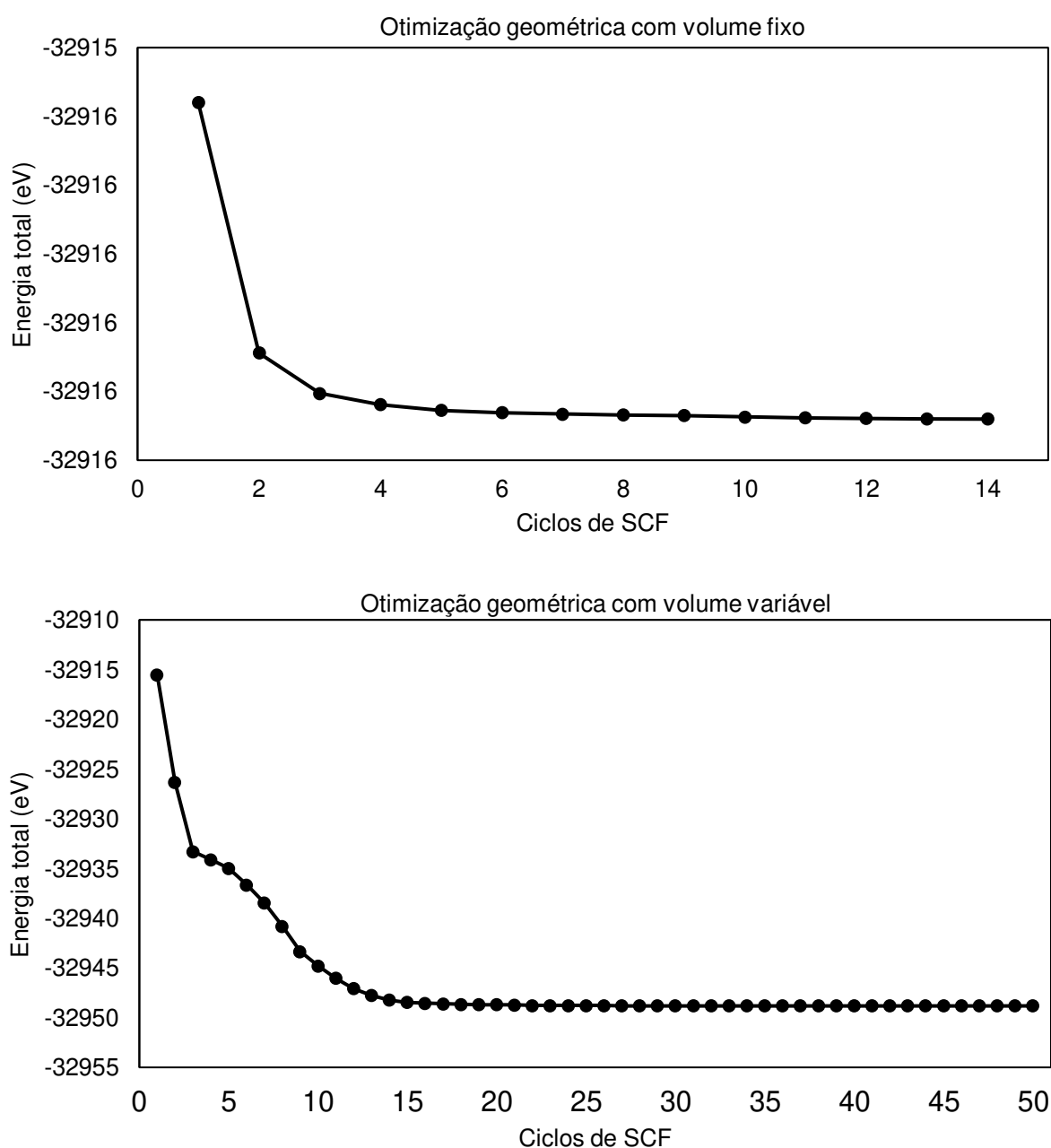
A análise da energia total, demonstrou que o GGA-PBEsol apresentou, além da melhor descrição dos parâmetros de latência, a menor energia total (-10986,403 eV), quando comparada a energia obtida pelo pseudopotencial GGA-PBEsol+ U (-10973,600 eV).

Portanto, além da descrição de parâmetros de latência mais próximos aos valores experimentais, a ausência da correção U resultou na descrição conformacional de uma estrutura relativamente mais estável.

5.2 Otimização geométrica da superfície de TiO_2 (001) anatase

Para o cálculo de otimização geométrica da superfície do TiO_2 (001) anatase, considerando os parâmetros de latência fixos e variáveis, as energias obtidas foram de -32915,99 eV e -32942,80 eV, respectivamente. A variação da energia total para a otimização empregando o volume fixo e variável, são demonstrados na Figura 12.

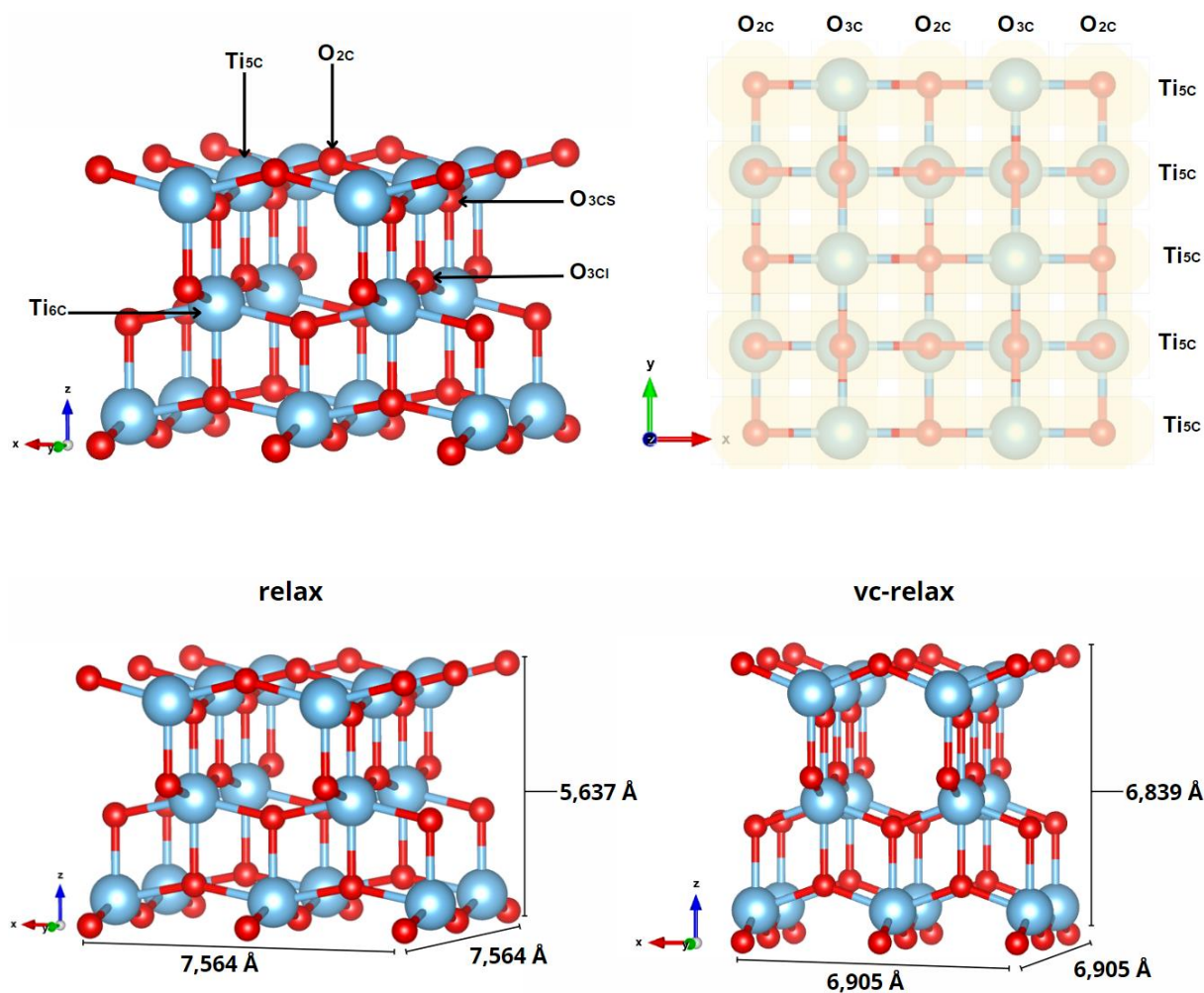
Figura 12 – Variação da energia total em função do número de ciclos SCF para a superfície de TiO_2 (001) anatase, considerando o volume da célula fixo (A) e variável (B).



Fonte: o autor.

A otimização geométrica com a variação de volume, obteve a menor energia total, o que representa a estrutura conformacional mais estável do ponto de vista energético (Figura 13).

Figura 13 – Estrutura da superfície de TiO_2 (001) anatase e suas respectivas estruturas otimizadas pelo método de volume fixo (relax) e volume variável (vc-relax).



Fonte: o autor.

Nota: O_{2c} - oxigênio dicoordenado; O_{3cs} - oxigênio tricoordenado superficial; O_{3ci} - oxigênio tricoordenado interno; Ti_{5c} - titânio pentacoordenado; Ti_{6c} - titânio hexacoordenado.

Embora a otimização geométrica considerando o volume variável tenha obtido a menor energia total, foi observado que a otimização empregando o volume fixo obteve as descrições das distâncias interatômicas mais próximas do experimental, conforme demonstrado na tabela 2.

Tabela 2 – Distâncias interatômicas entre os átomos de titânio e oxigênio da estrutura de TiO_2 (001) anatase obtidas pelo cálculo de otimização geométrica considerando os parâmetros de rede fixo e variável da supercélula.

Método	Distâncias interatômicas (Å)				
	$\text{Ti}_{5c}\text{-O}_{2c}$	$\text{Ti}_{5c}\text{-O}_{3CS}$	$\text{Ti}_{5c}\text{-O}_{3CI}$	$\text{Ti}_{6c}\text{-O}_{3CS}$	$\text{Ti}_{5c}\text{-Ti}_{5C}$
GGA-PBEsol-relax ^a	1,950	1,927	1,920	1,966	3,781
GGA-PBEsol-vc-relax ^a	1,869	1,835	2,063	2,077	3,454
PBE+U=4,2+vdW ^b	2,217	1,960	-	1,960	3,809
sp-PP-PBE+U=4,2 ^b	2,191	1,954	-	1,954	3,803
	1,943	-	2,016	-	-
PBE ^b	1,932	-	-	-	-
GGA-PBE ^b	2,233	1,948	-	-	-
Experimental ^b	1,9322	1,9788	-	-	-

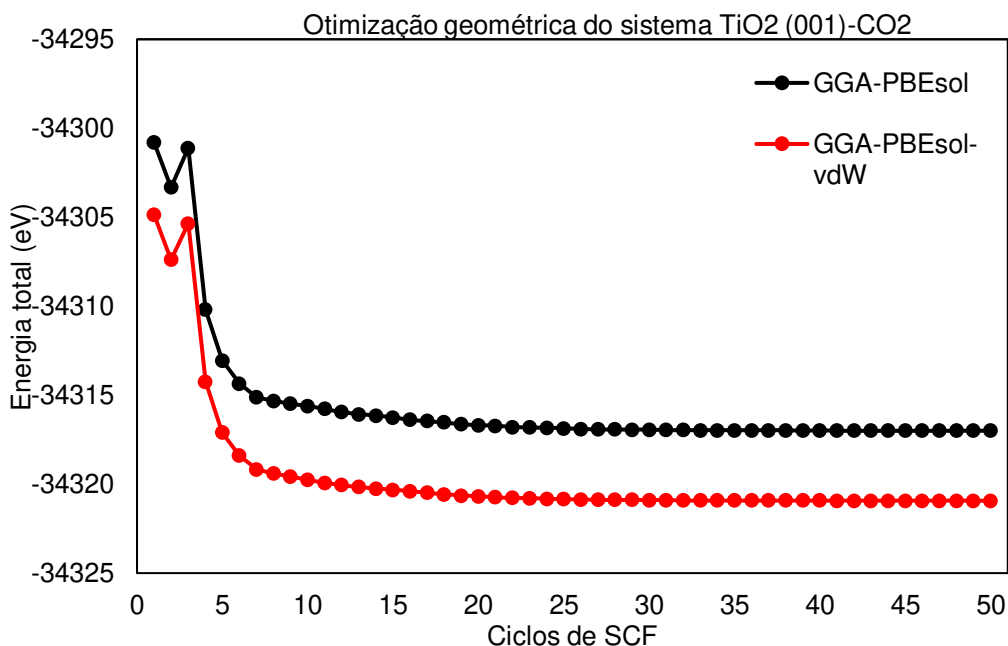
Fonte: o autor. Nota: a - Resultados da pesquisa; b -Araujo (2016)

Nesse contexto, o método de otimização empregando o volume fixo dos parâmetros de rede foi o mais apropriado para descrição do sistema. No entanto, para uma afirmação confiável de qual método possui a melhor capacidade descritivas da estrutura de TiO_2 (001) anatase (otimização com volume fixo ou variável), estudos considerando as condições periódicas de contorno em todas as dimensões da caixa devem ser aplicadas.

5.3 Otimização geométrica da superfície de TiO_2 (001) anatase com CO_2

A partir dos resultados obtidos empregando os pseudopotenciais GGA-PBEsol e GGA-PBEsol-vdW, pode-se observar que a atribuição das forças de vdW alteram significativamente a minimização energética do sistema. A energia total obtida pelo cálculo de otimização geométrica foi de -34316,991 eV (GGA-PBEsol) e -34320,935 eV (GGA-PBEsol-vdW). A variação da energia total obtida pelos cálculos de SCF é demonstrado na figura 14.

Figura 14 – Variação da energia total em função do número de ciclos de SCF do sistema interativo $\text{TiO}_2(001)\text{-CO}_2$ empregando os pseudopotenciais GGA-PBEsol e GGA-PBEsol-vdW.

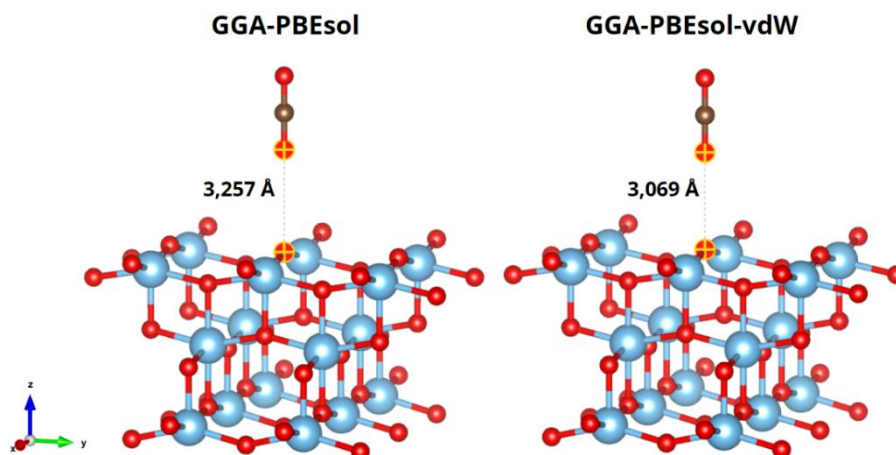


Fonte: o autor.

Além da energia total, a inclusão das forças de vdW resultou em diferentes distancias entre o adsorvato e o adsorvente após o cálculo de otimização geométrica (Figura 15).

Nesse contexto, a distância entre o oxigênio da molécula de CO_2 perpendicular e a superfície, foi de 3,257 Å e 3,069 Å, para o GGA-PBEsol e GGA-PBEsol-vdW, respectivamente (Figura 15).

Figura 15 – Sistemas interativos $\text{TiO}_2(001)\text{-CO}_2$ utilizando os pseudopotenciais GGA-PBEsol e GGA-PBEsol-vdW.



Fonte: o autor.

O encurtamento da distância se deve ao aumento das forças atrativas, que não são consideradas quando as interações de vdW não são aplicadas ao sistema.

5.4 Análise da energia de adsorção $\text{TiO}_2(001)\text{-CO}_2$

Dentre as energias de adsorção calculadas, a distância mais estável entre o adsorvato e o adsorvente, foi de 3,069 Å, equivalente à -0,082 eV (Tabela 1). De acordo com estudos descritos na literatura, que investigaram a energia de adsorção do CO_2 em sua orientação perpendicular frente a superfície de $\text{TiO}_2(001)$, o valor mais estável até então relatado foi de -0,296 eV (ARAÚJO-LOPEZ et al., 2016) (Tabela 3).

Tabela 3 – Energias de adsorção do CO_2 perpendicular a superfície de $\text{TiO}_2(001)$ anatase.

Distância ($\text{O}_\text{C}-\text{O}_{2\text{C}}$) Å	Método	Energia de adsorção (eV)
1,069		13,363
2,069		0,663
3,069	DFT-vdW ^a	-0,084
4,069		-0,070
5,072		-0,063
6,072		-0,056
-	DFT+U+vdW (1) ^b	-0,264
-	DFT+U+vdW (2) ^b	-0,296
-	DFT+U ^b	-0,159
-	PBE0 ^c	-0,147

Fonte: o autor. Nota: a - realizado nessa pesquisa; b – Araujo (2016); c – Mino (2014).

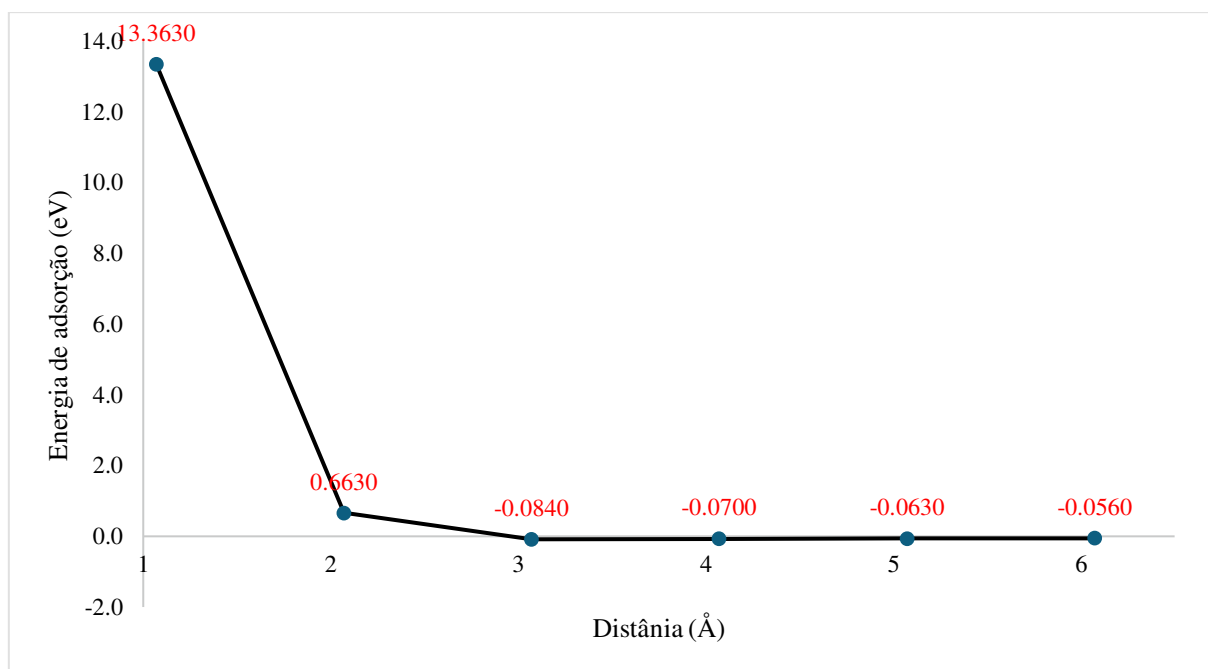
Essa diferença de energia pode ser atribuída a diferença de metodologia aplicada para descrição dos sistemas interativos $\text{TiO}_2(001)\text{-CO}_2$. O estudo realizado nesse trabalho desconsiderou a correção U , devido este incremento não descrever adequadamente os parâmetros de latência c , durante a etapa de otimização geométrica para a célula unitária.

No entanto, deve-se considerar que a correção U , foi aplicada somente para a otimização geométrica com volume de célula variável, estudos para avaliar o nível de precisão do incremento U para uma otimização geométrica com volume fixo, não foi realizado.

Nesse viés, a análise da variação da energia de adsorção em relação a distância $\text{TiO}_2(001)\text{-CO}_2$, constatou que a orientação perpendicular do CO_2 em 6,072 Å, 5,072 Å, 4,069 Å e 3,069 Å, são relativas as forças atrativas, e as distâncias em 1,069 Å e 2,069 Å são referentes as forças repulsivas, devido a curta distância entre o adsorvato e adsorvente.

Esta afirmação esta em concordância com outros estudos teóricos, que também obtiveram a orientação linear do CO_2 perpendicular a superfície de $\text{TiO}_2(001)$ anatase em distâncias próximas ao oxigênio dicoordenado. Além disso, a análise da variação energética, demonstrou um razo poço de variação de energia, característico de uma fisissorção.

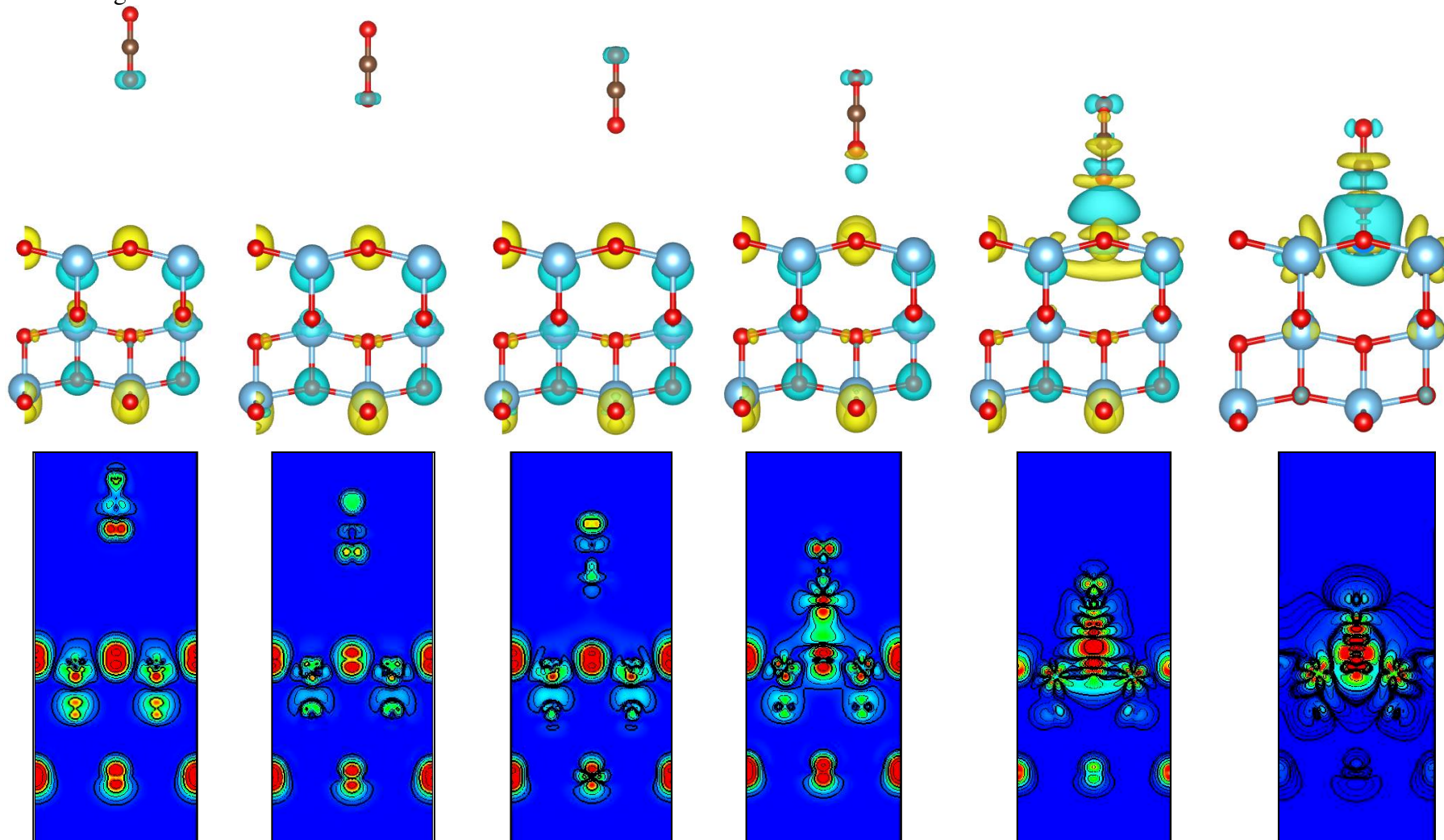
Figura 16 – Variação da energia de adsorção em função da distância entre o adsorvato e adsorvente em 1,069 Å, 2,069 Å, 3,069 Å, 4,069 Å, 5,072 Å e 6,072 Å.



Fonte: o autor.

Para cada distância analisada, além da análise energética, foi realizada uma DDC, objetivando analisar o comportamento da redistribuição das cargas em função da variação da distância $\text{TiO}_2\text{-CO}_2$ (Figura 17).

Figura 17 – Variação da DDC em função da distância entre o adsorvato e o adsorvente. A cor azul representa a perda de elétrons e a amarela o ganho de elétrons.



Fonte: o autor.

As DDC mostradas na Figura 9 sugerem como as cargas se redistribuem de acordo com a variação da distância entre o adsorvato e o adsorvente. Assim, pode-se observar uma grande quantidade de transferência de carga entre a molécula de CO_2 e a superfície de TiO_2 em modos de quimissorção. No entanto, muito pouco rearranjo de carga ocorre entre CO_2 e a superfície em modos de fisissorção. Além disso, foi observado que os átomos de oxigênio dicoordenados da superfície apresentam a maior densidade de carga negativa, quando comparado aos átomos de titânio. Isso pode ser utilizado para explicar a estabilidade do processo de adsorção do CO_2 com orientação paralela a superfície. Portanto, pode-se constatar que o CO_2 com orientação perpendicular à superfície tem um caminho de reação que propicia um processo de fisissorção, ao invés de uma adsorção.

6 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos e estudos baseados na literatura, conclui-se que o composto TiO_2 anatase apresenta propriedades promissoras para atuar como material adsorvente para o CO_2 . Os resultados obtidos ainda não fornecem informações suficientes para propor um mecanismo de ligação para o CO_2 , pois seria necessário testar o adsorvato em diferentes posições e orientações em relação a superfície. Por meio da diferença de densidade de carga e da variação de energia de adsorção, pode-se observar que o CO_2 perpendicular a superfície contém interações do tipo fraca, características de uma interação por fisissorção. A depender o propósito de aplicação, o CO_2 pode ser considerado como um material promissor para captura de CO_2 .

REFERÊNCIAS

- ABU-ZAHRA, M. R. M. et al. CO₂ capture from power plants. **International journal of greenhouse gas control**, v. 1, n. 1, p. 37–46, 2007. [https://doi.org/10.1016/S1750-5836\(07\)00032-1](https://doi.org/10.1016/S1750-5836(07)00032-1)
- ALLAM, R. et al. INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. Carbon Dioxide Capture and Storage. **Cambridge University Press**, 2005. p 107.
- ADEOSUN, A. et al. Absorption of CO₂ by Amine blends solution: An experimental evaluation. 2013. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:13704956>.
- ARAUJO-LOPEZ, E. et al. TiO₂ anatase's bulk and (001) surface, structural and electronic properties: A DFT study on the importance of Hubbard and van der Waals contributions. **Surface science**, v. 653, p. 187–196, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2016.07.003>
- BASEDEN, K. A.; TYE, J. W. Introduction to density functional theory: Calculations by hand on the helium atom. **Journal of chemical education**, v. 91, n. 12, p. 2116–2123, 2014. <https://doi.org/10.1021/ed5004788>.
- BOKARE, A.; EROGBOGBO, F. Photocatalysis and Li-ion battery applications of 001 faceted anatase TiO₂-based composites. **J**, v. 4, n. 3, p. 4, 2021. 10.3390/j4030038.
- CASTRO-PARDO, S. et al. A comprehensive overview of carbon dioxide capture: From materials, methods to industrial status. **Materials today (Kidlington, England)**, v. 60, p. 228, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2022.08.018>.
- Calvin, K., et al. Dasgupta, D., Krinner, G., Mukherji, A., Thorne, P. W., Trisos, C., Romero, J., Aldunce, P., Barret, K., Blanco, G., Cheung, W. W. L., Connors, S. L., Denton, F., Diongue-Niang, A., Dodman, D., Garschagen, M., Geden, O., Hayward, B., Jones, C., ... Ha, M. (2023). *IPCC, 2023: Climate Change 2023: Synthesis Report, Summary for Policymakers. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland.* (P. Arias, M. Bustamante, I. Elgizouli, G. Flato, M. Howden, C. Méndez-Vallejo, J. J. Pereira, R. Pichs-Madruga, S. K. Rose, Y. Saheb, R. Sánchez Rodríguez, D. Ürgé-Vorsatz, C. Xiao, N. Yassaa, J. Romero, J. Kim, E. F. Haïtes, Y. Jung, R. Stavins, ... Y. Park, Eds.). <https://doi.org/10.59327/IPCC/AR6-9789291691647.001>
- CHÁVEZ-ROCHA, R. et al. Modeling adsorption of CO₂ in rutile metallic oxide surfaces: Implications in CO₂ catalysis. **Molecules (Basel, Switzerland)**, v. 28, n. 4, p. 1776, 2023. 10.3390/molecules28041776.
- CHEN, L. et al. Hydrogen-bonded organic frameworks: design, applications, and prospects. **Materials advances**, v. 3, n. 9, p. 3680–3708, 2022. <https://doi.org/10.1039/d1ma01173a>.
- CHU, S. Carbon capture and sequestration. **Science (New York, N.Y.)**, v. 325, n. 5948, p. 1599, 2009. DOI: 10.1126/science.1181637.

DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface science reports**, v. 48, n. 5–8, p. 53–229, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(02\)00100-0](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(02)00100-0).

DZIEJARSKI, B. et al. CO₂ capture materials: a review of current trends and future challenges. **Materials Today Sustainability**, v. 24, n. 100483, p. 100483, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2023.100483>.

DUDZIAK, Szymon; KOWALKIŃSKA, Marta ; ZIELIŃSKA-JUREK, Anna. Crystal Facet Engineering of TiO₂ from Theory to Application. **IntechOpen eBooks**, 2023.

FARROKHPOUR, H.; VAZIFEH, M.; NAJAFI CHERMAHINI, A. Adsorption modes of 1,3-thiazol-2-amine on the TiO₂ (001) and (101) anatase surfaces. **Structural chemistry**, v. 28, n. 4, p. 1151–1162, 2017. <https://doi.org/10.1007/s11224-017-0920-4>.

FERMI, E. Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. **The European Physical Journal A**, v. 48, n. 1–2, p. 73–79, 1928. <https://doi.org/10.1007/BF01351576>.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37–38, 1972.

GIANNOZZI, P. et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. **Journal of physics. Condensed matter: an Institute of Physics journal**, v. 21, n. 39, p. 395502, 2009. 10.1088/0953-8984/21/39/395502.

GRILLI, M. L. Metal oxides. **Metals**, v. 10, n. 6, p. 820, 2020. ; <https://doi.org/10.3390/met10060820>.

Haider, A. J., Jameel, Z. N., & Al-Hussaini, I. H. M. (2019). Review on: Titanium Dioxide Applications. *Energy Procedia*, 157, 17–29. <https://doi.org/10.1016/J.EGYPRO.2018.11.159>

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **The Physical review**, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, 1964. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.

HUNG, N. T.; NUGRAHA, A.; SAITO, R. Quantum ESPRESSO course for solid- state physics: A hands-on guide. **Singapura, Singapore: Pan Stanford Publishing**, 2023. <https://doi.org/10.1201/9781003290964>.

INOUE, T. et al. Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders. **Nature**, v. 277, n. 5698, p. 637–638, 1979. <https://doi.org/10.1038/277637a0>.

IVÁDY, V. et al. Theoretical unification of hybrid-DFT and DFT + U methods for the treatment of localized orbitals. **Physical review. B, Condensed matter and materials physics**, v. 90, n. 3, 2014. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.035146>.

Janthon, P., Luo, S., Kozlov, S. M., Viñes, F., Limtrakul, J., Truhlar, D. G., & Illas, F. (2014). Bulk properties of transition metals: A challenge for the design of universal density functionals. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 10(9), 3832–3839. <https://doi.org/10.1021/ct500532v>.

Jiao, H., Bi, R., Xu, A., Zhang, G., Zhai, L., Dong, H., Hu, L., Dai, C., Li, B., & Wang, Z. (2024). Efficient adsorption and advanced purification of metal ions induced by synergistic effect of amine and thione on covalent organic frameworks. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 691, 133924. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2024.133924>.

JAIN, A. et al. Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. **APL materials**, v. 1, n. 1, 2013. <https://doi.org/10.1063/1.4812323>.

KRYACHKO, E. S.; LUDENÑA, E. V. Density functional theory: Foundations reviewed. **Physics reports**, v. 544, n. 2, p. 123–239, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2014.06.002>.

Kovačič, Ž., Likozar, B., & Huš, M. (2022). Electronic properties of rutile and anatase TiO₂ and their effect on CO₂ adsorption: A comparison of first principle approaches. *Fuel*, 328, 125322. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2022.125322>.

K. Momma and F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," *J. Appl. Crystallogr.*, 44, 1272-1276 (2011). <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>.

Lazzeri, M., Vittadini, A., & Selloni, A. (2001). Structure and energetics of stoichiometric TiO₂ anatase surfaces. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 63(15), 1554091–1554099. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.155409>.

Li, G., Fang, K., Ou, Y., Yuan, W., Yang, H., Zhang, Z., & Wang, Y. (2021). Surface study of the reconstructed anatase TiO₂ (001) surface. *Progress in Natural Science: Materials International*, 31(1), 1–13. <https://doi.org/10.1016/J.PNSC.2020.11.002>.

Liu, G., Yang, H. G., Pan, J., Yang, Y. Q., Lu, G. Q. M., & Cheng, H. M. (2014). Titanium dioxide crystals with tailored facets. In *Chemical Reviews* (Vol. 114, Issue 19, pp. 9559–9612). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/cr400621z>.

LENSEN, N. et al. A NASA GISTEMPv4 observational uncertainty ensemble. **Journal of Geophysical Research Atmospheres**, v. 129, n. 17, 2024. <https://doi.org/10.1029/2023JD040179>

LI, G. et al. Surface study of the reconstructed anatase TiO₂ (001) surface. **Progress in natural science: communication of state key laboratories of China**, v. 31, n. 1, p. 1–13, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2020.11.002>.

LIU, J.-Y. et al. (photo)electrocatalytic CO₂ reduction at the defective anatase TiO₂ (101) surface. **ACS catalysis**, v. 10, n. 7, p. 4048–4058, 2020. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c00947>.

LIU, J. et al. High-throughput HSE study on the doping effect in anatase TiO₂. **Physical chemistry chemical physics: PCCP**, v. 22, n. 1, p. 39–53, 2020. 10.1039/c9cp04591k.

LIU, H. et al. First-principles study of formaldehyde adsorption on TiO₂ rutile (110) and anatase (001) surfaces. **The journal of physical chemistry. C, Nanomaterials and interfaces**, v. 116, n. 14, p. 8044–8053, 2012. <https://doi.org/10.1021/jp210465u>.

LUO, W. et al. Organic frameworks (MOFs, COFs, and HOFs) based membrane materials for CO₂ gas-selective separation: A systematic review. **Separation and purification technology**, v. 357, n. 130195, p. 130195, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.130195>.

Lorber, K., & Djinovi, P. (n.d.). *Accelerating photo-thermal CO₂ reduction to CO, CH₄ or methanol over metal/oxide semiconductor catalysts*. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.isci>.

Määttä, S., & de Gooyert, V. (2025). A critical review of social scientific research on carbon capture and storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 208, 115063. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2024.115063>.

Mino, L., Spoto, G., & Ferrari, A. M. (2014). CO₂ capture by TiO₂ anatase surfaces: A combined DFT and FTIR study. *Journal of Physical Chemistry C*, 118(43), 25016–25026. <https://doi.org/10.1021/jp507443k>.

NAYAK, S. Multivariable constrained nonlinear optimization. Em: **Fundamentals of Optimization Techniques with Algorithms**. [s.l.] Elsevier, 2020. p. 135–170. <https://doi.org/10.1016/C2019-1-02539-9>.

NOR, N. U. M. et al. Unveiling the structural, electronic, and optical effects of carbon-doping on multi-layer anatase TiO₂ (1 0 1) and the impact on photocatalysis. **Applied surface science**, v. 586, n. 152641, p. 152641, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152641>.

Netl, & Parsons. (2010). *Current and Future Technologies for Gasification-Based Power Generation Volume 2: A Pathway Study Focused on Carbon Capture Advanced Power Systems R&D Using Bituminous Coal*. www.netl.doe.gov

PERDEW, J. P. et al. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. **Physical review letters**, v. 100, n. 13, p. 136406, 2008. 10.1103/PhysRevLett.100.136406.

Persson, Kristin. *Materials Data on TiO₂ (SG:141) by Materials Project*. 9 July 2014, <https://doi.org/10.17188/1207597>. Accessed 4 Feb. 2025.

PIPORNPONG, W.; WANBAYOR, R.; RUANGPORNVISUTI, V. Adsorption CO₂ on the perfect and oxygen vacancy defect surfaces of anatase TiO₂ and its photocatalytic mechanism of conversion to CO. **Applied surface science**, v. 257, n. 24, p. 10322–10328, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.06.013>.

PRANDINI, G. et al. **A Standard Solid State Pseudopotentials (SSSP) library optimized for precision and efficiency**. Materials Cloud, 2023. [10.24435/materialscloud:f3-ym](https://doi.org/10.24435/materialscloud:f3-ym).

SAMAT, M. H. et al. Hubbard U calculations on optical properties of 3d transition metal oxide TiO₂. **Results in physics**, v. 6, p. 891–896, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2016.11.006>.

SCANDOLO, S. et al. First-principles codes for computational crystallography in the Quantum-ESPRESSO package. **Zeitschrift für Kristallographie. Crystalline materials**, v. 220, n. 5–6, p. 574–579, 2005. <https://doi.org/10.1524/zkri.220.5.574.65062>.

Talirz, L., Kumbhar, S., Passaro, E. *et al.* Materials Cloud, a platform for open computational science. *Sci Data* **7**, 299 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41597-020-00637-5>.

TOLBA, S. A. et al. The DFT+U: Approaches, accuracy, and applications. Em: YANG, G. (Ed.). **Density Functional Calculations - Recent Progresses of Theory and Application**. Londres, England: InTech, 2018. doi: 10.5772/intechopen.72020.

THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. **Mathematical proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 23, n. 5, p. 542–548, 1927. DOI: <https://doi.org/10.1017/S0305004100011683>.

TSATSOULIS, T. et al. A comparison between quantum chemistry and quantum Monte Carlo techniques for the adsorption of water on the (001) LiH surface. **The Journal of chemical physics**, v. 146, n. 20, 2017. <https://doi.org/10.1063/1.4984048>.

Tjandra, A. D., & Huang, J. (2018). Photocatalytic carbon dioxide reduction by photocatalyst innovation. *Chinese Chemical Letters*, 29(6), 734–746. <https://doi.org/10.1016/J.CCLET.2018.03.017>

Varilla, L. A. A., Seriani, N., & Montoya, J. A. (2019). Molecular adsorption and dissociation of CO₂ on TiO₂ anatase (001) activated by oxygen vacancies. *Journal of Molecular Modeling*, 25(8). <https://doi.org/10.1007/s00894-019-4103-7>

Vittadini, A., Selloni, A., Rotzinger, F. P., & Grätzel, M. (1998). *Structure and Energetics of Water Adsorbed at TiO₂ Anatase 101 and 001 Surfaces*. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.2954>

WORD METEOROLOGICAL ORGANIZATION. **State of the Global Climate 2022**. Geneva, 2023.

Wen, C. Z., Zhou, J. Z., Jiang, H. B., Hu, Q. H., Yang, S. Z., & Yang, H. G. (2011). Synthesis of micro-sized titanium dioxide nanosheets wholly exposed with high-energy (001) and (100) facets. *Chemical Communications*, 47(15), 4400–4402. <https://doi.org/10.1039/c0cc05798c>

Yeo, C. I., Tan, Y. S., Awan, H. T. A., Hanan, A., Wong, W. P., Walvekar, R., Goh, B. H., & Khalid, M. (2024). A review on the advancements in covalent organic frameworks for photocatalytic reduction of carbon dioxide. *Coordination Chemistry Reviews*, 521, 216167. <https://doi.org/10.1016/J.CCR.2024.216167>

ŽERJAV, G. et al. Brookite vs. rutile vs. anatase: What's behind their various photocatalytic activities? **Journal of environmental chemical engineering**, v. 10, n. 3, p. 107722, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107722>

ZHANG, W. et al. The effect of boron content on properties of B-TiO₂ photocatalyst prepared by sol-gel method. **Journal of advanced oxidation technologies**, v. 16, n. 2, 2013. <https://doi.org/10.1515/jaots-2013-0206>.

Zeng, F., Chen, Y., Kan, L., Liu, L., Zhang, J., & Tian, G. (2025). Biphasic TiO₂/Zn-tetracarboxy-phthalocyanine twin S-scheme heterojunction nanowires with efficient charge transfer and CO₂ photocatalytic conversion. *Separation and Purification Technology*, 356, 129870. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2024.129870>

Zhang, P., Cao, J., Wu, Q., Li, X., Fan, L., Yang, L., Wei, M., Yang, J., Li, X., & Li, B. (2025). Crystal plane engineering-tailored Co-Ni bimetallic sites in CoNiO₂ to achieve efficient photocatalytic CO₂ reduction. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 705, 135573. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2024.135573>

APENDICE A – Arquivo de entrada para otimização geométrica da célula unitária de TiO₂ anatase (GGA-PBEsol+U)

```
&CONTROL
  calculation = 'vc-relax'
  etot_conv_thr = 1.0000000000d-04
  forc_conv_thr = 1.0000000000d-04
  outdir = './out/'
  prefix = 'aiida'
  pseudo_dir = '.'
  tprnfor = .true.
  tstress = .true.
  verbosity = 'high'
/
```

```
&SYSTEM
  degauss = 1.4699723600d-02
  ecutrho = 4.0000000000d+02
  ecutwfc = 5.0000000000d+01
  ibrav = 0
  nat = 12
  nosym = .false.
  ntyp = 2
  occupations = 'smearing'
  smearing = 'cold'
/
```

```
&ELECTRONS
  conv_thr = 2.40d-06
  electron_maxstep = 300
  mixing_beta = 7.0000000000d-01
/
```

```
&IONS
  ion_positions = 'from_input'
  ion_dynamics = 'bfgs'
/
```

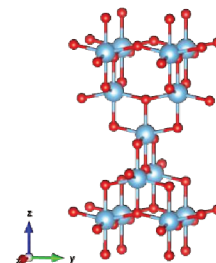
```
&CELL
  cell_dynamics = 'bfgs'
/
```

ATOMIC_SPECIES

```
O 15.9994 O.pbesol-n-kjpaw_psl.0.1.UPF
Ti 47.867 ti_pbesol_v1.4.uspp.F.UPF
```

ATOMIC_POSITIONS crystal

Ti	0.0000000000	0.5000000000	0.2500000000
Ti	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000
Ti	0.5000000000	0.0000000000	0.7500000000
Ti	0.5000000000	0.5000000000	0.5000000000



O	0.0000000000	0.5000000000	0.4561630000
O	0.5000000000	0.5000000000	0.2938370000
O	0.0000000000	0.5000000000	0.0438370000
O	0.0000000000	0.0000000000	0.2061630000
O	0.5000000000	0.0000000000	0.9561630000
O	0.0000000000	0.0000000000	0.7938370000
O	0.5000000000	0.0000000000	0.5438370000
O	0.5000000000	0.5000000000	0.7061630000

K_POINTS automatic

9 9 4 0 0 0

HUBBARD (ortho-atomic)

U Ti-3d 4.2

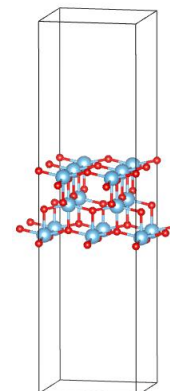
CELL_PARAMETERS angstrom

3.8027100000	0.0000000000	0.0000000000
0.0000000000	3.8027100000	0.0000000000
0.0000000000	0.0000000000	9.7477520000

APENDICE B - Coordenadas da estrutura TiO_2 (001) anatase considerando as condições periódicas de contorno nas dimensões x e y.

```
data_image0
_chemical_formula_structural  Ti12O24
_chemical_formula_sum        "Ti12 O24"
_cell_length_a      7.56508
_cell_length_b      7.56508
_cell_length_c      28.8451
_cell_angle_alpha    90
_cell_angle_beta     90
_cell_angle_gamma    90

_space_group_name_H-M_alt  "P 1"
_space_group_IT_number     1
```



```
loop_
  _space_group_symop_operation_xyz
  'x, y, z'
```

```
loop_
  _atom_site_type_symbol
  _atom_site_label
  _atom_site_symmetry_multiplicity
  _atom_site_fract_x
  _atom_site_fract_y
  _atom_site_fract_z
  _atom_site_occupancy
Ti Ti1      1.0 0.25000 0.25000 0.50000 1.0000
Ti Ti2      1.0 0.75000 0.25000 0.50000 1.0000
Ti Ti3      1.0 0.25000 0.75000 0.50000 1.0000
Ti Ti4      1.0 0.75000 0.75000 0.50000 1.0000
Ti Ti5      1.0 0.25000 0.00000 0.58094 1.0000
Ti Ti6      1.0 0.75000 0.00000 0.58094 1.0000
Ti Ti7      1.0 0.25000 0.50000 0.58094 1.0000
Ti Ti8      1.0 0.75000 0.50000 0.58094 1.0000
Ti Ti9      1.0 0.00000 0.25000 0.41906 1.0000
Ti Ti10     1.0 0.50000 0.25000 0.41906 1.0000
Ti Ti11     1.0 0.00000 0.75000 0.41906 1.0000
Ti Ti12     1.0 0.50000 0.75000 0.41906 1.0000
O O1        1.0 0.00000 0.25000 0.48562 1.0000
O O2        1.0 0.50000 0.25000 0.48562 1.0000
O O3        1.0 0.00000 0.75000 0.48562 1.0000
O O4        1.0 0.50000 0.75000 0.48562 1.0000
O O5        1.0 0.25000 0.25000 0.56815 1.0000
O O6        1.0 0.75000 0.25000 0.56815 1.0000
O O7        1.0 0.25000 0.75000 0.56815 1.0000
O O8        1.0 0.75000 0.75000 0.56815 1.0000
O O9        1.0 0.25000 0.00000 0.51438 1.0000
O O10       1.0 0.75000 0.00000 0.51438 1.0000
```

O	O11	1.0	0.25000	0.50000	0.51438	1.0000
O	O12	1.0	0.75000	0.50000	0.51438	1.0000
O	O13	1.0	0.00000	0.00000	0.59771	1.0000
O	O14	1.0	0.50000	0.00000	0.59771	1.0000
O	O15	1.0	0.00000	0.50000	0.59771	1.0000
O	O16	1.0	0.50000	0.50000	0.59771	1.0000
O	O17	1.0	0.00000	0.00000	0.40229	1.0000
O	O18	1.0	0.50000	0.00000	0.40229	1.0000
O	O19	1.0	0.00000	0.50000	0.40229	1.0000
O	O20	1.0	0.50000	0.50000	0.40229	1.0000
O	O21	1.0	0.25000	0.25000	0.43185	1.0000
O	O22	1.0	0.75000	0.25000	0.43185	1.0000
O	O23	1.0	0.25000	0.75000	0.43185	1.0000
O	O24	1.0	0.75000	0.75000	0.43185	1.0000

APENDICE C - Coordenadas do sistema interativo TiO₂ (001)-CO₂ considerando as forças de vdW.

```
&CONTROL
  calculation = 'relax'
  etot_conv_thr = 3.9000000000d-03
  forc_conv_thr = 1.0000000000d-03
  outdir = './out/'
  prefix = 'aiida'
  pseudo_dir = './pseudo/'
  tprnfor = .true.
  tstress = .true.
  verbosity = 'high'
/
```

```
&SYSTEM
  degauss = 2.0000000000d-02
  ecutrho = 4.0000000000d+02
  ecutwfc = 5.0000000000d+01
  ibrav = 0
  nat = 39
  nosym = .false.
  ntyp = 3
  occupations = 'smearing'
  smearing = 'cold'
  vdw_corr = 'grimme-d2'
/
```

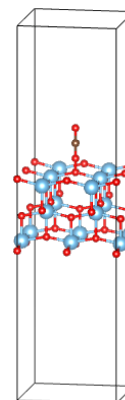
```
&ELECTRONS
  conv_thr = 7.8000000000d-03
  electron_maxstep = 100
  mixing_beta = 4.0000000000d-01
/
```

```
&IONS
  ion_positions = 'from_input'
  ion_dynamics = 'bfgs'
/
```

```
&CELL
  cell_dynamics = 'bfgs'
/
```

```
ATOMIC_SPECIES
C    12.0107 C.pbesol-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
O    15.9994 O.pbesol-n-kjpaw_psl.0.1.1.UPF
Ti   47.867 ti_pbesol_v1.4.uspp.F.UPF
```

```
ATOMIC_POSITIONS crystal
Ti      0.2500000000  0.2500000000  0.5000000000
Ti      0.7500000000  0.2500000000  0.5000000000
Ti      0.2500000000  0.7500000000  0.5000000000
Ti      0.7500000000  0.7500000000  0.5000000000
Ti      0.2500000000  0.0000000000  0.5809400000
Ti      0.7500000000  0.0000000000  0.5809400000
Ti      0.2500000000  0.5000000000  0.5809400000
```



Ti	0.7500000000	0.5000000000	0.5809400000
Ti	0.0000000000	0.2500000000	0.4190600000
Ti	0.5000000000	0.2500000000	0.4190600000
Ti	0.0000000000	0.7500000000	0.4190600000
Ti	0.5000000000	0.7500000000	0.4190600000
O	0.0000000000	0.2500000000	0.4856200000
O	0.5000000000	0.2500000000	0.4856200000
O	0.0000000000	0.7500000000	0.4856200000
O	0.5000000000	0.7500000000	0.4856200000
O	0.2500000000	0.2500000000	0.5681500000
O	0.7500000000	0.2500000000	0.5681500000
O	0.2500000000	0.7500000000	0.5681500000
O	0.7500000000	0.7500000000	0.5681500000
O	0.2500000000	0.0000000000	0.5143800000
O	0.7500000000	0.0000000000	0.5143800000
O	0.2500000000	0.5000000000	0.5143800000
O	0.7500000000	0.5000000000	0.5143800000
O	0.0000000000	0.0000000000	0.5977100000
O	0.5000000000	0.0000000000	0.5977100000
O	0.0000000000	0.5000000000	0.5977100000
O	0.5000000000	0.5000000000	0.5977100000
O	0.0000000000	0.0000000000	0.4022900000
O	0.5000000000	0.0000000000	0.4022900000
O	0.0000000000	0.5000000000	0.4022900000
O	0.5000000000	0.5000000000	0.4022900000
O	0.2500000000	0.2500000000	0.4318500000
O	0.7500000000	0.2500000000	0.4318500000
O	0.2500000000	0.7500000000	0.4318500000
O	0.7500000000	0.7500000000	0.4318500000
O	0.5000000000	0.5000000000	0.6323780000
O	0.5000000000	0.5000000000	0.7134470000
C	0.5000000000	0.5000000000	0.6729130000

K_POINTS automatic

3 3 1 0 0 0

CELL_PARAMETERS angstrom

7.5650800000	0.0000000000	0.0000000000
0.0000000000	7.5650800000	0.0000000000
0.0000000000	0.0000000000	28.8451000000

APÊNDICE D – Material suplementar

Para modelagem das estruturas, e visualização das otimizações geométricas realizadas nessa pesquisa, acesse o link abaixo:

The image shows a YouTube channel page for 'Computational Chemistry'. The banner features the channel name in a blue box on a dark background with cat silhouettes. The profile picture shows a laptop with a molecular structure. The channel name 'Computational Chemistry' is prominently displayed, followed by the handle '@Computational_chemistry1998', 106 subscribers, and 9 videos. A description states it is a 'Social network focused on scientific dissemination'. A link to 'instagram.com/richard_guedess' is provided. Below the channel info are buttons for 'Personalizar o canal' and 'Gerenciar vídeos'.

The 'Vídeos' section displays a row of video thumbnails with titles and view counts:

- Geometric optimization of the surface of lithium-dope...** (193 visualizações • há 3 meses)
- How to Build a Vacuum Slab with VESTA for Beginners** (474 visualizações • há 4 meses)
- Geometric optimization in Quantum ESPRESSO. Surfa...** (115 visualizações • há 6 meses)
- Molecular Dynamics Simulations XTB** (311 visualizações • há 1 ano)
- Tutorial 2 - Create a super-cell unit using VESTA...** (130 visualizações • há 1 ano)

The 'Shorts' section shows three video thumbnails:

- TiO2 001/CO2** (33 visualizações)
- Adsorption of CO2 on TiO2 (001) anase usin...** (75 visualizações)
- Molecular Dynamics Simulations XTB ...** (87 visualizações)

Link do canal: [Computational Chemistry - YouTube](#).