

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

MIRELE BASTOS PINTO

PROPRIEDADES QUÍMICAS DAS FASES T E B DA NIÓBIA:  
UMA INVESTIGAÇÃO *IN SILICO*

Belo Horizonte

2018

UFMG/ICEx/DQ. 1.293<sup>a</sup>

T. 585<sup>a</sup>

MIRELE BASTOS PINTO

PROPRIEDADES QUÍMICAS DAS FASES T E B DA NIÓBIA:  
UMA INVESTIGAÇÃO *IN SILICO*

Tese apresentada ao Departamento  
de Química do Instituto de Ciências  
Exatas da Universidade Federal de  
Minas Gerais como requisito parcial  
para obtenção do grau de Doutor em  
Ciências - Química

Belo Horizonte

2018

P645p Pinto, Mirele Bastos  
2018 Propriedades químicas das fases T e B da nióbia  
T [manuscrito]: uma investigação in silico / Mirele Bastos Pinto. 2018.  
xiv, 134 f. : il.

Orientador: Heitor Avelino de Abreu .  
Coorientador: Hélio Anderson Duarte.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Química.  
Inclui bibliografia.

1. Físico química - Teses 2. Adsorção - Teses 3. Isomerização - Teses 4. Nióbio- Teses .5. Polimorfismo- Teses. 6. Funcionais de densidade-teses 7. Adsorção-teses. 8. Isomerização-teses. I. Abreu, Heitor Avelino de , Orientador II. Duarte, Heitor Avelino Co-orientador III. Título.


CDU 043




**"Propriedades Químicas das Fases T e B da Nióbia: Uma Investigação *in silico*"**

**Mirele Bastos Pinto**

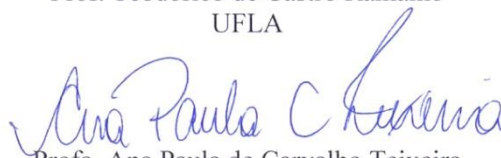
Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

  
Prof. Heitor Avelino de Abreu - Orientador  
UFMG

  
Prof. Hélio Anderson Duarte - Coorientador  
UFMG

  
Prof. Itamar Borges Júnior  
IME

  
Prof. Teodorico de Castro Ramalho  
UFLA

  
Prof.ª Ana Paula de Carvalho Teixeira  
UFMG

  
Prof. Guilherme Ferreira de Lima  
UFMG

Belo Horizonte, 27 de julho de 2018.

*Esta tese foi orientada pelo  
Prof. Dr. Heitor Avelino de Abreu e  
Co-orientada pelo Prof. Dr. Hélio Anderson Duarte.*

*Aos meus pais Marlene e Levi,  
e ao meu esposo Rulian.*

*“A única revolução que pode transformar as estruturas do mundo  
é a que realizamos no estreito e delicado território da alma.”*

Pe. Fábio de Melo

## Agradecimentos

A Deus por ter me permitido chegar até aqui, por me fazer sentir a sua presença durante todos os dias de minha vida. Agradeço a Ele por toda a proteção que me concede diariamente e por me mostrar que os Seus planos para a minha vida sempre foram muito melhores do que os meus.

Ao meu marido Rulian por todos os dias me ensinar um significado diferente do que é AMOR. Sou profundamente grata por tê-lo em minha vida, me incentivando a buscar meus objetivos e me dando forças para realizá-los. Sabemos muito bem que não foi fácil, mas graças a Deus, que nos uniu, e ao nosso amor, podemos dizer que concluímos mais uma etapa juntos. Te amo.

Aos meus queridos pais, Marlene e Levi, por encorajar-me a correr atrás dos meus objetivos, por apoiarem minhas decisões e terem dedicado suas vidas por mim e meus irmãos. Sem o esforço de vocês hoje eu não estaria aqui. De um modo especial, agradeço à minha mãe por todas as orações e pelo exemplo de fé que é na minha vida.

Aos meus irmãos, Cyro e Amanda, obrigada pelo amor e amizade que sempre me ofereceram durante a nossa vida. A minha cunhada Rosiane pelas inúmeras conversas, sempre me encorajando para superar as adversidades da vida.

Aos meus sobrinhos, Rafael e Paula, amo vocês.

Aos amigos e companheiros GPQITianos, atuais e antigos, Aline, Juliana, Antônio, Alexandre, Walber, Selma, Mateus, Fernando, Paulo, Maicon e professor Guilherme, pela agradável convivência e discussões científicas. Desejo o melhor em suas vidas e em suas carreiras. Em especial agradeço ao Antônio pela colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

As amigas Talita, Nayara, Luciana, Ana e Sara agradeço pela amizade, troca de experiências, apoio e carinho.

Ao meu orientador Prof. Dr. Heitor Avelino de Abreu pela oportunidade de fazer parte do grupo de pesquisa GPQIT e mostrar os caminhos da ciência e da pesquisa. Obrigada pela amizade e compreensão ao longo desses quatro anos.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Hélio Anderson Duarte pelas discussões e ensinamentos ao longo desse trabalho.

A todos os meus amigos e familiares. Às minhas avós *in memoriam*.

Aos órgãos de fomento CNPq, CAPES, Fapemig e INCT ACQUA pelo apoio financeiro.



## *Resumo*

O pentóxido de nióbio, também conhecido como nióbia, apresenta diversas fases polimórficas, as quais dependem da temperatura, pressão, materiais de partida e técnica de obtenção. Este trabalho reporta o estudo por simulação computacional utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) das fases polimórficas T e B da nióbia, as quais são classificadas como fases de baixa e média temperatura, respectivamente. Foi realizado um estudo de *bulk* para as duas fases e neste estudo as características estruturais, eletrônicas, mecânicas e de ligações foram elucidadas por análises da estrutura de bandas, Densidade de Estados Projetados (PDOS), módulo de elasticidade, Análises Topológicas de Bader (QTAIM) e Função de Localização de Elétrons (ELF). A nióbia apresenta características interessantes no âmbito da catálise, pois além de apresentar sítios ácidos que conferem ao material elevada acidez, alguns dos sítios ácidos de Lewis não são desativados na presença de água. A fim de investigar a reatividade, escolhemos a fase B e realizamos um estudo de superfície, pois a literatura não reporta o plano de clivagem preferencial de nenhuma das fases polimórficas da nióbia. Esse estudo mostrou que o plano de clivagem (010)-2 é o que apresenta menor energia de formação e expõe átomos de nióbio e oxigênio. Na investigação da adsorção de água na superfície, a forma molecular é a mais favorável; contudo, é possível que as espécies  $H^+$  e  $OH^-$  da adsorção dissociativa também estejam presente, pois os cálculos das energias de adsorção mostram que ela é apenas  $4,5 \text{ kcal mol}^{-1}$  menos estável que a adsorção molecular. Além disso, devido ao potencial de oxidação dos compostos de nióbio, também foi investigada a adsorção do peróxido de hidrogênio na superfície (010)-2. Os cálculos das energias de adsorção sugerem que a forma dissociativa  $HO_2^-$  e  $H^+$  é encontrada em maior extensão na superfície (010)-2, porém a forma molecular  $H_2O_2$  e dissociativa formando os íons  $O_2^{2-}$  e  $2H^+$  também podem estar presentes na superfície. Por fim, o mecanismo de isomerização da glicose em frutose na superfície (010)-2 da fase B foi estudado. Esse mecanismo é dividido em três etapas: abertura do anel, transferência do hidreto do átomo C2 para o C1 e fechamento do anel. Os diagramas de energias sugerem que a etapa de transferência do hidreto do C2 para o C1, conhecida como etapa determinante, é favorável na presença da superfície (010)-2.

**Palavras-chaves:** Nióbia, Fases Polimórficas, Superfícies, Adsorção, Isomerização, DFT.

## *Abstract*

Niobium pentoxide ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), also known as niobia, exists in many polymorphic forms depending on the temperature, pressure, starting materials and techniques. This work reports the computational simulation using the Functional Density Theory (DFT) of the polymorphic phases T and B of the niobia, which are classified as low and medium temperature phases, respectively. A bulk study was performed for the two phases and in this study the structural, electronic, mechanical and bonding properties of the bulks and surfaces are elucidated by bulk modulus, projected density of states (PDOS), Bader topological analysis (QTAIM) and electron localization function (ELF). Niobia has interesting characteristics in the scope of the catalysis, because it presents acid sites that confer the high acidity material and some of the Lewis acid sites are not deactivated in the presence of water. In order to investigate reactivity, we chose B phase and performed a surface study because the literature does not report the preferential cleavage plane of any of the polymorphic phases of the niobia. The study showed that the (010)-2 cleavage plane present lowest formation energy and exposes niobium and oxygen atoms. Concerning the water adsorption on the surface, the molecular form is the most favorable, however, it is possible that the  $\text{H}^+$  and  $\text{OH}^-$  species of dissociative adsorption also can be present, because the calculations of the adsorption energies show that it is only 4.5 kcal mol<sup>-1</sup> less stable than molecular adsorption. In addition, due to the oxidation potential of niobium compounds, adsorption of hydrogen peroxide on the (010)-2 surface was also investigated. The adsorption energies calculations indicate that the dissociative form  $\text{HO}_2^-$  and  $\text{H}^+$  can be found to a greater extent on the (010)-2 surface, however the molecular ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) and dissociative forms ( $\text{O}_2^{2-}$  and  $2\text{H}^+$ ) also may be present on the surface. Finally, the mechanism of isomerization of fructose glucose on the (010) -2 was investigated. The isomerization mechanism is divided into three steps: opening of the glucopyranose ring following by an intramolecular C2 to C1 H-shift and fructofuranose ring closure. The reaction energy diagrams for glucose to fructose conversion showed that the step of intramolecular C2 to C1 H-shift, usually considered the most difficult step in this mechanism, is favorable in the presence of the surface (010)-2.

**Keywords:** Niobia, Polymorphs Phase, Surface, Adsorption, Isomerization, DFT.

## SUMÁRIO

<i>Lista de Abreviaturas</i> .....	ix
<i>Lista de Figuras</i> .....	xi
<i>Lista de Tabelas</i> .....	xiv
<b>Capítulo 1:</b> Introdução.....	1
<b>Capítulo 2:</b> Metodologia .....	15
2.1 CÁLCULOS TEÓRICOS.....	15
2.2 TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE .....	16
2.3 TEOREMAS DE HONHENBERG E KOHN .....	17
2.4 ABORDAGEM DE KOHN-SHAM.....	19
2.5 AS EQUAÇÕES DE KOHN E SHAM .....	20
2.6 FUNCIONAIS DE TROCA E CORRELAÇÃO .....	23
2.7 SISTEMAS PERIÓDICOS – FUNÇÕES DE BASE DE ONDAS PLANAS .....	25
2.8 PSEUDOPOTENCIAL .....	29
2.9 TEORIA QUÂNTICA DE ÁTOMOS EM MOLÉCULAS DE BADER.....	31
2.10 FUNÇÃO DE LOCALIZAÇÃO DE ELÉTRONS .....	33
2.11 <i>NUDGED ELASTIC BAND</i> (NEB) .....	34
2.12 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	35
<b>Capítulo 3:</b> Estudo de <i>Bulk</i> da Nióbia – Fases T e B .....	37
3.1 MODELOS UTILIZADOS .....	37
3.2 DETALHES COMPUTACIONAIS.....	39
3.3 PROPRIEDADES ESTRUTURAIIS.....	40
3.4 PROPRIEDADES ELETRÔNICAS.....	47
3.5 ESTUDO TOPOLÓGICO DAS LIGAÇÕES QUÍMICAS .....	51
3.6 PROPRIEDADES LOCAIS .....	56
3.7 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	59
<b>Capítulo 4:</b> Superfície e Adsorção .....	60
4.1 MODELOS DE SUPERFÍCIE.....	60
4.2 DETALHES COMPUTACIONAIS .....	62
4.3 CÁLCULOS DAS ENERGIAS DE SUPERFÍCIES E DE ADSORÇÃO .....	63
4.4 ESTABILIDADE DAS SUPERFÍCIES .....	64
4.5 SUPERFÍCIE (010)-2.....	66
Propriedades Estruturais .....	66
Propriedades Eletrônicas .....	68

4.5.1	ADSORÇÃO DE ÁGUA NA SUPERFÍCIE (010)-2.....	69
4.5.2	ADSORÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO NA SUPERFÍCIE (010)-2.....	75
4.6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	80
<b>Capítulo 5: Mecanismo de Isomerização da Glicose em Frutose .....</b>		<b>81</b>
5.1	DETALHES COMPUTACIONAIS.....	83
5.2	MECANISMO DE ISOMERIZAÇÃO DA GLICOSE EM FRUTOSE.....	84
Mecanismo de Isomerização não Catalisada.....		84
Mecanismo de Isomerização Catalisada.....		87
5.3	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	91
<b>Capítulo 6: Considerações Finais e Perspectivas .....</b>		<b>93</b>
<b>Capítulo 7: Curriculum Vitae.....</b>		<b>98</b>
<b>Referências .....</b>		<b>100</b>
<i>ANEXOS DA TESE.....</i>		<i>121</i>
<i>Lista de Figuras.....</i>		<i>122</i>
<i>Lista de Tabelas.....</i>		<i>123</i>
<i>Anexo I.....</i>		<i>124</i>
ESTUDO DE <i>BULK</i> DA NIÓBIA: FASES T E B .....		124
<i>Anexo II .....</i>		<i>131</i>
SUPERFÍCIE E ADSORÇÃO .....		131

## *Lista de Abreviaturas*

- EPR – Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica
- FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
- CS – Cisalhamento Cristalográfico
- WFT – Teoria da Função de Onda
- HF – Método de Hartree-Fock
- DFT – Teoria do Funcional de Densidade
- SCF – Campo Autoconsistente
- LDA – Aproximação da Densidade Local
- LSDA – Aproximação da Densidade de Spin Local
- GGA – Aproximação do Gradiente Generalizado
- PBE – Funcional de troca-correlação GGA desenvolvido por Perdew-Burke-Erzenhof
- PW91 – Funcional de troca-correlação GGA desenvolvido por Perdew e Wang
- QE – Pacote computacional QUANTUM ESPRESSO
- US – Ultra Suave
- QTAIM – Teoria Quântica de Átomos em Moléculas
- NCP – Pontos Críticos Nucleares
- BP – Caminho de Ligação
- BCP – Ponto Crítico de Ligação
- RCP – Ponto Crítico de Anel
- CCP – Ponto Crítico de Gaiola
- ELF – Função de Localização de Elétrons
- xc* – troca e correlação
- PDOS – Densidade de Estados Projetada
- ILDOS – Densidade de Estados Local Integrada
- NEB – *Nudged Elastic Band*
- MEP – Caminho de Mínima Energia

TS – Estado de Transição

NBO – Orbitais Naturais de Ligação

## *Lista de Figuras*

<b>Figura 1.1:</b> Distribuição mundial das reservas de nióbio e distribuição das reservas de nióbio no Brasil. <sup>[3, 7]</sup> .....	2
<b>Figura 1.2:</b> Esquema ilustrativo dos diferentes estados de oxidação do nióbio. ....	2
<b>Figura 1.3:</b> Conversão dos vários polimorfos da nióbia em função da temperatura. Figura adaptada. <sup>[1]</sup> .....	3
<b>Figura 1.4:</b> Estruturas cristalinas das fases polimórficas de baixa (fase T (a) <sup>[16]</sup> ), média (fase B (b) <sup>[17]</sup> e fase M (c) <sup>[18]</sup> ) e alta temperatura (fase H (d) <sup>[19]</sup> ) da nióbia. ....	5
<b>Figura 1.5:</b> (a) estrutura da B-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . A linha pontilhada mostra a localização do plano de cisalhamento cristalográfico (100). (b) estrutura do rutilo. Figura adaptada. <sup>[17]</sup> .....	6
<b>Figura 1.6:</b> Esquema da estrutura do ácido nióbio (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .nH <sub>2</sub> O). Figura adaptada. <sup>[48]</sup> .....	8
<b>Figura 1.7:</b> HMF como precursor de produtos químicos de interesse comercial. Figura adaptada. <sup>[58]</sup> .....	9
<b>Figura 1.8:</b> Reação geral da desidratação da hexose. Figura adaptada. <sup>[60]</sup> .....	10
<b>Figura 1.9:</b> Mecanismos de desidratação da glicose e frutose: rota acíclica e cíclica. Figura adaptada. <sup>[67]</sup> .....	11
<b>Figura 2.1:</b> Interdependência das variáveis básicas da DFT. Figura adaptada. <sup>[87]</sup> .....	18
<b>Figura 2.2:</b> Representação esquemática do procedimento autoconsistente de Kohn-Sham. Figura adaptada. <sup>[87]</sup> .....	22
<b>Figura 2.3:</b> Esquema do potencial eletrônico e sua correspondente função de onda para todos os elétrons (linha pontilhada em azul) e para os pseudoelétrons (linha contínua em vermelho). O valor do raio dos elétrons mais internos foi denominado de $r_c$ (raio de corte). Figura adaptada. <sup>[132]</sup> .....	29
<b>Figura 2.4:</b> Esquema do caminho de mínima energia encontrado por meio do método NEB. Figura adaptada. <sup>[156]</sup> .....	35
<b>Figura 3.1:</b> Modelo da célula unitária das fases: (a) T-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e (b) B-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . Destaca-se para a fase B-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> os octaedros distorcidos e o compartilhamento da aresta e do vértice dos poliedros. ....	38
<b>Figura 3.2:</b> Diagramas das fases T-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e B-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : (a) energia livre de Gibbs em função da temperatura a 0 GPa e (b) diferença de entalpia em função da pressão a 0 K. As curvas foram calculadas utilizando o nível de cálculo GGA/US. ....	47
<b>Figura 3.3:</b> Estrutura de bandas (à esquerda) e PDOS (à direita): (a) T-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e (b) B-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , ambas ao nível GGA. O nível de Fermi foi deslocado para 0 eV. ....	48
<b>Figura 3.4:</b> Estrutura de bandas da T-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ao nível PBE+U: (a) $U_{\text{eff}} = 3$ eV, (b) $U_{\text{eff}} = 5$ eV, (c) $U_{\text{eff}} = 7$ eV, (d) $U_{\text{eff}} = 9$ eV. ....	49

<b>Figura 3.5:</b> Estrutura de bandas da B-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ao nível PBE+U: (a) U <sub>eff</sub> = 3 eV, (b) U <sub>eff</sub> = 5 eV, (c) U <sub>eff</sub> = 7 eV, (d) U <sub>eff</sub> = 9 eV.....	49
<b>Figura 3.6:</b> Densidade de estados projetada: (a) T-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e (b) B-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . Nível de Fermi foi deslocado para 0 eV.....	50
<b>Figura 3.7:</b> Funções de localização de elétrons: (a) T-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e (b) B-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> As esferas verdes referem-se aos átomos de nióbio e as vermelhas os átomos de oxigênio. ....	52
<b>Figura 3.8:</b> Representação gráfica das bacias ocupadas pelos átomos e pontos críticos de ligação (BCPs): (a) destaque para os BCPs em ambientes octaédrico e bipirâmide pentagonal na T-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e (b) destaque para os BCPs em ambiente octaédrico na B-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	53
<b>Figura 3.9:</b> (a) Pontos críticos da célula unitária da T-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . (b) Destaque para os RCP em marrom e para os CCP em azul. Para melhor visualização dos pontos RCP a célula unitária foi duplicada na direção do eixo c. Pontos críticos: NCP (nuclear – núcleo ou atração) mostrado pelas posições atômicas, BCP (bond – ligação) em amarelo, RCP (ring – anel) em marrom e CCP (cage – gaiola) em azul. ....	54
<b>Figura 3.10:</b> (a) Pontos críticos da célula unitária da B-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . (b) Destaque para os RCP em marrom. Pontos críticos: NCP (nuclear - núcleo ou atração) mostrado pelas posições atômicas, BCP (bond – ligação) em verde e RCP (ring – anel) em marrom, na fase Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -B não foram encontrados CCP (cage – gaiola). ....	55
<b>Figura 4.1:</b> Estrutura cristalográfica otimizada do <i>bulk</i> da B-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e os seis diferentes planos de clivagens propostos: (a) (100), (b) (010)-1, (c) (010)-2, (d) (001), (e) (110) e (f) (111). ....	61
<b>Figura 4.2:</b> Representação da formação do modelo de <i>slab</i> a partir do <i>bulk</i> . ....	62
<b>Figura 4.3:</b> Superfícies relaxadas da B-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	66
<b>Figura 4.4:</b> Estrutura otimizada da superfície (010)-2 da B-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : (a) vista superior e (b) vista lateral.....	67
<b>Figura 4.5:</b> (a) PDOS com o nível de Fermi deslocado para 0 eV sobre os átomos da superfície (010)-2. Inter = átomos internos e surf = átomos na superfície. (b) ILDOS das respectivas regiões destacadas em azul e vermelho no PDOS. Os dados do ILDOS foram calculados com 100 pontos em cada vetor de rede da célula unitária e o valor de isosuperfície utilizado é igual a 0,01 a.u. ....	69
<b>Figura 4.6:</b> Vista superior das estruturas mais estáveis obtidas para a água adsorvida na superfície (010)-2. ....	71
<b>Figura 4.7:</b> Molécula de água adsorvida na superfície (010)-2, (a) vista superior e (b) vista lateral. Distâncias em Ångström. ....	72
<b>Figura 4.8:</b> (a) gráfico da PDOS para os átomos de Nb, O <sup>up</sup> , H <sub>2</sub> O e (b) ELF para superfície (010)-2 otimizada após adsorção de H <sub>2</sub> O. No mapa da ELF, em verde são os átomos de nióbio, em vermelho os átomos de oxigênio e em azul os átomos de hidrogênio.....	73



<b>Figura 4.9:</b> Cargas de Bader na estrutura mais estável da água adsorvida: (a) visão superior da superfície (010)-2, (b) visão superior e lateral da água molecular adsorvida na superfície (010)-2.....	74
<b>Figura 4.10:</b> (a) vista superior e (b) vista lateral da superfície (010)-2 completamente coberta com oito moléculas de água. Distâncias em Ångstrm. ....	75
<b>Figura 4.11:</b> Vista superior das estruturas otimizadas de adsorção de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na superfície (010)-2. A adsorção dissociativa (a, b, d e e) e adsorção molecular (c). Distâncias em Angstrom. ....	77
<b>Figura 4.12:</b> PDOS dos átomos envolvidos na interação das espécies HO <sub>2</sub> – e H + e a superfície (010)-2 (átomos Nb1, Nb2, O <sup>down</sup> , O <sup>up</sup> , O1, O2, H1 e H2) e (b) átomos envolvidos na interação. Distâncias em Ångström.....	79
<b>Figura 4.13:</b> Cargas de Bader da estrutura mais estável da adsorção do peróxido de hidrogênio: (a) visão superior da superfície (010)-2, (b) visão superior e lateral das espécies HO <sub>2</sub> – e H + adsorvidas na superfície (010)-2. ....	79
<b>Figura 5.1:</b> (a) Mecanismo geral proposto para a conversão da glicose em frutose catalisado por ácido de Lewis e (b) caminho catalítico passando pela isomerização da glicose convertendo à HMF. Figura adaptada da referência (20).....	82
<b>Figura 5.2:</b> Mecanismo não catalisado proposto para a reação de isomerização da glicose em frutose.....	84
<b>Figura 5.3:</b> Estados de transição, para o processo não catalisado, para a transferência do hidreto do átomo C2 para C1 na conformação cis e trans. Legenda de átomos: oxigênio (vermelho), carbono (marrom), e hidrogênio (branco).....	86
<b>Figura 5.4:</b> (a) Estruturas otimizadas dos intermediários da reação e estados de transição e (b) o respectivo diagrama de energia da abertura do anel da α-glicopiranosose sobre a superfície (010)-2 da B-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . Legenda de átomos: oxigênio (vermelho), nióbio (verde), carbono (marrom), e hidrogênio (branco).....	88
<b>Figura 5.5:</b> (a) Estruturas otimizadas dos intermediários da reação e (b) o respectivo diagrama da isomerização da glicose para frutose na superfície (010)-2 da B-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . Legenda de átomos: oxigênio (vermelho), nióbio (verde), carbono (marrom), e hidrogênio (branco). ....	90
<b>Figura 5.6:</b> (a) Estruturas otimizadas dos intermediários da reação e (b) o respectivo diagrama da isomerização da glicose para frutose na superfície (010)-2 da B-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> na presença de uma molécula de água. Legenda de átomos: oxigênio (vermelho), nióbio (verde), carbono (marrom), e hidrogênio (branco).....	91
<b>Figura 6.1:</b> Síntese do HMF a partir da protonação da frutofuranose.....	97

## *Lista de Tabelas*

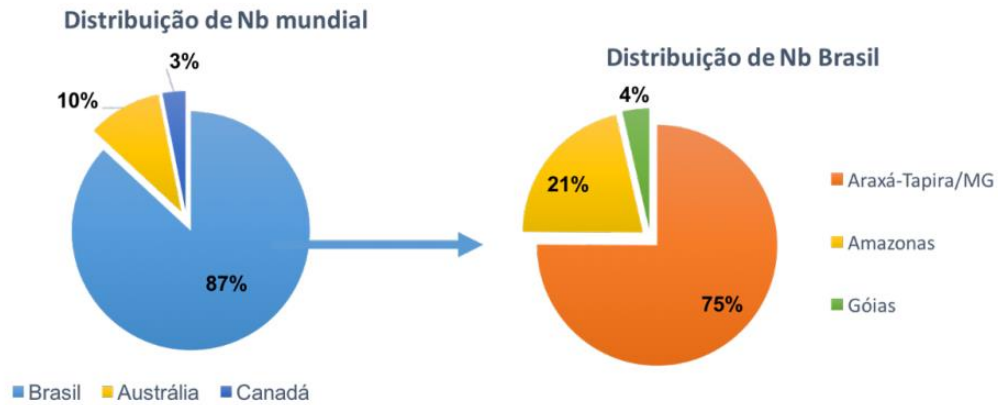
<b>Tabela 3.1:</b> Parâmetros de rede do <i>bulk</i> das fases T-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e B-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> determinados experimentalmente e por diferentes níveis teóricos. ....	41
<b>Tabela 3.2:</b> Distâncias interatômicas em Angstrom da T-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . ....	42
<b>Tabela 3.3:</b> Distâncias interatômicas em Angstrom da B-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . ....	43
<b>Tabela 3.4:</b> Energia de coesão <i>E</i> coesão calculada para T-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e B-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . ....	44
<b>Tabela 3.5:</b> Valores de <i>band gap</i> para T-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e B-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . ....	50
<b>Tabela 3.6:</b> Propriedades atômicas das fases T-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e B-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> obtidos ao nível PBE. Os valores entre parênteses é o número de bacias atômicas. ....	52
<b>Tabela 3.7:</b> Valores das propriedades obtidas a partir da densidade eletrônica e dos principais pontos críticos de ligação (BCP). ....	56
<b>Tabela 3.8:</b> Contribuição na compressibilidade ( $k_{\Omega}$ ) e no módulo de elasticidade ( $B_{\Omega}$ ) de cada bacia atômica ( $\Omega$ ), resultados obtidos pela QAIM. ....	58
<b>Tabela 4.1:</b> Valores de energias envolvidas nos diferentes planos de clivagens e número de coordenação dos átomos da superfície. ....	65
<b>Tabela 4.2:</b> Valores das distâncias das ligações Nb-O do <i>bulk</i> e da superfície 010-2 otimizada. Os valores das distâncias de ligação estão em Angstrom. ....	68
<b>Tabela 4.3:</b> Energia de adsorção de água (em kcal mol <sup>-1</sup> ) na superfície (010)-2. ....	72
<b>Tabela 4.4:</b> Energia de adsorção de peróxido de hidrogênio (em kcal mol <sup>-1</sup> ) na superfície (010)-2. ....	77
<b>Tabela 5.1:</b> Variação de energia eletrônica em kcal mol <sup>-1</sup> para a isomerização não catalisada da glicose em frutose. A referência energética é $\alpha$ -glicopiranosose. ....	86

# Capítulo 1: Introdução

O nióbio (Nb) é um elemento químico que foi nomeado primeiramente, em 1801, como colúmbio (Cb) pelo cientista britânico Charles Hatchett. Alguns anos depois acreditavam que os elementos colúmbio e tantálio (forma como o elemento tântalo era chamado) eram o mesmo, contudo somente após quase 50 anos o químico alemão Henrich Rose investigou e comprovou que esses eram elementos distintos e nomeou o colúmbio de nióbio em homenagem à filha do mitológico rei Tântalo, Níobe (deusa das lágrimas).<sup>[1-3]</sup> Em 1950, a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) aprovou nióbio como o nome oficial, mais de 100 anos após a sua descoberta.<sup>[4]</sup>

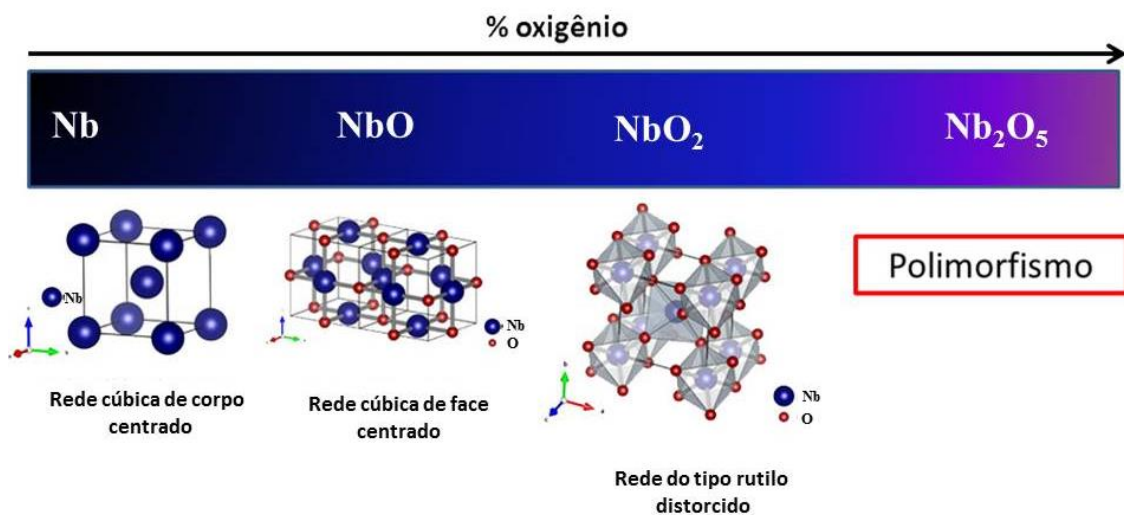
As primeiras aplicações do nióbio relatadas na literatura começaram em 1925, quando ele foi utilizado com o objetivo de substituir o tungstênio na produção de ferramentas de aço. Até 1930, o nióbio não tinha importância industrial, mas apesar de seu alto custo e da dificuldade de obtenção, passou a ser utilizado industrialmente por sua eficácia na prevenção de corrosão intergranular em aços inoxidáveis.<sup>[5]</sup> Todavia, na década de 1950, com a produção primária de nióbio, o metal tornou-se abundante e ganhou importância com aplicações em aços, superligas, revestimentos, nanomateriais, dispositivos optoeletrônicos e como catalisadores.<sup>[1, 6]</sup> Em 1960 quando houve a descoberta quase que simultânea dos depósitos de pirocloro, um mineral de fórmula química  $(\text{Na}_3, \text{Ca})_2(\text{Nb}, \text{Ti})(\text{O}, \text{F})_7$ , o uso do nióbio ainda era limitado pelo seu alto custo de obtenção.

Na crosta terrestre a abundância do nióbio é de aproximadamente 20 ppm e a sua ocorrência se dá em mais de 90 espécies de minerais diferentes, podendo destacar a forma mineral  $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{M}_2\text{O}_6$ , em que  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ , conhecido como columbita-tantalita e o pirocloro citado anteriormente. Ambos os minerais são as principais fontes de Nb no Brasil e no mundo, Figura 1.1. O Brasil detém 87 % das reservas mundiais de nióbio e destes, 75 % estão localizados em Araxá-MG e Tapira-MG, os quais são extraídos pela empresa CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração). 21 % das reservas de nióbio são encontrados no Amazonas, 4 % em Goiás e os outros 13 % estão distribuídos principalmente entre Austrália (10%) e Canadá (3%).<sup>[3, 7]</sup>



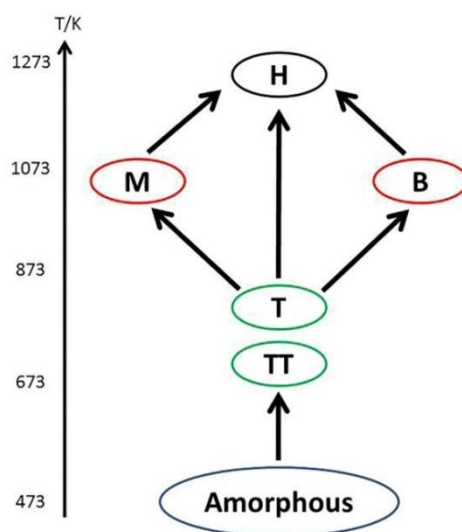
**Figura 1.1:** Distribuição mundial das reservas de nióbio e distribuição das reservas de nióbio no Brasil.<sup>[3, 7]</sup>

O nióbio quando puro é um metal macio, dúctil, apresenta uma estrutura cúbica de corpo centrado, seu número atômico é 41 e sua massa atômica relativa é 92,90 u. O átomo de nióbio pode apresentar os estados de oxidação 0, + 2, + 4 e + 5, os quais estão relacionados com o nióbio metálico e com as diferentes composições dos óxidos, respectivamente (Figura 1.2). O estado de oxidação + 5, o qual dá origem ao composto pentóxido de nióbio ( $Nb_2O_5$ ), é o estado de oxidação termodinamicamente mais estável. Ele é um sólido insolúvel, de cor branca, estável ao ar e pode ser descrito como anfótero; no entanto, é mais caracterizado como inerte.<sup>[6]</sup>



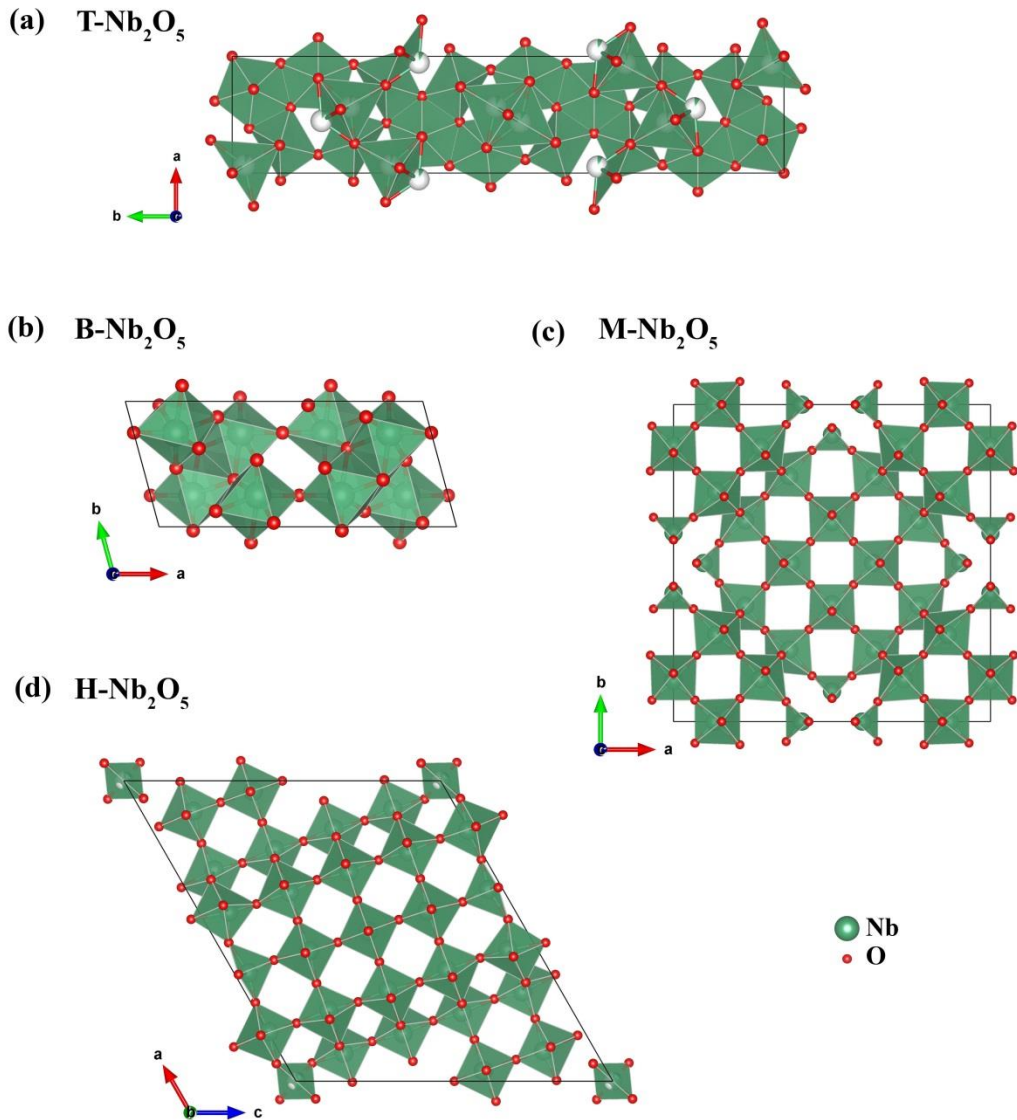
**Figura 1.2:** Esquema ilustrativo dos diferentes estados de oxidação do nióbio.

O  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é também conhecido como nióbia, o qual pode ser encontrado na fase amorfa ou cristalizar em várias fases polimórficas. As transições de fase destes polimorfos podem ocorrer, mas dependem tanto da temperatura e pressão quanto dos métodos de preparação, da cinética e da termodinâmica.<sup>[1, 8, 9]</sup> Em 1966, Schäfer *et al.*<sup>[10]</sup> publicaram um trabalho intitulado como “*The modifications of Niobium Pentoxide*”, no qual os autores chamaram a atenção para a necessidade de submeter a nióbia a uma revisão crítica, classificação e simultaneamente criar uma base para futuras investigações. As fases polimórficas mais comuns são: TT, T, B, M e H. Mais de 12 formas polimórficas já foram observadas, mas de acordo com Tamura,<sup>[11]</sup> os polimorfos T, B e H são estáveis, sendo os outros considerados metaestáveis estabilizados por impurezas. Essas fases foram nomeadas com base na faixa da temperatura de calcinação a pressão constante por Schäfer *et al.*<sup>[10]</sup> A Figura 1.3 mostra um esquema de como essas fases geralmente são obtidas partindo do material amorfo ( $\text{NbO}$ ,  $\text{NbO}_2$  ou  $\text{TT-Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) em função da temperatura. As fases TT e T são aquelas obtidas em baixa temperatura (~600 a 800 K), as fases B e M em média temperatura (~900-1200 K) e a fase H em alta temperatura (acima de 1273 K).<sup>[1, 12]</sup> A transição direta da H para B foi observada quando a H foi submetida a alta pressão (15GPa) e temperatura de 573 K.<sup>[11]</sup> Zibrov *et al.*<sup>[13]</sup> mostraram através da difração de raios X que é possível também transformar a H em T sob as seguintes condições:  $P = 0.5 \text{ GPa}$  e  $T = 1273 \text{ K}$ . Filonenko e Zibrov<sup>[8]</sup> investigaram a estabilidade de vários polimorfos  $\text{M}_2\text{O}_5$  ( $M = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$ ) e observaram que a fase B é estável a temperatura e pressão ambiente.



**Figura 1.3:** Conversão dos vários polimorfos da nióbia em função da temperatura. Figura adaptada.<sup>[1]</sup>

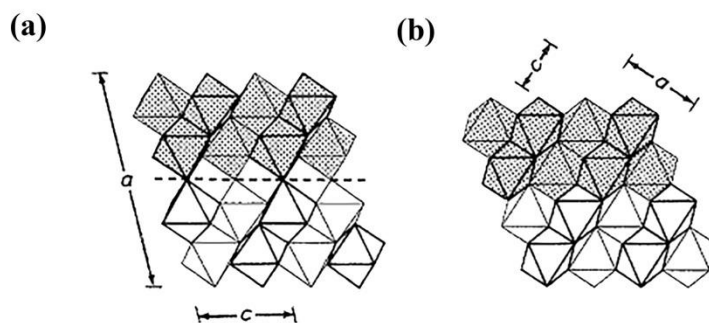
Estruturalmente todos os polimorfos  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  são construídos por octaedros distorcidos ( $\text{NbO}_6$ ) e o grau de distorção depende da forma com que os octaedros se conectam, seja pelas arestas e/ou pelos vértices. Segundo Schäfer *et al.*,<sup>[10]</sup> o fato de existir várias possibilidades de conexão entre os octaedros mantendo a razão  $\text{Nb}/\text{O} = 2,5$  pode ser o motivo de se encontrar as várias fases polimórficas da nióbia. A fase TT (TT- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) é conhecida como menos cristalina que a fase T (T- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). Ela apresenta estrutura cristalina pseudo-hexagonal ou monoclínica, grupo espacial  $P6/mmm$ , possui duas fórmulas mínima  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  por célula unitária e é estabilizada por impurezas como  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  e vacâncias.<sup>[12]</sup> No entanto, essa fase nunca foi completamente determinada e segundo Clima *et al.*<sup>[14]</sup> a TT- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é isoestrutural ao modelo proposto para a fase  $\delta$  do óxido de tântalo ( $\delta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ ).<sup>[15]</sup> Por outro lado, a T- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foi completamente determinada e refinada.<sup>[16]</sup> A célula unitária da T- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  apresenta estrutura cristalina ortorrômbica, oito fórmulas mínimas  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e pertence ao grupo espacial  $Pbam$ . Ela é composta por 42 átomos de oxigênio e 16,8 átomos de nióbio (Figura 1.4a).<sup>[6, 16]</sup> Além de átomos de nióbio com geometria octaédrica, a T- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  também apresenta átomos de nióbio com geometria de bipirâmide pentagonal ( $\text{NbO}_7$ ).



**Figura 1.4:** Estruturas cristalinas das fases polimórficas de baixa (fase T (a)<sup>[16]</sup>), média (fase B (b)<sup>[17]</sup> e fase M (c)<sup>[18]</sup>) e alta temperatura (fase H (d)<sup>[19]</sup>) da nióbia.

A fase B ( $B\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ) apresenta uma estrutura monoclinica, pertence ao grupo espacial  $C2/c$  e possui quatro fórmulas mínimas  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  por célula unitária. A célula unitária da  $B\text{-Nb}_2\text{O}_5$  é composta por 8 átomos de nióbio e 20 átomos de oxigênio. A estrutura cristalina da  $B\text{-Nb}_2\text{O}_5$  é formada por octaedros distorcidos ( $\text{NbO}_6$ ) que compartilham as arestas e os vértices dos poliedros,<sup>[1, 6, 17]</sup> Figura 1.4b. De acordo com Ercit,<sup>[17]</sup> a estrutura cristalina da  $B\text{-Nb}_2\text{O}_5$  possui um empacotamento descontínuo perpendicular ao plano  $[100]$  e dois octaedros de espessura ao longo do eixo b, que resultam em camadas de 6,4 Å com estequiometria  $[\text{NbO}_3]$ . Além disso, Ercit<sup>[17]</sup> também chama a atenção para a grande semelhança entre a topologia das camadas encontradas na  $B\text{-Nb}_2\text{O}_5$  e a estrutura cristalina do rutilo ( $\text{TiO}_2$ ), como mostrado na

Figura 1.5a e b, respectivamente. Dessa forma, o autor sugere que a estrutura da B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é derivada da estrutura do rutilo e modificada pela presença do plano de cisalhamento cristalográfico (do inglês - *crystallographic shear* (CS)). A M-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é considerada uma fase metaestável da H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. A estrutura cristalográfica da M-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi determinada e refinada, porém sua estabilidade ainda não foi completamente estabelecida.<sup>[1]</sup> Ela se cristaliza em uma estrutura tetraédrica de corpo centrado, possui grupo espacial *I4/mmm* e apresenta 16 fórmulas mínimas Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> por célula unitária (Figura 1.4c).<sup>[18]</sup> A estrutura cristalina da M-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresenta quatro blocos 4x4 de octaedros compartilhando os vértices ao longo do plano [001] e estes blocos se conectam pelo compartilhamento das arestas dos blocos adjacentes.<sup>[6]</sup>



**Figura 1.5:** (a) estrutura da B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. A linha pontilhada mostra a localização do plano de cisalhamento cristalográfico (100). (b) estrutura do rutilo. Figura adaptada.<sup>[17]</sup>

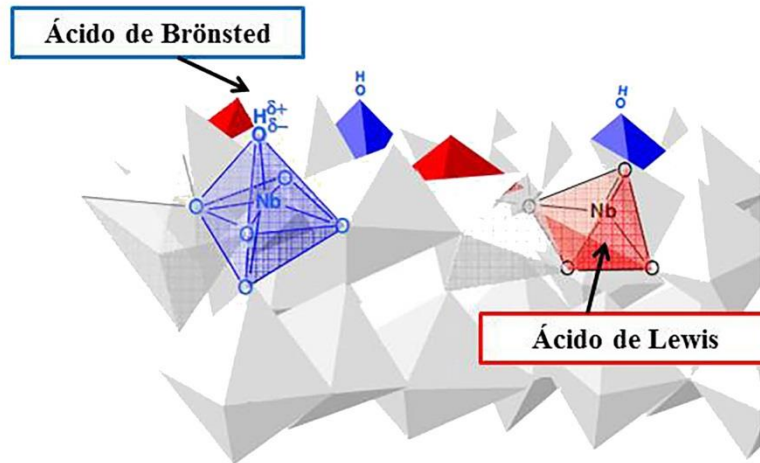
A fase H (H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) é a fase mais ordenada, além de ser considerada a termodinamicamente mais estável. Ela apresenta uma estrutura cristalina monoclinica com 14 fórmulas mínimas Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> por célula unitária e pertence ao grupo espacial *P2/m*.<sup>[1, 6]</sup> A estrutura cristalina da H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é descrita por dois blocos de octaedros de tamanhos diferentes; o primeiro é uma camada de 3x5 e o segundo uma camada de 3x4, nos quais em ambos os octaedros compartilham seus vértices e estão unidos entre si por meio do compartilhamento das arestas. Além disso, a H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresenta átomos de nióbio com coordenação tetraédrica que compartilham seus vértices com os dois blocos (Figura 1.4d).<sup>[6, 19]</sup>

Os óxidos metálicos, em sua grande maioria apresentam uma diversidade de estruturas e composição que conduzem a uma ampla gama de aplicações tecnológicas como, por exemplo, a utilização dos mesmos como catalisadores heterogêneos. Neste sentido, existe um grande interesse em entender a relação entre a estrutura e a reatividade, bem como, sítios ativos para reações específicas na superfície destes



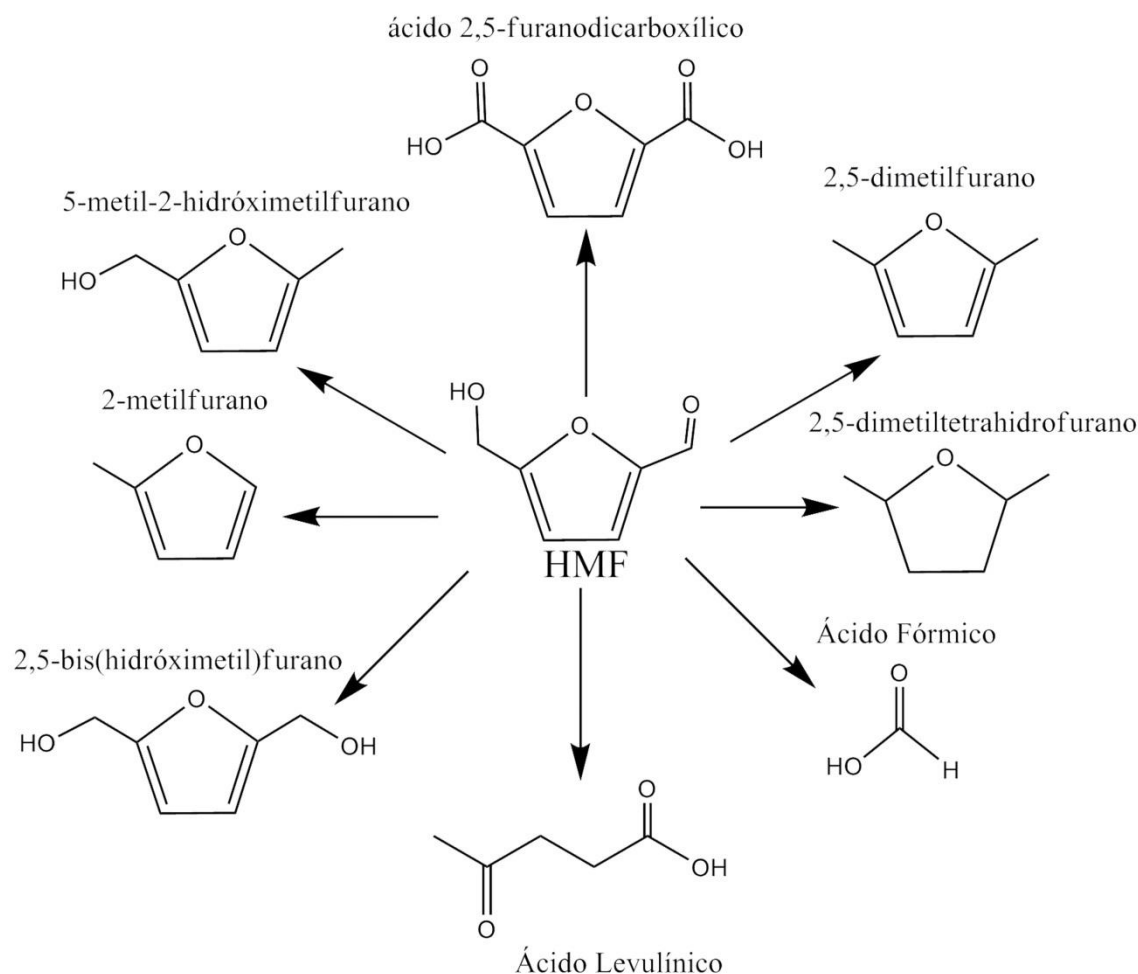
óxidos.<sup>[20, 21]</sup> Os óxidos de nióbio atraem bastante atenção devido às suas inúmeras propriedades e conseqüentemente, sua ampla gama de aplicações como, por exemplo; sensores de gases,<sup>[22-24]</sup> propriedade eletrocromica,<sup>[25, 26]</sup> fotocatalise<sup>[27-29]</sup> e na catálise heterogênea.<sup>[1, 30-34]</sup> Acredita-se que a riqueza estrutural da nióbia seja responsável pelas diferentes propriedades químicas. No âmbito da catálise heterogênea, observa-se que sistemas baseados em nióbio têm desempenhado importante papel catalítico em várias reações podendo atuar como promotor ou fase ativa, suporte, catalisador sólido ácido e material redox.<sup>[35-43]</sup>

A catálise ácida é, de longe, a área de catálise mais importante nas indústrias em todos os setores da fabricação de produtos químicos. No entanto, o uso de catalisadores homogêneos; como ácidos minerais e inorgânicos requerem subsequente neutralização e geram resíduos indesejáveis para o meio ambiente. Nesse sentido, a elevada acidez apresentada pelo óxido de nióbio é intensamente explorada. Tanabe *et al.*<sup>[44]</sup> foram os pioneiros no estudo das propriedades ácidas e catalíticas do pentóxido de nióbio hidratado ( $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), o qual é conhecido como ácido nióbico. Este material quando calcinado na temperatura de 373-573K, apresenta uma elevada acidez correspondendo a 70% da força ácida encontrada no  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .<sup>[31, 44-46]</sup> O ácido nióbico é um sólido amorfo, composto principalmente de sítios octaédricos distorcidos ( $\text{NbO}_6$ ) e sítios tetraédricos ( $\text{NbO}_4$ ). Esses sítios são altamente distorcidos e são responsáveis pela acidez de Lewis, enquanto que os sítios ácidos de Brønsted referem-se aos grupos hidroxilas ligados ao nióbio da superfície, Nb-OH, Figura 1.6.<sup>[1, 47]</sup> Um estudo recente realizado por Nakajima *et al.*<sup>[48]</sup> investigaram o comportamento dos sítios ácidos de Lewis presentes no ácido nióbico em meio aquoso. Os autores observaram utilizando técnicas espectroscópicas na região do infravermelho e de espalhamento Raman que os sítios ácidos de Lewis expostos a água formam um aduto  $\text{NbO}_4\text{-H}_2\text{O}$  e cerca de 20% deles foram ativos para moléculas sonda básicas (monóxido de carbono e piridina). Diante disso, eles sugerem que mesmo após a formação do aduto, existe uma carga positiva nos sítios ácidos de Lewis mantendo estes sítios ativos. Não foram realizados testes para investigar se a força dos sítios ácidos é modificada com a formação do aduto  $\text{NbO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .



**Figura 1.6:** Esquema da estrutura do ácido nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). Figura adaptada.<sup>[48]</sup>

Com suas características fortemente ácidas e a presença de alguns de seus sítios ácidos de Lewis tolerantes a água, a nióbia é fortemente explorada em reações catalíticas que visam reações de hidrólise, isomerização e desidratação de biomassa sacarídica.<sup>[49-51]</sup> A biomassa sacarídica é matéria orgânica de origem vegetal e consiste principalmente de carboidratos e lignocelulose (celulose, hemicelulose e lignina). Os carboidratos são os principais componentes da biomassa vegetal e a maior fonte natural de carbono.<sup>[52]</sup> O grande interesse na biomassa vegetal ao longo dos últimos anos levaram ao estabelecimento de possíveis rotas para convertê-la em combustíveis e produtos químicos.<sup>[53-56]</sup> Por exemplo, o composto 5-hidroximetilfurfural (HMF), que é um derivado de moléculas de açúcar que pode atuar como um intermediário químico verde para obter uma ampla faixa de compostos atualmente provenientes do petróleo, como mostrado na Figura 1.7.<sup>[57]</sup>

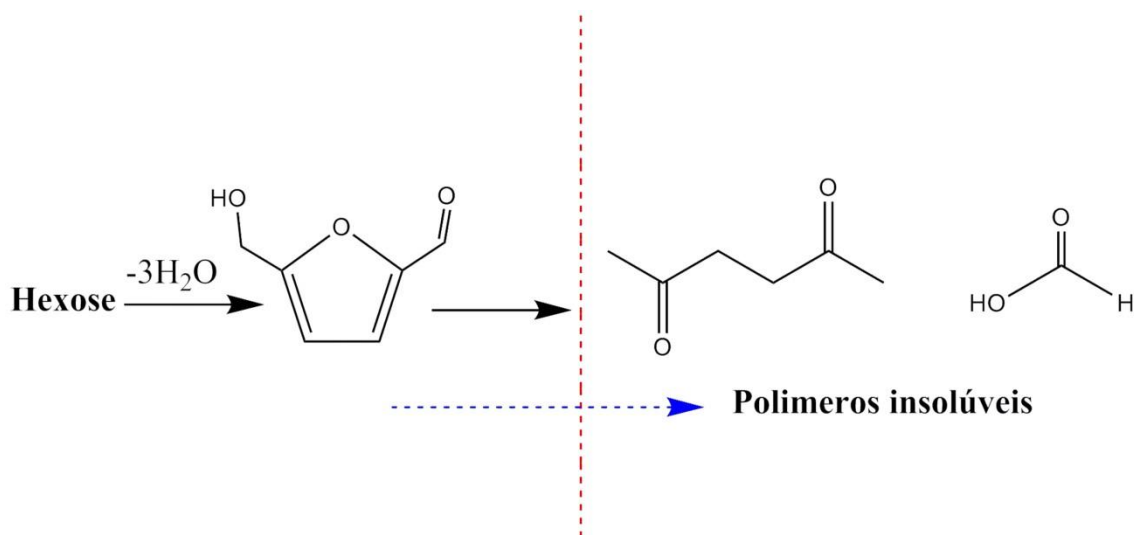


**Figure 1.7:** HMF como precursor de produtos químicos de interesse comercial. Figura adaptada.<sup>[58]</sup>

A pesquisa na produção do HMF teve início em 1951 e nesse ano o primeiro artigo de revisão foi publicado por Newth.<sup>[59]</sup> Dentre os desafios estão em encontrar o meio reacional (água, solvente orgânico, sistema monofásico, bifásico ou líquidos iônicos) e o catalisador (heterogêneo ou homogêneo) que sejam sustentáveis e apresente altos rendimentos e melhor custo-benefício para que possa ser utilizado em grande escala. A forma mais comum de obter o HMF é por meio de uma reação de desidratação de hexoses (carboidratos de seis carbonos), os quais são os monossacarídeos mais abundantes na natureza. Dentre as hexoses, os isômeros glicose (uma aldose) e frutose (uma cetose) são consideradas as matérias-primas viáveis economicamente devido a maior disponibilidade.<sup>[60]</sup> A glicose é a matéria-prima preferencial na produção de HMF, já que em relação à frutose, ela é a mais abundante. Contudo, estudos mostram que a seletividade e a taxa de conversão em HMF são menores para a glicose e este fato

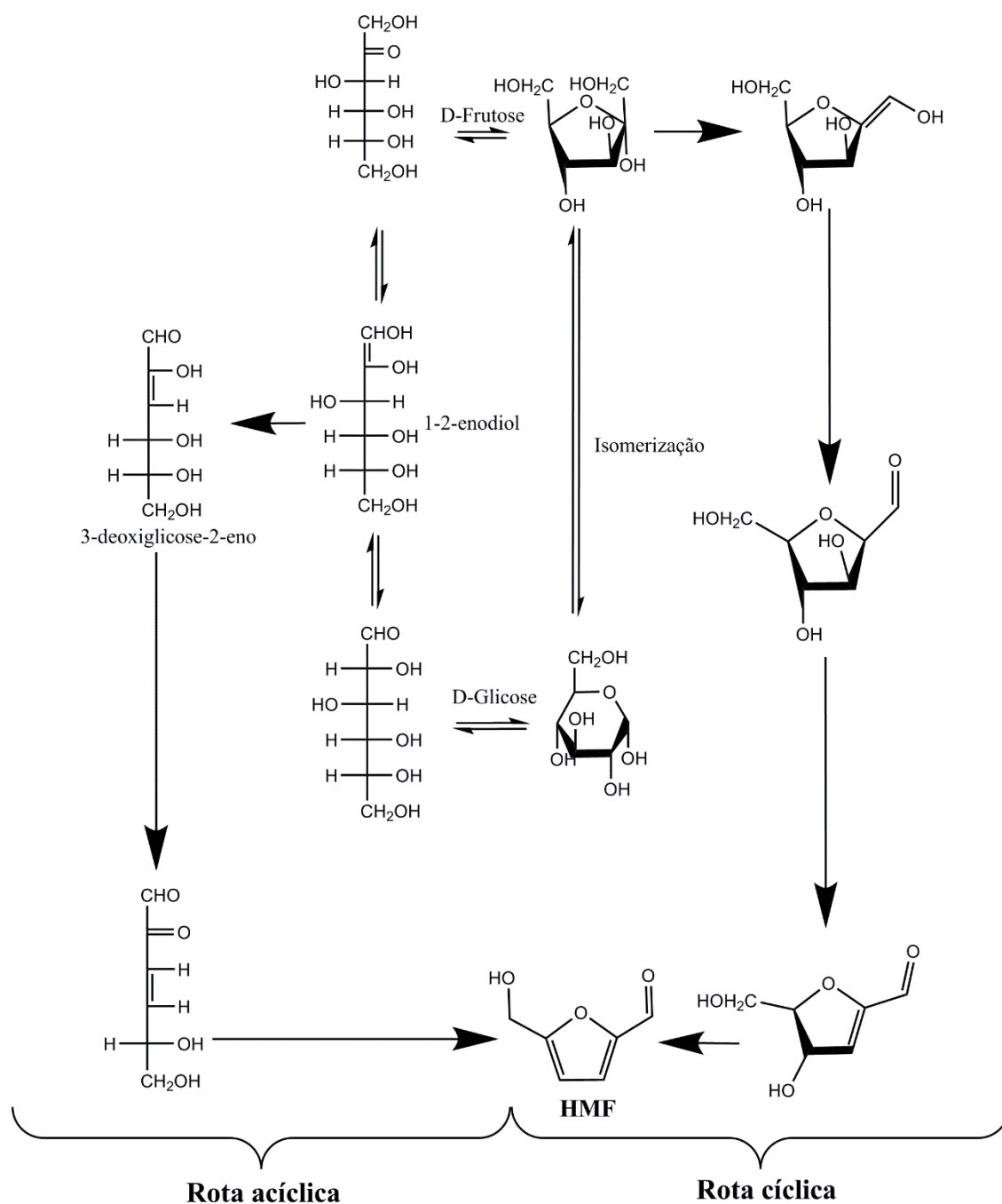
é atribuído à forma mais reativa da frutose cíclica (anel de cinco membros baseado no anel furano e um grupo subterminal do tipo cetona - frutofuranose) comparado a glicose cíclica (anel de seis membros baseado no pirano e um grupo terminal do tipo aldeído - glicopirranose).<sup>[61]</sup>

Entender o mecanismo de reação também é um desses desafios, pois a literatura não reporta uma proposta definitiva sobre o mecanismo de reação da desidratação das hexoses.<sup>[60, 62]</sup> A Figura 1.8 mostra a reação geral da desidratação da hexose sugerida na literatura, na qual ocorre a eliminação de três moléculas de água. Essa reação geralmente é acompanhada por inúmeras outras reações laterais, que levam à geração de polímeros insolúveis conhecidos como huminas e ácidos orgânicos como o ácido fórmico e o ácido levulínico.<sup>[60]</sup>



**Figura 1.8:** Reação geral da desidratação da hexose. Figura adaptada.<sup>[60]</sup>

Vários mecanismos são propostos para a desidratação das hexoses e em geral eles são divididos em dois caminhos: com intermediários cíclicos e intermediários acíclicos (Figura 1.9).<sup>[57, 60]</sup> O caminho acíclico se dá por meio de intermediários de cadeia aberta tais como 1,2-enediol e 3-desoxiglucos-2-eno e são comuns tanto para glicose quanto para frutose.<sup>[63, 64]</sup> O caminho cíclico, por outro lado, ocorre passando por intermediários cíclicos para HMF a partir de frutose.<sup>[63-66]</sup> Contudo, nesse caminho uma etapa extra de isomerização da glicose a frutose antes da formação do 5-HMF é necessária.



**Figure 1.9:** Mecanismos de desidratação da glicose e frutose: rota acíclica e cíclica. Figura adaptada.<sup>[67]</sup>

Apesar dos mecanismos de reação não serem claros, evidências mostram que catalisadores com sítios ácidos de Lewis e/ou Brønsted são necessários para a conversão das hexoses.<sup>[68-71]</sup> Embora os catalisadores ácidos homogêneos, tais como ácidos orgânicos e líquidos iônicos apresentem bons rendimentos e seletividades na conversão

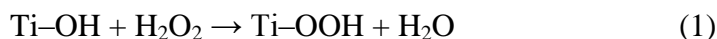
de açúcares,<sup>[72, 73]</sup> a dificuldade nos procedimentos de separação dos produtos torna os catalisadores heterogêneos mais atraentes. Além disso, existe um incentivo para utilizar a água como solvente, tornando o processo sustentável.<sup>[52, 57]</sup> Diante disso, vários estudos buscam encontrar catalisadores sólidos ácidos que apresente atividades e seletividades pelo menos comparáveis aos catalisadores homogêneos para desidratação de hexoses em fase aquosa.<sup>[48, 74-78]</sup>

Neste contexto, o óxido de nióbio tem chamado atenção pois, como relatado anteriormente, ele é um sólido com forte caráter ácido por apresentar sítios ácidos de Lewis e pode apresentar sítios ácidos de Brønsted. Além disso, alguns sítios ácidos de Lewis mantêm as características desejáveis de atividade e estabilidade sem a desativação na presença de água. Souza *et al.*<sup>[79]</sup> utilizando o ácido nióbico em um sistema aquoso obtiveram rendimento de 28% na produção de HMF a partir de glicose. Nakajima *et al.*<sup>[48]</sup> mostraram que além do ácido nióbico ser capaz de produzir HMF, ele não tem sua atividade catalítica reduzida após a sua reutilização em vários ciclos. Armaroli *et al.*<sup>[80]</sup> investigaram a desidratação da frutose em meio aquoso na presença do ácido nióbico e de diferentes amostras de fosfato de nióbio. Os autores observaram que a seletividade para o HMF foi superior a 90%.<sup>[80]</sup> Contudo, apesar da literatura reportar trabalhos envolvendo a obtenção do HMF, poucos buscam entender o mecanismo catalítico desta reação e o papel dos sítios ácidos na conversão da hexose em 5-HMF. Wang *et al.*<sup>[81]</sup> estudaram a desidratação catalítica da frutose em HMF utilizando solvente DMSO e o ácido nióbico calcinado em uma faixa de temperatura de 300 - 700 °C. Os autores observaram que tanto a atividade catalítica quanto o concentração de sítios ácidos superficiais diminuem com o aumento das temperaturas de calcinação. Além disso, eles mostraram que o ácido nióbico calcinado a 400 °C apresenta maior seletividade para o HMF, embora ele tenha apresentado menor concentração de sítios ácidos que a amostra calcinada a 300 °C. Recentemente Kreissl *et al.*<sup>[67]</sup> estudaram a conversão da sacarose em 5-HMF e observaram que a quantidade e a força dos sítios ácidos da nióbia dependem da estrutura e morfologia do material. Os autores sugerem que esses parâmetros podem influenciar no rendimento da reação. Dessa forma, pode-se observar que para otimizar a performance e consequentemente o rendimento da reação é necessário compreender tanto mecanismo de reação quanto as propriedades do material.

O óxido de nióbio também pode ser utilizado como um catalisador bifuncional ao unir às suas propriedades ácidas com o seu potencial de oxidação. Isso é observado

para elementos com múltiplos estados de oxidação, tais como cromo, cério, cobre, cobalto, manganês, rutênio, entre outros, que decompõem eficientemente peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) em pH neutro.<sup>[82]</sup> Nessas reações o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é utilizado como agente oxidante e em contato com o metal formam espécies oxidativas na superfície obtendo um catalisador bifuncional.

A interação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com a superfície do catalisador determina a natureza das espécies de oxigênio reativas resultantes, tais como: OH<sup>-</sup>, <sup>•</sup>OH, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>2-</sup>. Alguns trabalhos reportam que os radicais hidroxila podem ser gerados pela interação direta entre o metal-hidroxila e o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Nessa interação pode ocorrer uma clivagem homolítica da ligação O-O formando o radical <sup>•</sup>OH ou uma clivagem heterolítica resultando na quebra da ligação O-H, levando à formação de espécies peroxo ou espécies oxometálicas.<sup>[34, 45, 83, 84]</sup> Em muitos casos, ambas as clivagens podem levar aos mesmos produtos.<sup>[83]</sup> Um exemplo é o estudo reportado por Jorda *et al.*,<sup>[85]</sup> que mostraram que a interação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com a superfície do dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) ocorre da seguinte forma, equações 1-3:



Apesar do reconhecido potencial do nióbio, poucos estudos relacionados à interação do nióbia com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e a consequente aplicação das espécies geradas na oxidação de compostos orgânicos são relatados na literatura. Um dos primeiros trabalhos que investigaram a interação do óxido de nióbio e o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi realizado por Ziolk *et al.*<sup>[86]</sup> Os autores investigaram a atividade do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> amorfo e cristalino na oxidação do glicerol com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e observaram que o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> amorfo foi mais ativo na oxidação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> do que o material cristalino. Em outro estudo mais aprofundado os autores aplicaram as técnicas espectroscópicas Raman, EPR e FTIR, as quais permitiram confirmar a formação de espécies superoxo (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) e peroxo (O<sub>2</sub><sup>2-</sup>) no Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> amorfo, que foram precedidas pela formação de HO<sub>2</sub><sup>-</sup> como resultado da interação do Nb-OH com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, levando finalmente aos radicais <sup>•</sup>OH.<sup>[84]</sup> Além disso, os autores realizaram um estudo sobre a influência do pH, o qual mostrou que em meio básico as espécies O<sub>2</sub><sup>2-</sup> são dominantes, enquanto que em condições ácidas as espécies O<sub>2</sub><sup>•-</sup> são mais estáveis. Assim, o conhecimento das características de catalisador responsável pela

formação das espécies ativas ou radicais hidroxílicos ao interagir com  $\text{H}_2\text{O}_2$  é de fundamental importância, pois permite o *design* dos melhores catalisadores para a reação desejada.

A química teórica demonstra ser uma ferramenta de extrema importância na busca por informações estruturais, eletrônicas, mecânicas e de ligações em sistemas como *bulks*, superfícies, camadas e moléculas. Além disso, a utilização de métodos teóricos possibilita uma melhor compreensão dos aspectos de adsorção de moléculas na superfície do sólido e mecanismos de reações.

Nesse panorama, esta tese tem como um dos objetivos fornecer informações do ponto de vista estrutural, eletrônico, mecânico e das ligações químicas dos *bulks* das fases T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (fase de baixa temperatura) e B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (fase de média temperatura) da nióbia. No âmbito da catálise heterogênea, estudos de reatividade das fases polimórficas da nióbia ainda são relativamente escassos; contudo, entender o processo de adsorção e mecanismos de reação na superfície do catalisador se faz necessário, pois existir uma relação direta entre as propriedades da superfície e a atividade catalítica.<sup>[45]</sup> Nesse sentido, o estudo ao nível molecular dos processos que ocorrem na superfície podem auxiliar nas interpretações de dados experimentais. Sob o ponto de vista da reatividade, esta tese também tem como objetivo estudar a adsorção das moléculas de água e peróxido de hidrogênio na superfície da fase B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> da nióbia, além de tentar fornecer informações sobre o papel dos sítios ácidos no mecanismo de reação da isomerização da glicose em frutose.

Nesta tese serão apresentados e discutidos os resultados obtidos ao longo do programa de doutoramento. No capítulo dois serão abordados aspectos gerais das metodologias teóricas empregadas para a simulação das fases polimórficas T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, do estudo de adsorção de moléculas e do mecanismo de isomerização. No terceiro, quarto e quinto capítulos são apresentados os resultados e as discussões obtidos do estudo dos *bulks* dos polimorfos T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, e B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, estudo de superfície, adsorção das moléculas de água e peróxido de hidrogênio e reação de isomerização da glicose em frutose, respectivamente. As considerações finais e perspectivas são apresentadas no sexto capítulo. As referências bibliográficas serão apresentadas ao final da tese.



# Capítulo 2: Metodologia

Neste capítulo, são apresentados os principais conceitos teóricos e metodologias empregadas em química quântica para a realização de simulações computacionais. Vale ressaltar, que uma discussão mais aprofundada das metodologias pode ser encontrada nas referências citadas no decorrer deste texto.

## 2.1 CÁLCULOS TEÓRICOS

Na química quântica o objetivo central é obter soluções aproximadas da equação de Schrödinger e determinar com certa precisão as propriedades de sistemas atômicos e moleculares. Para obter soluções das equações por meio da mecânica quântica, empregam-se duas variáveis básicas: a função de onda ou a densidade eletrônica.<sup>[87, 88]</sup>

A teoria que utiliza a função de onda como variável básica é conhecida como a Teoria da Função de Onda (do inglês: *Wave Function Theory* – WFT). Nessa teoria a solução analítica exata somente é obtida para sistemas de apenas um elétron. Nesse sentido, para resolução de problemas multieletrônicos a química quântica lança mão de diferentes modelos e aproximações que sejam apropriadas para um cálculo computacional na WFT.<sup>[87]</sup> O primeiro método WFT é o Hartree-Fock (HF).<sup>[87-89]</sup> Esse método consiste em substituir o problema complicado de resolver a função de onda de  $N$  elétrons por um determinante de Slater de  $N$  funções de um único elétron. Contudo, uma das limitações do método de HF é não descrever corretamente a correlação entre os elétrons, considerando apenas uma fração dela por meio do operador de troca. A contribuição da correlação é pequena para os sistemas, porém ela tem um papel importante na descrição de problemas de interesse químico. Diante disso, na tentativa de melhor contabilizar esse efeito, surgem as demais metodologias WFT, as quais utilizam mais de um determinante para composição da função de onda: interação de configuração (CI), métodos perturbativos (MP2, MP4) e *coupled cluster*. Vale ressaltar que estes métodos apresentam elevado custo computacional comparável ao método HF.<sup>[88, 89]</sup>

Teoria do Funcional de Densidade (do inglês, *Density Functional Theory* – DFT) utiliza como variável básica a densidade eletrônica e não a função de onda.<sup>[87, 90, 91]</sup> A utilização da densidade eletrônica como variável básica e observável foi empregada nos modelos de Thomas-Fermi-Dirac, baseados na aproximação do gás

homogêneo de elétrons.<sup>[92-94]</sup> Contudo, a densidade eletrônica foi legitimada como variável básica em cálculos de estrutura eletrônica com os teoremas de Hohenberg e Kohn.<sup>[95]</sup> Na DFT diferentes níveis de aproximações também são empregados na tentativa de alcançar um resultado mais próximo possível do problema de estrutura eletrônica exato.<sup>[91, 96]</sup> A correlação eletrônica é considerada intrinsicamente no formalismo da DFT e isso se torna uma alternativa interessante do ponto de vista computacional, pois os métodos pós-Hartree-Fock são demasiadamente caros para serem empregados em sistemas químicos maiores que 20 átomos.<sup>[87]</sup> Além disso, na DFT, as principais metodologias empregam apenas um determinante de Slater na resolução de suas equações e conseguem descrever com elevada precisão sistemas com até 200 átomos com custo computacional razoável. Assim, a DFT ganhou bastante destaque nas últimas décadas por apresentar resultados com precisões próximas aos erros experimentais a um custo computacional que, algumas vezes, corresponde a uma fração daquele obtido utilizando-se métodos correlacionados tradicionais, como teoria de perturbação e *coupled cluster*.<sup>[87, 90]</sup>

## 2.2 TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE

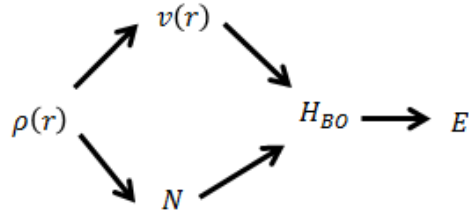
Em 1900, apenas três anos após a descoberta dos elétrons por Thomson, a densidade eletrônica foi utilizada pela primeira vez como variável básica para estudos de sólidos. Drude<sup>[97, 98]</sup> aplicou a teoria cinética dos gases a um metal considerando-o como um gás de elétrons livres com densidade eletrônica uniforme. Ele utilizou-se da teoria cinética dos gases e conseqüentemente as interações elétron-elétron e elétron-íon foram desprezadas. Contudo, mesmo não considerando essas interações, Drude conseguiu descrever as propriedades relacionadas à condutividade térmica e elétrica dos metais. Em 1927, Sommerfeld<sup>[99]</sup> corrige algumas falhas do modelo de Drude, no entanto, as deficiências remanescentes na teoria de Sommerfeld para descrição de sólidos ainda permaneciam devido à negligência das interações elétron-elétron e elétron-íon. Ainda em 1927, Thomas e Fermi avançaram para o próximo passo na construção de um modelo para descrever a estrutura eletrônica do sistema, o que levou a uma considerável melhora em relação aos modelos anteriores. Thomas e Fermi, de modo independente e através de argumentos estatísticos, partiram do pressuposto de que os elétrons estavam dispostos uniformemente no espaço (modelo de gás homogêneo) e

desenvolveram o funcional da densidade eletrônica para a energia, o qual ficou conhecido como Funcional da Densidade Eletrônica de Thomas-Fermi (TF).<sup>[87]</sup> Posteriormente, em 1930, Dirac aperfeiçoou o modelo adicionando o funcional da densidade eletrônica para o termo de troca, ficando conhecido como o Funcional de Densidade Eletrônica de Thomas-Fermi-Dirac (TFD).<sup>[87, 100, 101]</sup> Esses modelos de funcionais clássicos (TF e TFD) não competem em precisão com métodos auto-consistentes como, por exemplo, o método de HF. Contudo, os avanços iniciais obtidos pelo emprego da densidade eletrônica como variável básica para a descrição de sólidos somados a possibilidade de utilizar uma observável que pode ser medido experimentalmente por difração de raios X, indicaram que a densidade eletrônica era variável promissora para o estudo desse tipo de sistema.

Foi em 1964 que os fundamentos básicos da DFT foram estabelecidos por meio da publicação de dois teoremas oriundos do trabalho de Hohenberg e Kohn (HK).<sup>[95]</sup> Estes teoremas provam que a DFT é uma teoria exata, mas nada dizem a respeito da sua implementação para simulação de problemas eletrônicos. No ano seguinte, 1965, Kohn e Sham<sup>[102]</sup> estabeleceram um formalismo para a metodologia, contornando o problema de encontrar o funcional de densidade eletrônica exato para a energia cinética. Desta forma, foi possível realizar cálculos teóricos utilizando a densidade eletrônica como variável básica de sistemas eletrônicos moleculares.<sup>[103]</sup>

## 2.3 TEOREMAS DE HONHENBERG E KOHN

Os dois teoremas de Hohenberg e Kohn (HK) estabelecem os fundamentos básicos da DFT. O primeiro teorema afirma que *o potencial externo sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental*, isto é, estabelece uma relação entre o potencial externo exercido pelos núcleos e a densidade eletrônica. Assim, a densidade eletrônica de um sistema determina o potencial externo e o número de elétrons (N) e conseqüentemente, o hamiltoniano do sistema, Figura 2.1.<sup>[87]</sup>



**Figura 2.1:** Interdependência das variáveis básicas da DFT. Figura adaptada.<sup>[87]</sup>

Tomando a solução da equação de Schrödinger,  $\hat{H}_{BO}\Psi = E_v\Psi$ , para o sistema eletrônico em que o operador hamiltoniano segue a aproximação de Born-Oppenheimer (BO), definido em unidades atômicas como na equação 2.1:

$$\hat{H}_{BO} = \underbrace{-\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2}_{\hat{T}} - \underbrace{\sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}_i|}}_{\hat{U}} + \underbrace{\sum_{i<j}^N \sum_j^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{\hat{V}_e} + \underbrace{\sum_{B<A}^M \sum_A^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}}_{\hat{E}_{rep}} \quad (2.1),$$

onde  $i$  e  $j$  representam elétrons,  $A$  e  $B$  núcleos atômicos,  $\mathbf{r}_i$  e  $\mathbf{R}_A$  as coordenadas do elétron e do núcleo respectivamente,  $Z_A$  o número atômico do átomo  $A$ . Na mesma equação,  $\hat{T}$  é o operador energia cinética,  $\hat{V}_e$  o operador de repulsão elétron-elétron e  $\hat{U}$  o operador de atração elétron-núcleo, que pode ser escrito em termos do potencial externo, equação 2.2:

$$\hat{U} = \sum_i^N \sum_A^M -\frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}_i|} = \sum_i^N v(\mathbf{r}_i) \quad (2.2).$$

A densidade eletrônica é definida pela equação 2.3:

$$\rho(\mathbf{r}) = \int \dots \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \quad (2.3),$$

em que  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  é a solução do estado fundamental do hamiltoniano. O número de elétrons do sistema pode ser calculado diretamente através da integração em todo espaço de coordenadas da densidade eletrônica, equação 2.4:

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.4).$$

O segundo teorema afirma que a energia do estado fundamental  $E_0[\rho_0]$  é mínima para a densidade  $\rho(\mathbf{r})$  exata, isto é, se  $E_0[\rho_0]$  é mínima para a densidade  $\rho_0$  em que  $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$  e  $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ , sendo  $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$  a densidade aproximada; a energia total do sistema será

sempre maior ou igual à energia exata. Este teorema por sua vez, estabelece o princípio variacional para DFT.<sup>[104]</sup>

Apesar de Hohenberg e Kohn terem introduzido o formalismo da DFT como uma teoria exata, somente no ano seguinte, Kohn e Sham<sup>[102]</sup> propuseram uma metodologia capaz de resolver as equações e obter a energia total do sistema.

## 2.4 ABORDAGEM DE KOHN-SHAM

Com os teoremas de HK foi possível construir uma teoria para o problema de muitos corpos utilizando a densidade eletrônica como uma grandeza fundamental. No entanto, a complexidade no problema de muitos elétrons abordado via DFT consiste na determinação do funcional universal,  $F_{HK}[\rho_0(\mathbf{r})]$ , denominado de funcional de HK (equação 2.1), que não apresenta forma analítica conhecida. Contudo, é possível explicitar as contribuições conhecidas para esse funcional: funcional da energia cinética total do sistema interagente de elétrons  $T[\rho_0(\mathbf{r})]$  e da repulsão eletrônica  $V_{ee}[\rho_0(\mathbf{r})]$ , equação 2.5:

$$F_{HK}[\rho_0(\mathbf{r})] = T[\rho_0(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho_0(\mathbf{r})] \quad (2.5).$$

O funcional  $V_{ee}[\rho_0(\mathbf{r})]$  pode ser escrito em termos do funcional de interação eletrônica clássica de Coulomb,  $J[\rho_0(\mathbf{r})]$ , e o restante em termos do funcional não clássico,  $E_{ncl}[\rho_0(\mathbf{r})]$ , o qual leva em consideração os efeitos quânticos de correlação entre os elétrons e a correção para a autointeração eletrônica. Dessa forma, o  $V_{ee}[\rho_0(\mathbf{r})]$  pode ser calculado como expresso pela equação 2.6:

$$V_{ee}[\rho_0(\mathbf{r})] = J[\rho_0(\mathbf{r})] + E_{ncl}[\rho_0(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_{12}|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.6).$$

$$+ E_{ncl}[\rho_0(\mathbf{r})]$$

O termo  $T[\rho_0(\mathbf{r})]$  pode ser expresso em termos da energia cinética de um sistema não interagente de elétrons cuja forma é conhecida,  $T_s[\rho_0(\mathbf{r})]$ . A fração restante é a parte desconhecida ( $T_c[\rho_0(\mathbf{r})]$ ) que corresponde à diferença entre a energia cinética total do sistema eletrônico real interagente e o sistema não interagente de elétrons

$(T[\rho_0(\mathbf{r})] - T_s[\rho_0(\mathbf{r})])$ . Assim,  $T[\rho_0(\mathbf{r})]$  pode ser escrita da seguinte forma, equação 2.7:

$$T[\rho_0(\mathbf{r})] = T_s[\rho_0(\mathbf{r})] + T_c[\rho_0(\mathbf{r})] \quad (2.7).$$

O funcional de HK é reescrito em termos das frações conhecidas ( $T_s[\rho_0(\mathbf{r})]$  e  $J[\rho_0(\mathbf{r})]$ ) e desconhecidas ( $T_c[\rho_0(\mathbf{r})]$  e  $E_{ncl}[\rho_0(\mathbf{r})]$ ), equação 2.8. Os termos desconhecidos são somados a fim de compor o funcional de troca e correlação ( $E_{xc}[\rho_0(\mathbf{r})]$ ). Este último termo é responsável por contabilizar os efeitos não clássicos da interação eletrônica, tais como, a energia de troca, energia de correlação e também a correção para a autointeração e a fração desconhecida da energia cinética do sistema eletrônico real interagente, equação 2.9.

$$F_{HK}[\rho_0(\mathbf{r})] = T_s[\rho_0(\mathbf{r})] + J[\rho_0(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho_0(\mathbf{r})] \quad (2.8),$$

sendo

$$E_{xc}[\rho_0(\mathbf{r})] = (T[\rho_0(\mathbf{r})] - T_s[\rho_0(\mathbf{r})]) + E_{ncl}[\rho_0(\mathbf{r})] = T_c[\rho_0(\mathbf{r})] + E_{ncl}[\rho_0(\mathbf{r})] \quad (2.9).$$

Foi no ano seguinte à publicação dos teoremas de HK, em 1965, que Kohn e Sham estabeleceram uma metodologia que permitiu resolver as equações e calcular a energia total do sistema.<sup>[102]</sup>

## 2.5 AS EQUAÇÕES DE KOHN E SHAM

Kohn e Sham (KS)<sup>[102]</sup> propuseram um caminho para resolver as equações e obter a energia total do sistema. A ideia de KS consiste em usar um sistema de referência no qual os elétrons não interagem, mas que apresenta a mesma densidade eletrônica do sistema real e interagente. Existe uma dificuldade em determinar exatamente a energia cinética através de um funcional explícito e o que se faz é tentar calcular tanto quanto possível a fração da energia cinética exata e lidar com o restante das contribuições não conhecidas de modo aproximado. Esse sistema de referência é resolvido a partir da equação de Schrödinger que inclui um potencial local, uma vez que

os elétrons não interagem entre si. Essa ideia utiliza do conceito de partículas independentes que foi introduzido por KS.

De acordo com KS, o Hamiltoniano do sistema de referência não interagente com um potencial local efetivo é definido como na equação 2.10:

$$\hat{H}_s = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N V_{ef}(\mathbf{r}) \quad (2.10),$$

em que o primeiro termo da direita é o operador energia cinética e o segundo o potencial efetivo local.

A função de onda desse sistema  $\Psi^{KS}$  pode ser obtida utilizando uma aproximação semelhante a empregada no método Hartree-Fock, isto é, pelo determinante de Slater<sup>[105]</sup>, assim os spin-orbitais são chamados de orbitais de KS. O funcional  $T_s[\rho_0(\mathbf{r})]$  é calculado em termos da energia cinética exata do sistema não interagente com a mesma densidade de um sistema interagente (equação 2.11), no qual a maior fração da energia cinética do sistema interagente é contabilizada na metodologia de KS.

$$T_s[\rho_0(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \Psi_i^{KS} |\nabla_i^2| \Psi_i^{KS} \quad (2.11).$$

Segundo a interpretação de Levy,<sup>[106]</sup> o método KS consiste em fazer uma conexão entre o sistema considerado artificial e o sistema real escolhendo o potencial efetivo,  $V_{ef}(\mathbf{r})$ , de tal forma que a densidade eletrônica do sistema não interagente  $\rho_s(\mathbf{r})$  seja igual à densidade eletrônica fundamental  $\rho_0(\mathbf{r})$  do sistema que interagente, equação 2.12:

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\Psi_i^{KS}(\mathbf{r})|^2 = \rho_0(\mathbf{r}) \quad (2.12).$$

Assim, a energia total pode ser obtida (equação 2.13) em termos dos funcionais conhecidos ( $J[\rho_0(\mathbf{r})]$ ,  $T_s[\rho_0(\mathbf{r})]$  e  $V_{ext}[\rho_0(\mathbf{r})]$ ) e do funcional da energia de troca-correlação ( $E_{xc}[\rho_0(\mathbf{r})]$ ), que é responsável por contabilizar os efeitos não clássicos da interação eletrônica:

$$E_0[\rho_0(\mathbf{r})] = T_s[\rho_0(\mathbf{r})] + J[\rho_0(\mathbf{r})] + V_{ext}[\rho_0(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho_0(\mathbf{r})] \quad (2.13).$$

Seja o determinante de Slater caracterizado pela densidade do problema real, o  $V_{ef}(\mathbf{r})$  pode ser obtido aplicando o princípio variacional e verificando quais as condições os orbitais  $\Psi_i^{KS}(\mathbf{r})$  devem satisfazer, de modo a minimizar a energia total mantendo-se a restrição de ortonormalidade dos orbitais de KS, ou seja,  $\langle \Psi_i^{KS}(\mathbf{r}) | \Psi_j^{KS}(\mathbf{r}) \rangle = \delta_{ij}$ , sendo  $\delta_{ij}$  o delta de Kronecker. Dessa forma, obtêm-se as equações de KS 2.14, 2.15 e 2.16.

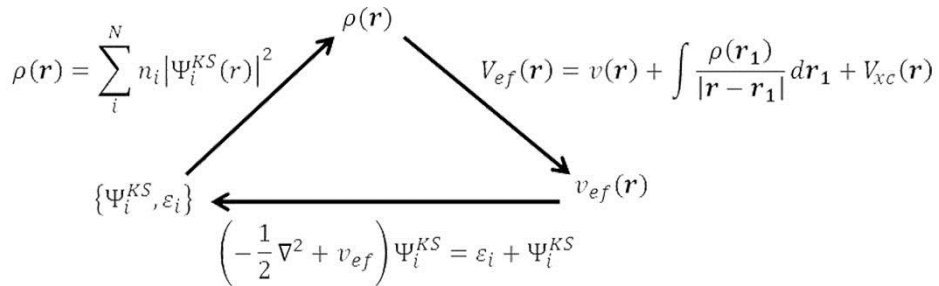
$$V_{ef}(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_2 + V_{xc}(\mathbf{r}_1) + \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{r_{1\alpha}} \quad (2.14),$$

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (2.15),$$

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[ \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_2 + V_{xc}(\mathbf{r}_1) + \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{r_{1\alpha}} \right] \right) \Psi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \quad (2.16).$$

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_s(\mathbf{r}_1) \right) \Psi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^{KS} \Psi_i^{KS}(\mathbf{r})$$

As equações da metodologia de KS para DFT são resolvidas de modo iterativo, isto é, em um processo que gera uma sequência de soluções aproximadas que melhoram a cada iteração executada, em que o algoritmo no contexto da química quântica é designado de método do Campo Autoconsistente (do inglês: *Self-Consistent-Field* – SCF), como é mostrado na figura 2.2. Ao final, utilizando um critério de convergência, obtém-se a densidade eletrônica de um sistema de elétrons que não interagem, definido para fornecer a mesma densidade do estado fundamental do sistema interagente.



**Figura 2.2:** Representação esquemática do procedimento autoconsistente de Kohn-Sham. Figura adaptada.<sup>[87]</sup>



Como mostrado na equação 2.9, o funcional de troca e correlação ( $E_{xc}[\rho_0(\mathbf{r})]$ ) é a fração do funcional da energia total do sistema eletrônico que contabiliza os efeitos não clássicos da interação eletrônica, que são os termos de troca, correlação e autointeração eletrônica, além da fração desconhecida da energia cinética do sistema eletrônico real. No entanto, a ausência de uma fórmula explícita para esse termo, torna-o a grande limitação da DFT nos cálculos da energia do sistema eletrônico.<sup>[87, 91, 96]</sup> Obter uma energia mais próxima da exata requer um excelente potencial de troca-correlação,  $v_{xc}(r) \equiv \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}$ . Diante disso, funcionais aproximados são utilizados na prática, os quais devem obedecer algumas restrições. Sendo assim, a abordagem de um problema via DFT leva, invariavelmente, à escolha de um funcional de troca e correlação.

## 2.6 FUNCIONAIS DE TROCA E CORRELAÇÃO

Embora os teoremas de Hohenberg e Kohn estabeleçam que exista um funcional da densidade eletrônica, sua forma analítica não é conhecida. Dessa forma, o processo de resolver a equação de Kohn-Sham exige a escolha, a priori, do funcional de troca e correlação,  $E_{xc}[\rho]$ . Esse funcional é responsável por contabilizar os efeitos não clássicos da interação eletrônica, que são os termos de troca, correlação e autointeração eletrônica, além da fração desconhecida da energia cinética do sistema eletrônico real interagente de elétrons.

Os funcionais de troca e correlação são divididos em duas classes. A primeira classe de funcionais é conhecida como Aproximação da Densidade Local (do inglês: *Local Density Approximation* – LDA) e sua energia de troca-correlação é aproximada pela energia de um gás de elétrons homogêneo de densidade equivalente ao valor de  $\rho(\mathbf{r})$  no ponto  $\mathbf{r}$ . Nessa classe, as contribuições de troca e correlação do funcional são dependentes somente da densidade eletrônica do sistema e supõe-se que  $\rho(\mathbf{r})$  varie suavemente nas proximidades de  $\mathbf{r}$ . Este funcional de  $E_{xc}[\rho]$  pode ser escrito como na equação 2.17:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^h(\rho(\mathbf{r})) d^3r \quad (2.17),$$

em que  $\varepsilon_{xc}^h$  é a energia de troca e correlação por partícula de um gás de elétrons homogêneo de densidade  $\rho(\mathbf{r})$ . O termo  $\varepsilon_{xc}^h$  pode ser separado em duas contribuições (equação 2.18), o termo de troca e o termo de correlação.<sup>[91]</sup>

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x(\rho(\mathbf{r})) + \varepsilon_c(\rho(\mathbf{r})) \quad (2.18).$$

Ainda no âmbito da aproximação da densidade local, existe a Aproximação da Densidade de Spin Local (do inglês: *Local Spin-Density Approximation* – LSDA). Essa aproximação leva em consideração a densidade eletrônica total em termos da densidade eletrônica dos elétrons de spin *up* e spin *down*. Um exemplo de um funcional de troca e correlação dessa classe é o VWN.<sup>[107]</sup>

A maior parte dos problemas de interesse físicos e químicos envolvem sistemas cuja densidade eletrônica usualmente não é uniforme, tais como átomos, molécula e sólidos. Nesse sentido, a aproximação LDA não fornece boa descrição dos sistemas químicos pela DFT, necessitando a incorporação do gradiente da densidade eletrônica ( $\nabla\rho(\mathbf{r})$ ), equação 2.19, dando origem aos funcionais de troca e correlação do tipo Aproximação do Gradiente Generalizado (do inglês: *Generalized Gradient Approximation* – GGA).

$$E_{xc}^{GGA} = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d^3r \quad (2.19).$$

Existem várias propostas para os funcionais de troca e correlação GGA. Na maioria dos casos os funcionais levam as iniciais dos nomes dos seus desenvolvedores, como por exemplo, o funcional PBE<sup>[108]</sup> baseado nos trabalhos de Perdew-Burke-Erzenhof, o funcional PW91 desenvolvidos por Perdew e Wang e o funcional BLYP baseado nos trabalhos de Becke-Lee-Yang-Parr<sup>[87]</sup>. Os funcionais PBE e PW91 são conhecidos como funcionais puros, pois foram desenvolvidos sem incluir nenhum tipo de parametrização semi-empírica, sendo, portanto, considerado um método *ab-initio*.

A literatura reporta uma gama de funcionais de troca e correlação, contudo, aqueles do tipo LDA (ou LSDA) e GGA são os que apresentam os menores custos computacionais tornando-se importantes principalmente para simulações de sistemas com muitos átomos (consequentemente com muitos elétrons). Essas duas classes de funcionais de troca e correlação não incluem os efeitos de correlação local (necessária para descrição de sistemas que apresentam átomos com orbitais semi-preenchidos) e não local (necessária para a descrição das interações de van der Waals), os quais são

muito importantes em sua grande maioria. É possível incluir estes efeitos sem incorporar um considerável custo computacional.<sup>[109, 110]</sup>

Uma maneira de corrigir a correlação local é utilizar da descrição sugerida por Hubbard na WFT.<sup>[111-114]</sup> A proposta de implementar os termos corretivos aos funcionais de troca e correlação na DFT foi de Anisimov e colaboradores.<sup>[115-119]</sup> As duas formas de obter os termos corretivos são: por meio de metodologias teóricas ou de modo semi-empírico. Esses termos são representados pelos parâmetros de Coulomb (U) e de troca (J), os quais constituem o parâmetro de Hubbard efetivo ( $U_{\text{eff}}$ ).<sup>[109, 120]</sup> O parâmetro  $U_{\text{eff}}$  é dado pela diferença entre U e J ( $U_{\text{eff}} = U - J$ ) e geralmente é dado em eV.<sup>[109]</sup> No modo semi-empírico a inclusão do termo de Hubbard é feita ajustando os parâmetros para cada funcional e para o sistema de interesse, reproduzindo valores de propriedades experimentais.<sup>[109]</sup> A cada interação do ciclo SCF a correção é contabilizada, melhorando determinação da estrutura eletrônica do sistema.<sup>[117, 121]</sup>

Em relação aos efeitos das interações de van der Waals a forma mais utilizada para inserir essa correção é por meio das aproximações sugeridas por Grimme e colaboradores: D1,<sup>[122]</sup> D2,<sup>[123]</sup> D3<sup>[124]</sup> e D3(BJ).<sup>[125]</sup> Essas aproximações foram desenvolvidas de modo progressivo, com o objetivo de melhorar cada vez mais a descrição dos sistemas sem precisar utilizar de parâmetros empíricos.<sup>[110]</sup> Atualmente, a aproximação D2 é a mais empregada em simulações computacionais<sup>[125]</sup> e a qualidade que ela oferece nos resultados são semelhantes a aproximação D3.<sup>[126]</sup> Diferentemente da correção realizada utilizando o termo de Hubbard, a correção de Grimme é contabilizada nos cálculos apenas após cada iteração do ciclo SCF, de modo que não leva à melhora da descrição da estrutura eletrônica do sistema.<sup>[103]</sup>

A escolha do funcional de troca e correlação é uma etapa muito importante na descrição das propriedades do sistema. Contudo, não existe um funcional que seja capaz de descrever todos os tipos de sistemas e todas as propriedades físicas e químicas. Além disso, deve haver um cuidado com o tempo de cálculo necessário para obter os resultados.

## **2.7 SISTEMAS PERIÓDICOS – FUNÇÕES DE BASE DE ONDAS PLANAS**

Em 1912, Max von Laue<sup>[127]</sup> mostrou que os cristais são sistemas periódicos, pois, quando os raios X interagirem com um cristal um padrão de difração é produzido.

Um sólido cristalino é definido como um sistema periódico formado pela repetição de uma unidade cristalográfica básica, conhecida como célula unitária. A célula unitária é a menor unidade de repetição capaz de preencher todo o espaço quando aplicado sobre ela operações de translação apropriadas.<sup>[128]</sup> O vetor translação no espaço real pode ser definido como, equação 2.20:

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \quad (2.20),$$

sendo  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  e  $\mathbf{a}_3$  os três vetores de translação e  $n_1$ ,  $n_2$  e  $n_3$  números inteiros.<sup>[128]</sup> Uma consequência dessa periodicidade é a invariância da rede frente à translação. Contudo, só é válido para um cristal ideal infinito ou que tenha sido submetido a condição de contorno periódica.

O hamiltoniano dos elétrons em um sólido cristalino pode ser dividido em duas partes: energia cinética dos elétrons e energia potencial o qual inclui as interações elétron-elétron e elétron-núcleo. A parte potencial desse hamiltoniano tem a seguinte propriedade, equação 2.21:

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r}) \quad (2.21),$$

sendo uma consequência da periodicidade. Desse modo, com base na propriedade estabelecida pela equação 2.21, o teorema de Bloch<sup>[128, 129]</sup> anuncia que os autovetores de um hamiltoniano de um elétron podem ser escritos na forma de uma onda multiplicada por uma função com a periodicidade da rede, equação 2.22:

$$\Psi_{nk}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{nk}(\mathbf{r}) \quad (2.22),$$

sendo essa a expressão matemática do teorema de Bloch, em que  $\mathbf{k}$  são os vetores de onda do espaço recíproco e  $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  a função que tem a periodicidade da rede cristalina com a seguinte propriedade:  $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ , onde  $\mathbf{r}$  é a posição arbitrária definida dentro da célula unitária.<sup>[128, 130]</sup>

**Teorema de Bloch:** As autofunções da equação de onda para uma partícula submetida a um potencial periódico são o produto de uma onda plana  $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$  por uma função com a periodicidade da rede cristalina.

Segundo as condições de contorno de Born-Von Karman,<sup>[130]</sup> em uma determinada rede cristalina a função de onda tem que ser periódica e a consequência dessa imposição é que o vetor de onda  $\mathbf{k}$  tem que ser real e quantizado, isto é, que ele

assuma somente valores específicos. O índice  $n$  é chamado de índice de bandas,<sup>[130]</sup> ele aparece para cada ponto  $\mathbf{k}$  no espaço recíproco, pois resolvendo a equação de Schrödinger ou KS obtém-se os autovetores e autovalores, que são funções periódicas de  $\mathbf{k}$  na rede recíproca. Com isso, as informações contidas no conjunto de autovalores para diferentes pontos  $\mathbf{k}$  é o que se conhece como estrutura de banda do sólido, no qual a partir dela é possível obter informações sobre o caráter eletrônico do sólido.

O conjunto de todas as funções de onda e de níveis de energia para dois valores de  $\mathbf{k}$  que diferem apenas pelo vetor da rede recíproca é idêntico, assim fica redundante permitir que  $\mathbf{k}$  varie por todo espaço  $\mathbf{k}$ . Dessa forma, na prática uma amostragem destes pontos  $\mathbf{k}$  dentro da primeira zona de Brillouin é realizada. A primeira zona de Brillouin é a unidade básica no espaço recíproco e a partir dela é possível gerar toda a rede recíproca, ou seja, ela é a célula primitiva do espaço recíproco. Dessa forma, assim como é feito no espaço real pode-se definir um vetor de translação  $\mathbf{G}$ , equação 2.23, que uni dois pontos equivalentes no espaço recíproco.

$$\mathbf{G} = v_1 \mathbf{b}_1 + v_2 \mathbf{b}_2 + v_3 \mathbf{b}_3 \quad (2.23),$$

em que  $v_i$  são números inteiros e  $\mathbf{b}_1$ ,  $\mathbf{b}_2$  e  $\mathbf{b}_3$  são três vetores primitivos da rede recíproca. Atualmente, várias metodologias levam em consideração a teoria de grupo para encontrar os pontos  $\mathbf{k}$  mais importantes. O método de integração da zona de Brillouin mais comum e geralmente utilizado em pacotes computacionais é o método de Monkhorst-Pack.<sup>[131]</sup> Não será feita, neste texto, uma discussão detalhada do espaço recíproco, mas esse possui grande importância no estudo da dinâmica dos elétrons e também na difração de raios X.<sup>[128-130]</sup>

Do ponto de vista metodológico, existem vários métodos de solução das equações de KS, no entanto, a mais conveniente é expandir função de onda em um conjunto de funções de base. A função de base mais comum para se determinar a função periódica de um elétron em um sólido são as ondas planas. Dessa forma, a função  $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  na equação 2.22 é expandida em ondas planas como mostrado na equação 2.24:

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}} \quad (2.24),$$

em que  $C_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$  são os coeficientes de expansão variacional,  $\mathbf{r}$  é um vetor do espaço real enquanto que  $\mathbf{k}$  e  $\mathbf{G}$  são vetores no espaço recíproco.<sup>[128]</sup>

Expandir a função de onda em um conjunto infinito de ondas planas como sugerido é totalmente impraticável devido ao custo de cálculo e tempo nas simulações. Na prática o que se faz é truncar o conjunto de ondas planas para obter energias cinéticas menores ou iguais à energia em particular, equação 2.25, selecionando assim os coeficientes  $C_{i,k+G}$  para as ondas planas com energias cinéticas menores. Essa energia é conhecida como energia de corte ou raio de corte da expansão de ondas planas, proporcionando um conjunto das funções base finito e discreto.<sup>[132]</sup> Dessa forma, é um parâmetro crucial que precisa ser testado em relação a alguma propriedade do sistema antes da execução dos cálculos da estrutura eletrônica.

$$E_{cin} = \frac{\hbar^2}{2m} |k + G|^2 \quad (2.25).$$

Substituindo a equação 2.24 na equação 2.25 e integrar sobre todo o  $r$  temos a equação de KS para o método das ondas planas, equação 2.26:<sup>[128]</sup>

$$\sum_G \left| \frac{\hbar^2}{2m} |k + G|^2 \delta_{GG'} + V_{ion}(G - G') + V_H(G - G') + V_{xc}(G - G') \right| C_{i,k+G'} = \varepsilon_i C_{i,k+G} \quad (2.26).$$

O primeiro termo é a energia cinética, que é essencialmente uma matriz diagonal. Os demais termos são os potenciais originados do potencial efetivo:  $V_{ion}$  (interação elétron-íon e íon-íon),  $V_H$  (potencial de Hartree ou interação elétron-elétron) e  $V_{xc}$  (potencial de troca e correlação). Estes termos podem ser expressos em termos de uma transformada de Fourier como mostrado na equação 2.27:

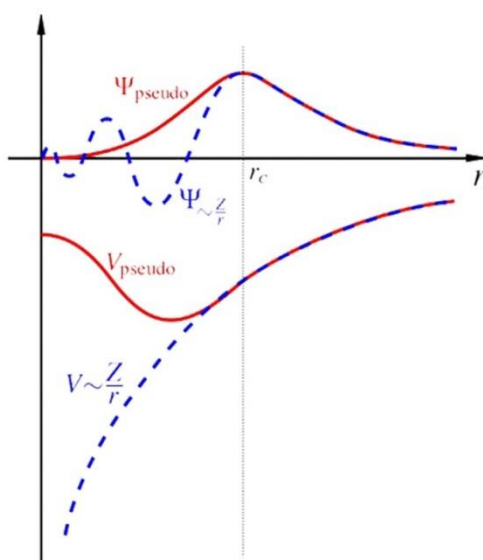
$$V_{G-G'} = \int \hat{V}(r) e^{i(G-G')r} dv \quad (2.27).$$

Expandir a função de onda eletrônica em um conjunto de base de ondas planas é vantajoso, pois possibilita melhorar sistematicamente a base aumentando a energia de corte. Contudo, como as bases de ondas planas não privilegiam regiões do espaço, elas são desvantajosas para descrever estados muito localizados. Nesse sentido, descrever as regiões mais interna do átomo utilizando uma base do tipo onda plana requer um grande

número de funções de base. Assim, uma forma de superar essa dificuldade é utilizar da metodologia dos pseudopotenciais.<sup>[132]</sup>

## 2.8 PSEUDOPOTENCIAL

O uso de pseudopotenciais para descrever os orbitais mais internos teve origem em 1959 com o trabalho de Phillips e Kleinman.<sup>[133]</sup> Essa aproximação se baseia no fato de que os elétrons mais internos estão fortemente ligados e não participam na formação das ligações químicas, desse modo, eles não sofrem alterações significativas em função do ambiente químico como os orbitais de valência que estão diretamente relacionados as propriedades químicas e físicas de interesse.<sup>[104]</sup> Nesse sentido, uma boa aproximação é substituir o potencial do núcleo e dos elétrons internos sentido pelos elétrons de valência por um pseudopotencial e utilizar as ondas planas na descrição apenas da camada mais externa que contém os elétrons de valência. Essa abordagem tem como objetivo principal suavizar as funções de onda de modo a serem bem descritas por uma expansão factível em ondas planas.<sup>[101, 130]</sup> A Figura 2.3 ilustra de forma esquemática a construção de um pseudopotencial e de sua respectiva pseudofunção de onda.



**Figura 2.3:** Esquema do potencial eletrônico e sua correspondente função de onda para todos os elétrons (linha pontilhada em azul) e para os pseudoelétrons (linha contínua em vermelho). O valor do raio dos elétrons mais internos foi denominado de  $r_c$  (raio de corte). Figura adaptada.<sup>[132]</sup>

O átomo de nióbio, por exemplo, apresenta configuração eletrônica  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^4$  com 41 elétrons. Dessa forma, são necessários 24 orbitais para acomodar todos os elétrons e cada um desses orbitais é expandido em um conjunto de função de base. Utilizando a metodologia do pseudopotencial, somente os elétrons dos orbitais de valência são considerados explicitamente ( $4s^2 4p^6 5s^1 4d^4$ ), sendo que esses sentem um potencial constante devido aos outros elétrons mais internos ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$ ). Nesse sentido, reduziu-se um problema de 41 elétrons para um problema de 13 elétrons, assim apenas 10 orbitais devem ser expandidos em um conjunto de funções de base centrados em átomos ou ondas planas.

Na literatura são reportados alguns métodos para construção da pseudofunção de onda que originará o pseudopotencial. Os mesmos são divididos em dois grandes grupos: pseudopotencial empírico e pseudopotencial *ab initio*.<sup>[101, 130]</sup> Dentre esses dois, o mais utilizado são os pseudopotenciais *ab initio*, os quais são construídos com o objetivo de obter a solução da equação de Schrödinger para o caso atômico. Outros pseudopotenciais mais conhecidos são os desenvolvidos por Bachelet, Hamann e Schlüter (BHS),<sup>[134]</sup> Troullier-Martins (TM)<sup>[135]</sup> e Vanderbilt.<sup>[136]</sup>

Um método de pseudopotenciais muito utilizado nas resoluções das equações de Kohn-Sham (KS) de sistemas de metais de transição é o Ultra Suave (do inglês: *Ultrasoft* – US). Neste método os elétrons do caroço são pré-calculados num ambiente atômico e mantidos congelados durante o processo autoconsistente. Uma base de ondas planas é utilizada para a descrição das funções KS dos elétrons de valência. O pseudopotencial que se destaca na metodologia *ultrasoft* é o de Vanderbilt.<sup>[136]</sup> Este pseudopotencial foi desenvolvido em etapas, em que primeiro realiza-se um cálculo para o átomo de referência e calcula-se o potencial relativo a todos os elétrons. A partir deste potencial constrói-se um potencial suave, potencial local, satisfazendo a condição de que os dois potenciais sejam idênticos para  $r > r_c$ , sendo  $r_c$  o raio de corte ( $r < r_c$  é a região do caroço e  $r > r_c$  é a região de valência). Na região abaixo do raio de corte, caroço, há uma falta de carga que deve ser corrigida. A minimização do problema ocorre ao se realizar os cálculos autoconsistentes da construção do pseudopotencial, pois há uma melhora na sua transferência de carga através das mudanças na densidade do sistema em estudo.



## 2.9 TEORIA QUÂNTICA DE ÁTOMOS EM MOLÉCULAS DE BADER

Por muito tempo cientistas se basearam na proposta de Pauling para explicar a natureza da ligação química. Segundo Pauling, dois átomos estão quimicamente ligados se a distância entre eles é menor ou pelo menos igual à soma dos raios atômicos de van der Waals.<sup>[137]</sup>

A Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (do inglês: *Quantum Theory of Atoms in Molecules* – QTAIM) proposta por Richard Bader, é considerada inovadora no estudo de ligações químicas, pois foi desenvolvida para fornecer informações das conectividades entre os átomos, bem como de outras informações relevantes, como as cargas atômicas (neste trabalho, chamadas de cargas de Bader).<sup>[138, 139]</sup>

Na QTAIM as investigações das propriedades estruturais e eletrônicas e das ligações químicas ocorrem à luz da análise topológica da densidade eletrônica. O vetor gradiente da densidade eletrônica ( $\nabla\rho$ ) é a condição básica para se determinar a topologia molecular. Após encontrar a sequência dos vetores gradiente  $\nabla\rho$  é possível obter as linhas de contorno da densidade que darão a divisão do espaço real levando às regiões dos átomos, chamadas de bacias atômicas.<sup>[137, 140-142]</sup>

A análise dos pontos críticos se dá através do vetor gradiente da densidade eletrônica ( $\nabla\rho(\mathbf{r}) = 0$ ) sendo a condição básica para se determinar a topologia molecular. Esses pontos podem ser diferenciados como mínimo, máximo e pontos de sela e estão contidos na matriz hessiana ( $\mathbf{H}$ ), sendo ela uma matriz quadrada, real e seus elementos são laplacianos, neste caso, o Laplaciano da densidade ( $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ ), equação 2.28. Essa matriz pode ser diagonalizada, obtendo os autovalores  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  e  $\lambda_3$  que são as curvaturas da densidade em relação aos três eixos ortogonais (autovetores).<sup>[138, 143]</sup>

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \quad (2.28).$$

De acordo com a matriz  $\mathbf{H}$ , os pontos críticos são classificados em quatro tipos:

1. Ponto de máximo é aquele localizado nas posições dos núcleos atômicos e são designados de Pontos Críticos Nucleares (do inglês: *Nuclear Critical Point* – NCP) e apresenta todos os autovetores negativos;
2. Ponto de sela de primeira ordem é o que ocorre entre dois NCPs e ao longo de uma linha de máxima densidade eletrônica que liga o par de núcleos. Essa linha é chamada de caminho de ligação (do inglês: *Bond Path* - BP) e o ponto designado de Ponto Crítico de Ligação (do inglês: *Bond Critical Point* – BCP). Vale salientar que, a presença de um caminho de ligação não indica a presença de uma ligação química entre o par de átomos conectados por essa linha, mas apenas que existe uma interação entre eles.<sup>[144]</sup>
3. Ponto de sela de segunda ordem ocorre quando os caminhos de ligação são ligados de modo a formar um anel entre os átomos conectados. Esse ponto é designado de Ponto Crítico de Anel (do inglês: *Ring Critical Point* – RCP).
4. Quando diversos anéis são conectados, de uma maneira que encapsula um espaço intersticial, o ponto crítico que aparece no interior desse espaço é designado de Ponto Crítico de Gaiola (do inglês: *Cage Critical Point* – CCP).

O traço de uma matriz hessiana da densidade eletrônica fornece o valor do Laplaciano ( $\nabla^2 \rho_{BCP} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$ ), o qual juntamente com os valores da densidade eletrônica nos BCPs ( $\rho_{BCP}$ ) podem ser utilizados para indicar o caráter da interação entre o par de átomos conectados por um caminho de ligação.<sup>[145]</sup> O sinal do Laplaciano tem a propriedade de descrever a concentração de densidade eletrônica em uma determinada zona de ligação. Assim, quando  $\nabla^2 \rho_{BCP} < 0$  ( $\lambda_1 \leq \lambda_2 + \lambda_3$ ) a densidade eletrônica é localmente concentrada na região internuclear, resultando em uma ligação de caráter covalente. Por outro lado, quando  $\nabla^2 \rho_{BCP} > 0$  ( $\lambda_1 \geq \lambda_2 + \lambda_3$ ) a densidade eletrônica está localmente declinada e os núcleos atômicos suportam toda a concentração de carga. Assim essa interação é de camada fechada, ou seja, apresenta um caráter iônico.<sup>[145, 146]</sup>

A análise QTAIM de Bader deve ser usada com cuidado, pois apesar da teoria proporcionar uma descrição de teoria clássica de ligação, assim como outros modelos de ligação, tem suas limitações. A literatura reporta alguns estudos que os conceitos de ligação química do QTAIM não se aplicam. Cerpa *et al.*<sup>[147]</sup> mostraram que no estudo dos dímeros de He encapsulados por fullerenos mais de cinco pontos críticos de ligação

foram encontrados para cada átomo de He. Poater *et al.*<sup>[148]</sup> e Haaland *et al.*,<sup>[149]</sup> também relataram em seus trabalhos os pontos considerados falhos da teoria de Bader.

## 2.10 FUNÇÃO DE LOCALIZAÇÃO DE ELÉTRONS

A Função de Localização de Elétron (do inglês: *Electron Localization Function* - ELF) introduzida por Becke e Edgecombe<sup>[150]</sup> em 1990, é outra metodologia que também pode ser usada no estudo de ligações químicas. A ELF é a medida da probabilidade condicional de se encontrar um elétron na vizinhança de outro elétron com o mesmo spin, isto é, a ELF é uma medida da repulsão de Pauli.<sup>[151]</sup> A fórmula explícita proposta por Becke e Edgecombe é mostrada na equação 2.29:

$$ELF = \left[ \frac{1}{1 + \chi^2} \right] \quad (2.29),$$

em que  $\chi$  é a medida local do excesso da energia cinética local dos elétrons segundo o princípio de Pauli. De acordo com a equação 2.30,  $\chi$  pode ser escrita como:

$$\chi = \frac{t_p(\mathbf{r})}{t_{HEG}(\mathbf{r})} \quad (2.30),$$

no qual  $t_p(\mathbf{r})$  é definido como a diferença entre a energia cinética definida positiva  $t(\mathbf{r})$  e a energia cinética definida por von Weizsäcker (equação 2.31):

$$t_p(\mathbf{r}) = t(\mathbf{r}) - \frac{1}{4} \frac{|\rho_\alpha(\mathbf{r})|^2}{\rho_\alpha(\mathbf{r})} \quad (2.31),$$

e  $t_{HEG}(\mathbf{r}) = \frac{3}{5} (6\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho_\alpha^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r})$  é a densidade da energia cinética do gás homogêneo de elétrons.<sup>[152]</sup>

Os valores de ELF, por definição, são adimensionais e podem variar de 0 a 1. Valores próximos a 1 revelam que na vizinhança de um elétron nenhum outro com o mesmo spin pode ser encontrado, dessa forma, a ligação apresenta um caráter covalente. Valores de ELF pequenos são típicos de regiões entre duas camadas eletrônicas (princípio de Pauli) e sugerem interações eletrostáticas (caráter predominantemente iônico). Valores de ELF = 0,5 tem-se um gás homogêneo de elétrons, o que pode também ser interpretado como ligação metálica.<sup>[151, 153]</sup> Esta descrição complementa a

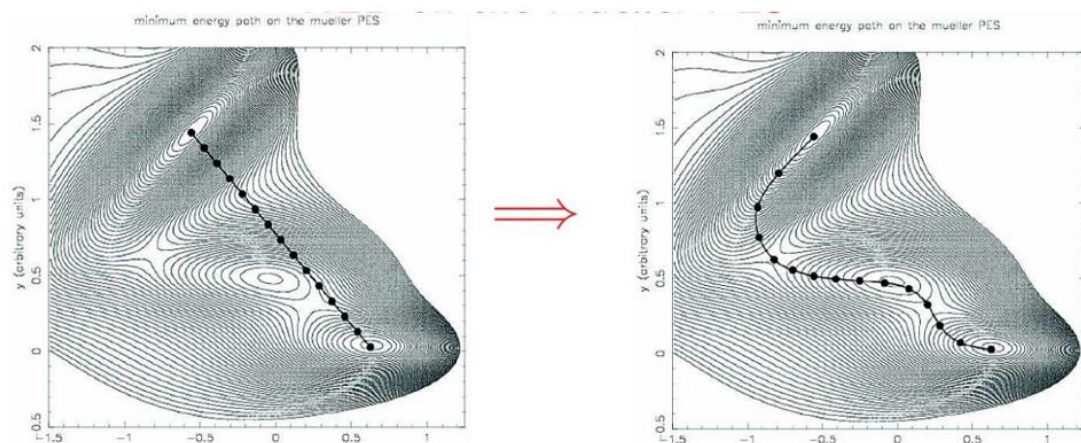
teoria QTAIM na medida em que ela fornece a localização dos pares de elétrons e se há compartilhamento dos mesmos.

## 2.11 NUDGED ELASTIC BAND (NEB)

Um aspecto essencial no estudo de reações químicas é a trajetória na superfície de energia potencial (do inglês: *Potential Energy Surface* - PES) do reagente para o produto. A trajetória específica em uma reação que fornece o menor aumento de energia é denominada caminho de menor energia (do inglês: *Minimum Energy Path* - MEP). O MEP é encontrado pela construção de um conjunto de imagens do sistema entre os estados inicial e final (produto e reagente), passando de um mínimo para outro e superando um ponto de sela que é o ponto de maior energia dentro dessa trajetória chamado de estado de transição (do inglês: *transition state* - TS).<sup>[154]</sup> Muitas técnicas foram desenvolvidas para encontrar o MEP, contudo o mais utilizado para sistemas periódicos é o método computacional NEB (do inglês: *Nudged Elastic Band* - NEB)<sup>[154, 155]</sup> Neste método uma sequência de réplicas (ou imagens) é criada e cada uma delas é conectada as suas vizinhas por uma mola “virtual”, de constante  $k$ . A interação entre essas molas “imitam” uma fita elástica que quando otimizada, minimizando a força das imagens, leva a representa discreta das imagens do caminho de reação. Inicialmente, as imagens são geradas ao longo de uma reta por interpolação linear da forma (equação 2.32):

$$R_i = R_0 + \frac{i}{N}(R_N - R_0) \quad (2.32).$$

Assim, entre R e P é formado um caminho de  $N+1$  imagens, geralmente usadas entre 3 e 20 imagens. Essas imagens podem ser denotadas por  $[R_0, R_1, R_2, \dots, R_N]$  em que  $R_i$  define as coordenadas da imagem  $i$ ,  $R_0 = R$  e  $R_N = P$ . Um algoritmo de otimização é então aplicado para relaxar as imagens, tal como *velocity Verlet*,<sup>[154]</sup> a fim de que a fita elástica possa convergir para o caminho de menor energia (Figura 2.4). O cálculo do NEB não gera apenas a energia do estado de transição e a barreira energética, mas também todo o caminho.



**Figura 2.4:** Esquema do caminho de mínima energia encontrado por meio do método NEB. Figura adaptada.<sup>[156]</sup>

Existe um problema no método NEB que consiste em não encontrar a imagem sobre o ponto de mais alta energia, a menos que o número de imagens e o espaçamento entre elas façam com que, por coincidência, uma imagem esteja exatamente no ponto de sela. Exceto neste caso, a energia de ativação será mais baixa do que a real, pois a barreira energética e a configuração do estado de transição serão dadas pelas imagens vizinhas ao ponto de sela. Contudo, houve uma modificação no método NEB, o qual recebe o nome de CI-NEB. No método CI-NEB uma rigorosa convergência na imagem de maior energia ( $i_{\max}$ ) é aplicada e após algumas interações no NEB regular, a imagem com maior energia (do inglês: *climbing image* - CI) é identificada.

## 2.12 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo os aspectos fundamentais e metodológicos utilizados neste trabalho foram apresentados. Todos os detalhes computacionais e protocolos utilizados neste trabalho foram detalhados nos capítulos de resultados. Além disso, vale salientar que os métodos teóricos são largamente utilizados na literatura e para uma melhor compreensão dos aspectos fundamentais sugere-se as seguintes referências:

- livros textos do Ashcroft e Mernin,<sup>[130]</sup> Kittel<sup>[128]</sup> e G. F. De Lima *et al.*<sup>[157]</sup> que detalham os aspectos fundamentais das estruturas cristalográficas e eletrônica de sólidos.

- livros de Kaxiras,<sup>[129]</sup> Viana, Fázio e Canuto<sup>[101]</sup> e Morgon *et al*<sup>[87]</sup> para melhor compreensão da metodologia DFT e sua utilização em cálculos de sistemas sólidos;
- os trabalhos de Bader<sup>[138, 139, 146]</sup> e o livro de Matta<sup>[158]</sup> são referências essenciais para o entendimento da Teoria Quântica de Átomos em Moléculas.

Os detalhes computacionais e protocolo de cálculos são discutidos nos capítulos de resultados e anexos.

# Capítulo 3: Estudo de *Bulk* da Nióbia – Fases T e B

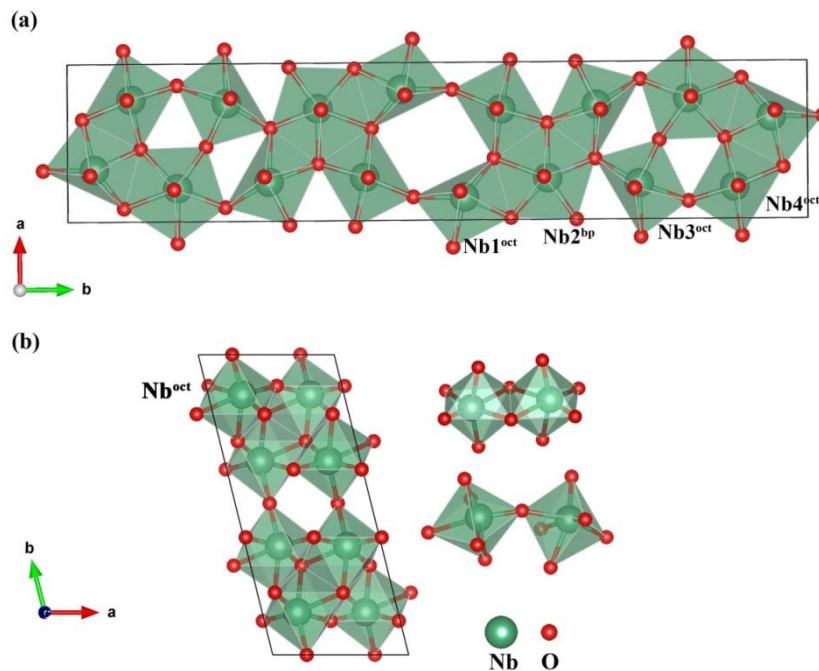
Como já mencionado no capítulo 1, a nióbia apresenta várias fases cristalinas, as quais dependem da pressão e temperatura a que este composto é submetido. A maior parte dos estudos envolvendo a nióbia tem como objetivo central a aplicação tecnológica deste óxido, contudo, não são estabelecidas relações específicas entre a estrutura e as diferentes propriedades que cada uma das fases podem apresentar. Diante disso, dentre as fases da nióbia, nós escolhemos estudar duas destas fases: a fase T (T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) conhecida como fase de baixa temperatura e a fase B (B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) conhecida como fase de média temperatura. Nesta parte do trabalho serão mostrados os detalhes de como foram realizados os cálculos de *bulk* destas fases, os resultados alcançados, discussões e as considerações finais do capítulo. Os resultados obtidos e discutidos nessa parte do trabalho contou com a colaboração do então mestrando Andy Mella, aluno da Facultad de Ciencias de la Universidad do Chile em estágio de mestrado em nosso laboratório e os mesmos estão publicados no *The Journal of Physical Chemistry A*.<sup>[140]</sup>

## 3.1 MODELOS UTILIZADOS

A estrutura cristalina da fase T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi determinada e refinada pela primeira vez em 1975, por K. Kato e S. Tamura.<sup>[16]</sup> Ela apresenta uma estrutura cristalina ortorrômbica, pertence ao grupo espacial *Pbam* e possui oito fórmulas mínima (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) por célula unitária. A estrutura cristalina da fase T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresenta 42 átomos de oxigênio e 16,8 átomos de nióbio. Os átomos de oxigênio estão localizados em 11 posições de Wyckoff: um na posição 2b, quatro na posição 4g e seis na posição 4h. Dos átomos de Nb, 16 estão na posição de Wyckoff 8i com ocupação 0,5 e os 0,8 estão distribuídos aleatoriamente em três posições de Wyckoff 4g, com ocupação de 0,08, 0,08 e 0,04. Na fase T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> os átomos de Nb apresentam dois tipos de coordenação: octaédrica distorcida (NbO<sub>6</sub>) e bipirâmide pentagonal (NbO<sub>7</sub>), Figura 1.4(a).

Em nossa simulação não é possível contemplar ocupação fracionada em um mesmo modelo, por isso é necessário criar um modelo com ocupação completa dos

átomos nas suas posições espaciais na célula unitária. Nesse sentido, para tratar a desordem dos 16 átomos de nióbio que apresentam ocupação igual a 0,5 adotamos o seguinte procedimento: escolhemos o átomo de nióbio mais próximo da origem ao longo do eixo  $b$  e as posições dos átomos de nióbio subsequentes foram escolhidas alternadamente em relação ao átomo de nióbio anterior. Os átomos de nióbio com baixos valores de ocupação (0,08, 0,08 e 0,04) não foram considerados no modelo, pois a inclusão deles levaria a um grande espaço configuracional a ser explorado, o que torna inviável a investigação por cálculos de primeiros princípios. Além disso, para alcançar a estequiometria  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  um átomo de oxigênio foi retirado do centro da célula unitária causando uma mudança da geometria do átomo Nb1 de bipirâmide pentagonal ( $\text{Nb}^{\text{bp}}$ ) para geometria octaédrica distorcida ( $\text{Nb}^{\text{oct}}$ ). O modelo da fase T- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  utilizado em todos os cálculos realizados neste trabalho é mostrado na Figura 3.1 (a).



**Figura 3.1:** Modelo da célula unitária das fases: (a) T- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e (b) B- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Destaca-se para a fase B- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  os octaedros distorcidos e o compartilhamento da aresta e do vértice dos poliedros.

A fase B- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foi determinada pela primeira vez por Laves *et al.* em 1964<sup>[159]</sup> e refinada em 1990 por T. S. Ercit.<sup>[17]</sup> A célula unitária da fase B- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é do sistema monoclinico, pertence ao grupo espacial  $C2/c$  e possui quatro fórmulas mínimas ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). A célula unitária é composta por oito átomos de nióbio localizados na posição



de Wyckoff 8f e 20 átomos de oxigênio em três posições de Wyckoff: um em posição 4e e duas em posição 8f. Nessa fase a estrutura cristalina é construída por blocos de octaedros  $\text{NbO}_6$  distorcidos que compartilham as arestas e os vértices dos poliedros, Figura 3.1b.

Os dados cristalográficos usados neste trabalho para ambas às fases foram retirados da base de dados de estruturas cristalinas ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).<sup>[160]</sup>

### 3.2 DETALHES COMPUTACIONAIS

Os resultados apresentados nesse trabalho foram obtidos dos cálculos teóricos realizados com o código computacional *QUANTUM ESPRESSO (QE)*.<sup>[161]</sup> Esse pacote computacional é um *software* livre, distribuído sob a licença pública geral GNU GPL (*General Public Licence*). Ele é baseado na Teoria do Funcional de Densidade (DFT), utiliza pseudopotenciais e bases de ondas planas. A utilização do QE permite obter resultados como energia total, densidade de carga e estrutura eletrônica de sólidos e moléculas utilizando condições de contorno periódicas.

Antes da otimização das posições atômicas e dos parâmetros de rede das células unitárias utilizadas para T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, foram feitas as determinações dos parâmetros de cálculo que garantam a adequada descrição do sistema em tempos de cálculos aceitáveis. Dois funcionais de *xc* do tipo GGA foram avaliados, PBE<sup>[162]</sup> e PW91<sup>[163]</sup>, em combinação com o pseudopotencial US proposto por Vanderbilt<sup>[136]</sup> (configurações de valência para os átomos: Nb ( $4s^2 4p^6 4d^4 5s^1 5p^0$ ) e O ( $2s^2 2p^4$ )). O processo de escolha dos funcionais *xc* é apresentado e discutido em maiores detalhes no anexo I. Os critérios empregados nas escolhas de energia de corte e amostragem de pontos **k** foram baseados na variação da energia total menor que  $10^{-3}$  Ry/átomo e no menor tempo de cálculo. Esses critérios garantem cálculos precisos e de menores custos durante a otimização e posteriores cálculos de outras propriedades.

Após a realização dos testes de convergência decidiu-se utilizar o funcional de *xc* PBE<sup>[162]</sup> e o pseudopotencial US propostos por Vanderbilt.<sup>[136]</sup> A energia cinética de corte ( $E_{\text{cut}}$ ) foi ajustada para 60 Ry e a energia de corte para a densidade em 480 Ry. A malha de pontos **k** escolhida para T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-T foi  $4 \times 2 \times 4$  e para B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  $2 \times 2 \times 2$ . A integração foi realizada na primeira Zona de Brillouin<sup>[128]</sup> através do esquema de

Monkhorst-Pack.<sup>[164]</sup> As otimizações das geometrias foram realizadas pelo método BFGS,<sup>[165]</sup> mantendo o critério de tolerância na força de  $10^{-3}$  Ry Bohr<sup>-1</sup> e o critério de tolerância na convergência da autoconsistência para erros na energia menores que  $10^{-9}$  Ry. Todos os cálculos foram realizados na condição de spin compensados. No processo de otimização as posições atômicas e os parâmetros da rede do *bulk* são relaxados sem restrições.

Como mencionado no capítulo 2, termos corretivos podem ser adicionados aos funcionais, como por exemplo, o parâmetro de Hubbard (U). Nesse sentido, cálculos GGA+U<sub>eff</sub> foram realizados para tentar melhorar as descrições estruturais e eletrônicas. Os funcionais para correção de Coulomb e de troca são provenientes da proposta de funcional simplificado de Dudarev *et al.*<sup>[166]</sup> O parâmetro U<sub>eff</sub> é o termo de correção de Hubbard e os termos corretivos são: interação de Coulomb (U) e a interação magnética (J), sendo que U é o termo de Coulomb e J é o termo de troca. No código computacional QE, esses parâmetros de Hubbard podem ser aplicados separadamente. Dessa forma, neste trabalho U<sub>eff</sub> = U é quando apenas o termo U é contabilizado. Os parâmetros U<sub>eff</sub> = U = 3, 5, 7 e 9 eV foram avaliados. Os dados obtidos foram comparados aos dados experimentais objetivando encontrar parâmetros de simulação mais adequados e, assim, determinar se o parâmetro U<sub>eff</sub> exerce um papel relevante no estudo do sistema.

A partir da estrutura otimizada no QE, as propriedades desejadas e o tratamento de pós-processamento foram realizados através de cálculos no ponto. A análise QTAIM foi realizada usando o código CRITIC2<sup>[167, 168]</sup> e o cálculo de ELF foi realizado usando pacote de programas QUANTUM ESPRESSO.<sup>[161]</sup> Os programas XCRYSDEN<sup>[169]</sup> e VESTA<sup>[170]</sup> foram utilizados na criação das imagens e visualização gráfica de resultados.

### 3.3 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

Na Tabela 3.1 são apresentados os valores dos parâmetros de rede das células unitárias das fases T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtidos aos níveis PBE e PBE+U (U<sub>eff</sub> = 3, 5, 7 e 9) juntamente com os dados da literatura.<sup>[171, 172]</sup> Em geral, os valores obtidos estão superestimados, contudo estes resultados são considerados bons, pois os desvios são menores que 3%, o que representa uma boa concordância com os dados experimentais. A inclusão da correção de Hubbard mostra que para a T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> o melhor resultado é obtido com U<sub>eff</sub> = 3 e para B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com U<sub>eff</sub> = 9. Contudo, as diferenças não

ultrapassam 0,02 Å quando comparado aos valores obtidos com PBE, o que sugere que sólidos constituídos por átomos de camada fechada, como Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, tem a parte estrutural bem descrita utilizando funcionais GGA padrões, não necessitando da adição do parâmetro U<sub>eff</sub> para a inclusão de correlações eletrônicas importantes para a simulação do sistema. Além disso, uma comparação dos parâmetros de rede com outros trabalhos também apresentaram diferenças menores do que 2 %.

**Tabela 3.1:** Parâmetros de rede do *bulk* das fases T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> determinados experimentalmente e por diferentes níveis teóricos. Os valores do parâmetro U estão em eV.

Fase	Referência	<i>a</i> /Å	<i>b</i> /Å	<i>c</i> /Å	$\gamma$ /°	Volume/Å <sup>3</sup>
	Experimental <sup>[16]</sup>	6,175	29,175	3,930	90	708,01
	PBE Este trabalho	6,275	29,430	3,905	90	721,39
	Este trabalho(U=3)	6,289	29,418	3,813	90	705,62
T-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Este trabalho(U=5)	6,289	29,404	3,894	90	720,20
	PBE+U Este trabalho(U=7)	6,294	29,409	3,894	90	721,04
	Este trabalho(U=9)	6,321	29,741	3,897	90	732,64
	*PBEsol <sup>[172]</sup>	6,176	29,425	3,923	90	713,05
	Experimental <sup>[17]</sup>	5,560	12,740	4,883	105,02	334,11
	PBE Este trabalho	5,646	12,916	4,933	103,70	349,61
	Este trabalho(U=3)	5,631	12,02	4,929	103,80	347,84
B-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Este trabalho(U=5)	5,618	12,898	4,927	103,89	346,67
	PBE+U Este trabalho(U=7)	5,606	12,897	4,925	104,01	345,55
	Este trabalho(U=9)	5,596	12,904	4,923	104,22	344,66
	*PBEsol <sup>[171, 172]</sup>	5,549	12,822	4,902	104,51	337,71
	*HSE06 <sup>[171]</sup>	5,569	12,748	4,879	104,39	335,61

\*outros funcionais xc

**Tabela 3.2:** Distâncias interatômicas em Ångström da T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Os valores do parâmetro U estão em eV.

	T-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>					
	Experimental <sup>[16]</sup>	PBE	PBE+U			
			U <sub>eff</sub> =3	U <sub>eff</sub> =5	U <sub>eff</sub> =7	U <sub>eff</sub> =9
Nb1 <sup>bp(oct)</sup> -O	2,02	-	-	-	-	-
	2,04	1,95	1,95	1,95	1,95	1,92
	2,06	2,05	2,02	2,06	2,06	2,09
	2,09	2,03	2,01	2,01	2,01	2,01
	2,27	2,03	2,05	2,05	2,05	2,03
	1,79	2,13	1,99	2,12	2,12	2,09
	2,14	1,81	1,87	1,81	1,80	1,80
	<b>Valor médio</b>	<b>2,05</b>	<b>1,71</b>	<b>1,98</b>	<b>2,00</b>	<b>2,00</b>
Nb2 <sup>bp</sup> -O	2,07	2,28	2,30	2,30	2,33	3,34
	2,07	2,04	2,03	2,04	2,05	2,02
	2,09	2,15	2,15	2,15	2,15	2,07
	2,09	2,01	1,97	1,98	1,96	1,93
	2,13	2,19	2,22	2,19	2,18	2,12
	1,77	1,81	1,93	1,80	1,82	1,79
	2,15	2,10	1,90	2,08	2,08	2,12
	<b>Valor médio</b>	<b>2,05</b>	<b>2,09</b>	<b>2,07</b>	<b>2,08</b>	<b>2,08</b>
Nb3 <sup>oct</sup> -O	1,98	2,01	2,03	2,03	2,03	2,09
	1,99	2,14	2,14	2,14	2,13	2,13
	2,01	1,90	1,91	1,91	1,92	1,91
	2,08	2,09	2,05	2,07	2,06	2,05
	1,78	1,83	1,91	1,83	1,82	1,79
	2,15	2,10	1,94	2,09	2,09	2,13
<b>Valor médio</b>	<b>1,99</b>	<b>2,01</b>	<b>1,99</b>	<b>2,01</b>	<b>2,00</b>	<b>2,01</b>
Nb4 <sup>oct</sup> -O	1,91	2,00	2,02	2,02	2,02	2,14
	1,96	1,92	1,92	1,94	1,95	2,07
	1,96	2,10	2,09	2,08	2,08	2,03
	2,02	1,98	1,96	1,98	1,97	1,90
	1,77	1,79	1,83	1,79	1,78	1,80
	2,19	2,12	1,99	2,11	2,11	2,12
<b>Valor médio</b>	<b>1,96</b>	<b>1,98</b>	<b>1,96</b>	<b>1,98</b>	<b>1,98</b>	<b>2,01</b>

As distâncias interatômicas e os valores médios para T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtidas aos níveis PBE e PBE+U (U<sub>eff</sub> = 3, 5, 7 e 9) estão apresentadas na Tabela 3.2 e 3.3, respectivamente, juntamente com os valores experimentais das respectivas fases. Assim como ocorre com os parâmetros de rede, em geral, os valores obtidos para os comprimentos de ligação de ambas as fases estão superestimados independente do nível teórico. Entretanto, na T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a média da distância de ligação Nb<sup>bp</sup>-O está subestimada em relação à média experimental. Esse comportamento se deve a exclusão

do átomo de oxigênio a fim de manter a estequiometria da estrutura, o que levou a uma mudança da coordenação de bipirâmide pentagonal ( $\text{Nb1}^{\text{bp(oct)}}\text{-O}$ ) para coordenação octaédrica ( $\text{Nb1}^{\text{oct}}\text{-O}$ ), Tabela 3.2.

**Tabela 3.3:** Distâncias interatômicas em Ångström da  $\text{B-Nb}_2\text{O}_5$ . Os valores do parâmetro  $U$  estão em eV.

		$\text{B-Nb}_2\text{O}_5$					
		Experimental <sup>[17]</sup>	PBE	PBE+U			
				$U_{\text{eff}}=3$	$U_{\text{eff}}=5$	$U_{\text{eff}}=7$	$U_{\text{eff}}=9$
$\text{Nb}^{\text{oct}} - \text{O}$	1,91	1,92	1,91	1,92	1,92	1,92	
	1,78	1,80	1,80	1,80	1,81	1,81	
	2,20	2,24	1,81	1,81	2,18	2,16	
	2,08	2,07	2,06	2,06	2,05	2,04	
	2,11	2,16	2,16	2,16	2,15	2,15	
	1,95	1,95	1,96	1,97	1,98	2,00	
<b>Valor médio</b>	<b>2,00</b>	<b>2,02</b>	<b>1,95</b>	<b>1,78</b>	<b>2,01</b>	<b>2,01</b>	

Para realizar uma comparação da estabilidade relativa das fases  $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{B-Nb}_2\text{O}_5$ , a energia de coesão foi calculada. A energia de coesão pode ser definida como sendo a força que mantém os átomos unidos ou a energia necessária para separá-lo em suas partes constituintes.<sup>[130]</sup> Neste sentido a energia de coesão das fases  $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{B-Nb}_2\text{O}_5$  foram calculadas utilizando a equação 3.1:

$$E^{\text{coesão}} = \frac{-\left(E_{\text{Nb}_2\text{O}_5} - 2E_{\text{Nb}} - 5E_{\text{O}}\right)}{N_{\text{Nb}} + N_{\text{O}}} \quad (3.1),$$

em que  $E^{\text{coesão}}$  é a energia de coesão por átomo,  $E_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$  é energia total da nióbia por fórmula mínima (sendo quatro fórmulas mínimas na  $\text{B-Nb}_2\text{O}_5$  e oito na  $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$  para cada célula unitária) e  $E_{\text{Nb}}$  e  $E_{\text{O}}$  a energia dos átomos de nióbio e oxigênio isolados. As energias dos átomos de Nb ( $2S + 1 = 6$ ) e do O ( $2S + 1 = 3$ ) foram obtidas considerando cada átomo localizado em uma caixa cúbica com parâmetros de rede  $a = b = c = 10\text{Å}$ . A equação 3.1 indica que quanto mais positiva é a energia de coesão, mais forte é a coesão atômica. Dessa forma, os valores das energias de coesão calculados e apresentados na Tabela 3.4 mostram que independente do nível de cálculo (PBE e PBE+U) a fase  $\text{B-Nb}_2\text{O}_5$  apresenta estabilidade relativa maior que a fase  $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ . O valor encontrado

experimentalmente da fase termodinamicamente mais estável, H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,<sup>[4, 173]</sup> é cerca de 3 eV átomo<sup>-1</sup> maior que os valores encontrados para ambas as fases utilizando o funcional *xc* PBE. Contudo, quanto maior o valor do parâmetro U (PBE+U) maior é a separação do valor da energia de coesão das fases T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com a fase H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, variando de 4 até 6 eV átomo<sup>-1</sup>. Zhou *et al.*<sup>[174]</sup> sugerem que se tenha cuidado ao utilizar do parâmetro U<sub>eff</sub> uma vez que pequenas mudanças podem provocar mudanças significativas na estabilidade relativa do sólido.

**Tabela 3.4:** Energia de coesão ( $E^{coesão}$ ) calculada para T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Os valores do parâmetro U estão em eV.

Nível Teórico	$E^{coesão}$ (calc.) eV átomo <sup>-1</sup>		Experimental
	T-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	B-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
PBE	6,59	6,63	
U <sub>eff</sub> =3	5,01	5,58	
U <sub>eff</sub> =5	4,84	4,88	9,56 <sup>[173, 175]</sup>
U <sub>eff</sub> =7	4,15	4,18	
U <sub>eff</sub> =9	3,48	3,49	

Apesar do grande interesse na utilização da nióbia em diversas aplicações, o que se observa na literatura é que não existe preocupação em saber a fase em que a mesma se encontra após a síntese. Uma consequência disso é que as condições exatas nas quais as fases da nióbia podem ser obtidas e a faixa de temperatura e pressão em que são estáveis ainda não são bem estabelecidas. Nesse sentido, buscou-se compreender a influência que a temperatura (T) e a pressão (p) tem nas propriedades termodinâmicas, entalpia e energia livre de Gibbs das fases T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Para avaliar a influência da temperatura foi utilizado uma combinação dos cálculos DFT com um método de aproximação baseado no modelo quase-harmônico de Debye.<sup>[176-178]</sup> O *software* utilizado foi o GIBBS2,<sup>[179, 180]</sup> o qual necessita de um conjunto de valores de energia em função do volume E(V) do cristal para resolver a função de Gibbs fora do equilíbrio  $G^*(V; P, T)$ , expressa como (equação 3.2):

$$G^*(V; p, T) = E(V) + pV + A_{vib}(\theta(V); T) \quad (3.2),$$

em que  $E(V)$  é a energia eletrônica total (neste trabalho é aquela obtida no cálculo DFT) e  $A_{vib}(\theta(V); T)$  é a energia livre de Helmholtz vibracional escrita como (equação 3.3):

$$A_{vib}(\theta; T) = nkT \left[ 9 \frac{\theta}{T} + 3 \ln \left( 1 - e^{-\frac{\theta}{T}} - D \frac{\theta}{T} \right) \right] \quad (3.3),$$

em que  $D(y)$  é integral de Debye definida como na equação 3.4:

$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (3.4),$$

sendo  $n$  o número de átomos por fórmula unitária e  $\theta$  a temperatura de Debye definida como segue (equação 3.5):

$$\theta = \frac{\hbar}{k} \left[ 6\pi^2 V^{1/2} n \right]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (3.5),$$

em que  $M$  a massa por fórmula unitária,  $\sigma$  é a razão de Poisson e  $B_s$  o módulo de elasticidade (*bulk modulus*) que é obtido pela seguinte aproximação (equação 3.6):

$$B_s \approx B(V) = V \left( \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right) \quad (3.6),$$

e  $f(\sigma)$  é dado pela equação 3.7:

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[ 2 \left( \frac{21 + \sigma}{31 - \sigma} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (3.7).$$

Portanto, para cada pressão ( $p$ ) e temperatura ( $T$ ) a um determinado volume ( $V$ ), a função de Gibbs fora do equilíbrio depende somente de  $V(p, T)$  e pode ser resolvida como na equação 3.8:

$$\left( \frac{\partial G^*(V; p, T)}{\partial V} \right)_{p, T} = 0 \quad (3.8).$$

Além disso, variando o volume ( $V$ ) de equilíbrio através de compressão e relaxamento é possível através do cálculo da função termodinâmica entalpia ( $H$ ) (equação 3.9 e 3.10) avaliar a estabilidade das fases em diferentes pressões ( $p$ ) a temperatura constante ( $T = 0$  K).

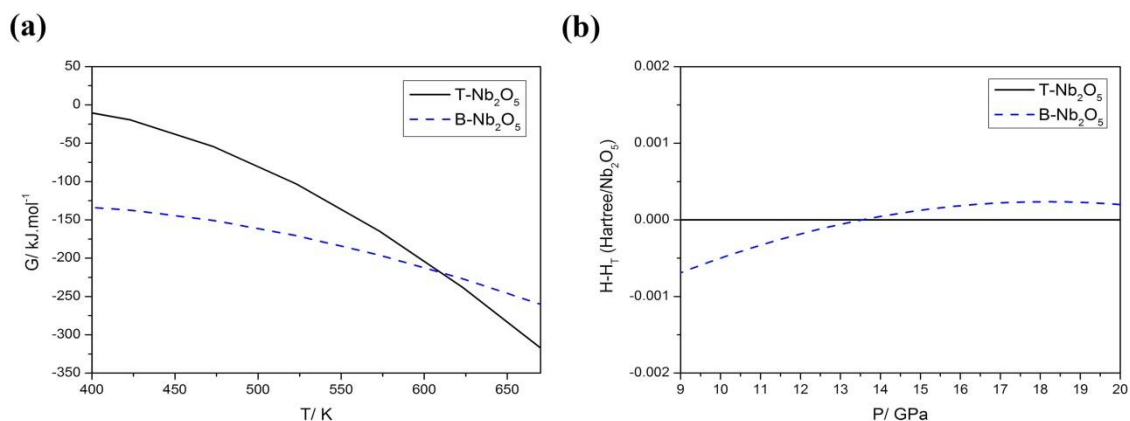
$$H = E + pV \quad (3.9).$$

$$p = \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \quad (3.10).$$

As energias para cada  $V$  são obtidas através dos cálculos computacionais no ponto, utilizando o programa PWscf do pacote computacional QE.

A Figura 3.2a mostra o gráfico da energia livre de Gibbs das fases T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em função da temperatura à pressão constante (0 GPa). Pode-se observar que a B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é mais estável que a T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em temperaturas de aproximadamente 400 K. Este comportamento está de acordo com trabalho de Kodama e Goto,<sup>[181]</sup> sendo esse o único trabalho experimental que reporta sobre a estabilidade relativa das fases da nióbia sob diferentes condições de pressão e temperatura. Além disso, observa-se que na região de 600 K uma transição de fase pode ocorrer da fase T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para a fase B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. A Figura 3.2b mostra o gráfico da diferença da entalpia em função da pressão a 0 K. Sob pressões até 9 GPa a fase B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é a fase mais estável, no entanto, acima de 13 GPa pode se observar uma transição da fase B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Valencia-Balvín *et al.*<sup>[172]</sup> utilizando o nível de cálculo PBE<sub>sol</sub>/PAW, também observou este mesmo comportamento para ambas as fases. Alguns trabalhos na literatura reportam os diagramas de fases da nióbia obtidos experimentalmente e sugerem que a B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é estável à altas pressões (entre 2 e 8 GPa) e à altas temperaturas (700 a 900 K).<sup>[8, 9, 13]</sup>





**Figura 3.2:** Diagramas das fases  $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{B-Nb}_2\text{O}_5$ : (a) energia livre de Gibbs em função da temperatura a 0 GPa e (b) diferença de entalpia em função da pressão a 0 K. As curvas foram calculadas utilizando o nível de cálculo GGA/US.

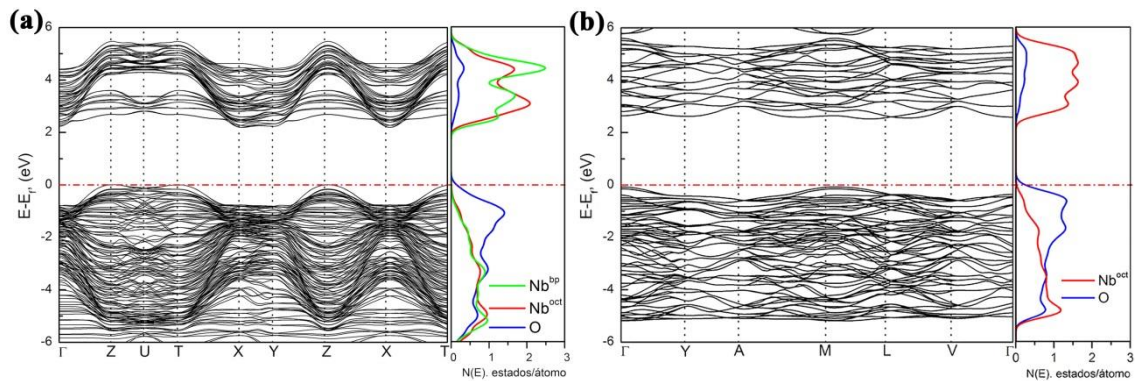
### 3.4 PROPRIEDADES ELETRÔNICAS

A nióbia apresenta um caráter semicondutor independente da fase. Contudo, o valor do intervalo de energia entre o último estado ocupado (banda de valência) e o primeiro estado desocupado (banda de condução), também conhecido como *band gap*, ainda é controverso, pois geralmente os trabalhos reportados na literatura não especificam a fase cristalina presente.<sup>[182-185]</sup> De acordo com o artigo de revisão de Nico *et al.*,<sup>[6]</sup> o valor do *band gap* pode variar com a fase, a morfologia e a técnica utilizada para realizar a medida. Segundo esses autores, os valores de *band gap* podem variar de 3,4 a 4,2 eV.

Nesta parte as malhas de pontos  $\mathbf{k}$   $6 \times 2 \times 6$  e  $6 \times 6 \times 6$  foram utilizadas para a  $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{B-Nb}_2\text{O}_5$ , respectivamente. Os caminhos percorridos na primeira Zona de Brillouin para descrição da estrutura eletrônica foram retirados do site *bilbao crystallographic server*.<sup>[186]</sup> Para a fase  $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$  o caminho de pontos  $\mathbf{k}$  percorrido foi o do sistema ortorrômbico, com grupo espacial  $Pbam$  (No. 55) e para a fase  $\text{B-Nb}_2\text{O}_5$  o do sistema monoclinico, com grupo espacial  $C2/c$  (No. 15).

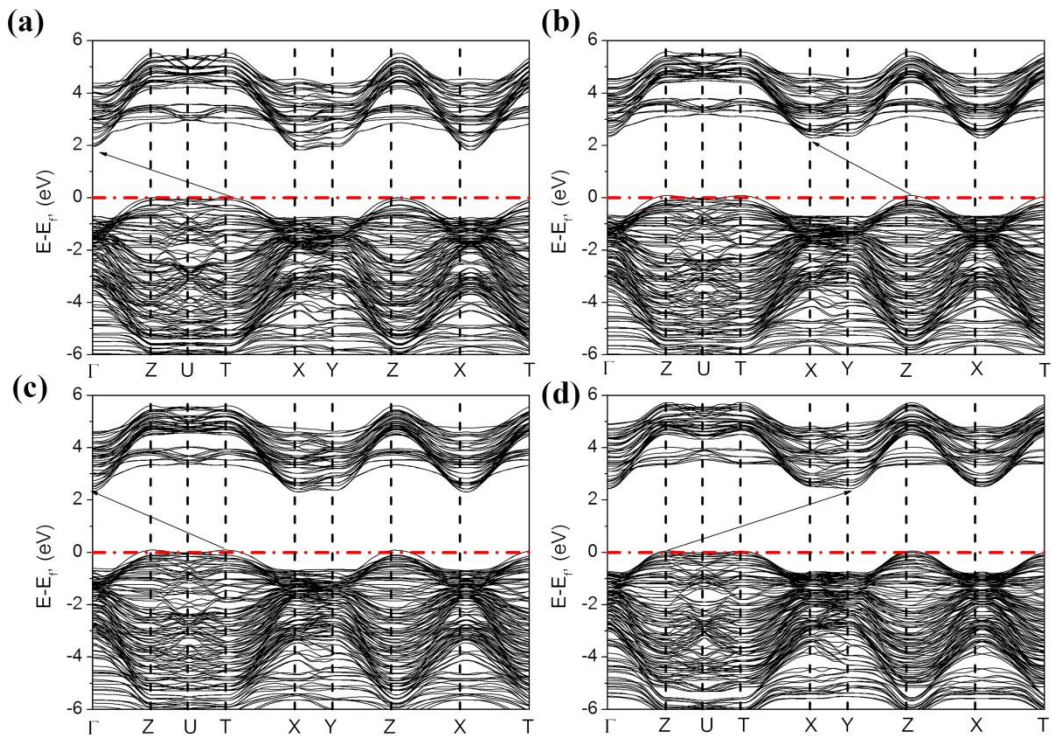
Os cálculos da estrutura de bandas e da Densidade de Estados Projetada (do inglês: *Projected Density of States* – PDOS) indicam comportamento semicondutor para ambas as fases utilizando o funcional *xc* PBE, Figura 3.3a e b. O *band gap* com menor variação energética é do tipo indireto, sendo 2,10 eV (do ponto Z para X) para  $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$  e 2,55 eV (do ponto M para Y) para  $\text{B-Nb}_2\text{O}_5$ . Pérez-Walton *et al.*<sup>[171]</sup> e Weibin *et*

*al.*,<sup>[187]</sup> calcularam a estrutura de bandas para B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> utilizando os níveis teóricos PBEsol e PW91 e também encontraram para menor variação energética o *band gap* indireto, 2,50 eV e 2,55 eV, respectivamente. Observa-se que os valores do *band gap* teóricos são subestimados em relação ao valor experimental reportado.<sup>[185, 187]</sup> Este fenômeno é bem conhecido ao utilizar os funcionais de *xc* GGA.<sup>[188]</sup> Clima *et al.*<sup>[14]</sup> utilizando o funcional *xc* do tipo LDA para descrever as propriedades eletrônicas da fase T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> encontraram um valor de *band gap* ainda mais distante do experimental, 1,6 eV.

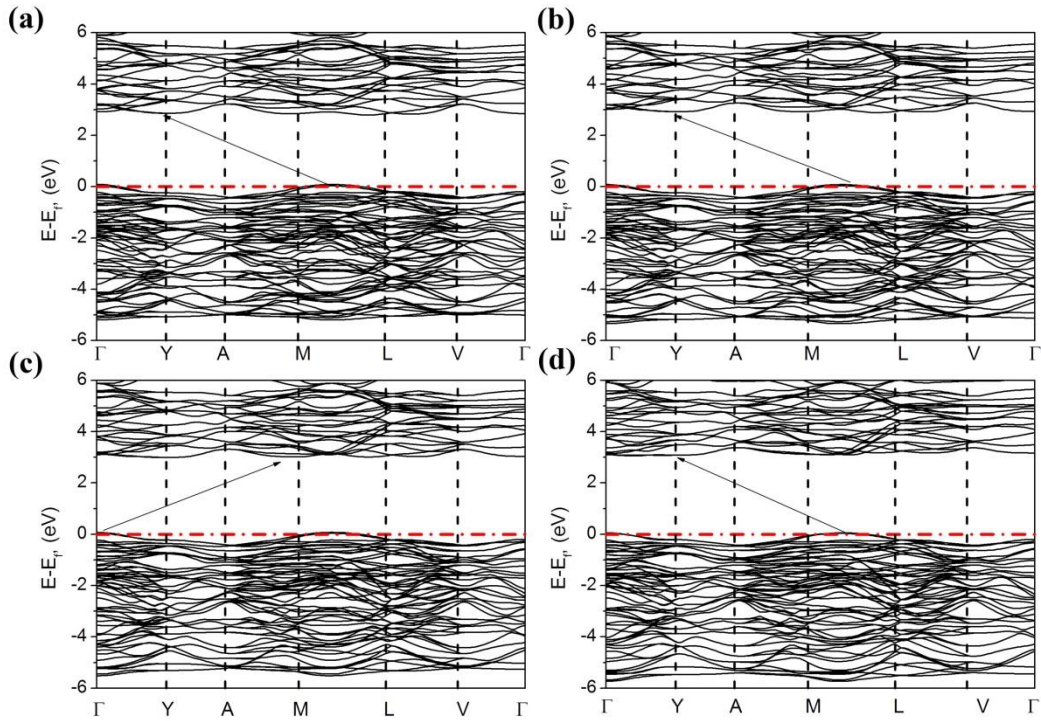


**Figura 3.3:** Estrutura de bandas (à esquerda) e PDOS (à direita): (a) T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e (b) B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ambas ao nível GGA. O nível de Fermi foi deslocado para 0 eV.

A fim de tentar melhorar a descrição dos valores de *band gap*, as estruturas de bandas também foram calculadas para ambas as fases incluindo o parâmetro de Hubbard ( $U_{\text{eff}} = 3, 5, 7$  e  $9$ ). Os gráficos das estruturas de bandas são mostrados nas Figuras 3.4 e 3.5 e uma comparação dos valores de *band gap* obtidos a partir destes gráficos estão na Tabela 3.5. Com o emprego do parâmetro  $U_{\text{eff}}$  o menor valor de *band gap* continua sendo o indireto, entretanto envolvendo outros pontos do caminho da primeira Zona de Brillouin, Figuras 3.4 e 3.5. A Tabela 3.5 mostra que o *band gap* aumenta com a utilização do parâmetro  $U_{\text{eff}}$ , sugerindo que a inclusão da correlação eletrônica através do parâmetro  $U_{\text{eff}}$  é especialmente importante para melhorar a precisão do *band gap* calculado comparado ao GGA sem esta correção.



**Figura 3.4:** Estrutura de bandas da T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ao nível PBE+U: (a)  $U_{\text{eff}} = 3$  eV, (b)  $U_{\text{eff}} = 5$  eV, (c)  $U_{\text{eff}} = 7$  eV, (d)  $U_{\text{eff}} = 9$  eV.

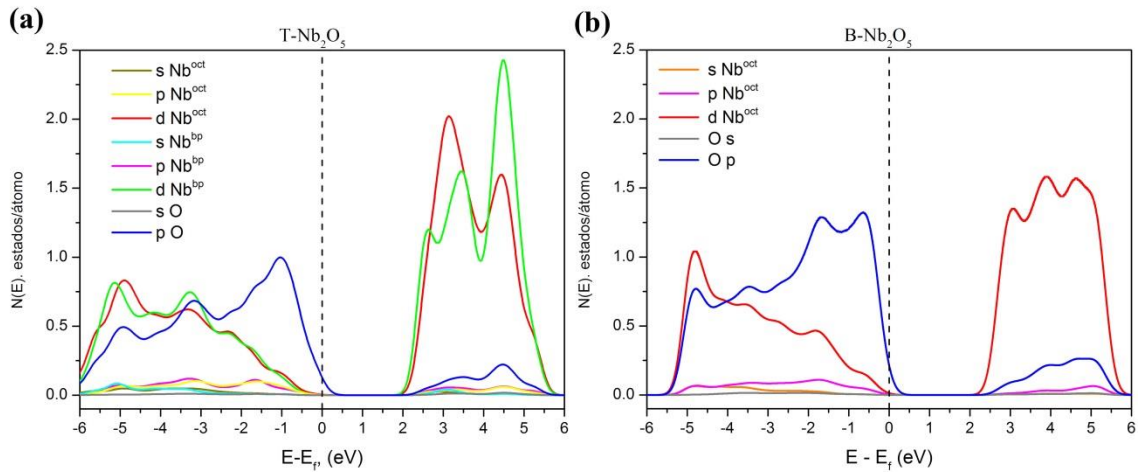


**Figura 3.5:** Estrutura de bandas da B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ao nível PBE+U: (a)  $U_{\text{eff}} = 3$  eV, (b)  $U_{\text{eff}} = 5$  eV, (c)  $U_{\text{eff}} = 7$  eV, (d)  $U_{\text{eff}} = 9$  eV.

**Tabela 3.5:** Valores de *band gap* para T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Os valores do parâmetro U estão em eV.

	T-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (eV)	B-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (eV)
PBE	2,10	2,55
U <sub>eff</sub> =3	1,97	2,73
U <sub>eff</sub> =5	2,20	2,85
U <sub>eff</sub> =7	2,26	2,84
U <sub>eff</sub> =9	2,45	3,04

A Figura 3.6a e b mostra a PDOS dos orbitais atômicos das fases T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, respectivamente. Em ambas as fases, na região da banda de condução próxima ao nível de Fermi, as maiores contribuições são dos orbitais *d* dos átomos de nióbio. Na região da banda de valência todos os estados contribuem, contudo, próximo ao nível de Fermi a maior contribuição são dos estados dos orbitais *p* do átomo de oxigênio. Perfis semelhantes de DOS foram obtidos por Weibin *et al.*,<sup>[187]</sup> em um trabalho teórico-experimental, em que os dados da densidade de estados (DOS) utilizando o nível teórico PW91/US apresentaram o mesmo comportamento que aquele obtido no espectro na região do ultravioleta de uma fase cristalina da nióbia. Vale a pena destacar que, no gráfico da PDOS da fase T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Figura 3.6a) próximo ao nível de Fermi na região da banda de condução há participação dos orbitais *d* dos diferentes sítios de nióbio (Nb<sup>oct</sup> = coordenação octaédrica e Nb<sup>bp</sup> = coordenação bipirâmide pentagonal).



**Figura 3.6:** Densidade de estados projetada: (a) T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e (b) B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Nível de Fermi foi deslocado para 0 eV.

Foo *et al.*<sup>[189]</sup> investigaram a relação entre a temperatura de calcinação e concentração dos sítios ácidos nos polimorfos da nióbia. De acordo com os autores, o

aumento da temperatura de calcinação reduz a concentração dos sítios ácidos. Nesse sentido, comparando os gráficos da PDOS das duas fases (Figura 3.6a e b) observa-se que na região da banda de condução a contribuição dos orbitais *d* dos átomos de nióbio na fase T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (fase de baixa temperatura) é maior que na fase B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (fase de média temperatura). Assim, como observado por Foo *et al.*,<sup>[189]</sup> o gráfico da PDOS indica que a concentração dos sítios ácidos de Lewis (orbitais *d* vazios dos átomos de Nb) na fase T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é maior que na fase B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

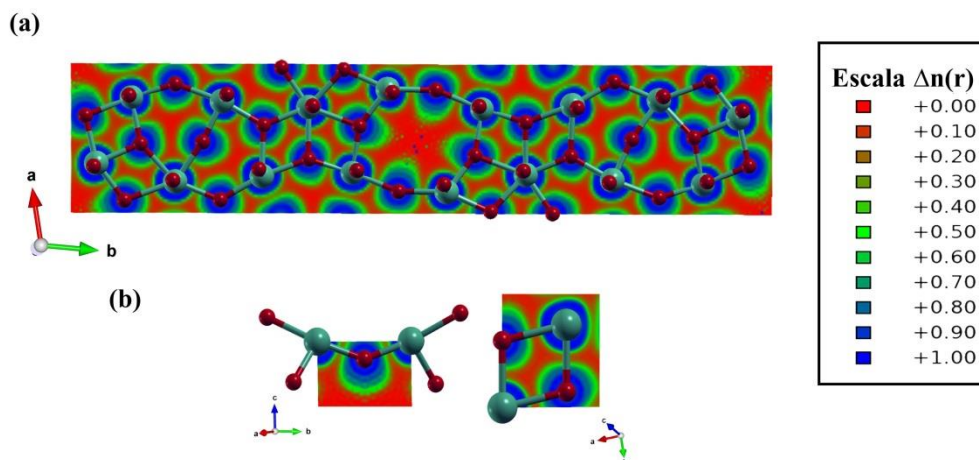
### 3.5 ESTUDO TOPOLÓGICO DAS LIGAÇÕES QUÍMICAS

Utilizando as metodologias ELF<sup>[150, 151, 153, 190]</sup> e QTAIM<sup>[138, 145, 146]</sup> foi realizada uma investigação sobre as características das ligações químicas e das cargas dos átomos constituintes para os *bulks* das fases T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. É importante mencionar que os resultados dos cálculos das propriedades das ligações apresentadas a seguir, foram obtidos utilizando o funcional *xc* PBE e as malhas de pontos **k** bastante refinadas, 8x4x8 para a fase T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e 8x8x8 para a fase B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

A Figura 3.7a mostra a ELF projetada no plano (001), o qual passa pelas ligações Nb-O no *bulk* da fase T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. A ligação Nb-O apresenta um caráter iônico, pois a região interatômica exibe uma baixa concentração eletrônica, com valores aproximadamente de 0,2. A Figura 3.7b mostra a ELF projetada na célula unitária do *bulk* da fase B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em dois planos distintos. As ligações Nb-O na fase B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> também apresenta um caráter iônico.

A análise via QTAIM das fases T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, também ao nível PBE/US, foi realizada e tem como objetivo fornecer informações complementares às da ELF. Na Tabela 3.6 são apresentados os valores médios de carga (Q) e volume (V) dos átomos de Nb e O das fases T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Baseados nos volumes das bacias ocupadas pelos átomos e das cargas dos átomos, três tipos de átomos de oxigênio foram encontrados e foram chamados de O1, O2 e O3, Figura 3.8. Os volumes das bacias ocupadas pelos átomos de nióbio são menores que os átomos de oxigênio e isso se devem ao caráter receptor de elétrons do oxigênio. Observa-se uma transferência de carga dos átomos de nióbio (valores positivos de carga) para os átomos de oxigênio (valores negativos de carga). Este resultado está de acordo com a escala de eletronegatividade proposta por

Linus Pauling ( $\chi$ ),<sup>[191]</sup> a qual mostra que existe uma tendência dos átomos mais eletropositivos fornecerem elétrons aos átomos mais eletronegativos.

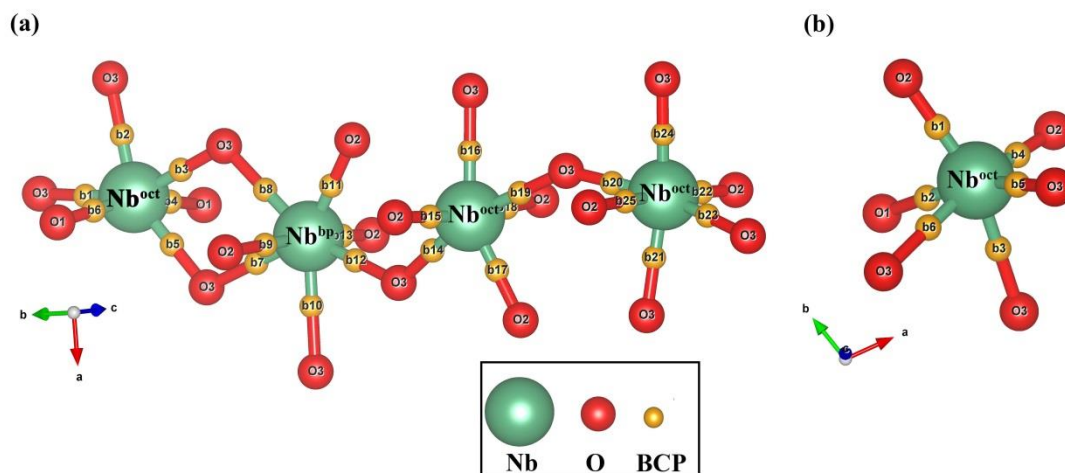


**Figura 3.7:** Funções de localização de elétrons: (a) T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e (b) B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> As esferas verdes referem-se aos átomos de nióbio e as vermelhas os átomos de oxigênio.

**Tabela 3.6:** Propriedades atômicas das fases T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtidos ao nível PBE. O valor entre parênteses é o número de bacias atômicas.

Fase	Átomo	$\chi^*$	V (Bohr <sup>3</sup> )	Q (e)
T-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb <sup>oct</sup>		69,041 (12)	2,725
	Nb <sup>pb</sup>	1,60	67,890 (4)	2,718
	O1		118,643 (4)	-1,033
	O2	3,44	105,454 (16)	-1,052
	O3		90,737 (20)	-1,143
	Total			5076,628
B-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb <sup>oct</sup>	1,60	67,083 (8)	2,723
	O1		98,634 (4)	-1,071
	O2	3,44	92,835 (8)	-1,018
	O3		85,514 (8)	-1,169
	Total			2357,992

\*Valores de eletronegatividade segundo a escala proposta de Linus Pauling.



**Figura 3.8:** Representação gráfica das bacias ocupadas pelos átomos e pontos críticos de ligação (BCPs): (a) destaque para os BCPs em ambientes octaédrico e bipirâmide pentagonal na T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e (b) destaque para os BCPs em ambiente octaédrico na B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

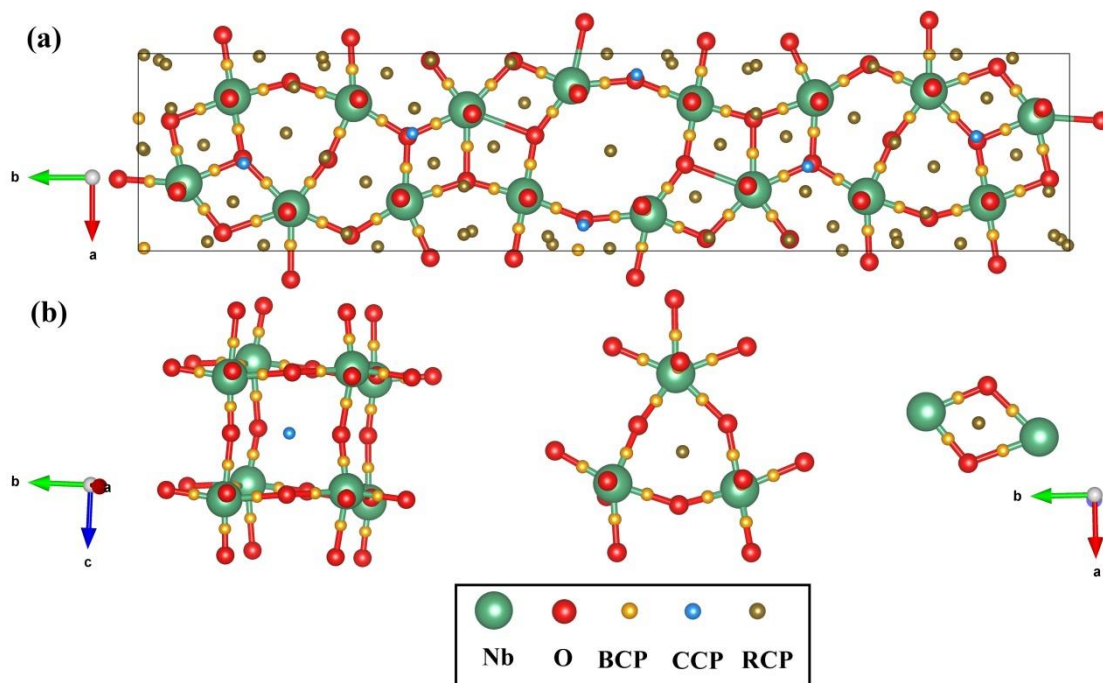
Utilizando as cargas obtidas pela análise QTAIM é possível calcular o parâmetro único de transferência global de carga ( $c$ ) também conhecido como grau de ionicidade.<sup>[192]</sup> Esse parâmetro  $c$  é obtido pela somatória da taxa média da carga topológica ( $Q(\Omega)$ ), obtida pelo cálculo do QTAIM, dividido pelo estado de oxidação nominal ( $OS(\Omega)$ ), isto é, o estado de oxidação esperado para cada átomo (Nb<sup>5+</sup> e O<sup>2-</sup>), em que  $\Omega$  corresponde a cada bacia e  $N$  o número de átomo não equivalente na célula unitária, equação 3.11:

$$c = \frac{1}{N} \sum_{\Omega} \frac{Q(\Omega)}{OS(\Omega)} \quad (3.11).$$

Como  $c$  indica o grau de ionicidade que o material assume, valores próximos de 1 sugerem predominância do caráter iônico no material, enquanto que valores próximos a zero indicam predominância do caráter covalente.<sup>[192]</sup> O valor do parâmetro  $c$  calculado para as fases T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foram 0,87 e 0,77, respectivamente. Estes valores indicam a predominância do caráter iônico em ambas as fases, contudo este caráter está mais acentuado na fase T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Além disso, é interessante destacar que o parâmetro  $c$  encontrado para a fase B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é igual ao encontrado para a fase rutilo do TiO<sub>2</sub> como reportado por Mori-Sánchez *et al.*<sup>[192]</sup>

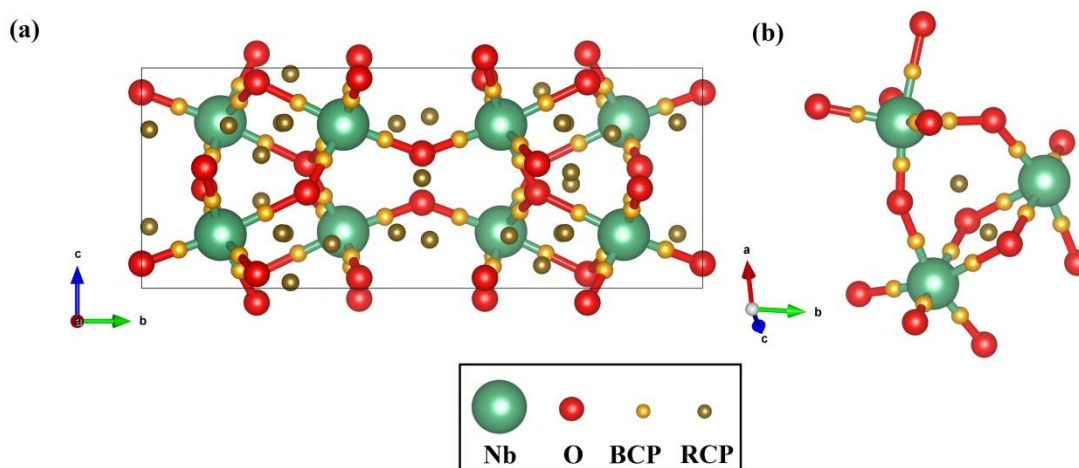
Um estudo dos pontos críticos de acordo com a análise QTAIM<sup>[146]</sup> foi realizado com o propósito de compreender a natureza da ligação química das fases T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e B-

$\text{Nb}_2\text{O}_5$ . A localização dos pontos críticos nessas fases estão apresentadas nas Figuras 3.9 e 3.10, respectivamente, e as propriedades de cada ponto crítico estão apresentadas nas Tabelas S3.1.1 e S3.1.2 no material suplementar (Anexo I).



**Figura 3.9:** (a) Pontos críticos da célula unitária da T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. (b) Destaque para os RCP em marrom e para os CCP em azul. Para melhor visualização dos pontos RCP a célula unitária foi duplicada na direção do eixo c. Pontos críticos: NCP (nuclear – núcleo ou atração) mostrado pelas posições atômicas, BCP (bond – ligação) em amarelo, RCP (ring – anel) em marrom e CCP (cage – gaiola) em azul.





**Figura 3.10:** (a) Pontos críticos da célula unitária da B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. (b) Destaque para os RCP em marrom. Pontos críticos: NCP (nuclear - núcleo ou atração) mostrado pelas posições atômicas, BCP (bond – ligação) em verde e RCP (ring – anel) em marrom, na fase Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-B não foram encontrados CCP (cage – gaiola).

A fim de melhor compreender a classificação das ligações segundo a teoria QTAIM, comparações serão feitas com as estruturas cristalográficas do carbono e do chumbo que têm o mesmo arranjo estrutural e topologia do diamante. Os valores da densidade eletrônica e do Laplaciano para os BCPs são, respectivamente: C diamante 0,240 e  $-0,551$  e para o Pb diamante 0,038 e  $+0,030$ .<sup>[193]</sup> Dessa forma, como os BCPs da estrutura C diamante tem elevada densidade eletrônica entre os átomos de carbono interagentes e Laplaciano negativo, essas ligações apresentam caráter covalente. Contudo, no Pb diamante a interação entre os átomos é predominantemente de caráter iônico, pois o BCPs apresentam baixa densidade eletrônica e Laplaciano positivo.

As propriedades dos BCPs e as distâncias de ligação entre os átomos interagentes das fases T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> são encontrados na Tabela 3.7 e podem ser visualizados na Figura 3.8. Por meio da análise das propriedades dos BCPs, é possível concluir que as ligações Nb-O em ambas as fases apresentam caráter iônico, uma vez que a densidade eletrônica no ponto crítico destas ligações é baixa e o laplaciano é maior do que zero. Além disso, de modo geral os valores de densidade em ambas as fases são pequenos e encontram-se na mesma ordem de magnitude quando comparados.

**Tabela 3.7:** Valores das propriedades obtidas a partir da densidade eletrônica e dos principais pontos críticos de ligação (BCP).

Fase	CHM*	BCP	$\bar{d}$	$\bar{\rho}^{**}$	$\bar{\nabla}\rho^{***}$
			Å	$e a_o^{-3}$	$e a_o^{-5}$
T-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb1 <sup>oct</sup> -O1	b1,b4	1,99	0,092	0,132
	Nb1 <sup>oct</sup> -O3	b2,b3,b5,b6	2,00	0,129	0,387
	Nb2 <sup>bp</sup> -O2	b7,b11,b13	1,95	0,105	0,282
	Nb2 <sup>bp</sup> -O3	b8,b9,b10,b12	2,17	0,082	0,233
	Nb3 <sup>oct</sup> -O2	b15,b17,b18	1,95	0,125	0,409
	Nb3 <sup>oct</sup> -O3	b14,b16,b19	2,03	0,098	0,279
	Nb4 <sup>oct</sup> -O2	b21,b22,24	1,96	0,143	0,492
	Nb4 <sup>oct</sup> -O3	b20,b23,b25	1,96	0,107	0,339
B-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb1 <sup>oct</sup> -O1	b2	2,07	0,102	0,345
	Nb1 <sup>oct</sup> -O2	b1,b4	1,86	0,188	0,600
	Nb1 <sup>oct</sup> -O3	b3,b5,b6	2,11	0,096	0,315

\*Significado químico; \*\*Densidade eletrônica; \*\*\*Laplaciano da densidade eletrônica

### 3.6 PROPRIEDADES LOCAIS

Outra informação importante é a contribuição de cada bacia para as propriedades mecânicas do cristal. Este estudo se baseia nas regiões ocupadas por cada um dos átomos, bacias que compõem a célula unitária, fornecendo a contribuição de cada átomo nas propriedades mecânicas do sólido. Assim, a partir da divisão do volume da célula unitária ( $V$ ) pelo volume da bacia ( $V_{\Omega}$ ) de cada átomo e aplicando uma pressão hidrostática ( $P$ ), pode-se obter a compressibilidade ( $k$ ) e o módulo de elasticidade ( $B$ ) pela equação 3.12:

$$k = \frac{1}{B} = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right) \quad (3.12),$$

sendo a partição do volume total da célula unitária nas contribuições de cada bacia descrita pelas equações 3.13 e 3.14:

$$k = \sum_{\Omega} f_{\Omega} k_{\Omega} \quad (3.13),$$

$$B = \sum_{\Omega} f_{\Omega} \frac{1}{B_{\Omega}} \quad (3.14),$$

em que  $f_{\Omega} = \frac{V_{\Omega}}{V}$  é a fração de ocupação da bacia  $\Omega$  no volume total da célula unitária. Assim, a compressibilidade e o módulo de elasticidade de cada bacia  $\Omega$  pode ser escrito da seguinte forma (equação 3.15):

$$k_{\Omega} = \frac{1}{B_{\Omega}} = -\frac{1}{V_{\Omega}} \left( \frac{\partial V_{\Omega}}{\partial P} \right) \quad (3.15),$$

sendo a compressibilidade local de uma bacia  $k_{\Omega}$  definida de forma similar a compressibilidade de todo o cristal. Dessa forma, é possível conhecer as propriedades mecânicas do sólido (compressibilidade e módulo de elasticidade) a partir das contribuições locais ( $k_{\Omega}$  e  $B_{\Omega}$ ).<sup>[194]</sup>

As propriedades foram obtidas a partir dos resultados que relacionam energia (E) em função do volume da célula unitária (V), com cálculos no ponto e variação do volume de equilíbrio em 20% em compressão e relaxação. A partir disso, minimizando a equação 3.15 pode-se encontrar o volume de equilíbrio e determinar várias propriedades termodinâmicas, dentre elas o módulo de elasticidade. Para realizar o estudo das propriedades mecânicas foi utilizado o *software* GIBBS2.<sup>[180]</sup>

Os resultados obtidos para o módulo de elasticidade utilizando o funcional PBE, foram 218,3 GPa para a T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e 225,6 GPa para a B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, o que indica que a B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresenta maior dureza que a T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Na literatura não há informação sobre o valor do módulo de elasticidade experimental para nióbia, sendo assim os valores do módulo de elasticidade calculados foram comparados com o valor experimental e teórico do rutilo, pois o mesmo apresenta estrutura similar a fase B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> da nióbia. É interessante notar que os valores do módulo de elasticidade reportados na literatura para o rutilo (experimental e teórico (PBE/US)) iguais a 211 GPa<sup>[195]</sup> e 229,2 GPa,<sup>[196]</sup>

respectivamente) apresentam a mesma ordem de magnitude dos valores do módulo de elasticidade calculados para as fases B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> neste trabalho. Valencia-Balvín *et al.*<sup>[172]</sup> também calcularam o módulo de elasticidade utilizando cálculos teóricos para algumas das fases da nióbia. De acordo com os autores, os cálculos do módulo de elasticidade das fases B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> utilizando PBE<sub>sol</sub>/PAW apresentaram valores da ordem de 109,8 GPa e 174 GPa para as fases B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, respectivamente, desviando consideravelmente da faixa de valores encontrados neste trabalho.

A Tabela 3.8 apresenta as contribuições de cada bacia das duas fases. Nota-se que, em ambas as fases o átomo de oxigênio apresentou maior fração de ocupação na célula unitária, o que concorda com os valores maiores dos volumes das bacias dos átomos de oxigênio em relação ao átomo de nióbio mostrados na Tabela 3.6. Na fase T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> o átomo de oxigênio O3 foi o que apresentou maior compressibilidade. A elevada compressibilidade dessa bacia em relação as outras indica que essa é a bacia mais sensível da célula unitária quando a estrutura é submetida a pressão. Além disso, esse resultado está de acordo com a Tabela 3.6, o qual mostrou que o oxigênio O3 é a espécie mais aniônica da estrutura cristalina. Na fase B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> os valores de compressibilidade são os mesmos em qualquer um dos átomos na célula unitária, assim variações infinitesimais dos volumes das bacias por unidade de variação de pressão levarão a responder igualmente a compressão do sistema.

**Tabela 3.8:** Contribuição na compressibilidade ( $k_{\Omega}$ ) e no módulo de elasticidade ( $B_{\Omega}$ ) de cada bacia atômica ( $\Omega$ ), resultados obtidos pela QTAIM.

	$\Omega$	$f_{\Omega}$	$k_{\Omega}$ (T Pa <sup>-1</sup> )	$B_{\Omega}$ (GPa)
T-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb <sup>oct</sup>	0,165	4,222	236,8
	Nb <sup>bp</sup>	0,053	4,474	223,4
	O1	0,089	4,474	223,4
	O2	0,331	4,443	225,0
	O3	0,359	4,830	207,0
B-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb	0,226	4,430	225,6
	O1	0,167	4,430	225,6
	O2	0,314	4,430	225,6
	O3	0,291	4,430	225,6

### 3.7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em suma, foram estudadas as propriedades estruturais, termodinâmicas, eletrônicas e de ligação dos *bulks* das fases T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> da nióbia. Cálculos PBE e PBE+U foram realizados para descrever as propriedades dos sistemas.

Os valores contidos nas Tabelas 3.1, 3.2 e 3.3 mostram que os modelos e o nível de cálculo utilizado PBE é razoável. A utilização da correlação eletrônica dada pelos cálculos PBE+U melhora ligeiramente as descrições estruturais (parâmetros de rede e distância interatômicas). No estudo das propriedades eletrônicas, os cálculos apresentaram valores de *band gap* subestimados para ambas as fases utilizando os níveis PBE, contudo é sabido que funcionais *xc* GGA podem apresentar este comportamento. Os valores de *band gap* encontrados utilizando PBE+U também estão subestimados.

A energia coesiva da B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (6,63 eV.átomo<sup>-1</sup>) é ligeiramente maior que da fase T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (6,59 eV. átomo<sup>-1</sup>) e estes são cerca de 3 eV menor que o valor experimental da fase termodinamicamente mais estável (fase H). A utilização do parâmetro U na descrição da energia coesiva aumenta a diferença energética das fases T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em relação a fase H, o qual sugere que deve haver um cuidado ao usar efeitos de correlação no estudo da estabilidade das fases. Em relação ao estudo das propriedades termodinâmicas, todos os resultados obtidos no estudo das propriedades termodinâmicas das fases T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresentaram concordâncias razoáveis com o que é observado em diagramas de fases da nióbia encontrado na literatura.

Nos estudos das propriedades de ligação, a ELF mostrou que a ligação Nb-O em ambas as fases tem caráter iônico. Essas características são confirmadas pela análise QTAIM. Na fase B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, a compressibilidade das bacias mostraram-se iguais perante a aplicação de um força externa, com módulo de elasticidade de 225,6 GPa. A bacia O3 da fase T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sofre a maior deformação com aplicação de um força externa, e o valor do módulo de elasticidade determinado é de 236,8GPa.

#### MATERIAL ASSOCIADO

**Anexo I** – São encontradas Figuras e Tabelas que complementam e fornecem um grau de detalhamento maior de tópicos que foram discutidos ao longo deste capítulo.

## Capítulo 4: Superfície e Adsorção

No âmbito da catálise heterogênea, o nióbio desempenha importante papel catalítico em várias reações, atuando como fase ativa, dopante e também como suporte. Características especiais tais como, propriedade redox, fotossensitividade, elevada acidez e forte interação metal-suporte tem feito com que sistemas contendo nióbio, especialmente o óxido de nióbio, apresentem elevado desempenho catalítico nos mais variados tipos de reação.<sup>[45]</sup>

As propriedades ácidas da nióbia são de grande interesse industrial, pois a nióbia apresenta elevada acidez e tem parte dos seus sítios ácidos preservados na presença de moléculas de água.<sup>[49, 197-199]</sup> Além disso, a nióbia também é utilizada em reações envolvendo processos oxidativos.<sup>[200-205]</sup> Nessas reações o óxido é tratado com um agente oxidante, geralmente o peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), produzindo espécies oxidantes em sua superfície.

Alguns estudos teóricos e experimentais foram realizados para compreender a forma como diferentes moléculas interagem na superfície da nióbia.<sup>[189, 206, 207]</sup> Contudo, um grande desafio para o entendimento ao nível molecular é a diversidade de fases polimórficas da nióbia.

No capítulo 3 foi mostrado o estudo dos *bulks* das fases T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> da nióbia. Neste capítulo o objetivo é investigar a interação das moléculas de H<sub>2</sub>O e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com a superfície da fase B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> por meio de cálculos de propriedades energéticas, estruturais e eletrônicas. Foi realizada inicialmente uma investigação preliminar dos planos de clivagens da fase B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a fim de obter informações a respeito da energia de clivagem deste material, pois não há informações na literatura sobre o plano de clivagem preferencial das fases polimórficas da nióbia.

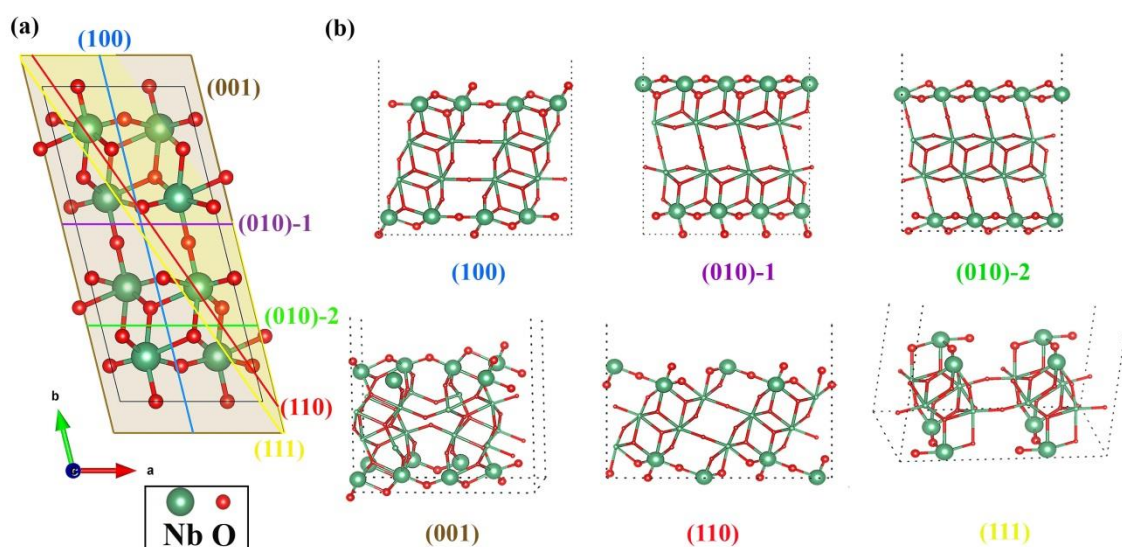
Os resultados apresentados a seguir foram publicados no *The Journal of Physical Chemistry C*.<sup>[208]</sup>

### 4.1 MODELOS DE SUPERFÍCIE

O *bulk* da fase B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi otimizado conforme descrito no capítulo 3, levando aos parâmetros de rede  $a = 12,916 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,933 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,646 \text{ \AA}$  e  $\gamma = 103,70$  (Figura

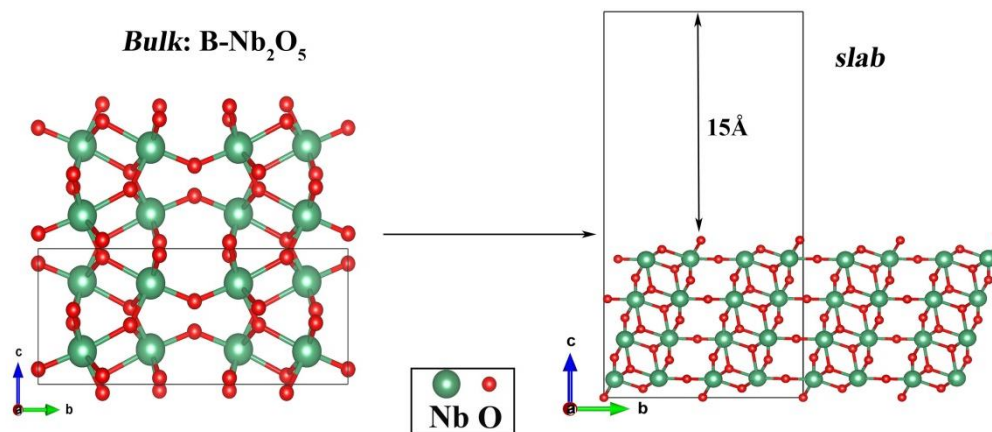
3.1b). Esses parâmetros de rede e respectivas coordenadas internas foram usadas como estrutura inicial para a construção de todas as superfícies da fase B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Os seis planos de clivagem propostos a partir do *bulk* da fase B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foram aqueles com baixos índices de Miller e estão representados na figura 4.1a. No processo de clivagem duas superfícies são expostas simultaneamente e essas superfícies podem ser simétricas ou assimétricas. A Figura 4.1b mostra as seis diferentes superfícies formadas e seu correspondente plano de clivagem. Dentre as superfícies, somente o plano (010)-1 apresenta superfícies assimétricas, sendo as demais superfícies simétricas.



**Figura 4.1:** Estrutura cristalográfica otimizada do *bulk* da B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e os seis diferentes planos de clivagens propostos: (a) (100), (b) (010)-1, (c) (010)-2, (d) (001), (e) (110) e (f) (111).

Após a clivagem, a superfície é simulada em um modelo de *slab*. O *slab* é uma superfície periódica em duas dimensões (2D) criada através de cortes em cristais, na qual é requerido uma região de vácuo que seja suficientemente ampla para evitar interações entre os *slabs* adjacentes (Figura 4.2). Neste trabalho um vácuo de 15Å foi escolhido, pois o mesmo é suficiente para não permitir a interação entre os *slabs* adjacentes. Camadas de vácuo semelhantes têm sido utilizadas em outros estudos envolvendo modelos de *slabs*.<sup>[142, 189, 209, 210]</sup>



**Figura 4.2:** Representação da formação do modelo de *slab* a partir do *bulk*.

O número de camadas atômicas do *slab*, isto é, a espessura do *slab* foi determinada baseada em um teste de convergência utilizando como modelo a superfície (100). O gráfico contido na Figura S4.1 anexo II mostra que quatro camadas (equivalente a 10 Å de espessura) são suficientes para uma variação menor que 0,01 J m<sup>-2</sup> na energia de formação da superfície em função do número de camadas. Dessa forma todos os estudos envolvendo superfície são realizados utilizando um modelo de supercélula (1x2x2), com 112 átomos, estequiometria Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e espessura de quatro camadas.

## 4.2 DETALHES COMPUTACIONAIS

Cálculos da energia eletrônica foram realizados utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT) considerando o formalismo de ondas planas implementados no pacote de programas QE.<sup>[161]</sup> Todo o protocolo de cálculo realizado para o *bulk* foi mantido no estudo de superfície. O funcional *xc* PBE<sup>[108]</sup> e pseudopotencial *ultrasoft*<sup>[211]</sup> foram utilizados. As configurações eletrônicas dos estados de valência dos átomos de nióbio e oxigênio foram as mesmas no estudo do *bulk* (capítulo 3). Esses elétrons foram explicitamente tratados por ondas planas com energia de corte de 60 Ry (400 Ry na densidade de carga). A integração da zona de Brillouin para a superfície foi aproximada usando o esquema de Monkhorst e Pack<sup>[164]</sup> e as energias foram convergidas com a amostragem de pontos k 4x4x1 para os cálculos de otimização de geometria e 8x8x2



para os cálculos das estruturas de bandas e PDOS. Esse protocolo garante a energia total dos cálculos a uma precisão de 1 mRy átomo<sup>-1</sup>.

Durante o processo de otimização os parâmetros de rede foram mantidos fixos. Nas superfícies simétricas as duas últimas camadas atômicas da base (mais próxima da origem) foram congeladas e nas superfícies assimétricas, a otimização de cada superfície foi realizada em momentos diferentes: congelaram-se as duas últimas camadas atômicas da base em um momento e as duas primeiras camadas do topo em um segundo momento. Essas duas camadas atômicas foram congeladas a fim de simular o comportamento do bulk no cristal, visto que o processo de reconstrução/relaxação ocorre nas primeiras camadas da superfície. As outras posições atômicas dos átomos ficaram completamente livres para a otimização. O processo de otimização das superfícies foi realizado utilizando o método BFGS,<sup>[165]</sup> mantendo o critério de tolerância na força de  $10^{-3}$  Ry Bohr<sup>-1</sup> e o critério de tolerância na convergência da autoconsistência para erros na energia menores que  $10^{-9}$  Ry. A correção de dispersão foi incluída nos cálculos pelo método D2 desenvolvido por Grimme.<sup>[123, 125]</sup>

Após determinar o plano de clivagem mais provável de ser encontrado para a B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, foi investigada a adsorção de água e peróxido de hidrogênio na superfície. Inicialmente foi calculado a energia de cada uma das moléculas em fase gasosa, colocando-a em uma caixa com dimensões iguais aos parâmetros de rede da superfície mais estável. Em seguida, as moléculas são colocadas interagirem com a superfície, testando diferentes sítios e diferentes orientações. Nestes cálculos a amostragem na zona de Brillouin foi realizada no ponto gama.

A análise QTAIM foi realizada usando o código CRITIC2<sup>[167, 168]</sup> e o cálculo de ELF foi obtido usando o pacote de programas QUANTUM ESPRESSO.<sup>[161]</sup> Os programas XCRYSDEN<sup>[169]</sup> e VESTA<sup>[170]</sup> foram usados na criação das imagens e visualização gráfica de resultados.

### **4.3 CÁLCULOS DAS ENERGIAS DE SUPERFÍCIES E DE ADSORÇÃO**

No processo de formação da superfície, duas etapas devem ser consideradas: a primeira é a quebra das ligações químicas para formação da superfície e a segunda é a

relaxação ou reconstrução da superfície formada. A energia de clivagem ( $\gamma_{nre}$ ) é calculada sem o processo de relaxação, sendo definida pela equação 4.1:

$$\gamma_{nre} = \frac{E_{Snre} - E_B}{2A} \quad (4.1),$$

em que  $E_{Snre}$  é a energia obtida com as posições atômicas da superfície não relaxadas,  $E_B$  é a energia do *bulk* completamente otimizada,  $A$  é a área da superfície e o fator dois é referente a exposição das duas superfícies no processo de clivagem (superior e inferior).

A energia de superfície ( $\gamma$ ) é definida como a energia de formação de uma superfície a partir do *bulk* e pode ser calculada de acordo com equação 4.2:

$$\gamma = \frac{E_{Sre} - E_B}{2A} \quad (4.2),$$

sendo  $E_{Sre}$  a energia obtida com as posições atômicas da superfície relaxada. Usualmente, o valor encontrado está entre 0,1 a 1,0 J m<sup>-2</sup>, sendo que os menores valores estão associados ao plano de clivagem mais favoráveis.<sup>[157, 212]</sup>

Após o processo de relaxação da superfície é possível obter a energia de relaxação  $S_{re}$ , sendo calculada pela equação 4.3:

$$S_{re} = \frac{E_{Sre} - E_{Snre}}{2A} \quad (4.3).$$

Todas as energias de adsorção ( $E_{ads}$ ) foram calculadas utilizando a equação 4.4:

$$E_{ads} = -\frac{1}{n} [E_{slab-nM} - E_{slab} - nE_M] \quad (4.4),$$

em que  $E_{slab-nM}$  e  $E_{slab}$  são as energias totais do *slab* com e sem o substrato adsorvido, respectivamente,  $E_M$  é a energia total do substrato, e  $n$  é o número de moléculas de substrato adsorvidas na superfície. Valores positivos de energia sugerem que a adsorção é favorável.

#### 4.4 ESTABILIDADE DAS SUPERFÍCIES

A tabela 4.1 apresenta os valores da energia de clivagem ( $\gamma_{nre}$ ), energia de superfície ( $\gamma$ ), energia de reconstrução ( $S_{re}$ ) e o número de coordenação dos átomos da

superfície. Existem duas terminações possíveis para a superfície (010)-1: aquela na qual os átomos de oxigênio da superfície estão em ponte ((010)-1-U = superfície *upper*) e aquela em que a superfície apresenta oxigênios terminais ((010) -1-B = superfície *bottom*), Figura 4.1b. A relaxação de ambas as superfícies foram realizadas, contudo de forma separada (tabela 4.1). O plano de clivagem (010)-2 é o mais favorável, com energia de clivagem e energia de superfície estimada de 1,37 J m<sup>-2</sup> e 0,52 J m<sup>-2</sup>, respectivamente. As energias de superfície variam de 0,52 a 1,42 J m<sup>-2</sup> e seus valores aumentam ao longo da série: (010)-2 <(110) <(100) <(010)-1 <(001). A energia de superfície do plano de clivagem (111) não foi calculada devido ao alto valor estimado para a energia de clivagem quando comparado aos outros planos. A Figura 4.3 mostra as estruturas das superfícies relaxadas, no qual se observa que a superfície (010)-2 apresenta apenas uma ligeiramente relaxação, justificando a maior estabilidade da mesma. No processo de relaxação, mudanças estruturais significativas são observadas para as superfícies (001) e (110), levando à quebra e formação de ligações químicas Nb-O. Figura S4.2 mostra a vista superior das superfícies após a relaxação.

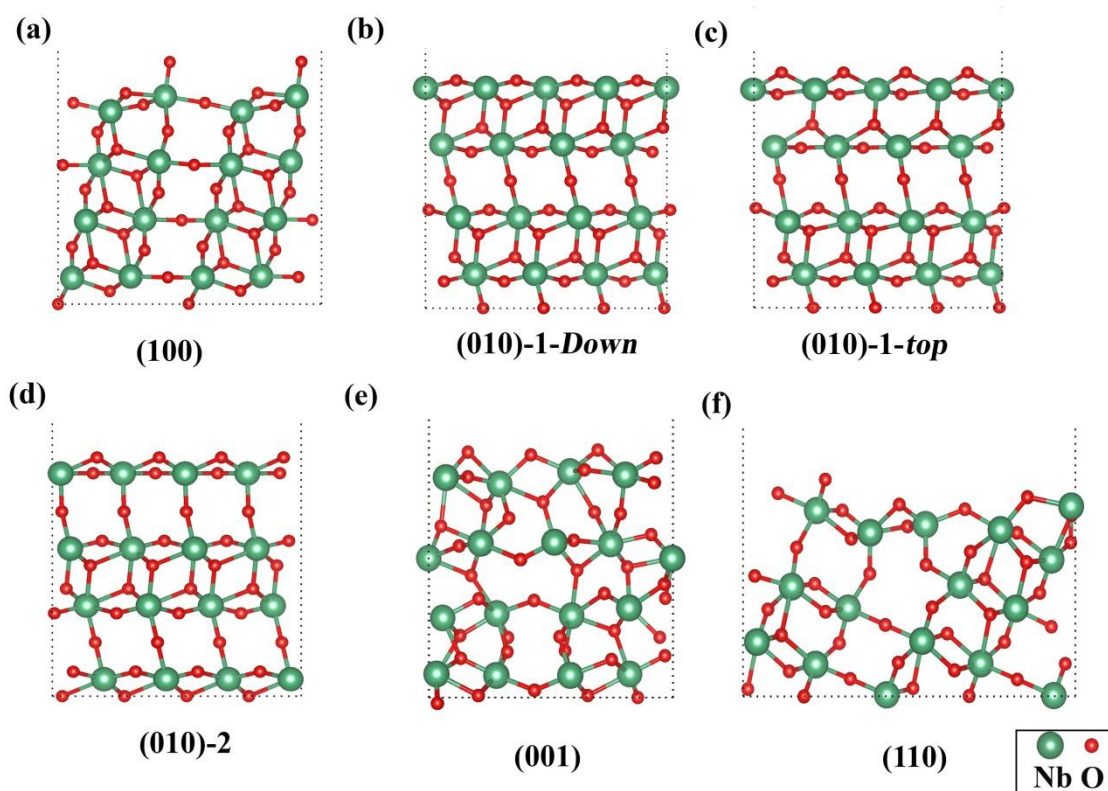
**Tabela 4.1:** Valores de energias envolvidas nos diferentes planos de clivagens e número de coordenação dos átomos da superfície.

Superfície	$\gamma_{nre}$ (J m <sup>-2</sup> )	$\gamma$ (J m <sup>-2</sup> )	$S_{re}$ (J m <sup>-2</sup> )	Coordenação	
				Nb	O
<i>Bulk</i>	-	-	-	6	2 e 3
(100)	2,67	1,15	-0,76	5	1 e 2
(010)-B	2,76	1,28	-0,50 <sup>a</sup>	6	1
(010)-U			-0,97 <sup>b</sup>	5	2
(010)-2 <sup>c</sup>	1,37	0,52	-0,43	5	2
(001)	3,85	1,42	-1,22	5	1 e 2
(110)	2,45	1,03	-0,71	3,6	1 e 2
(111)	5,87	-	-	4,5	1 e 2

<sup>a</sup>(010)-1-B = superfície *bottom*, <sup>b</sup>(010)-1-U = superfície *upper*, <sup>c</sup> (010)-2 segundo plano de clivagem da superfície (010).

Segundo Ercit,<sup>[17]</sup> o plano (101) no rutilo (um dos planos de clivagem preferencial deste óxido) equivale ao plano (100) na fase B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ramamoorthy *et al.*<sup>[213]</sup> calcularam a energia de clivagem do plano (101) do rutilo e encontraram um valor de 1,39 J m<sup>-2</sup> utilizando a aproximação LDA e funções de ondas planas. Perron *et al.*<sup>[214]</sup> utilizando o funcional *xc* PW91 e obtiveram um valor para a energia de clivagem

do plano (101) de  $1,08 \text{ J m}^{-2}$ . No presente trabalho, utilizando o funcional *xc* PBE a energia de superfície da superfície (100) da fase B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi aproximadamente  $1,15 \text{ J m}^{-2}$ . Dessa forma, o resultado obtido se aproxima do encontrado por Perron *et al.*<sup>[214]</sup> e esse fato se deve a similaridade dos níveis de cálculo utilizados.



**Figura 4.3:** Superfícies relaxadas da B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

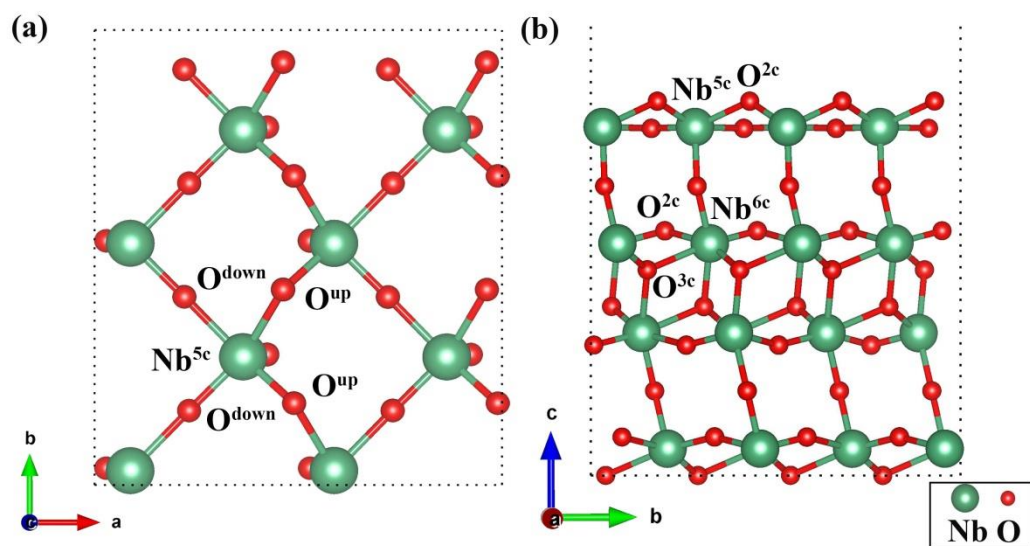
O estudo da estabilidade das superfícies da fase B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é uma etapa importante, pois é sobre a superfície mais estável que todo o estudo de reatividade foi realizado. Dessa forma, nas próximas seções deste capítulo será apresentado o estudo das propriedades estruturais e eletrônicas da superfície (010)-2.

## 4.5 SUPERFÍCIE (010)-2

### Propriedades Estruturais

A geometria da superfície desempenha um papel importante na reatividade catalítica.<sup>[215]</sup> Diante disso, um estudo das propriedades estruturais e eletrônicas e da estabilidade da superfície (010)-2 foram realizados. O modelo de supercélula utilizado

para a superfície (010)-2 tem os seguintes parâmetros:  $a = 4.922 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.269 \text{ \AA}$  e  $c = 26,500 \text{ \AA}$  e  $\gamma = 90^\circ$ . A Figura 4.4 mostra o modelo da superfície (010)-2 sob uma vista superior e outra lateral. Pode-se observar que a superfície formada pelo plano de clivagem (010)-2 expõe átomos de nióbio com coordenação insaturada ( $\text{Nb}^{5c}$ ) e átomos de oxigênio em ponte com os átomos de nióbio ( $\text{O}^{2c}$ ). Esses átomos de oxigênio podem ser mais expostos, chamados de  $\text{O}^{\text{up}}$ , e menos expostos, chamados de  $\text{O}^{\text{down}}$ . Após a relaxação, comparando as distâncias de ligação do *bulk* com as encontradas na superfície, observa-se que os comprimentos de ligações nas camadas mais internas variaram  $0,01 \text{ \AA}$ , indicando que o modelo com quatro camadas é suficiente para manter as características do *bulk* da  $\text{B-Nb}_2\text{O}_5$ . Nas primeiras camadas as variações nas distâncias de ligação em relação ao *bulk* foram de  $0,11$  a  $0,38 \text{ \AA}$  (Tabela 4.2 e Figura S4.3). Além disso, a superfície exibe uma estrutura “tipo malha”, em que os ângulos entre os átomos Nb-O-Nb em cada unidade quadrada são da ordem de  $177,3^\circ$  e  $130^\circ$ . Em um trabalho teórico publicado recentemente, Xiao-Jing Zhuang *et al.*<sup>[206]</sup> mostraram que a superfície (001) da fase R da nióbia também apresenta uma estrutura do tipo malha. Segundo os autores, nessa estrutura os ângulos entre os átomos Nb-O-Nb são grandes ( $158,4^\circ$  e  $155,2^\circ$ ) e podem facilitar a acomodação do substrato na superfície, pois há uma forte tendência das ligações Nb-O se romperem.



**Figura 4.4:** Estrutura otimizada da superfície (010)-2 da  $\text{B-Nb}_2\text{O}_5$ : (a) vista superior e (b) vista lateral.

**Tabela 4.2:** Valores das distâncias das ligações Nb-O do *bulk* e da superfície 010-2 otimizada. Os valores das distâncias de ligação estão em Ångström.

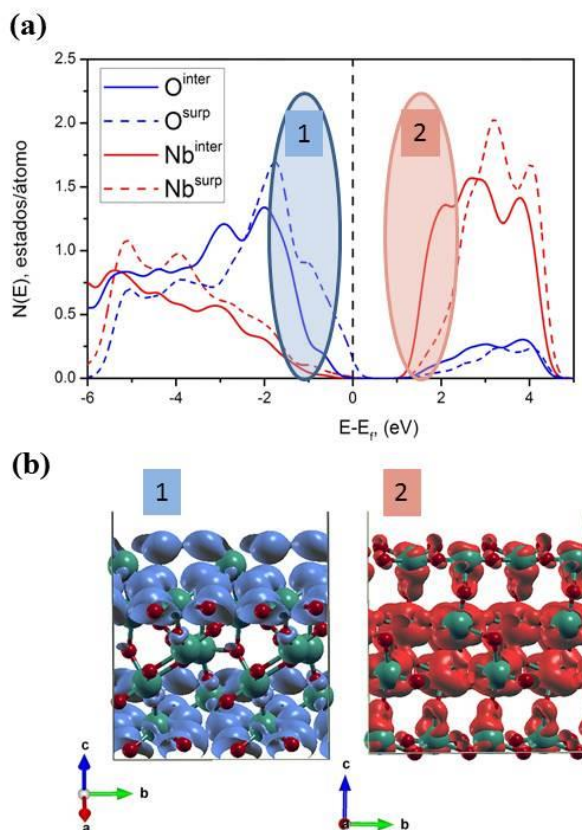
Ligação	<i>Bulk</i>	Camada interna	Superfície
Nb-O1	1,92	1,92	-
Nb-O2	1,80	1,80	2,03
Nb-O3	2,24	2,24	1,86
Nb-O4	2,07	2,07	1,87
Nb-O5	2,16	2,15	1,90
Nb-O6	1,95	1,95	2,06

As cargas de Bader<sup>[146]</sup> encontradas nos átomos da superfície podem dar um indicativo da estabilidade da superfície (010)-2. De acordo com Hammerschmidt *et al.*,<sup>[216]</sup> nos modelos de superfícies estáveis os átomos das terminações apresentam cargas de Bader semelhantes às cargas encontradas no *bulk*. Nesse sentido, as cargas de Bader foram calculadas para a superfície (010)-2 e os átomos de nióbio da primeira camada apresentam cargas de Bader iguais a 2,69 *e*, o qual é muito próximo da carga encontrada para os átomos de nióbio no *bulk* (2,72 *e*). As cargas de Bader dos átomos de oxigênio na primeira camada da superfície foram iguais às encontradas no *bulk* (1,07, 1,01 e 1,16 *e*).

## Propriedades Eletrônicas

As propriedades eletrônicas da superfície (010)-2 foram investigadas em termos do cálculo da PDOS e pela densidade de estados local integrada (do inglês: *Integrated Local Density of States* – ILDOS) Figura 4.5a e b, respectivamente. Na figura 4.5a, pode-se observar que próximo ao nível de Fermi existe um *band gap* de aproximadamente 1,71 eV, mostrando que a superfície também exibe o caráter semicondutor semelhante ao observado para o *bulk* da B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Capítulo 3). Na região da banda de condução, próximo ao nível de Fermi, as maiores contribuições são dos estados dos átomos de nióbio, o que indica que estes átomos conferem propriedades ácidas de Lewis na superfície deste óxido. Na região da banda de valência, os estados pertencentes aos átomos de oxigênio contribuem mais fortemente próximo ao nível de

Fermi, sugerindo que estes átomos conferem à superfície (010)-2 propriedades básicas de Lewis. Estas regiões são ilustradas pela ILDOS na Figura 4.5b.



**Figura 4.5:** (a) PDOS com o nível de Fermi deslocado para 0 eV sobre os átomos da superfície (010)-2. Inter = átomos internos e surf = átomos na superfície. (b) ILDOS das respectivas regiões destacadas em azul e vermelho no PDOS. Os dados do ILDOS foram calculados com 100 pontos em cada vetor de rede da célula unitária e o valor de isosuperfície utilizado é igual a 0,01 a.u.

#### 4.5.1 ADSORÇÃO DE ÁGUA NA SUPERFÍCIE (010)-2

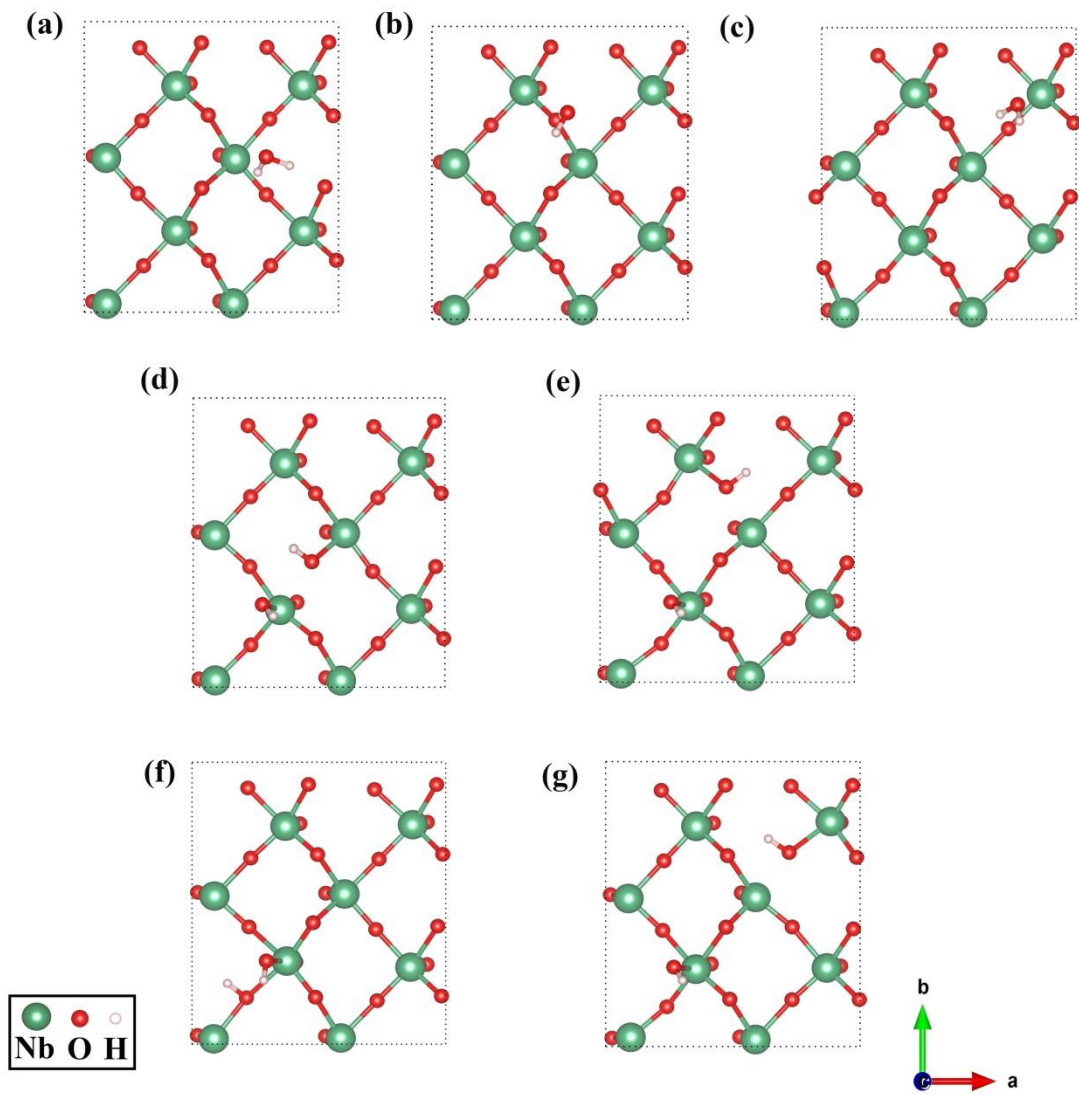
Na literatura não há trabalhos dedicados a analisar a interação da água com as superfícies das fases polimórficas da nióbia. Evidências experimentais sugerem que quando os sítios ácidos de Lewis são expostos às moléculas de água, parte delas tendem a formar sítios ácidos de Brønsted (Nb-OH).<sup>[189]</sup> Estudos experimentais de adsorção de moléculas em superfícies não constituem tarefa simples, pois as técnicas espectroscópicas avaliam várias camadas atômicas. Diante disso, cálculos teóricos foram realizados a fim de fornecer *insights* sobre a adsorção de água na superfície

(010)-2 da B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Os cálculos realizados e discutidos na seção 4.1 mostraram que essa superfície é um bom modelo para representar a superfície da B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Foram testados dois mecanismos de adsorção distintos, molecular (H<sub>2</sub>O) e dissociativo (H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup>). A supercélula que representa a superfície (010)-2 possui oito átomos de nióbio e 16 átomos de oxigênio, sendo oito mais expostos (O<sup>up</sup>) e oito menos expostos (O<sup>down</sup>), Figura 4.4. Dessa forma, todos os sítios de adsorção foram avaliados: Nb, O<sup>up</sup> e O<sup>down</sup>. Na adsorção dissociativa foi testado o hidrogênio dissociado (H<sup>+</sup>) adsorvido no átomo de oxigênio mais próximo do nióbio que se liga ao OH<sup>-</sup> (chamado de adsorção no primeiro vizinho) e mais distante (chamado de adsorção no segundo vizinho).

A Figura 4.6 mostra as estruturas otimizadas após a adsorção da água nos diversos sítios. De acordo com os cálculos da energia de adsorção utilizando a equação 4.7, a adsorção preferencial da água é a molecular, -25,6 kcal mol<sup>-1</sup> (Figura 4.6a, Tabela 4.3). Contudo, na adsorção dissociativa o qual o átomo de H<sup>+</sup> da água se adsorve no O<sup>up</sup> do primeiro vizinho (Figura 4.6d), a diferença de energia é apenas -4,5 kcal mol<sup>-1</sup> da configuração mais estável (Tabela 4.3). Dessa forma, pode-se sugerir que ambos os mecanismos, molecular e dissociativo, podem coexistir na superfície, embora a dissociativa em menor extensão. Estes resultados estão de acordo com o trabalho de Foo *et al.*<sup>[189]</sup> os quais observaram que sítios ácidos de Brønsted (Nb-OH) são formados *in situ* quando a nióbia calcinada a 500°C é exposta ao vapor de água. Contudo, segundo os autores mesmo com a formação dos sítios ácidos de Brønsted a concentração de sítios ácidos de Lewis ainda é majoritária. Dessa forma, os resultados de Foo *et al.*<sup>[189]</sup> juntamente com os deste trabalho indicam que nem todos os sítios ácidos de Lewis levam a sítios ácidos de Brønsted quando expostos a água.



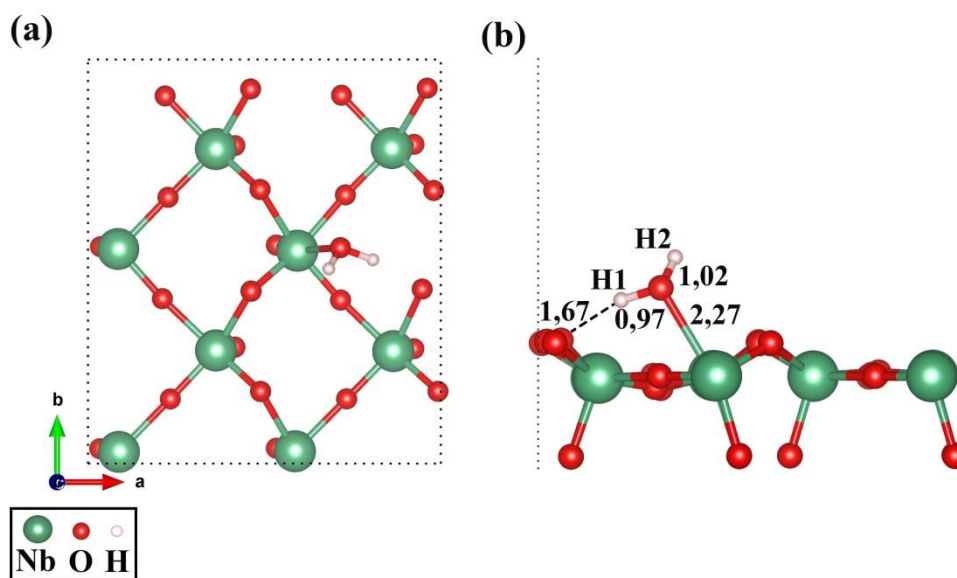


**Figura 4.6:** Vista superior das estruturas mais estáveis obtidas para a água adsorvida na superfície (010)-2.

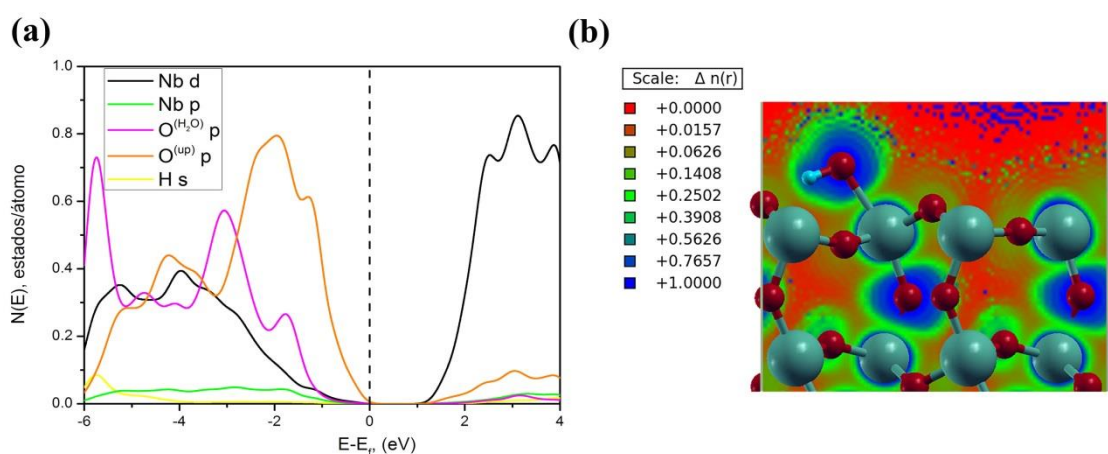
**Tabela 4.3:** Energia de adsorção de água (em kcal mol<sup>-1</sup>) na superfície (010)-2.

Tipo de adsorção	Sítio de adsorção	$\Delta E_{ads}$
Molecular (uma molécula de H <sub>2</sub> O)	Nb (Fig.4.6(a))	-25,6
	O <sup>up</sup> (Fig.4.6(b))	-19,6
	O <sup>down</sup> (Fig.4.6(c))	-6,5
Dissociativa (sítio de adsorção do H <sup>+</sup> )	O <sup>up</sup> (1° vizinho, (Fig.4.6(d)))	-21,1
	O <sup>down</sup> (1° vizinho, (Fig.4.6(e)))	-7,3
	O <sup>up</sup> (2° vizinho, (Fig.4.6(f)))	-19,8
	O <sup>up</sup> (2° vizinho, (Fig.4.6(d)))	-13,7
Molecular (8 moléculas de H <sub>2</sub> O)	Nb (Fig. 4.10)	-23,8

A Figura 4.7 mostra a configuração mais estável da água adsorvida na superfície (010)-2. Observa-se que os pares de elétrons não ligantes do oxigênio estão direcionados ao nióbio da superfície e essa interação Nb – O<sup>H<sub>2</sub>O</sup> ocorre a uma distância de 2,27 Å, sendo 0,03 Å maior que a maior distância de ligação no *bulk* da fase B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Em relação aos átomos de hidrogênio, o átomo de hidrogênio H1 aponta diretamente para o átomo de oxigênio *up*, O<sup>up</sup>, a uma distância de 1,67 Å e ângulo igual a 166° (O··H1-O). Essa interação provoca um ligeiro aumento na distância de ligação Nb-O<sup>up</sup>, passando de 2,08 Å para 2,15 Å. Além disso, a adsorção molecular da água gera uma assimetria nas distâncias de ligação O-H1 e O-H2 (distâncias 0,97 Å e 1,02 Å, respectivamente).

**Figura 4.7:** Molécula de água adsorvida na superfície (010)-2, (a) vista superior e (b) vista lateral. Distâncias em Ångström.

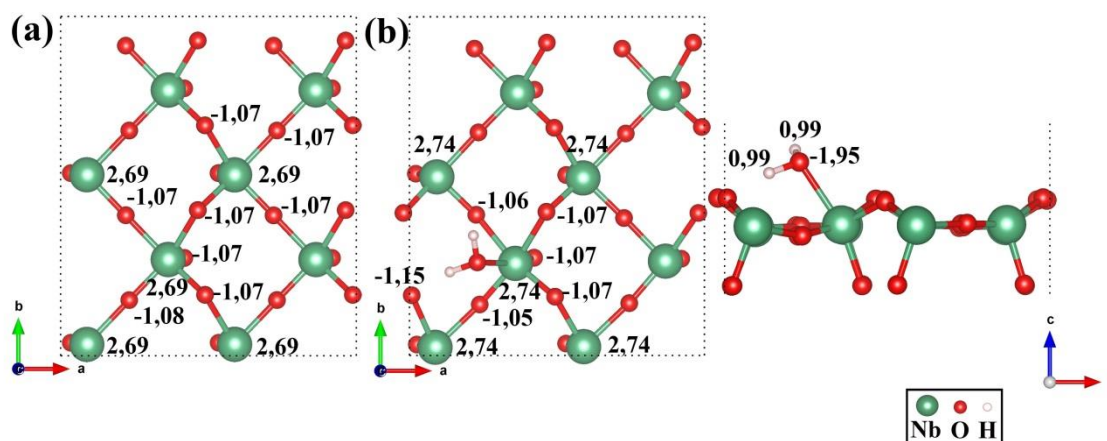
As Figura S4.4a e b mostram o gráfico da PDOS calculado para a superfície e para a configuração mais estável da adsorção de água na superfície, respectivamente. De forma geral, não se observa diferenças significativas dos estados eletrônicos após a adsorção molecular. Contudo, a fim de obter mais informações acerca dessa adsorção, a PDOS dos átomos da superfície envolvidos na adsorção (Nb e O<sup>up</sup>) e da molécula de água adsorvida (H<sub>2</sub>O) foi calculada e está contida na Figura 4.8a. Pode-se observar que as contribuições dos orbitais *p* do oxigênio da água (O<sup>H<sub>2</sub>O</sup>) aparecem em menores energias (menores que -1,8 eV) do que as contribuições dos orbitais *p* da superfície (O<sup>surf</sup>) (menores que -1,0 eV). Essa diferença na posição dos orbitais *p* no gráfico PDOS sugere que na adsorção da água os pares de elétrons não-ligantes do oxigênio são acomodados nos orbitais *d* vazios do nióbio (ácido de Lewis), diminuindo a energia dos orbitais *p* do oxigênio. Figura 4.8b mostra o mapa ELF dessa interação e é possível observar que a interação entre o átomo de nióbio e o átomo de oxigênio da água (Nb – O<sup>H<sub>2</sub>O</sup>) tem um caráter iônico, visto o caráter eletrostático do acúmulo de carga no átomo de oxigênio e a menor quantidade de elétrons na proximidade do átomo de nióbio. Essa observação é confirmada pelo o valor de aproximadamente 0,2 apresentado pela escala do mapa ELF na interação Nb – O<sup>H<sub>2</sub>O</sup>.



**Figura 4.8:** (a) gráfico da PDOS para os átomos de Nb, O<sup>up</sup>, H<sub>2</sub>O e (b) ELF para superfície (010)-2 otimizada após adsorção de H<sub>2</sub>O. No mapa da ELF, em verde são os átomos de nióbio, em vermelho os átomos de oxigênio e em azul os átomos de hidrogênio.

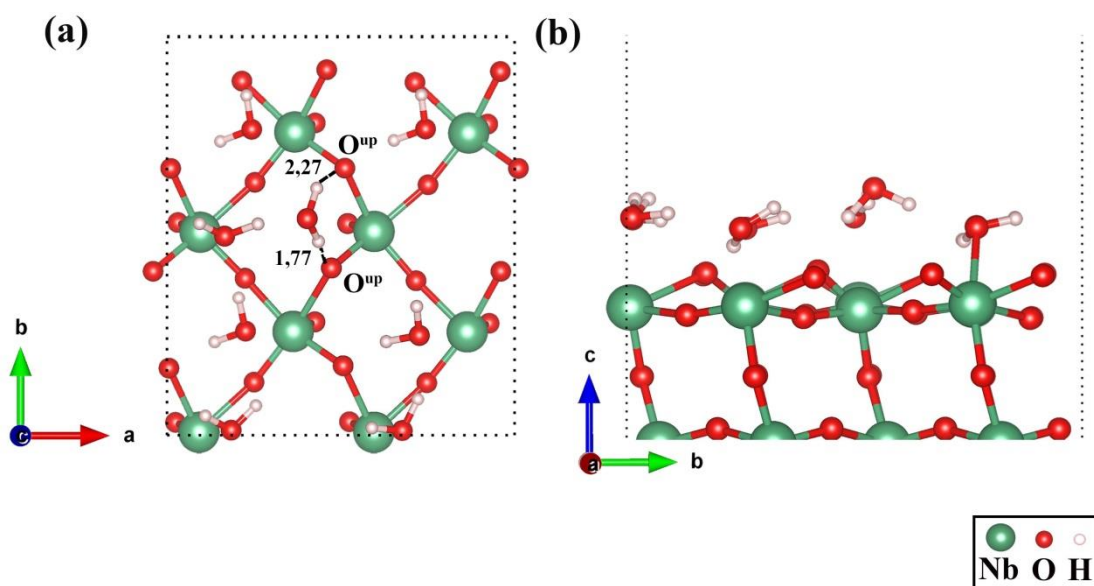
As Figuras 4.9a e b mostram as cargas de Bader calculadas para a superfície antes e depois da adsorção da água. Pode-se observar que com a adsorção da água os átomos de nióbio tem sua carga ligeiramente aumentada positivamente, o que indica um

aumento da acidez de Lewis nestes sítios. Além disso, o átomo de oxigênio *up* ( $O^{up}$ ) o qual faz uma ligação de hidrogênio com a água apresenta um aumento negativo da carga de Bader, sugerindo o aumento da basicidade de Brönsted.



**Figura 4.9:** Cargas de Bader na estrutura mais estável da água adsorvida: (a) visão superior da superfície (010)-2, (b) visão superior e lateral da água molecular adsorvida na superfície (010)-2.

Uma vez determinado o sítio de Nb como o mais favorável para a adsorção de água, investigou-se, também, o total recobrimento da superfície por moléculas de água. A superfície (010)-2 tem oito átomos de nióbio na superfície aptos a receber oito moléculas de água. A estrutura de partida para o processo de otimização foi proposta com as oito moléculas de água mantendo a conformação mais estável, obtida na adsorção de uma única molécula de água através da simetria translacional. A estrutura otimizada com as oito moléculas de água adsorvidas é mostrada na Figura 4.10. Após a otimização, sete moléculas de água que permaneceram coordenadas estão ligadas ao nióbio ( $Nb - O^{H_2O}$ ) em distâncias que variaram de 2,27 a 2,42 Å. Uma das moléculas de  $H_2O$  não permanece coordenada e interage com a superfície por meio dos átomos de hidrogênios da água com os átomos de oxigênio *up* ( $O^{up}$ ) da superfície. O comprimento dessas ligações de hidrogênio foi avaliado como sendo aproximadamente 1,77 e 2,27 Å. A energia de adsorção por molécula de água foi novamente calculada através da equação 4.7 e foi estimada em  $-23,8 \text{ kcal mol}^{-1}$  (Tabela 4.3), sendo aproximadamente  $2.0 \text{ kcal mol}^{-1}$  menos estável do que quando apenas uma molécula é adsorvida. Estes resultados são bastante coerentes e interessantes, pois apontam para uma mudança na força do ácido de Lewis devido à adsorção das oito moléculas de água. Contudo, um estudo mais aprofundado deve ser realizado para compreender melhor essa interação.



**Figura 4.10:** (a) vista superior e (b) vista lateral da superfície (010)-2 completamente coberta com oito moléculas de água. Distâncias em Ångstrm.

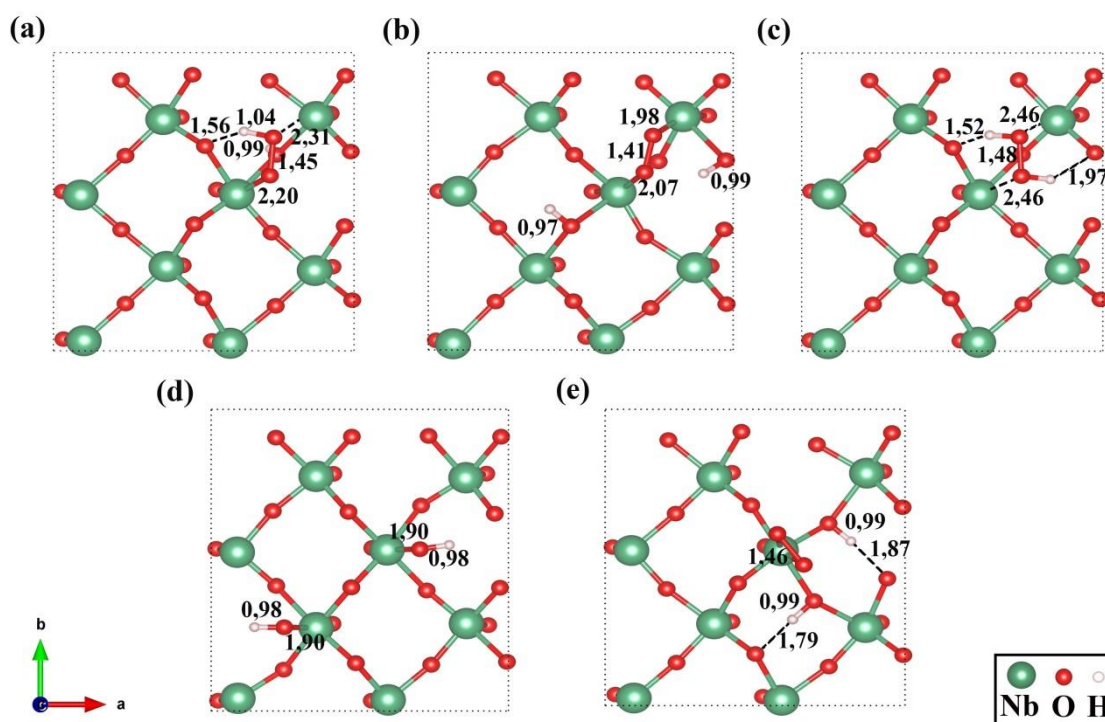
#### 4.5.2 ADSORÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO NA SUPERFÍCIE (010)-2

A nióbia também é utilizada em reações de oxidação quando é tratada com peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), pois pode promover a geração de grupos altamente oxidantes na superfície.<sup>[201-205, 217]</sup> O peróxido de hidrogênio é frequentemente utilizado em reações de oxidação como o agente oxidante, pois seus únicos produtos de degradação são água e oxigênio, não apresentando risco ao meio ambiente. Quando o peróxido de hidrogênio é colocado para interagir com um material muitas espécies oxidativas ( $\text{OH}^-$ ,  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_2^{2-}$ ) podem ser geradas dependendo das propriedades da superfície. Diante disso, nessa etapa do trabalho uma investigação da interação do peróxido de hidrogênio com a superfície (010)-2 da  $\text{B-Nb}_2\text{O}_5$  foi realizada.

Estudos utilizando técnicas experimentais, tais como, UV-vis, FTIR, Raman e EPR, reportam a formação das espécies peróxido ( $\text{O}_2^{2-}$ ), superóxido ( $\text{O}_2^-$ ), hidropéroxido ( $\text{HO}_2^-$ ) e íon hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) na superfície do nióbia. Contudo, a fase polimórfica da nióbia não é mencionada.<sup>[84, 86]</sup> No presente trabalho foram testadas todas essas espécies interagindo com a superfície (010)-2 da  $\text{B-Nb}_2\text{O}_5$ , sempre considerando o nióbio da superfície um sítio ácido de Lewis apto a receber a densidade eletrônica do oxigênio do peróxido de hidrogênio. As espécies com hidrogênio dissociado foram adsorvidas em diferentes posições, considerando os

distintos tipos de átomos de oxigênio da superfície,  $O^{up}$  e  $O^{down}$ . Para a espécie  $O_2^{2-}$  duas possibilidades de adsorção foram testadas: ponte (O-O) formada no mesmo átomo de Nb e ponte formada por dois átomos de nióbio vizinhos da superfície (Nb-O-O-Nb).

A Figura 4.11 mostra as estruturas otimizadas após a adsorção do peróxido de hidrogênio na superfície. Pode-se observar que todas as otimizações convergiram para estruturas em que o oxigênio do peróxido de hidrogênio é coordenado ao átomo de nióbio da superfície. As energias de adsorção foram calculadas utilizando a equação 4.7 e são apresentadas na Tabela 4.4. Os resultados indicam que, na configuração mais favorecida, mostrada na Figura 4.11a, a energia de adsorção é de  $-38,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Nesta configuração um dos prótons está adsorvido no oxigênio *down* ( $O^{down}$ ) com distância de  $0,99 \text{ \AA}$  e interage com o oxigênio mais interno ( $H-O^{bulk}$ ) a  $1,60 \text{ \AA}$  (Figura S4.5), enquanto que a espécie  $HO_2^-$  se coordena ao átomo de nióbio da superfície através de um dos átomos de oxigênio a uma distância de  $2,02 \text{ \AA}$  e o hidrogênio interage com o oxigênio *up* ( $O^{up}$ ) da superfície à distância de  $1,55 \text{ \AA}$ . A distância de ligação O-O da espécie  $HO_2^-$  é aproximadamente  $0,03 \text{ \AA}$  menor que a encontrada para a molécula de peróxido de hidrogênio na fase gasosa. De acordo com o trabalho de Ziolk *et al.*<sup>[84]</sup> essa mesma espécie se forma na superfície da nióbia na fase amorfa. Os autores indicam que a formação dessa espécie se dá pela interação do peróxido de hidrogênio com os sítios ácidos de Brønsted da superfície  $(H_2O_{2(aq)} + Nb(V) - OH = HO_2^-(aq) + Nb(V) - H_2O)$ .



**Figura 4.11:** Vista superior das estruturas otimizadas de adsorção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na superfície (010)-2. A adsorção dissociativa (a, b, d e e) e adsorção molecular (c). Distâncias em Angstrom.

**Tabela 4.4:** Energia de adsorção de peróxido de hidrogênio (em  $\text{kcal mol}^{-1}$ ) na superfície (010)-2.

Tipo de adsorção	Sítio de adsorção	$\Delta E_{\text{ads}}$
Molecular (uma molécula $\text{H}_2\text{O}_2$ )	Nb (Fig. 4.11c)	-34,7
Dissociativa $\text{HO}_2^-$ (Sítio de adsorção do $\text{H}^+$ )	$\text{O}^{\text{down}}$ (Fig. 4.11a)	-38,0
Dissociativa $\text{O}_2^{2-}$ (Sítio de adsorção dos $2\text{H}^+$ )	$\text{O}^{\text{up}}$ and $\text{O}^{\text{up}}$ (Fig. 4.11b)	-35,3
	$\text{O}^{\text{down}}$ and $\text{O}^{\text{down}}$ (Fig. 4.11e)	-23,9
Dissociativa $2\text{x}(\text{OH}^-)$	Nb (Fig. 4.11d)	-28,7

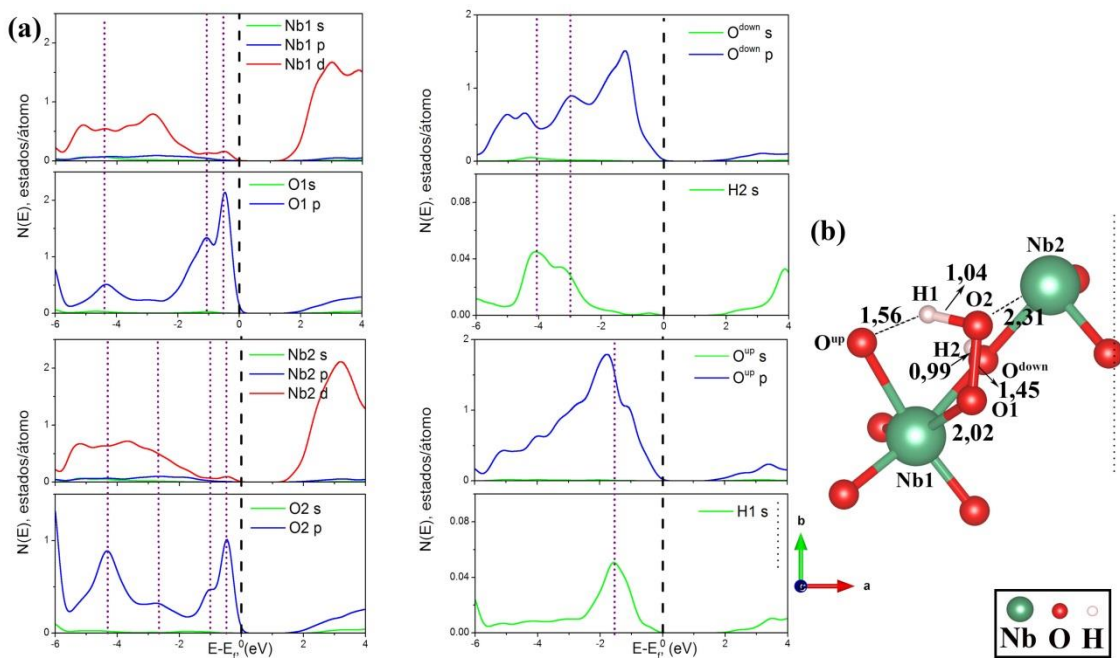
Considerando as energias de adsorção das espécies adsorvidas  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2^{2-}$  ( $2\text{H}^+$  adsorvidos nos átomos  $\text{O}^{\text{up}}$  and  $\text{O}^{\text{up}}$ ) e  $\text{HO}_2^-$ , pode-se observar que as mesmas são muito próximas (diferença de no máximo  $3,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), sugerindo que estas espécies podem ocorrer simultaneamente na superfície. A Figura 4.11c mostra que o peróxido de hidrogênio adsorvido na forma molecular tem seus dois átomos oxigênio coordenados aos átomos de nióbio com a mesma distância Nb-O de  $2,46 \text{ \AA}$ . Além disso, os átomos de hidrogênio formam ligações de hidrogênio com os átomos de oxigênio da superfície

*up* ( $O^{up}$ ). Alguns trabalhos na literatura reportam a formação da espécie  $O_2^{2-}$  na superfície da nióbia formando a ponte O – O no mesmo átomo de nióbio.<sup>[202, 218]</sup> Contudo, pode-se observar na Tabela 4.4 que a espécie  $O_2^{2-}$  coordenada em sítios de nióbio diferentes (Figura 4.11b) é aproximadamente 11,4 kcal mol<sup>-1</sup> mais estável que a coordenada nos mesmos átomos de nióbio (Figura 4.11e).

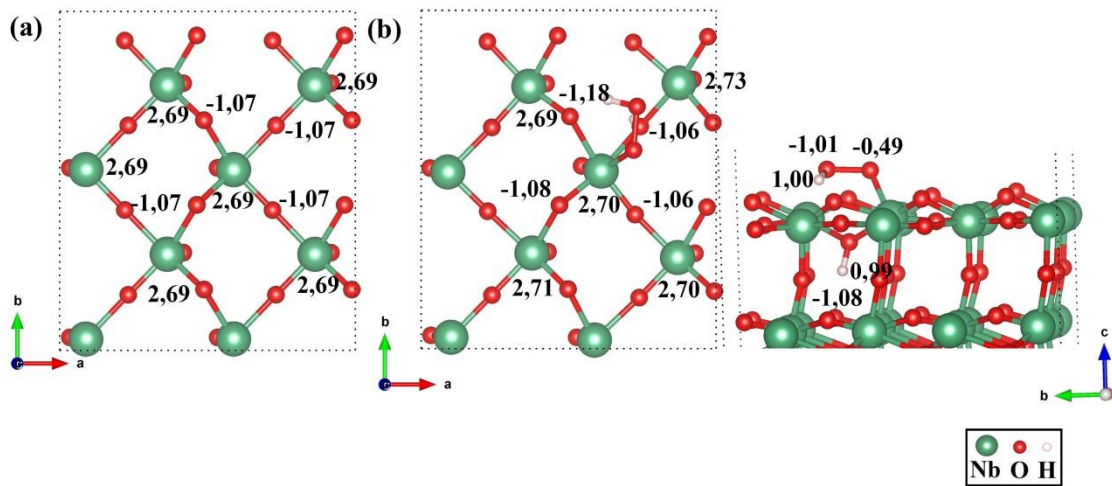
O cálculo da PDOS foi realizado para a forma mais estável de adsorção do peróxido de hidrogênio (espécies  $HO_2^-$  e  $H^+$ , Figura S4.4c). Quando os gráficos da PDOS da superfície e da superfície com a adsorção mais estável são comparados na Figura S4.4a e c, não são observadas diferenças significativas entre eles e o comportamento semicondutor é mantido. Entretanto, a fim de realizar uma investigação mais criteriosa os gráficos da PDOS dos átomos diretamente envolvidos na interação são mostrados na Figura 4.12a. As linhas pontilhadas nos gráficos da PDOS destacam as regiões em que os estados se sobrepõem. No lado esquerdo da Figura 4.12a se pode observar as contribuições dos estados dos orbitais *d* e *p* dos átomos de nióbio Nb1 e Nb2 e dos átomos de oxigênio O1 e O2. A Figura 4.12b mostra que a distância de ligação entre Nb1-O1 é menor que a distância entre Nb2-O2 (2,02 e 2,30 Å, respectivamente) e pelos gráficos da PDOS essa informação pode ser confirmada por meio da sobreposição dos estados dos orbitais *d* dos átomos Nb1 e Nb2 e dos estados dos orbitais *p* dos átomos O1 e O2 na região próxima ao nível de Fermi. Além disso, o lado direito da Figura 4.12a mostra as contribuições dos estados dos orbitais *s* dos átomos de hidrogênio H1 e H2 e *s* e *p* dos átomos de oxigênio  $O^{up}$  e  $O^{down}$ . Pode-se observar que a contribuição dos estados dos orbitais *p* do  $O^{down}$  se sobrepõe ao estado do orbital *s* do átomo de H2 na região entre -4 e -3.1 eV, enquanto que as contribuições dos estados dos orbitais *p* do átomo de  $O^{up}$  se sobrepõe ao estado do orbital *s* de H1 na região de aproximadamente -3,8 eV.

As cargas topológicas da estrutura mais estável da adsorção do peróxido de hidrogênio são avaliadas pela teoria de Bader<sup>[145]</sup> como implementado no código CRITIC2.<sup>[168]</sup> A Figura 4.13a e b mostra a visão superior da superfície antes da adsorção e a visão superior e lateral da estrutura mais estável após a adsorção, respectivamente. As cargas de Bader dos átomos de nióbio o qual interagem com as espécies  $HO_2^-$  e  $H^+$  apresentaram um ligeiro aumento positivo quando comparado a superfície antes da adsorção. Esse comportamento é similar aquele encontrado para a adsorção molecular da água, o qual indica que essas espécies aumentam a acidez de Lewis dos átomos de nióbio da superfície.





**Figura 4.12:** PDOS dos átomos envolvidos na interação das espécies  $\text{HO}_2^-$  e  $\text{H}^+$  e a superfície (010)-2 (átomos Nb1, Nb2,  $\text{O}^{\text{down}}$ ,  $\text{O}^{\text{up}}$ , O1, O2, H1 e H2) e (b) átomos envolvidos na interação. Distâncias em Ångström.



**Figura 4.13:** Cargas de Bader da estrutura mais estável da adsorção do peróxido de hidrogênio: (a) visão superior da superfície (010)-2, (b) visão superior e lateral das espécies  $\text{HO}_2^-$  e  $\text{H}^+$  adsorvidas na superfície (010)-2.

## 4.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nessa segunda parte do trabalho a primeira etapa visou elucidar os possíveis planos de clivagem e determinar a superfície mais estável da B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Esta lacuna de informação na literatura foi completada com este trabalho. Dentre as superfícies analisadas, a superfície (010)-2 é a mais estável. Após a otimização, somente a relaxação das camadas superiores foi observada. As pequenas modificações nas camadas intermediárias confirmam que o modelo de supercélula (1x2x2) utilizado é adequado. O plano de clivagem (010)-2 expõe átomos de Nb com número de coordenação igual a cinco e átomos de oxigênio com número de coordenação iguais a dois e três. A estrutura eletrônica foi estudada a partir da análise PDOS e mostrou que o caráter semiconductor do *bulk* da B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é mantido. Além disso, essa análise sugere que os sítios de nióbio podem funcionar como sítios ácidos de Lewis.

Após a definição e caracterização da superfície mais estável, investigou-se a interação da superfície (010)-2 com a água e com o peróxido de hidrogênio na interface sólido/líquido. O estudo da interação da água com a superfície mostrou que a forma molecular é a mais favorecida, sendo que a adsorção ocorre preferencialmente no átomo de nióbio. Contudo, os cálculos mostraram que a forma dissociada também pode estar presente, mas em menor extensão. Este resultado está de acordo com Foo *et al.*<sup>[189]</sup> que por meio de técnicas experimentais mostram que sítios de Lewis podem levar a sítios ácidos de Brønsted na presença de vapor de água. Outro ponto importante é que a presença da molécula de água provoca um aumento positivo nas cargas de Bader nos átomos de nióbio da superfície, ou seja, uma molécula de água coordenada a superfície aumenta a acidez de Lewis.

A última parte deste capítulo foi o estudo da interação do peróxido de hidrogênio com a superfície (010)-2. Diferentes espécies foram consideradas, bem como diferentes modos de adsorção na superfície. Mostrou-se que, a adsorção preferencial foi o mecanismo dissociativo com a espécie HO<sub>2</sub><sup>-</sup> coordenada ao átomo de nióbio e espécie H<sup>+</sup> adsorvida no átomo de oxigênio *down* (O<sup>down</sup>). A adsorção do peróxido de hidrogênio também aumenta ligeiramente a acidez de Lewis na superfície e mantém o caráter peróxido da espécie adsorvida.

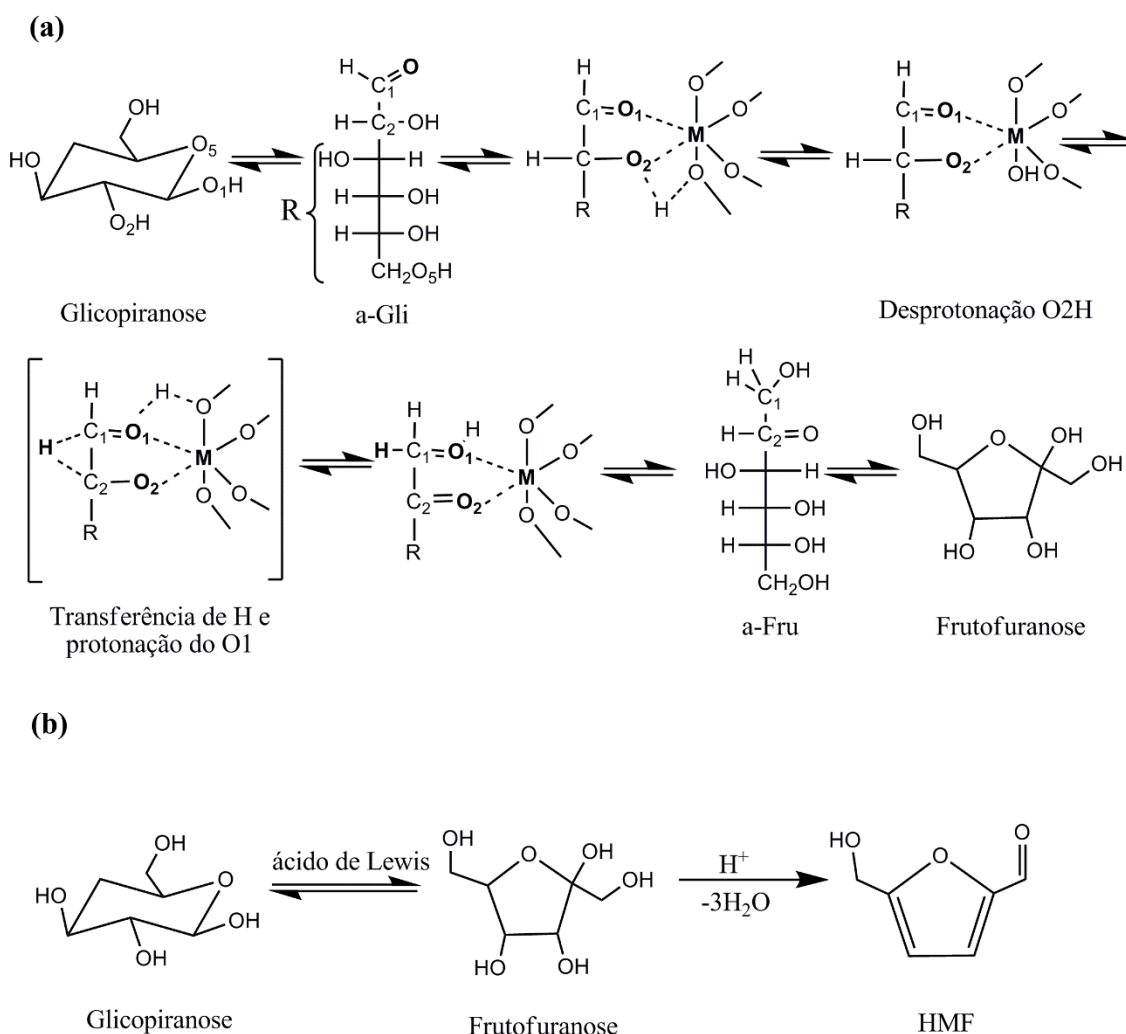
## Capítulo 5: Mecanismo de Isomerização da Glicose em Frutose

A sustentabilidade é palavra de ordem para o desenvolvimento da indústria química e, nesse sentido, existe um crescente esforço para utilizar fontes renováveis de carbono.<sup>[219]</sup> A biomassa representa uma alternativa promissora para substituir a matéria-prima à base de petróleo,<sup>[220]</sup> Contudo, para isso é necessário a conversão de fontes de carbono em produtos úteis e de maior valor agregado por meio de processos químicos sustentáveis. Um exemplo é a transformação de carboidratos em 5-hidroximetilfurfural (HMF), o qual é sugerido como intermediário químico derivado da biomassa para a produção de polímeros,<sup>[221, 222]</sup> aplicações em química fina<sup>[223]</sup> e como combustível de transporte.<sup>[224, 225]</sup> Os monossacarídeos de seis carbonos, glicose e frutose, são opções mais indicadas para produção de HMF utilizando a catálise ácida, porém, existe um grande incentivo em utilizar a glicose, pois é o monossacarídeo presente em maior extensão na biomassa celulósica.

Em meio aquoso a glicose é encontrada majoritariamente na forma cíclica (glicopirranose), contudo, o rendimento da conversão em HMF por meio da reação de desidratação catalisada é muito maior utilizando a forma cíclica da frutose (frutofuranose). Alguns estudos sugerem que isso seja devido a maior estabilidade da glicopirranose e também a competição dos múltiplos sítios de protonação levando a outros produtos. Enquanto que a frutofuranose apresenta um anel de cinco membros (mais reativo) e uma das hidroxilas está ligada a um carbono terciário, o qual favorece a seletividade na síntese do HMF.<sup>[226-228]</sup>

A literatura reporta uma ampla gama de sistemas catalíticos eficientes na conversão da frutose em HMF, entretanto, a conversão eficiente de seu isômero mais abundante, a glicose, ainda é um desafio.<sup>[57, 67, 229-233]</sup> Desvendar e entender o mecanismo de isomerização da glicose em frutose é de fundamental importância por ser uma estratégia viável para a produção do HMF a partir da glicose. A proposta de mecanismo da isomerização da glicose em frutose catalisada por ácido é mostrado na Figura 5.1a. Essa proposta apresenta três etapas: abertura do anel da glicopirranose, seguido pela transferência do hidreto intramolecular do átomo C<sub>2</sub> para o átomo C<sub>1</sub> e por fim a formação do anel da frutofuranose. O sistema catalítico promissor para produção de HMF é aquele que combina um catalisador ácido de Lewis para a isomerização da

glicose em frutose e um catalisador doador de prótons (por exemplo, ácido de Brönsted) para a subsequente desidratação da frutose e obtenção do HMF (Figura 5.1b).<sup>[69, 70]</sup>



**Figura 5.1:** (a) Mecanismo geral proposto para a conversão da glicose em frutose catalisado por ácido de Lewis e (b) caminho catalítico passando pela isomerização da glicose convertendo à HMF. Figura adaptada da referência (20).<sup>[234]</sup>

Esforços são realizados para encontrar catalisadores eficientes para aplicação industrial. Entretanto, melhorias significativas em relação ao desempenho geral e estabilidade dos catalisadores ainda não foram encontradas. Os óxidos de metais de transição são uma classe de catalisadores interessantes, por exemplo,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  que podem apresentar sítios ácidos de Lewis e sítios ácidos de Brönsted nas superfícies.<sup>[48, 57, 74, 75, 235]</sup> De acordo com o trabalho de Nakajima *et al.*,<sup>[48]</sup> a formação do HMF a partir da glicose requer uma grande quantidade do

catalisador  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , sugerindo que na isomerização da glicose em frutose os sítios ácidos de Lewis participam efetivamente da reação. Recentemente, foi reportado na literatura que a introdução de íons Nb(V) no óxido de tungstênio ( $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) aumenta o seu desempenho catalítico. Esse efeito foi avaliado utilizando a reação de isomerização da glicose em frutose e verificou-se que a presença do átomo de Nb ( $\text{Nb}/\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) facilita a reação de isomerização.<sup>[77, 234]</sup>

A literatura reporta diversos mecanismos possíveis da isomerização da glicose em frutose, pois diferentes catalisadores podem levar a diferentes mecanismos. A etapa de isomerização catalítica da glicose em frutose na superfície (010)-2 da  $\text{B-Nb}_2\text{O}_5$  foi investigada em detalhes. O mecanismo de isomerização proposto envolve a transferência de hidreto do C2 para o C1, a qual é conhecida como a etapa determinante dessa reação de isomerização.

## 5.1 DETALHES COMPUTACIONAIS

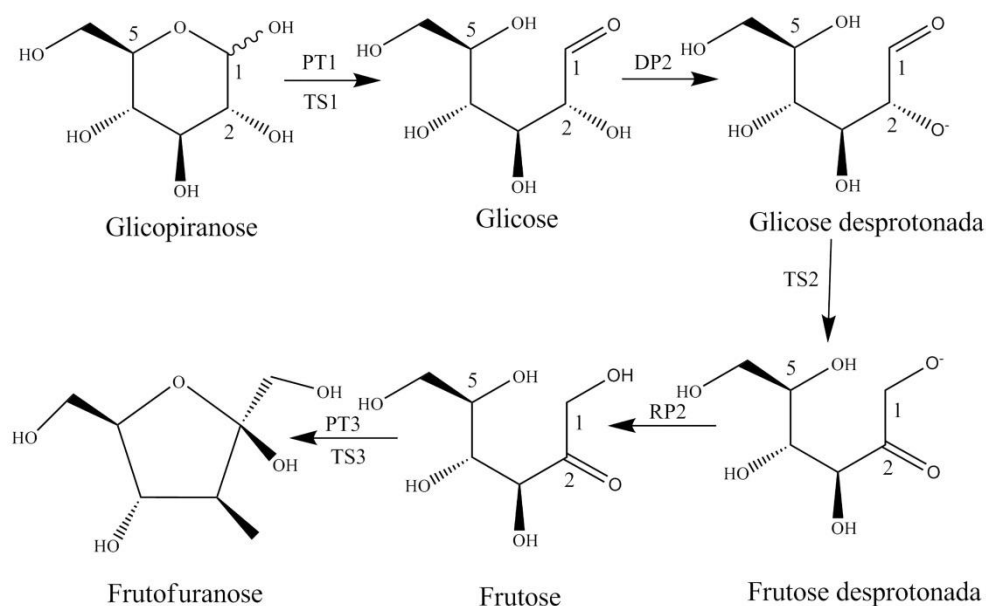
Todo o protocolo de cálculo utilizado no capítulo anterior foi mantido para os cálculos envolvendo o mecanismo proposto da reação de isomerização da glicose em frutose. A integração da primeira zona de Brillouin é realizada usando o esquema de Monkhorst e Pack<sup>[164]</sup> e as energias foram convergidas utilizando a amostragem no ponto gama. No estudo do mecanismo não catalisado da isomerização a molécula foi centrada em uma caixa com parâmetros de rede iguais ao da supercélula da superfície (010)-2:  $a = 4,922 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,269 \text{ \AA}$ ,  $c = 26,5 \text{ \AA}$  e  $\gamma = 90^\circ$  (Figura 4.4). Em ambos os sistemas, catalisado e não catalisado, os parâmetros de rede são mantidos fixos durante a otimização. No processo de isomerização catalisado as duas camadas atômicas superiores da superfície (010)-2 e o substrato foram completamente relaxados.

Neste trabalho foi utilizado no pacote computacional QE<sup>[161]</sup> o programa NEB para localizar o TS ao longo do MEP. Após a definição dos estados  $E_I$  e  $E_F$  foi escolhido um conjunto de 15 imagens entre os estados  $E_I$  e  $E_F$ , os quais representam as configurações intermediárias entre eles. Como o cálculo utilizando este método necessita de maior demanda computacional, foi considerado apenas as possíveis estruturas que podem estar presentes em condições experimentais. Além disso, essas estruturas já foram investigadas e avaliadas com sucesso em outros estudos computacionais envolvendo outros tipos de catalisadores.<sup>[71, 77, 234, 236]</sup>

## 5.2 MECANISMO DE ISOMERIZAÇÃO DA GLICOSE EM FRUTOSE

### Mecanismo de Isomerização não Catalisada

Investigou-se o mecanismo não catalisado de isomerização da glicopirranose em frutofuranose a fim de ser comparado com o mecanismo da reação catalisada. No estudo do mecanismo não catalisado as duas formas anoméricas da glicopirranose são consideradas:  $\alpha$ -glicopirranose (o grupo hidroxila do carbono anomérico está abaixo do plano do anel) e  $\beta$ -glicopirranose (o grupo hidroxila do carbono anomérico está acima do plano do anel). A Figura 5.2 e Tabela 5.1 mostram o mecanismo da reação de isomerização e as energias envolvidas, respectivamente.



**Figura 5.2:** Mecanismo não catalisado proposto para a reação de isomerização da glicose em frutose.

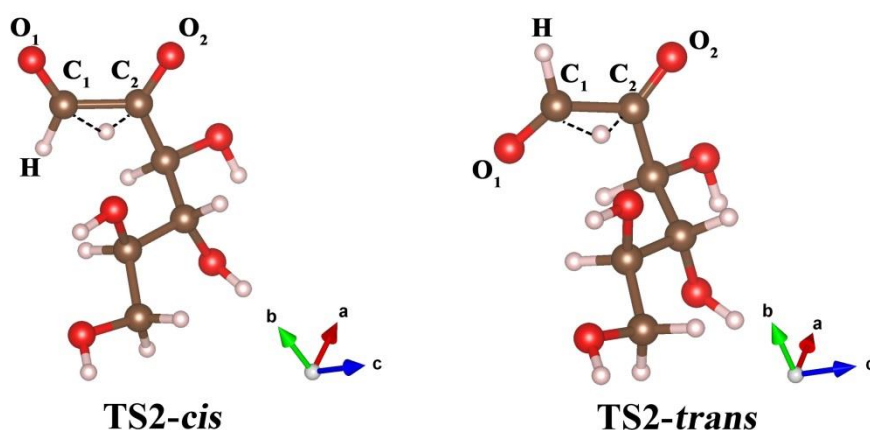
A isomerização não catalisada se inicia com a abertura do anel da glicopirranose, que ocorre com a desprotonação do átomo O1 e protonação do O5 (PT1) resultando na glicose acíclica. A etapa PT1 é endotérmica para ambas as formas anoméricas e os valores de energias apresentam a mesma ordem de grandeza (Tabela 5.1). Ao ocorrer a protonação do átomo O5 o anel se abre espontaneamente, clivando a ligação C1-O5. A forma  $\alpha$ -glicopirranose é aproximadamente  $2,0 \text{ kcal mol}^{-1}$  mais estável que a forma  $\beta$ -

glicopirranose. Após a abertura do anel, o próximo passo é a desprotonação do átomo O2, etapa DP2, o qual é necessário para o mecanismo não catalisado, pois a carga negativa no átomo O2 favorece a transferência intramolecular do hidreto do átomo C2 para o C1 por meio do efeito indutivo. A energia de desprotonação calculada é aproximadamente  $45,7 \text{ kcal mol}^{-1}$  e a transferência do hidreto do C2 para o C1 ocorre passando pelo estado de transição TS2, transformando o grupo hidroxila no O2 em um grupo carbonila e o O1 em um grupo hidroxila (Figura 5.2). Os grupos hidroxila na ligação C1-C2 dessa etapa foram testados na conformação *cis* ( $\Delta E$  (TS2) =  $87,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) e *trans* ( $\Delta E$  (TS2) =  $98,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), Figura 5.3, contudo observa-se na Tabela 5.1 que a conformação *cis* é aproximadamente  $11 \text{ kcal mol}^{-1}$  mais estável que a conformação *trans*. De acordo com o estudo realizado por Loerbroks *et al.*<sup>[237]</sup> utilizando DFT ao nível PBE0/6-31+G(d,p), o cálculo de Orbitais Naturais de Ligação<sup>[238]</sup> (do inglês: *Natural Bond Orbital* - NBO) mostraram que a maior estabilidade da conformação *cis* está relacionada a maior deslocalização de cargas na estrutura.

Na etapa RP2 ocorre a protonação do átomo O1 (Figura 5.2) com um valor estimado da energia de reação da ordem de  $-45,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Pode-se observar que a frutose acíclica é ligeiramente mais estável que a glicose acíclica (Tabela 5.1), e conforme evidenciado na Figura 5.2, isso pode ser explicado pela ligação de hidrogênio intermolecular entre o grupo carbonila da frutose acíclica e os grupos hidroxilas ligados aos carbonos vizinhos. Por fim, o último passo é a formação do anel que passa pelo estado de transição TS3 e pelo passo PT3 com a transferência de próton para o átomo O2. Nessa etapa são necessários  $39,4 \text{ kcal mol}^{-1}$  para a desprotonação do átomo O5 e  $-45,2 \text{ kcal mol}^{-1}$  para protonação do átomo O2. A energia do estado de transição TS3 não foi obtida devido a dificuldade de convergência do cálculo NEB. Contudo, Yang *et al.*<sup>[236]</sup> mostraram por meio de cálculos DFT utilizando o funcional *xc* PBE que o ataque do grupo hidroxila O5 ao carbono C2 e a transferência do próton ligado ao átomo O5 para o O2 ocorre de forma concertada com uma barreira de ativação de  $41,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

**Tabela 5.1:** Variação de energia eletrônica em kcal mol<sup>-1</sup> para a isomerização não catalisada da glicose em frutose. A referência energética é  $\alpha$ -glicopiranosose.

Estrutura	$\Delta E$	$\Delta E$
	$\alpha$ -glicopiranosose	$\beta$ -glicopiranosose
glicopiranosose	0,0	1,70
PT1	33,3	32,1
TS1	38,5	40,7
Glicose	12,3	11,6
DP2	45,7	45,5
Glicose-deprot	77,0	79,1
TS2	87,7 ( <i>cis</i> )	98,9 ( <i>trans</i> )
Frutose-deprot	64,6	69,5
RP2	59,2	61,3
TS3		
Frutose	5,1	4,7
PT3	55,1	



**Figura 5.3:** Estados de transição, para o processo não catalisado, para a transferência do hidreto do átomo C2 para C1 na conformação *cis* e *trans*. Legenda de átomos: oxigênio (vermelho), carbono (marrom), e hidrogênio (branco).

A reação geral da isomerização não catalisada é endotérmica, 5,1 kcal mol<sup>-1</sup>. Baseado no mecanismo proposto e nas energias, a etapa determinante da isomerização não catalisada é a transferência do hidreto, TS2 = 87,7 kcal mol<sup>-1</sup> e energia de ativação de aproximadamente 10,7 kcal mol<sup>-1</sup>. Os valores encontrados para a variação de energia eletrônica são da mesma ordem de grandeza dos valores de variação de energias de Gibbs mostrados no trabalho de Loerbroks *et al.*<sup>[237]</sup> utilizando o nível teórico PBE0/6-31+G(d,p). Yang *et al.*<sup>[236]</sup> investigaram as energias dos intermediários elementares do mecanismo de isomerização da glicose utilizando cálculos DFT a nível teórico

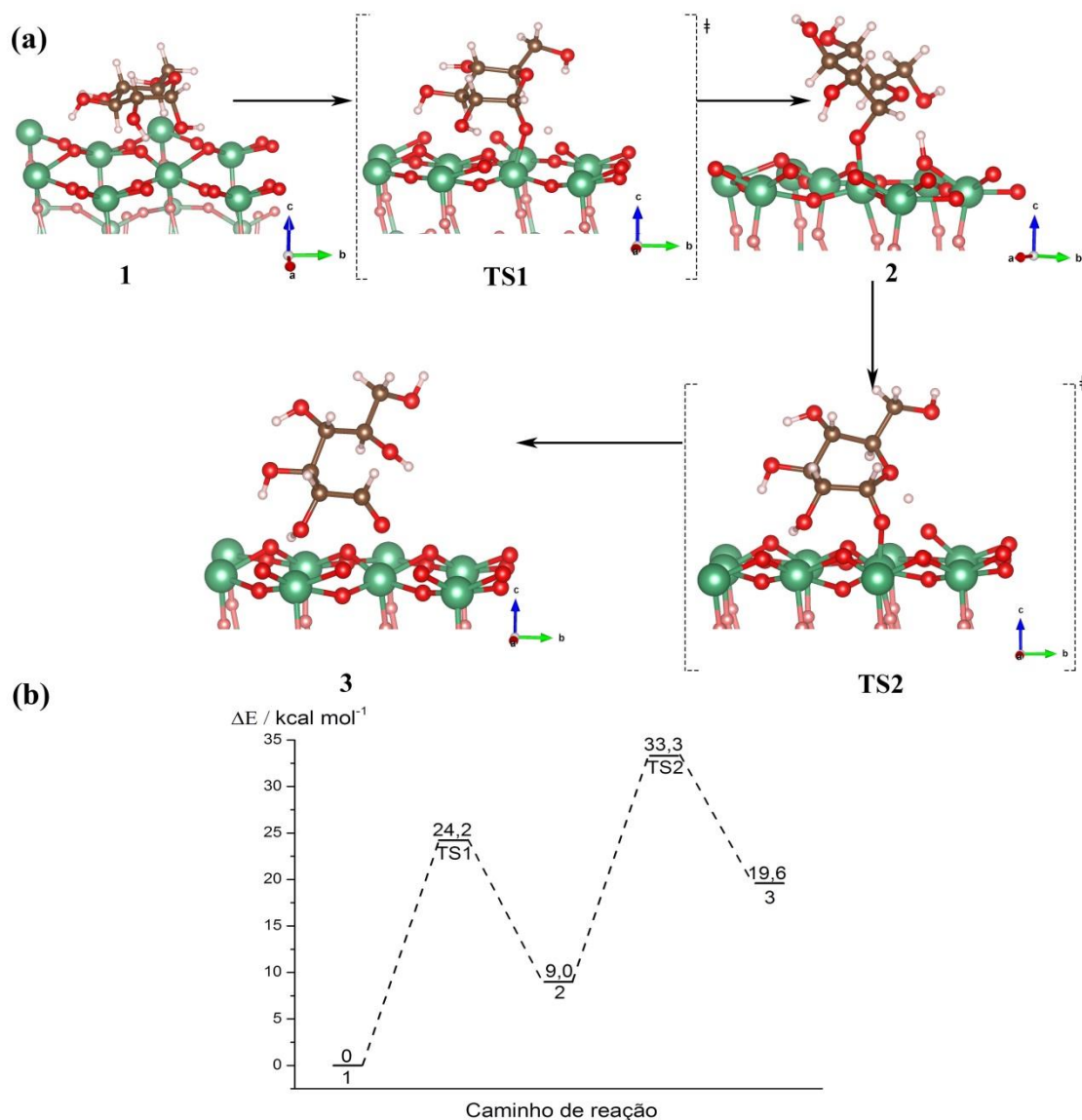


B3LYP/6-311+G(d,p). Os valores de energias das barreiras de ativação para as três etapas foram 47,1 kcal mol<sup>-1</sup>, 40,4 kcal mol<sup>-1</sup> e 41,9 kcal mol<sup>-1</sup>. Esses autores sugerem que isomerização dificilmente ocorre na ausência do catalisador e em baixa temperatura.

## Mecanismo de Isomerização Catalisada

O modelo de superfície (010)-2 da B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi utilizado para investigar o mecanismo de isomerização da glicose ( $\alpha$ -glicopirranose) em frutose ( $\alpha$ -frutofuranose). A Figura 5.4a mostra o mecanismo proposto e as estruturas otimizadas dos estados elementares e dos estados de transição (TS) da primeira etapa da isomerização catalisada: a abertura do anel da  $\alpha$ -glicopirranose.

No primeiro passo a glicose se adsorve na superfície (010)-2 e se coordena ao Nb através do átomo O1, o qual transfere o próton para um oxigênio adjacente da superfície (1-TS1-2, Figura 5.4a). Na Figura 5.4b está representado o diagrama de energia, o qual mostra que a barreira de energia desse passo é aproximadamente 24,2 kcal mol<sup>-1</sup>. O intermediário 2 é um intermediário aniônico que facilita a abertura do anel, transferindo o próton da superfície para o átomo O5 da  $\alpha$ -glicopirranose (etapa 2-TS2-3, Figura 5.4a). De acordo com o diagrama de energia (Figura 5.4b), esse passo apresenta uma barreira de energia de 33,3 kcal mol<sup>-1</sup>. Outros trabalhos teóricos reportados na literatura apresentaram valores de barreiras de energias para a primeira etapa com a mesma ordem de grandeza. Além disso, esses trabalhos observaram que a etapa determinante é aquela que envolve a transferência intramolecular do hidreto do átomo C2 para o C1, a qual será discutida a seguir.<sup>[77, 234, 237, 239, 240]</sup>

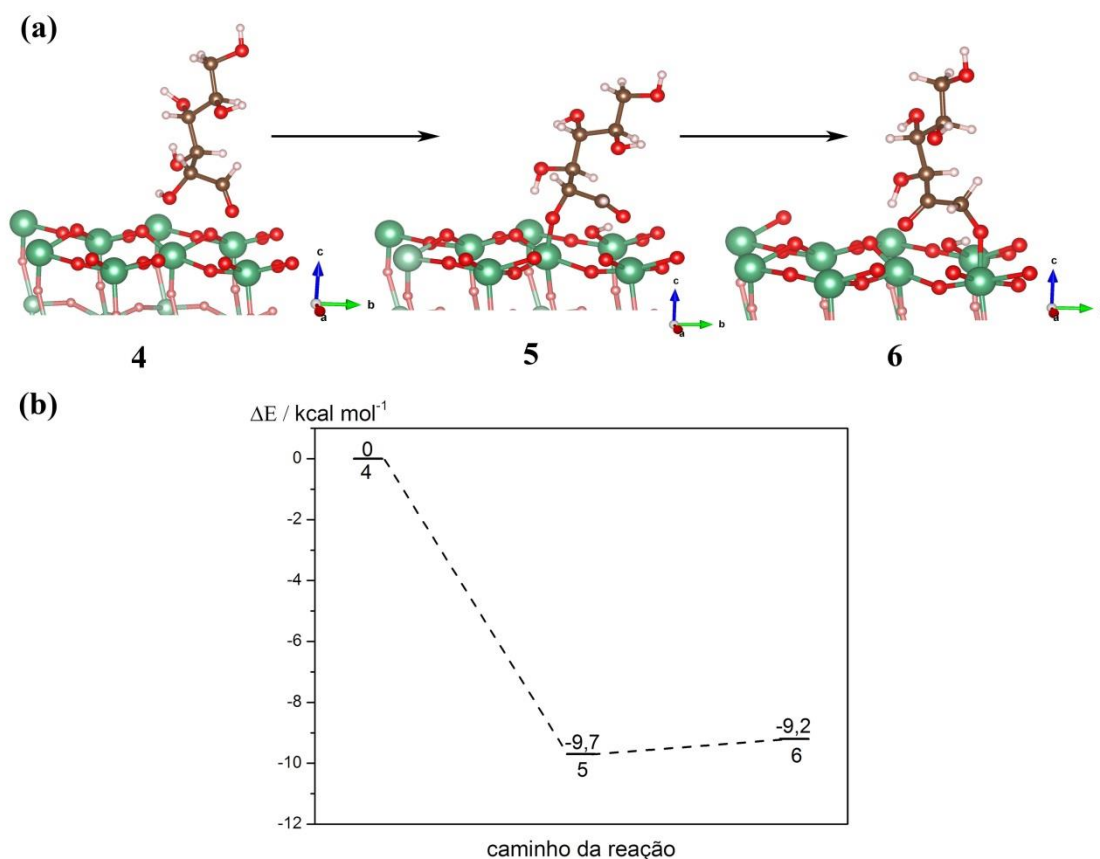


**Figura 5.4:** (a) Estruturas otimizadas dos intermediários da reação e estados de transição e (b) o respectivo diagrama de energia da abertura do anel da  $\alpha$ -glicopirranose sobre a superfície (010)-2 da  $B\text{-Nb}_2\text{O}_5$ . Legenda de átomos: oxigênio (vermelho), nióbio (verde), carbono (marrom), e hidrogênio (branco).

A Figura 5.5a mostra o mecanismo proposto da segunda etapa da reação de isomerização e as estruturas otimizadas dos estados elementares. Nessa etapa são esperados dois estados de transição: o TS3 correspondendo ao estado de transição da desprotonação da hidroxila O2H e TS4 relativo à transferência intramolecular do hidreto do átomo C2 para o C1. A convergência das energias das estruturas envolvidas no cálculo do NEB não foi alcançada e assim não foi possível caracterizar os estados de transição envolvidos.

Essa segunda etapa se inicia com a desprotonação da hidroxila O2H. Nesse passo o substrato é deslocado sob a superfície de modo a facilitar a coordenação da hidroxila O2H ao átomo de Nb (Figura 5.5a). A diferença de energia desse deslocamento é de 3,9 kcal mol<sup>-1</sup>. A estrutura 5 é um intermediário aniônico formado após a desprotonação do O2, o qual de acordo com o diagrama contido na Figura 5.5b é considerado um passo favorecido ( $\Delta E = -9,7$  kcal mol<sup>-1</sup>). O próximo passo é a transferência intramolecular do hidreto do C2 para o C1 e formação da estrutura 6 (Figura 5.5a). Nesse passo a carga negativa que estava no O2 migra para o O1 devido a polarização da ligação C1=O provocada pelo sítio ácido da superfície e a consequência é a transferência do hidreto do C2 para o C1. Além disso, a Figura 5.5a mostra que as duas estruturas, 5 e 6, apresentam interação intramolecular entre o átomo O2 e o H adsorvido na superfície em distâncias de aproximadamente 1,93 Å e 1,89 Å, respectivamente. Após essa transferência, o diagrama de energia (Figura 5.5b) indica que os dois intermediários aniônicos (glicose acíclica (5) e frutose acíclica (6)) são igualmente estabilizados sob a superfície (010)-2, pois a diferença de energia entre os dois estados é aproximadamente 0,5 kcal mol<sup>-1</sup>.

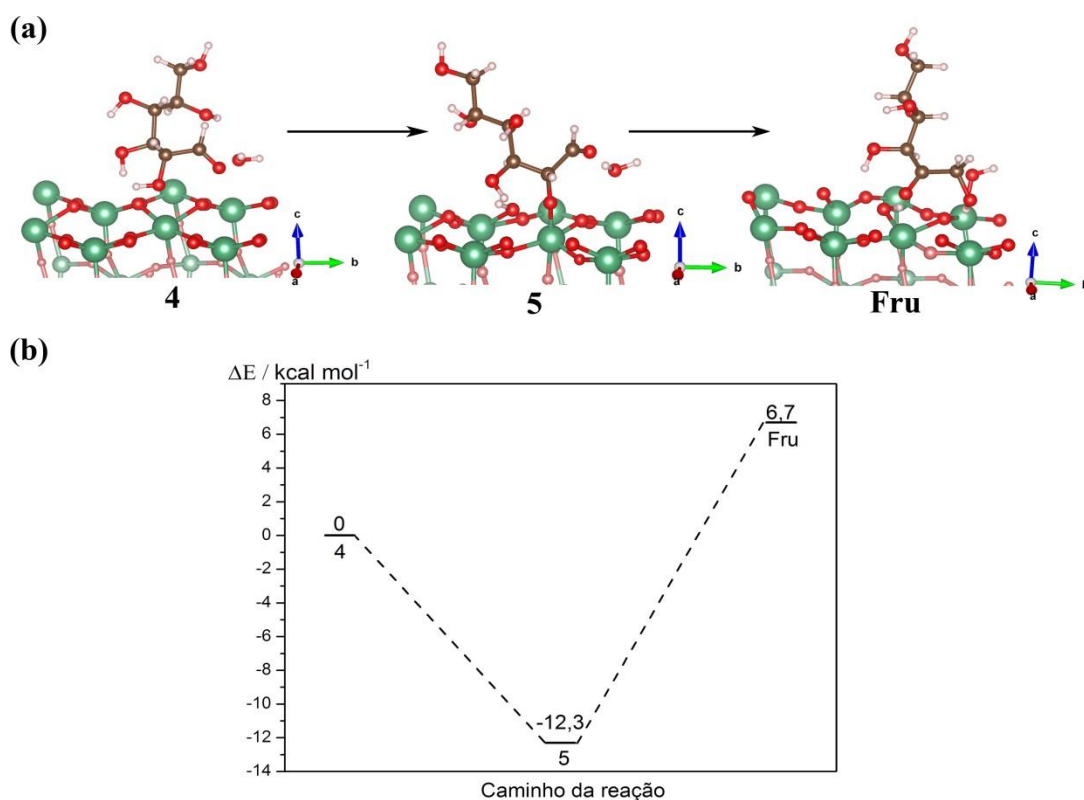
Li *et al.*<sup>[234]</sup> mostraram em um estudo utilizando cálculos DFT utilizando o funcional *xc* PBE e ondas planas/PAW que a presença de moléculas de água fisissorvidas na superfície do catalisador do óxido de tungstênio (WO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O) diminui a barreira de ativação em aproximadamente 34 kcal mol<sup>-1</sup> no mecanismo concertado do deslocamento do hidreto do C2 para o C1 e a protonação do O1. A Figura 5.6 mostra as estruturas elementares e o diagrama de energia da segunda etapa, considerando a participação de uma molécula de água adsorvida na superfície.



**Figura 5.5:** (a) Estruturas otimizadas dos intermediários da reação e (b) o respectivo diagrama da isomerização da glicose para frutose na superfície (010)-2 da B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Legenda de átomos: oxigênio (vermelho), nióbio (verde), carbono (marrom), e hidrogênio (branco).

No primeiro passo a molécula de água assiste o processo de desprotonação da hidroxila O2H formando a estrutura elementar 5 (Figura 5.6a). Pode-se observar que o hidrogênio da molécula de água interage com o átomo O1 terminal e essa interação ocorre em uma distância de aproximadamente de 1,71 Å. Além disso, a presença da molécula de água aumenta ligeiramente a estabilidade desse complexo em cerca de 2,6 kcal mol<sup>-1</sup> (Figura 5.6b). O próximo passo é o deslocamento do hidreto do átomo C2 para o C1, contudo, diferente do que foi observado para mecanismo sem a molécula de água (Figura 5.5<sup>a</sup>), o deslocamento do hidreto do átomo C2 para o C1 ocorre de forma concertada com a protonação do O1 levando a formação da frutose acíclica (Figura 5.6a). De acordo com Li *et al.*<sup>[234]</sup> esse processo simultâneo permite a compensação da carga negativa no átomo O1 terminal provocando uma força adicional para a reação geral.

Ao final a última etapa é o fechamento do anel formando a  $\alpha$ -frutofuranose e a regeneração da superfície (010)-2.



**Figura 5.6:** (a) Estruturas otimizadas dos intermediários da reação e (b) o respectivo diagrama da isomerização da glicose para frutose na superfície (010)-2 da B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na presença de uma molécula de água. Legenda de átomos: oxigênio (vermelho), nióbio (verde), carbono (marrom), e hidrogênio (branco).

### 5.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados da proposta do mecanismo de reação da isomerização da glicose em frutose foram apresentados, indicando que este tipo de estudo é promissor para ajudar no entendimento ao nível molecular.

O mecanismo de isomerização da glicose em frutose é compreendido em três etapas: abertura do anel da glicopirranose, transferência intramolecular do hidreto do carbono C2 para o carbono C1 e o fechamento do anel formando a frutofuranose. Os resultados da isomerização sem o catalisador indicaram que a provável etapa determinante da isomerização é a transferência do hidreto do átomo C2 para o átomo

C1. Na primeira etapa da reação de isomerização, os estados de transição TS1 do mecanismo não catalisado e TS2 do mecanismo catalisado são equivalentes, contudo na reação catalisada a barreira de energia é aproximadamente  $5,2 \text{ kcal mol}^{-1}$  mais estável. Os cálculos teóricos mostraram que a segunda etapa da isomerização catalisada é favorável, contudo não se pode afirmar que é a etapa determinante, pois, não foi possível obter estrutura e a energia do estado de transição desse passo a partir do cálculo do NEB. Ainda referente a essa etapa, foi investigado a influência da molécula de água e observou-se que a estabilidade do complexo formado no passo da transferência do hidreto do átomo C1 para o átomos C2 é aproximadamente  $2,6 \text{ kcal mol}^{-1}$  mais estável que no mecanismo catalisado sem a molécula de água. Esse resultado sugere que a presença da molécula de água aumenta a acidez dos sítios ácidos, ajudando a estabilizar o intermediário aniônico formado durante a transferência do hidreto.

# Capítulo 6: Considerações Finais e Perspectivas

O óxido de nióbio termodinamicamente mais estável é o pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), também conhecido como nióbia. A nióbia apresenta uma vasta gama de polimorfos, os quais estão relacionados com a temperatura, pressão, material de partida e com as técnicas de obtenção. As fases polimórficas mais comuns são: TT, T, B, M e H. Essas fases são classificadas como fases de baixa (TT e T), média (M e B) e alta temperaturas (H) e geralmente são obtidas partindo do óxido de nióbio amorfo. A nióbia é um material promissor na catálise heterogênea, pois apresenta alta estabilidade e propriedades ácidas. Estudos mostram que o desempenho desse material está relacionado com a concentração dos sítios ácidos na superfície, os quais estão diretamente relacionados com a temperatura de calcinação às quais o material é submetido. Embora haja avanços de diversas técnicas experimentais, tais como nas áreas de espectroscopia e microscopia, a compreensão em nível molecular das reações que ocorrem na interface sólido/líquido ainda é limitada. A simulação computacional de sistemas químicos é uma ferramenta auxiliar para ajudar na caracterização das propriedades dos materiais, bem como, na elucidação do mecanismo de reação, permitindo fornecer *insights* sobre estes processos complexos e de grande importância para a química ambiental e tecnológica.

A falta de informações sobre as características estruturais, eletrônicas, mecânicas e de ligações do *bulk* das fases polimórficas da nióbia nos motivou a realizar uma investigação detalhada das fases T- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e B- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  por meio de cálculos utilizando a Teoria do Funcional da Densidade. Para a T- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foi necessário realizar uma adaptação no modelo, já que a mesma apresenta ocupação fracionada do centro metálico. Os parâmetros estruturais calculados para o *bulk* tanto para B- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  quanto para T- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foram bem descritos com o funcional de troca e correlação PBE e o pseudopotencial *ultrasoft*. Desvios menores que 3% em relação aos dados experimentais foram observados e a inclusão do parâmetro de Hubbard não mostrou melhora significativa da descrição desses parâmetros estruturais.

A literatura reporta poucos estudos relacionados às condições de estabilidade das fases. A energia de coesão foi calculada e a B- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  apresentou energia de coesão

ligeiramente mais positiva que a T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, indicando uma maior coesão atômica. A estabilidade das fases também foi investigada utilizando o modelo quase-harmônico de Debye. De acordo com o cálculo da energia de Gibbs em função da temperatura cerca de 400 K a B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é mais estável e em aproximadamente 600°C pode ocorrer a transição para a T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Além disso, avaliou-se a influência da pressão por meio do cálculo da diferença da entalpia, a qual mostrou que sob pressões até 9 GPa a B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é a fase mais estável e acima de 13 GPa observa-se a transição da B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Medidas experimentais indicam que a nióbia tem comportamento semicondutor, entretanto, como a fase polimórfica não é especificada, os valores de *band gap* variam de 3,4 a 4,2 eV. Utilizando o método GGA, o *band gap* com menor variação energética é do tipo indireto para ambas as fases, sendo 2,10 eV para T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e 2,55 eV para B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Pode se observar que os valores do *band gap* teóricos estão subestimados em relação ao reportado experimentalmente. Os cálculos de estrutura de bandas empregando o parâmetro U também foram realizados. O menor valor de *band gap* continua sendo o indireto e a inclusão desse parâmetro aproxima o valor do *band gap* calculado ao valor experimental. A análise PDOS mostrou que ambas as fases apresentam contribuição dos estados localizados sobre os átomos de nióbio acima do nível de Fermi, caracterizando-os como sítios ácidos de Lewis.

Baseado nos cálculos QTAIM e ELF, as duas fases são compostas por ligações de caráter iônico que envolve a interação metal-oxigênio. Tal fato justifica a classificação de ambas as fases como sólidos iônicos, com grau de ionicidade de 0,87 e 0,77 para T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, respectivamente. O valor do módulo de elasticidade (*bulk modulus*) da B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é ligeiramente maior que para da T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, indicando que a B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresenta maior dureza. Em ambas as fases as bacias de oxigênio governam essa característica mecânica.

Tendo em vista o interesse da nióbia na catálise, a superfície da B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi investigada e o plano de clivagem mais provável dessa fase foi determinado. Os planos investigados foram aqueles com baixos índices de Miller e dentre eles o plano (010)-2 é o mais favorável, com energia de clivagem e energia de superfície estimada em 1,37 J m<sup>-2</sup> e 0,52 J m<sup>-2</sup>, respectivamente. Este plano expõe átomos de nióbio com coordenação insaturada (Nb<sup>5c</sup>) e átomos de oxigênio em ponte com os átomos de nióbio (O<sup>2c</sup>), os quais foram classificados como O<sup>up</sup> (átomos de oxigênio mais expostos) e O<sup>down</sup> (átomos de oxigênio menos expostos). De acordo com o cálculo das cargas de Bader, os átomos



de nióbio e oxigênio da superfície (010)-2 apresentam cargas muito semelhantes às da *bulk*, o que indica que a superfície é estável. A análise PDOS também foi realizada para a superfície (010)-2 o qual mostrou o mesmo comportamento semicondutor da *bulk*. Na região da banda de condução, próximo ao nível de Fermi, as maiores contribuições são dos estados dos átomos de nióbio, o que indica que estes átomos conferem propriedades ácidas de Lewis na superfície deste óxido.

A nióbia é conhecida por apresentar elevada acidez, pois pode apresentar sítios ácidos de Lewis e de Brønsted em sua superfície. De acordo com a literatura na presença de água os sítios ácidos de Lewis não são completamente desativados e alguns deles podem levar os sítios ácidos de Brønsted (Nb-OH).<sup>[189]</sup> Além das propriedades ácidas, a nióbia pode ser funcionalizada com espécies oxidantes, formando uma espécie de catalisador bifuncional.<sup>[84, 86]</sup>

A adsorção de água e peróxido de hidrogênio sob a superfície (010)-2 do  $\text{B-Nb}_2\text{O}_5$  foi investigada em detalhes. O mecanismo dissociativo para a adsorção da água mostrou-se favorável, contudo, é termodinamicamente menos favorecido do que o mecanismo molecular ( $4,5 \text{ kcal mol}^{-1}$  mais estável que a adsorção dissociativa). Na investigação da adsorção do peróxido de hidrogênio, a configuração mais favorecida é a dissociativa com energia de adsorção de  $-38,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ , o qual um dos prótons está adsorvido no oxigênio *down* ( $\text{O}^{\text{down}}$ ) enquanto que a espécie  $\text{HO}_2^-$  se coordena ao átomo de nióbio. Cálculos das cargas de Bader foram realizados para ambas as espécies adsorvidas, sugerindo que a adsorção dessas espécies na superfície provoca um ligeiro aumento positivo da carga de Bader nos átomos de nióbio vizinho, indicando um aumento na acidez de Lewis.

Outro tópico abordado nesta tese é a reação de isomerização da glicose em frutose na superfície (010)-2. A etapa de isomerização da glicose em frutose trata-se de um problema de interesse econômico e ambiental, visto que a glicose, o monossacarídeo mais abundante da biomassa celulósica, apresenta baixos rendimentos na síntese do 5-hidroximetilfurfural (HMF). Diante disso, o desafio é encontrar um catalisador que promova de forma eficiente a etapa de isomerização da glicose em frutose e posteriormente a desidratação da frutose em HMF.

O mecanismo de desidratação da frutose em HMF é muito discutido em estudos experimentais e teóricos.<sup>[226, 232, 241, 242]</sup> São mais de 10 rotas propostas para a obtenção do HMF passando pela frutose. O mecanismo mais aceito é o mostrado na figura 6.1 e ele já foi estudado através de cálculos teóricos utilizando diferentes aproximações,<sup>[64, 243,</sup>

<sup>244]</sup> adotando modelos moleculares. Esses modelos facilitam a convergência dos cálculos de NEB, contudo algumas características importantes do material que atua como catalisador são perdidas.

Nesse sentido, nesta tese propomos investigar a isomerização da glicose em frutose sob a superfície (010)-2 da B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. O mecanismo de reação escolhido para ser investigado apresenta três etapas: abertura do anel da glicopirranose, transferência do hidreto do átomo C2 para o átomo C1 e fechamento do anel formando a frutofuranose. Inicialmente realizou-se o estudo da reação de isomerização glicopirranose em frutofuranose por meio do mecanismo não catalisado. No geral os valores das barreiras de energias das duas formas anoméricas da glicopirranose ( $\alpha$ -glicopirranose e  $\beta$ -glicopirranose) foram bastante semelhantes, exceto para o estado de transição TS2, o qual mostrou que a forma *cis* ( $\alpha$ -glicopirranose) é aproximadamente 11 kcal mol<sup>-1</sup> mais estável que a conformação *trans* ( $\beta$ -glicopirranose). Além disso, o TS2 apresentou maior barreira energética, caracterizando a etapa que envolve a transferência do hidreto do átomo C2 para o átomo C1 como a etapa determinante da reação de isomerização não catalisada.

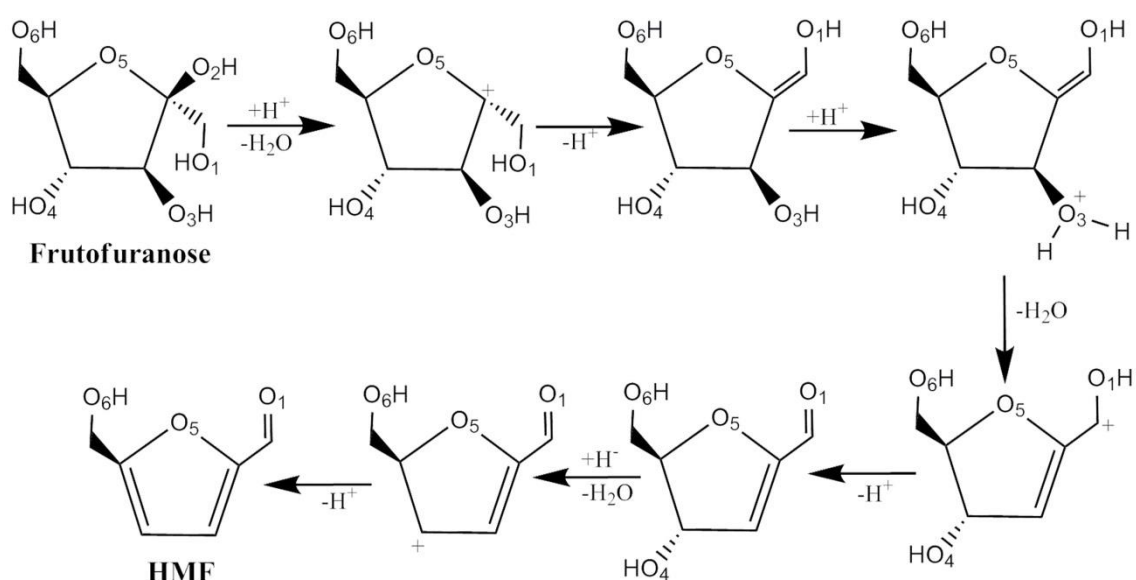
No estudo da reação de isomerização catalisada utilizando a superfície (010)-2, a forma  $\alpha$ -glicopirranose foi utilizada. A primeira etapa é endotérmica e a barreira de energia para a abertura do anel (TS2) é aproximadamente 5,2 kcal mol<sup>-1</sup> menor que a encontrada para o mecanismo não catalisado (TS1). Os cálculos das energias dos estados elementares indicam que a etapa dois é favorável termodinamicamente. Além disso, observou-se que a água adsorvida na superfície diminui em aproximadamente 2,6 kcal mol<sup>-1</sup> a energia do complexo 5, o que pode facilitar a transferência do hidreto do átomo C2 para o C1 e a formação frutose acíclica. Nessa segunda etapa dificuldades foram encontradas acerca das convergências das energias dos cálculos de NEB. A complexidade desses cálculos está tanto convergir as estruturas intermediárias e encontrar o estado de transição quanto no tempo que os cálculos demandam.

Este trabalho deixa alguns pontos que merecem ser explorados no futuro:

- A literatura não reporta os planos de clivagens preferenciais das fases polimórficas da nióbia, diante disso, pretende-se determinar os possíveis planos de clivagem da T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.
- O estudo da adsorção de peróxido de hidrogênio na superfície (010)-2 da B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mostrou que a forma preferencial de adsorção é por meio de um

mecanismo dissociativo ( $\text{HO}_2^-$  e  $\text{H}^+$ ). Diante disso, pode-se investigar o comportamento dessa superfície bifuncional em reações redox.

- No capítulo quatro foi mostrado que a água se adsorve preferencialmente de forma molecular na superfície (010)-2, contudo o estudo mostra que é possível que ela também se adsorva por meio do mecanismo dissociativo ( $\text{OH}^-$  e  $\text{H}^+$ ). A adsorção dissociativa leva a formação de sítios ácidos de Brønsted na superfície da nióbia ( $\text{Nb-OH}$ ) e isso nos motiva a investigar a reação de desidratação da frutose levando ao HMF, pois de acordo com o mecanismo mais aceito dessa reação (Figura 6.1), ela ocorre na presença de um catalisador ácido com sítios doadores de prótons.



**Figura 6.1:** Síntese do HMF a partir da protonação da frutofuranose.

# Capítulo 7: Curriculum Vitae

**Nome** Mirele Bastos Pinto

**Nascimento** 28/05/1987 - Lavras/MG – Brasil

## Formação acadêmica

- 2014 - 2018** Doutorado em Química.  
Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Belo Horizonte, Brasil  
Título: Propriedades Químicas das Fases T e B da Niobia: Uma Investigação *in Silico*  
Orientador: Heitor Avelino de Abreu  
Co-orientador: Hélio Anderson Duarte  
Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
- 2011 - 2013** Mestrado em Química.  
Universidade Federal de Alfenas, UNIFAL/MG, Alfenas, Brasil  
Título: Modelagem Computacional de Nanotubos de Carbono como Nanofiltros e Nanosensores para Controle Ambiental: Um Estudo de Primeiros Princípios,  
Orientador: Ihosvany Camps Rodriguez  
Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
- 2007 - 2011** Graduação em Química Bacharelado com Atribuições Tecnológicas.  
Universidade Federal de Alfenas, UNIFAL/MG, Alfenas, Brasil  
Título: Modelagem Computacional do Complexo CatepsinaG-Fukugetina  
Orientador: Inhosvany Camps Rodriguez  
Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

## Produção bibliográfica

### Artigos completos publicados em periódicos

1. **Pinto, Mirele B.**; SOARES JR., ANTONIO LENITO; QUINTÃO, MATHEUS CAMPOS; DUARTE, HÉLIO ANDERSON; DE ABREU, HEITOR AVELINO Unveiling the Structural and Electronic Properties of the B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Surfaces and Their Interaction with H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Journal of Physical Chemistry C.** , v.122, p.6618 - 6628, 2018.

2. **Pinto, Mirele B.**; SOARES, ANTONIO LENITO; MELLA ORELLANA, ANDY; DUARTE, HÉLIO A.; DE ABREU, HEITOR A. Structural, Electronic, and Thermodynamic Properties of the T and B Phases of Niobia: First-Principle Calculations. **Journal of Physical Chemistry A.**, v.121, p.2399 - 2409, 2017.

3. **Bastos, Mirele;** CAMPS, IHOSVANY. First-principles calculations of nickel, cadmium, and lead adsorption on a single-walled (10,0) carbon nanotube. **Journal of Molecular Modeling (Print)**. , v.20, p.2094 - 2101, 2014.

4. **Bastos, M.;** CAMPS, I.

Interactions of lead with carboxyl and hydroxyl-decorated(10, 0) single-walled carbon nanotubes: First-principle calculations. **Applied Surface Science**. , v.285P, p.198 - 204, 2013.

5. **Bastos, M.;** DOS SANTOS, M. H.; CAMPS, I.. Molecular docking vs structure optimization. **Journal of Organic Chemistry Research**. , v.1, p.1 - 9, 2013.

#### **Participação em congressos durante o período de doutoramento:**

1. Apresentação de Poster / Painel no(a) **13th European Congress on Catalysis (EUROPACAT 2017)**, 2017. (Congresso)  
Water adsorption on B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (010) Surface.

2. Apresentação de Poster / Painel no(a) **19º Congresso Brasileiro de Catálise e IX Congresso Mercosul de Catálise.ise**, 2017. (Congresso)  
Especiação química do peróxido de hidrogênio na superfície da nióbia – Uma abordagem computacional.

3. Apresentação de Poster / Painel no(a) **XIX SBQT – Simpósio Brasileiro de Química Teórica**, 2017. (Congresso)  
Theoretical Study of Cleavage Surfaces and Water Adsorption on B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

4. Apresentação de Poster / Painel no(a) **XVIII – Simpósio Brasileiro de Química Teórica**, 2015. (Congresso)  
“Electronic and structural properties of B phase of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bulk: A DFT study.

5. Apresentação de Poster / Painel no(a) **XXIX Encontro Regional da SBQ-MG 2015**, 2015. (Congresso)  
Estudo teórico das propriedades estruturais e eletrônica das fases T e B da Nióbia (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

## Referências

- [1] Nowak, I.; Ziolk, M. Niobium compounds: Preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis. **Chem. Rev.**, v. 99, n. 12, p. 3603-3624, 1999.
- [2] Griffith, W. P.; Morris, P. J. T. Charles Hatchett FRS (1765-1847), chemist and discoverer of niobium. **Notes and Records Roy. Soc. London**, v. 57, n. 3, p. 299-316, 2003.
- [3] Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. **Chemistry of the Elements**. Oxford: Pergamon Press, 1997.
- [4] DR, L. **CRC handbook of chemistry and physics**. 85. CRC Press, 2004.
- [5] C. K. Gupta; Suri, A. K. **Extractive Metallurgy of Niobium**. 1. USA: CRC Press, 1993.
- [6] Nico, C.; Monteiro, T.; Graça, M. P. F. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. **Prog. Mater Sci.**, v. 80, p. 1-37, 2016.
- [7] JÚNIOR, R. F. P. Nióbio. Disponível em: <<http://incbio.com>>. Acesso em: 22 jan. 2018.
- [8] Filonenko, V. P.; Zibrov, I. P. High-pressure phase transitions of  $M_2O_5$  ( $M = V, Nb, Ta$ ) and thermal stability of new polymorphs. **Inorg. Mater.**, v. 37, n. 9, p. 953-959, 2001.
- [9] Zibrov, I. P.; Filonenko, V. P.; Sundberg, M.; Werner, P. E. Structures and phase transitions of B-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Z-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: two high-pressure forms of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. **Acta Cryst. B.**, v. 56, p. 659-665, 2000.
- [10] Harald Schafer; R. Gruehn; Schulte, F. The Modifications of Niobium Pentoxide. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 5, 1966.
- [11] TAMURA, S. High-Pressure Phase Research on Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> **J. Mater. Sci.**, 1972.
- [12] Ko, E. I.; Weissman, J. G. Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior. *Catal. Today*, 1990. 27-36.
- [13] Zibrov, I. P.; Filonenko, V. P.; Werner, P. E.; Marinder, B. O.; Sundberg, M. A new high-pressure modification of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. **J. Solid State Chem.**, v. 141, n. 1, p. 205-211, 1998.
- [14] Clima, S.; Pourtois, G.; Hardy, A.; Van Elshocht, S.; Van Bael, M. K.; De Gendt, S.; Wouters, D. J.; Heyns, M.; Kittl, J. A. Dielectric response of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and NbTaO<sub>5</sub> from first-principles investigations. **J. Electrochem. Soc.**, v. 157, n. 1, p. G20-G25, 2010.

- [15] Hollerweger, R.; Holec, D.; Paulitsch, J.; Bartosik, M.; Daniel, R.; Rachbauer, R.; Polcik, P.; Keckes, J.; Krywka, C.; Euchner, H.; Mayrhofer, P. H. Complementary ab initio and X-ray nanodiffraction studies of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. **Acta Mater.**, v. 83, p. 276-284, 2015.
- [16] Kato, K.; Tamura, S. Die Kristallstruktur von T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. **Acta Cryst. B.**, v. 31, n. 3, p. 673-677, 1975.
- [17] Ercit, T. S. Refinement of the structure of zeta-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and its relationship to the rutile and theoreaulite structures. **Mineral Petrol.**, v. 43, n. 3, p. 217-223, 1991.
- [18] Mertin, W.; Andersson, S.; Gruehn, R. Über die Kristallstruktur von M · Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. **J. Solid State Chem.**, v. 1, n. 3, p. 419-424, 1970.
- [19] Kato, K. Structure refinement of H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. **Acta Cryst. B.**, v. 32, n. MAR15, p. 764-767, 1976.
- [20] Vohs, J. M. Site Requirements for the Adsorption and Reaction of Oxygenates on Metal Oxide Surfaces. **Chem. Rev.**, v. 113, n. 6, p. 4136-4163, 2013.
- [21] Weaver, J. F. Surface Chemistry of Late Transition Metal Oxides. **Chem. Rev.**, v. 113, n. 6, p. 4164-4215, 2013.
- [22] Park, S.; Kim, S.; Park, S.; Hyun, S.-K.; Lee, W. I.; Lee, C. Enhanced ethanol sensing performances of multiple networked Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanorod sensors functionalized with Pd and Au nanoparticles. **Nano**, v. 9, n. 8, 2014.
- [23] Wang, Z.; Hu, Y. M.; Wang, W.; Zhang, X.; Wang, B. X.; Tian, H. Y.; Wang, Y.; Guan, J. G.; Gu, H. S. Fast and highly-sensitive hydrogen sensing of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanowires at room temperature. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 37, n. 5, p. 4526-4532, 2012.
- [24] Rani, R. A.; Zoolfakar, A. S.; Ou, J. Z.; Field, M. R.; Austin, M.; Kalantar-zadeh, K. Nanoporous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hydrogen gas sensor. **Sens. Actuator B-Chem.**, v. 176, p. 149-156, 2013.
- [25] Yao, D. D.; Rani, R. A.; O'Mullane, A. P.; Kalantar-zadeh, K.; Ou, J. Z. High Performance Electrochromic Devices Based on Anodized Nanoporous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. **J. Phys. Chem. C**, v. 118, n. 1, p. 476-481, 2014.
- [26] Ou, J. Z.; Rani, R. A.; Ham, M.-H.; Field, M. R.; Zhang, Y.; Zheng, H.; Reece, P.; Zhuiykov, S.; Sriram, S.; Bhaskaran, M.; Kaner, R. B.; Kalantar-zadeh, K. Elevated Temperature Anodized Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: A Photoanode Material with Exceptionally Large Photoconversion Efficiencies. **ACS Nano**, v. 6, n. 5, p. 4045-4053, 2012.

- [27] Raba, A. M.; Barba-Ortega, J.; Joya, M. R. The effect of the preparation method of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oxide influences the performance of the photocatalytic activity. **Appl. Phys. A**, v. 119, n. 3, p. 923-928, 2015.
- [28] Morais, L. A.; Adan, C.; Araujo, A. S.; Guedes, A.; Marugan, J. Synthesis, Characterization, and Photonic Efficiency of Novel Photocatalytic Niobium Oxide Materials. **Global Challenges**, v. 1, n. 9, 2017.
- [29] Shishido, T.; Miyatake, T.; Teramura, K.; Hitomi, Y.; Yamashita, H.; Tanaka, T. Mechanism of Photooxidation of Alcohol over Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. **J. Phys. Chem. C**, v. 113, n. 43, p. 18713-18718, 2009.
- [30] Campos Molina, M. J.; Lopez Granados, M.; Gervasini, A.; Carniti, P. Exploiment of niobium oxide effective acidity for xylose dehydration to furfural. **Catal. Today**, v. 254, p. 90-98, 2015.
- [31] Tanabe, K. Catalytic application of niobium compounds. **Catal. Today**, v. 78, n. 1-4, p. 65-77, 2003.
- [32] Marin-Astorga, N.; Martinez, J. J.; Suarez, D. N.; Cubillos, J.; Rojas, H.; Ortiz, C. A. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as Heterogeneous Catalysts for the Selective Oxidation of Geraniol. **Curr. Org. Chem.**, v. 16, n. 23, p. 2797-2801, 2012.
- [33] Dai, Q. L.; Yan, B.; Liang, Y.; Xu, B. Q. Water effects on the acidic property of typical solid acid catalysts by 3,3-dimethylbut-1-ene isomerization and 2-propanol dehydration reactions. **Catal. Today**, v. 295, p. 110-118, 2017.
- [34] Ziolk, M.; Sobczak, I. The role of niobium component in heterogeneous catalysts. **Catal. Today**, v. 285, p. 211-225, 2017.
- [35] Xu, X. L.; Liu, F.; Han, X.; Wu, Y. Y.; Liu, W. M.; Zhang, R. B.; Zhang, N.; Wang, X. Elucidating the promotional effects of niobia on SnO<sub>2</sub> for CO oxidation: developing an XRD extrapolation method to measure the lattice capacity of solid solutions. **Catal. Sci. Technol.**, v. 6, n. 14, p. 5280-5291, 2016.
- [36] Jardim, E. O.; Rico-Francés, S.; Coloma, F.; Anderson, J. A.; Ramos-Fernandez, E. V.; Silvestre-Albero, J.; Sepúlveda-Escribano, A. Preferential oxidation of CO in excess of H<sub>2</sub> on Pt/CeO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts. **Appl. Catal., A**, v. 492, p. 201-211, 2015.
- [37] Genuino, H. C.; Seraji, M. S.; Meng, Y.; Valencia, D.; Suib, S. L. Combined experimental and computational study of CO oxidation promoted by Nb in manganese oxide octahedral molecular sieves. **Appl. Catal., B**, v. 163, p. 361-369, 2015.



- [38] Fontana, J.; Vignado, C.; Jordão, E.; Carvalho, W. A. Support effect over bimetallic ruthenium–promoter catalysts in hydrogenation reactions. **Chem. Eng. J.**, v. 165, n. 1, p. 336-346, 2010.
- [39] Jun, J. W.; Suh, Y. W.; Suh, D. J.; Lee, Y. K. Strong metal-support interaction effect of Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts on aqueous phase hydrodeoxygenation of 1,6-hexanediol. **Catal. Today**, v. 302, p. 108-114, 2018.
- [40] Barrios, A. M.; Teles, C. A.; de Souza, P. M.; Rabelo-Neto, R. C.; Jacobs, G.; Davis, B. H.; Borges, L. E. P.; Noronha, F. B. Hydrodeoxygenation of phenol over niobia supported Pd catalyst. **Catal. Today**, v. 302, p. 115-124, 2018.
- [41] Guerrero-Pérez, M. O.; Bañares, M. A. Niobium as promoting agent for selective oxidation reactions. **Catal. Today**, v. 142, n. 3–4, p. 245-251, 2009.
- [42] Aronne, A.; Turco, M.; Bagnasco, G.; Ramis, G.; Santacesaria, E.; Di Serio, M.; Marenga, E.; Bevilacqua, M.; Cammarano, C.; Fanelli, E. Gel derived niobium–silicon mixed oxides: Characterization and catalytic activity for cyclooctene epoxidation. **Appl. Catal., A**, v. 347, n. 2, p. 179-185, 2008.
- [43] Tiwari, P. K.; Basu, S. CeO<sub>2</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> modified Ni-YSZ anode for solid oxide fuel cell. **Ionics**, v. 23, n. 10, p. 2571-2577, 2017.
- [44] Iizuka, T.; Ogasawara, K.; Tanabe, K. Acidic and Catalytic Properties of Niobium Pentaoxide. **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, v. 56, n. 10, p. 2927-2931, 1983.
- [45] Ziolk, M. Niobium-containing catalysts—the state of the art. **Catal. Today**, v. 78, n. 1–4, p. 47-64, 2003.
- [46] Yoshida, S.; Nishimura, Y.; Tanaka, T.; Kanai, H.; Funabiki, T. The local structures and photo-catalytic activity of supported niobium oxide catalysts. **Catal. Today**, v. 8, n. 1, p. 67-75, 1990.
- [47] Kitano, T.; Shishido, T.; Teramura, K.; Tanaka, T. Brønsted Acid Property of Alumina-Supported Niobium Oxide Calcined at High Temperatures: Characterization by Acid-Catalyzed Reactions and Spectroscopic Methods. **J. Phys. Chem. C**, v. 116, n. 21, p. 11615-11625, 2012.
- [48] Nakajima, K.; Baba, Y.; Noma, R.; Kitano, M.; N. Kondo, J.; Hayashi, S.; Hara, M. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O as a Heterogeneous Catalyst with Water-Tolerant Lewis Acid Sites. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 133, n. 12, p. 4224-4227, 2011.
- [49] Zhang, Y.; Wang, J.; Li, X.; Liu, X.; Xia, Y.; Hu, B.; Lu, G.; Wang, Y. Direct conversion of biomass-derived carbohydrates to 5-hydroxymethylfurfural over water-tolerant niobium-based catalysts. **Fuel**, v. 139, p. 301-307, 2015.

- [50] Molina, M. J. C.; Granados, M. L.; Gervasini, A.; Carniti, P. Exploiment of niobium oxide effective acidity for xylose dehydration to furfural. **Catal. Today**, v. 254, p. 90-98, 2015.
- [51] Carniti, P.; Gervasini, A.; Bossola, F.; Dal Santo, V. Cooperative action of Bronsted and Lewis acid sites of niobium phosphate catalysts for cellobiose conversion in water. **Appl. Catal., B.**, v. 193, p. 93-102, 2016.
- [52] Teong, S. P.; Yi, G.; Zhang, Y. Hydroxymethylfurfural production from bioresources: past, present and future. **Green Chemistry**, v. 16, n. 4, p. 2015-2026, 2014.
- [53] Stöcker, M. Biofuels and Biomass-To-Liquid Fuels in the Biorefinery: Catalytic Conversion of Lignocellulosic Biomass using Porous Materials. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 47, n. 48, p. 9200-9211, 2008.
- [54] Ragauskas, A. J.; Williams, C. K.; Davison, B. H.; Britovsek, G.; Cairney, J.; Eckert, C. A.; Frederick, W. J.; Hallett, J. P.; Leak, D. J.; Liotta, C. L.; Mielenz, J. R.; Murphy, R.; Templer, R.; Tschaplinski, T. The Path Forward for Biofuels and Biomaterials. **Science**, v. 311, n. 5760, p. 484-489, 2006.
- [55] Saidur, R.; Abdelaziz, E. A.; Demirbas, A.; Hossain, M. S.; Mekhilef, S. A review on biomass as a fuel for boilers. **Renew. Sust. Energ. Rev.**, v. 15, n. 5, p. 2262-2289, 2011.
- [56] Román-Leshkov, Y.; Barrett, C. J.; Liu, Z. Y.; Dumesic, J. A. Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates. **Nature**, v. 447, p. 982, 2007.
- [57] van Putten, R.-J.; van der Waal, J. C.; de Jong, E.; Rasrendra, C. B.; Heeres, H. J.; de Vries, J. G. Hydroxymethylfurfural, A Versatile Platform Chemical Made from Renewable Resources. **Chem. Rev.**, v. 113, n. 3, p. 1499-1597, 2013.
- [58] Boisen, A.; Christensen, T. B.; Fu, W.; Gorbanev, Y. Y.; Hansen, T. S.; Jensen, J. S.; Klitgaard, S. K.; Pedersen, S.; Riisager, A.; Stahlberg, T.; Woodley, J. M. Process integration for the conversion of glucose to 2,5-furandicarboxylic acid. **Chem. Eng. Res. Des.**, v. 87, n. 9A, p. 1318-1327, 2009.
- [59] FH, N. The formation of furan compounds from hexoses. **Adv. Carbohydr. Chem.**, v. 6, p. 83-106, 1951.
- [60] Tong, X. L.; Ma, Y.; Li, Y. D. Biomass into chemicals: Conversion of sugars to furan derivatives by catalytic processes. **Appl. Catal., A**, v. 385, n. 1-2, p. 1-13, 2010.

- [61] Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S. Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels. **Green Chemistry**, v. 16, n. 2, p. 516-547, 2014.
- [62] Wang, T.; Nolte, M. W.; Shanks, B. H. Catalytic dehydration of C<sub>6</sub> carbohydrates for the production of hydroxymethylfurfural (HMF) as a versatile platform chemical. **Green Chemistry**, v. 16, n. 2, p. 548-572, 2014.
- [63] Moreau, C.; Durand, R.; Razigade, S.; Duhamet, J.; Faugeras, P.; Rivalier, P.; Ros, P.; Avignon, G. Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over H-mordenites. **Appl. Catal., A**, v. 145, n. 1-2, p. 211-224, 1996.
- [64] Assary, R. S.; Redfern, P. C.; Hammond, J. R.; Greeley, J.; Curtiss, L. A. Computational Studies of the Thermochemistry for Conversion of Glucose to Levulinic Acid. **J. Phys. Chem. B**, v. 114, n. 27, p. 9002-9009, 2010.
- [65] Zhao, H. B.; Holladay, J. E.; Brown, H.; Zhang, Z. C. Metal chlorides in ionic liquid solvents convert sugars to 5-hydroxymethylfurfural. **Science**, v. 316, n. 5831, p. 1597-1600, 2007.
- [66] Akien, G. R.; Qi, L.; Horvath, I. T. Molecular mapping of the acid catalysed dehydration of fructose. **Chem. Commun.**, v. 48, n. 47, p. 5850-5852, 2012.
- [67] Kreissl, H. T.; Nakagawa, K.; Peng, Y.-K.; Koito, Y.; Zheng, J.; Tsang, S. C. E. Niobium oxides: Correlation of acidity with structure and catalytic performance in sucrose conversion to 5-hydroxymethylfurfural. **J. Catal.**, v. 338, p. 329-339, 2016.
- [68] Weingarten, R.; Tompsett, G. A.; Conner Jr, W. C.; Huber, G. W. Design of solid acid catalysts for aqueous-phase dehydration of carbohydrates: The role of Lewis and Brønsted acid sites. **J. Catal.**, v. 279, n. 1, p. 174-182, 2011.
- [69] Pagán-Torres, Y. J.; Wang, T.; Gallo, J. M. R.; Shanks, B. H.; Dumesic, J. A. Production of 5-Hydroxymethylfurfural from Glucose Using a Combination of Lewis and Brønsted Acid Catalysts in Water in a Biphasic Reactor with an Alkylphenol Solvent. **ACS Catalysis**, v. 2, n. 6, p. 930-934, 2012.
- [70] Choudhary, V.; Mushrif, S. H.; Ho, C.; Anderko, A.; Nikolakis, V.; Marinkovic, N. S.; Frenkel, A. I.; Sandler, S. I.; Vlachos, D. G. Insights into the Interplay of Lewis and Brønsted Acid Catalysts in Glucose and Fructose Conversion to 5-(Hydroxymethyl)furfural and Levulinic Acid in Aqueous Media. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 135, n. 10, p. 3997-4006, 2013.

- [71] Li, G.; Pidko, E. A.; Hensen, E. J. M. Synergy between Lewis acid sites and hydroxyl groups for the isomerization of glucose to fructose over Sn-containing zeolites: a theoretical perspective. **Catal. Sci. Technol.**, v. 4, n. 8, p. 2241-2250, 2014.
- [72] Zhao, H.; Holladay, J. E.; Brown, H.; Zhang, Z. C. Metal Chlorides in Ionic Liquid Solvents Convert Sugars to 5-Hydroxymethylfurfural. **Science**, v. 316, n. 5831, p. 1597-1600, 2007.
- [73] Chinnappan, A.; Jadhav, A. H.; Kim, H.; Chung, W.-J. Ionic liquid with metal complexes: An efficient catalyst for selective dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural. **Chem. Eng. J.**, v. 237, p. 95-100, 2014.
- [74] Nakajima, K.; Noma, R.; Kitano, M.; Hara, M. Selective glucose transformation by titania as a heterogeneous Lewis acid catalyst. **J. Mol. Catal. A: Chem.**, v. 388–389, p. 100-105, 2014.
- [75] Noma, R.; Nakajima, K.; Kamata, K.; Kitano, M.; Hayashi, S.; Hara, M. Formation of 5-(Hydroxymethyl)furfural by Stepwise Dehydration over TiO<sub>2</sub> with Water-Tolerant Lewis Acid Sites. **J. Phys. Chem. C**, v. 119, n. 30, p. 17117-17125, 2015.
- [76] Wang, J. J.; Xu, W. J.; Ren, J. W.; Liu, X. H.; Lu, G. Z.; Wang, Y. Q. Efficient catalytic conversion of fructose into hydroxymethylfurfural by a novel carbon-based solid acid. **Green Chemistry**, v. 13, n. 10, p. 2678-2681, 2011.
- [77] Yue, C. C.; Li, G. N.; Pidko, E. A.; Wiesfeld, J. J.; Rigutto, M.; Hensen, E. J. M. Dehydration of Glucose to 5-Hydroxymethylfurfural Using Nb-doped Tungstite. **Chemsuschem**, v. 9, n. 17, p. 2421-2429, 2016.
- [78] Yue, C.; Li, G.; Pidko, E. A.; Wiesfeld, J. J.; Rigutto, M.; Hensen, E. J. M. Dehydration of Glucose to 5-Hydroxymethylfurfural Using Nb-doped Tungstite. **Chemsuschem**, v. 9, n. 17, p. 2421-2429, 2016.
- [79] de Souza, R. L.; Yu, H.; Rataboul, F.; Essayem, N. 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) Production from Hexoses: Limits of Heterogeneous Catalysis in Hydrothermal Conditions and Potential of Concentrated Aqueous Organic Acids as Reactive Solvent System. **Challenges**, v. 3, n. 2, p. 212, 2012.
- [80] Armaroli, T.; Busca, G.; Carlini, C.; Giuttari, M.; Raspolli Galletti, A. M.; Sbrana, G. Acid sites characterization of niobium phosphate catalysts and their activity in fructose dehydration to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde. **J. Mol. Catal. A: Chem.**, v. 151, n. 1, p. 233-243, 2000.

- [81] Wang, F.; Wu, H.-Z.; Liu, C.-L.; Yang, R.-Z.; Dong, W.-S. Catalytic dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalyst in organic solvent. **Carbohydr. Res.**, v. 368, p. 78-83, 2013.
- [82] Bokare, A. D.; Choi, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in advanced oxidation processes. **J. Hazard. Mater.**, v. 275, p. 121-135, 2014.
- [83] Ziolk, M. Catalytic liquid-phase oxidation in heterogeneous system as green chemistry goal—advantages and disadvantages of MCM-41 used as catalyst. **Catal. Today**, v. 90, n. 1–2, p. 145-150, 2004.
- [84] Ziolk, M.; Sobczak, I.; Decyk, P.; Sobańska, K.; Pietrzyk, P.; Sojka, Z. Search for reactive intermediates in catalytic oxidation with hydrogen peroxide over amorphous niobium(V) and tantalum(V) oxides. **Appl. Catal., B**, v. 164, p. 288-296, 2015.
- [85] Jorda, E.; Tuel, A.; Teissier, R.; Kervennal, J. Synthesis, Characterization, and Activity in the Epoxidation of Cyclohexene with Aqueous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> of Catalysts Prepared by Reaction of TiF<sub>4</sub> with Silica. **J. Catal.**, v. 175, n. 1, p. 93-107, 1998.
- [86] Ziolk, M.; Sobczak, I.; Decyk, P.; Wolski, L. The ability of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> to generate active oxygen in contact with hydrogen peroxide. **Catal. Commun.**, v. 37, p. 85-91, 2013.
- [87] Morgon, N. H.; Coutinho, K. **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**. São Paulo: Livraria da Física, 2007.
- [88] Vianna, J. D. M.; Fazzio, A.; Canuto, S. **Teoria quântica de moléculas e sólidos: simulação computacional**. Livraria da Física: 2004.
- [89] Szabo, A.; Ostlund, N. S. **Modern Quantum Chemistry**. New York: Dover 1989.
- [90] Morgon, N. H.; Coutinho, K. The density-functional theory. **Quim. Nova**, v. 18, p. 44-55, 1995.
- [91] Wolfram Koch; Holthausen, M. C. **A Chemist's Guide to Density Functional Theory**. Second Wiley, 2001.
- [92] Fermi, E. Statistical method to determine some properties of atoms. **Rend Lincei-Sci. Fis.**, v. 22, n. 6, p. 602-607, 1927.
- [93] Thomas, L. H. The calculation of atomic fields. **Math. Proc. Camb. Philos. Soc.**, v. 23, n. 5, p. 542-548, 1927.
- [94] Dirac, P. A. M. Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom. **Math. Proc. Camb. Philos. Soc.**, v. 26, n. 3, p. 376-385, 1930.

- [95] Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Phys. Rev.**, v. 136, n. 3B, p. B864-B871, 1964.
- [96] Parr, R. G. Y., W. **Density-Functional Theory of atoms and molecules.** Springer Netherlands, 1989.
- [97] Drude, P. Elektronentheorie der Metalle; II. Teil. Galvanomagnetische und thermomagnetische Effecte. **Ann. Phys.**, v. 308, p. 369-402, 1900.
- [98] Drude, P. Zur Elektronentheorie der Metalle. **Ann. Phys.**, v. 306, p. 566-613, 1900.
- [99] Sommerfeld, A. Zur Elektronentheorie der Metalle. **Naturwissenschaften**, v. 15, n. 41, p. 825-832, 1927.
- [100] Duarte, H. A. Índices De Reatividade Química A Partir Da Teoria Do Funcional De Densidade: Formalismo E Perspectivas. **Quim. Nova**, v. 24, n. 4, p. 501-508, 2001.
- [101] Vianna, J. D. M.; Fazzio, A.; Canuto, S. **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos.** 2004.
- [102] Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Phys. Rev.**, v. 140, n. 4A, p. A1133-A1138, 1965.
- [103] Yu, H. Y. S.; Li, S. H. L.; Truhlar, D. G. Perspective: Kohn-Sham density functional theory descending a staircase. **J. Chem. Phys.**, v. 145, n. 13, 2016.
- [104] Levine, I. N. **Quantum Chemistry 6Th Ed.** Prentice-Hall Of India Pvt. Limited: 2010.
- [105] Slater, J. C. The Theory of Complex Spectra. **Phys. Rev.**, v. 34, n. 10, p. 1293-1322, 1929.
- [106] Levy, M. Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the &lt;em&gt;v&lt;/em&gt;-representability problem. **Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.**, v. 76, n. 12, p. 6062, 1979.
- [107] Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. **Can. J. Phys.**, v. 58, n. 8, p. 1200-1211, 1980.
- [108] Perdew, J. P.; Burke, K.; Wang, Y. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. **Phys. Rev. B**, v. 57, n. 23, p. 14999-14999, 1998.
- [109] Cococcioni, M. **Correlated Electrons: From Models to Materials.** Institute for Advanced Simulation Düren: Forschungszentrum Jülich GmbH, 2012.

- [110] Ramalho, J. P. P.; Gomes, J. R. B.; Illas, F. Accounting for van der Waals interactions between adsorbates and surfaces in density functional theory based calculations: selected examples. **RSC Adv.**, v. 3, n. 32, p. 13085-13100, 2013.
- [111] Hubbard, J. Electron Correlations in Narrow Energy Bands. **Proc. Royal Soc. Lond.**, v. 276, n. 1365, p. 238-257, 1963.
- [112] Hubbard, J. Electron Correlations in Narrow Energy Bands. III. An Improved Solution. **Proc. Royal Soc. Lond.**, v. 281, n. 1386, p. 401-419, 1964.
- [113] Hubbard, J. Electron Correlations in Narrow Energy Bands. IV. The Atomic Representation. **Proc. Royal Soc. Lond.**, v. 285, n. 1403, p. 542-560, 1965.
- [114] Hubbard, J.; Rimmer, D. E.; Hopgood, F. R. A. Weak covalency in transition metal salts. **Phys. Rev. B**, v. 88, n. 1, p. 13, 1966.
- [115] Anisimov, V. I.; Gunnarsson, O. Density-functional calculation of effective Coulomb interactions in metals. **Phys. Rev. B**, v. 43, n. 10, p. 7570-7574, 1991.
- [116] Anisimov, V. I.; Solovyev, I. V.; Korotin, M. A.; Czyżyk, M. T.; Sawatzky, G. A. Density-functional theory and NiO photoemission spectra. **Phys. Rev. B**, v. 48, n. 23, p. 16929-16934, 1993.
- [117] Anisimov, V. I.; Zaanen, J.; Andersen, O. K. Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I. **Phys. Rev. B**, v. 44, n. 3, p. 943-954, 1991.
- [118] Solovyev, I. V.; Dederichs, P. H.; Anisimov, V. I. Corrected atomic limit in the local-density approximation and the electronic structure of d impurities in Rb. **Phys. Rev. B**, v. 50, n. 23, p. 16861-16871, 1994.
- [119] Liechtenstein, A. I.; Anisimov, V. I.; Zaanen, J. Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators. **Phys. Rev. B**, v. 52, n. 8, p. R5467-R5470, 1995.
- [120] Vaugier, L.; Jiang, H.; Biermann, S. Hubbard U and Hund exchange J in transition metal oxides: Screening versus localization trends from constrained random phase approximation. **Phys. Rev. B**, v. 86, n. 16, p. 165105, 2012.
- [121] Jones, R. O. Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future. **Rev. Mod. Phys.**, v. 87, n. 3, p. 897-923, 2015.
- [122] Grimme, S. Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections. **J. Comput. Chem.**, v. 25, n. 12, p. 1463-1473, 2004.
- [123] Grimme, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. **J. Comput. Chem.**, v. 27, n. 15, p. 1787-1799, 2006.

- [124] Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. **J. Chem. Phys.**, v. 132, n. 15, 2010.
- [125] Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. **J. Comput. Chem.**, v. 32, n. 7, p. 1456-1465, 2011.
- [126] Qi, S. C.; Hayashi, J.; Zhang, L. Recent application of calculations of metal complexes based on density functional theory. **Rsc Adv.**, v. 6, n. 81, p. 77375-77395, 2016.
- [127] Eckert, M. Max von Laue and the discovery of X-ray diffraction in 1912. **Annalen der Physik**, v. 524, n. 5, p. A83-A85, 2012.
- [128] Kittel, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. Rio de Janeiro: 2006.
- [129] Kaxiras, E. **Atomic and Electronic Structure of Solids**. São Paulo: Cambridge University Press, 2007.
- [130] N. W. Ashcroft; Mermin, N. D. **Física do Estado sólido**. São Paulo: Harcourt College Publishers, 2011.
- [131] Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. **Phys. Rev. B**, v. 13, n. 12, p. 5188-5192, 1976.
- [132] Payne, M. C.; Teter, M. P.; Allan, D. C.; Arias, T. A.; Joannopoulos, J. D. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. **Reviews of Modern Physics**, v. 64, n. 4, p. 1045-1097, 1992.
- [133] Phillips, J. C.; Kleinman, L. New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules. **Phys. Rev.**, v. 116, n. 2, p. 287-294, 1959.
- [134] Bachelet, G. B.; Hamann, D. R.; Schluter, M. PSEUDOPOTENTIALS THAT WORK - FROM H TO PU - REPLY. **Phys. Rev. B**, v. 37, n. 9, p. 4798-4798, 1988.
- [135] Troullier, N.; Martins, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. **Phys. Rev. B**, v. 43, n. 3, p. 1993-2006, 1991.
- [136] Vanderbilt, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. **Phys. Rev. B**, v. 41, n. 11, p. 7892-7895, 1990.
- [137] Oliveira, B. G.; U., R. C. M.; Ramos, A. M. N. A topologia molecular QTAIM e a descrição mecânico-quântica de ligações de hidrogênio e ligações de di-hidrogênio. **Quim. Nova**, v. 33, n. 5, p. 1155-1162, 2010.
- [138] Bader, R. F. W. A. Atoms In Molecules. **Acc. Chem. Res.**, v. 18, p. 9-15, 1985.



- [139] Bader, R. F. W.; Hernández-Trujillo, J.; Cortés-Guzmán, F. Chemical bonding: From Lewis to atoms in molecules. **J. Comput. Chem.**, v. 28, p. 4-14, 2007.
- [140] Pinto, M. B.; Soares, A. L.; Mella Orellana, A.; Duarte, H. A.; De Abreu, H. A. Structural, Electronic, and Thermodynamic Properties of the T and B Phases of Niobia: First-Principle Calculations. **J. Phys. Chem. A**, v. 121, n. 12, p. 2399-2409, 2017.
- [141] Morales-García, A.; Soares, A. L.; Dos Santos, E. C.; de Abreu, H. A.; Duarte, H. A. First-Principles Calculations and Electron Density Topological Analysis of Covellite (CuS). **J. Phys. Chem. A**, v. 118, n. 31, p. 5823-5831, 2014.
- [142] Silva, J. C. M.; De Abreu, H. A.; Duarte, H. A. Electronic and structural properties of bulk arsenopyrite and its cleavage surfaces - a DFT study. **Rsc Advances**, v. 5, n. 3, p. 2013-2023, 2015.
- [143] Bader, R. F. W. Definition of Molecular Structure: By Choice or by Appeal to Observation? **J. Phys. Chem. A**, v. 114, n. 28, p. 7431-7444, 2010.
- [144] Bader, R. F. W. Bond Paths Are Not Chemical Bonds. **J. Phys. Chem. A**, v. 113, n. 38, p. 10391-10396, 2009.
- [145] Bader, R. F. W. **Atoms in Molecules: A Quantum Theory**. Oxford, U.K.: Oxford University Press, 1990.
- [146] Bader, R. F. W. A quantum theory of molecular structure and its applications. **Chem. Rev.**, v. 91, n. 5, p. 893-928, 1991.
- [147] Cerpa, E.; Krapp, A.; Flores-Moreno, R.; Donald, K. J.; Merino, G. Influence of Endohedral Confinement on the Electronic Interaction between He atoms: A He<sub>2</sub>C<sub>20</sub>H<sub>20</sub> Case Study. **Chem. Eur. J.**, v. 15, n. 8, p. 1985-1990, 2009.
- [148] Poater, J.; Sola, M.; Bickelhaupt, F. M. A model of the chemical bond must be rooted in quantum mechanics, provide insight, and possess predictive power. **Chem. Eur. J.**, v. 12, n. 10, p. 2902-2905, 2006.
- [149] Haaland, A.; Shorokhov, D. J.; Tverdova, N. V. Topological analysis of electron densities: Is the presence of an atomic interaction line in an equilibrium geometry a sufficient condition for the existence of a chemical bond? **Chem. Eur. J.**, v. 10, n. 24, p. 6210-6210, 2004.
- [150] Becke, A. D.; Edgecombe, K. E. A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems. **J. Chem. Phys.**, v. 92, n. 9, p. 5397-5403, 1990.
- [151] Savin, A.; Jepsen, O.; Flad, J.; Andersen, O. K.; Preuss, H.; Vonschnering, H. G. Electron localization in solid-state structures of the elements - the diamond structure. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 31, n. 2, p. 187-188, 1992.

- [152] Contreras-Garcia, J.; Calatayud, M.; Piquemal, J.-P.; Recio, J. M. Ionic interactions: Comparative topological approach. **Comput. Theor. Chem.**, v. 998, p. 193-201, 2012.
- [153] Silvi, B.; Savin, A. Classification of chemical bonds based on topological analysis of electron localization functions. **Nature**, v. 371, n. 6499, p. 683-686, 1994.
- [154] Henkelman, G.; Uberuaga, B. P.; Jónsson, H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. **J. Chem. Phys.**, v. 113, n. 22, p. 9901-9904, 2000.
- [155] JÓNSSON, H., G. MILLS, ; JACOBSEN, a. K. W. **Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions, in Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations.** WORLD SCIENTIFIC, 2011, p. 385-404.
- [156] Gironcoli, S. d. **Rare Events and Nudged Elastic Bands.** Santa Barbara: 2009.
- [157] Ferreira de Lima, G.; Avelino de Abreu, H.; Anderson Duarte, H., Chapter 6 **Surface reactivity of the sulfide minerals. In Chemical Modelling: Volume 10,** The Royal Society of Chemistry: 2014; Vol. 10, pp 153-182.
- [158] Matta, C. F.; Boyd, R. J.; Becke, A. **The Quantum Theory of Atoms in Molecules: From Solid State to DNA and Drug Design.** Wiley, 2007.
- [159] Laves, F.; Petter, W.; Wulf, H. Die Kristallstruktur von  $\zeta$ -Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. **Naturwissenschaften**, v. 51, n. 24, p. 633-634,
- [160] <https://www.fiz-karlsruhe.de/en/leistungen/kristallographie/icsd.html>. Acesso em: 30 mar. 2018
- [161] Giannozzi, P.; Baroni, S.; Bonini, N.; Calandra, M.; Car, R.; Cavazzoni, C.; Ceresoli, D.; Chiarotti, G. L.; Cococcioni, M.; Dabo, I.; Dal Corso, A.; de Gironcoli, S.; Fabris, S.; Fratesi, G.; Gebauer, R.; Gerstmann, U.; Gougoussis, C.; Kokalj, A.; Lazzeri, M.; Martin-Samos, L.; Marzari, N.; Mauri, F.; Mazzarello, R.; Paolini, S.; Pasquarello, A.; Paulatto, L.; Sbraccia, C.; Scandolo, S.; Sclauzero, G.; Seitsonen, A. P.; Smogunov, A.; Umari, P.; Wentzcovitch, R. M. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. **J. Phys. Condens. Matter**, v. 21, n. 39, 2009.
- [162] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. G. Generalized gradient approximation made simple. **Phys. Rev. Lett.**, v. 77, p. 3865-3868, 1996.

- [163] Perdew, J. P.; Wang, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. **Phys. Rev. B**, v. 45, n. 23, p. 13244-13249, 1992.
- [164] Monkhorst, H. J. a. P., J. D.: S. Special Points For Brillouin-Zone Integrations. **Phys. Rev. B**, v. 13, p. 5188-5192, 1976.
- [165] Lewis, A. S.; Overton, M. L. Nonsmooth optimization via quasi-Newton methods. **Math. Program.**, v. 141, n. 1-2, p. 135-163, 2013.
- [166] Dudarev, S. L.; Botton, G. A.; Savrasov, S. Y.; Humphreys, C. J.; Sutton, A. P. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study. **Phys. Rev. B**, v. 57, n. 3, p. 1505-1509, 1998.
- [167] Otero-de-la-Roza, A.; Blanco, M. A.; Pendas, A. M.; Luana, V. Critic: a new program for the topological analysis of solid-state electron densities. **Comput. Phys. Commun.**, v. 180, n. 1, p. 157-166, 2009.
- [168] Otero-de-la-Roza, A.; Johnson, E. R.; Luana, V. CRITIC2: A program for real-space analysis of quantum chemical interactions in solids. **Comput. Phys. Commun.**, v. 185, n. 3, p. 1007-1018, 2014.
- [169] Kokalj, A. XCrySDen - a new program for displaying crystalline structures and electron densities. **J. Mol. Graph. Model.**, v. 17, n. 3-4, p. 176+, 1999.
- [170] Momma, K.; Izumi, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **J. Appl. Crystallogr.**, v. 44, p. 1272-1276, 2011.
- [171] Perez-Walton, S.; Valencia-Balvin, C.; Dalpian, G. M.; Osorio-Guillen, J. M. Electronic, dielectric, and optical properties of the B phase of niobium pentoxide and tantalum pentoxide by first-principles calculations. **Phys. Status Solidi B**, v. 250, n. 8, p. 1644-1650, 2013.
- [172] Valencia-Balvín, C.; Pérez-Walton, S.; Dalpian, G. M.; Osorio-Guillén, J. M. First-principles equation of state and phase stability of niobium pentoxide. **Comput. Mater. Sci**, v. 81, p. 133-140, 2014.
- [173] Jacob, K. T.; Shekhar, C.; Vinay, M.; Waseda, Y. Thermodynamic Properties of Niobium Oxides. **J. Chem. Eng. Data**, v. 55, n. 11, p. 4854-4863, 2010.
- [174] Zhou, Z. H.; Shi, J. W.; Guo, L. J. A comparative study on structural and electronic properties and formation energy of bulk alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> using first-principles calculations with different density functionals. **Comput. Mater. Sci**, v. 113, p. 117-122, 2016.
- [175] Lide, D. R. **CRC handbook of chemistry and physics**. 85. CRC Press, 2004.

- [176] Blanco, M. A.; Francisco, E.; Luaña, V. GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model. **Comput. Phys. Commun.**, v. 158, n. 1, p. 57-72, 2004.
- [177] Zhang, Y.; Ke, X.; Chen, C.; Yang, J.; Kent, P. R. C. Thermodynamic properties of PbTe, PbSe, and PbS: First-principles study. **Phys. Rev. B**, v. 80, n. 2, p. 024304, 2009.
- [178] Feng, S.; Li, S.; Fu, H. First-principle calculation and quasi-harmonic Debye model prediction for elastic and thermodynamic properties of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. **Comput. Mater. Sci**, v. 82, p. 45-49, 2014.
- [179] Otero-de-la-Roza, A.; Abbasi-Perez, D.; Luana, V. GIBBS2: A new version of the quasiharmonic model code. II. Models for solid-state thermodynamics, features and implementation. **Comput. Phys. Commun.**, v. 182, n. 10, p. 2232-2248, 2011.
- [180] Otero-de-la-Roza, A.; Luana, V. GIBBS2: A new version of the quasi-harmonic model code. I. Robust treatment of the static data. **Comput. Phys. Commun.**, v. 182, n. 8, p. 1708-1720, 2011.
- [181] Kodama, H.; Kikuchi, T.; Goto, M. Relative stabilities of several forms of niobium pentoxide. **J. Less Common. Met.**, v. 29, n. 4, p. 415-421, 1972.
- [182] Jose, R.; Thavasi, V.; Ramakrishna, S. Metal Oxides for Dye-Sensitized Solar Cells. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 92, n. 2, p. 289-301, 2009.
- [183] Sayama, K.; Sugihara, H.; Arakawa, H. Photoelectrochemical Properties of a Porous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Electrode Sensitized by a Ruthenium Dye. **Chem. Mater.**, v. 10, n. 12, p. 3825-3832, 1998.
- [184] Chen, X.; Shen, S.; Guo, L.; Mao, S. S. Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation. **Chem. Rev.**, v. 110, n. 11, p. 6503-6570, 2010.
- [185] Brayner, R.; Bozon-Verduraz, F. Niobium pentoxide prepared by soft chemical routes: morphology, structure, defects and quantum size effect. **PCCP**, v. 5, n. 7, p. 1457-1466, 2003.
- [186] (accessed 01/02/2016).
- [187] Zhang, W.; Wu, W.; Wang, X.; Cheng, X.; Yan, D.; Shen, C.; Peng, L.; Wang, Y.; Bai, L. The investigation of NbO<sub>2</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electronic structure by XPS, UPS and first principles methods. **Surf. Interface Anal.**, v. 45, n. 8, p. 1206-1210, 2013.
- [188] Tran, F.; Blaha, P. Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential. **Phys. Rev. Lett.**, v. 102, n. 22, p. 226401, 2009.

- [189] Foo, G. S.; Wei, D.; Sholl, D. S.; Sievers, C. Role of Lewis and Bronsted Acid Sites in the Dehydration of Glycerol over Niobia. **Acs Catalysis**, v. 4, n. 9, p. 3180-3192, 2014.
- [190] De Santis, L.; Resta, R. Surface reconstructions and bonding via the electron localization function: the case of Si(001). **Solid State Commun.**, v. 111, n. 10, p. 583-588, 1999.
- [191] Pauling, L. The Energy Of Single Bonds And The Relative Electronegativity Of Atoms. In The Nature Of The Chemical Bond. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 54, p. 3570-3582, 1932.
- [192] Mori-Sanchez, P.; Pendas, A. M.; Luana, V. A classification of covalent, ionic, and metallic solids based on the electron density. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 124, n. 49, p. 14721-14723, 2002.
- [193] Otero-de-la-Roza, A.; Luana, V. Topological Characterization of the Electron Density Laplacian in Crystals. The Case of the Group IV Elements. **J. Chem. Theory Comput.**, v. 6, n. 12, p. 3761-3779, 2010.
- [194] Martín Pendás, A.; Costales, A.; Blanco, M. A.; Recio, J. M.; Luaña, V. Local compressibilities in crystals. **Phys. Rev. B**, v. 62, n. 21, p. 13970-13978, 2000.
- [195] Gerward, L.; Olsen, J. S. Post-rutile high-pressure phases in TiO<sub>2</sub>. **J. Appl. Crystallogr.**, v. 30, p. 259-264, 1997.
- [196] Mohamad, M.; Haq, B. U.; Ahmed, R.; Shaari, A.; Ali, N.; Hussain, R. A density functional study of structural, electronic and optical properties of titanium dioxide: Characterization of rutile, anatase and brookite polymorphs. **Mater. Sci. Semicond. Process.**, v. 31, p. 405-414, 2015.
- [197] Rade, L. L.; Lemos, C. O. T.; Barrozo, M. A. S.; Ribas, R. M.; Monteiro, R. S.; Hori, C. E. Optimization of continuous esterification of oleic acid with ethanol over niobic acid. **Renew. Energ.**, v. 115, p. 208-216, 2018.
- [198] Yang, F.; Liu, Q.; Bai, X.; Du, Y. Conversion of biomass into 5-hydroxymethylfurfural using solid acid catalyst. **Bioresour. Technol.**, v. 102, n. 3, p. 3424-3429, 2011.
- [199] Sun, Q.; Fu, Y.; Yang, H.; Auroux, A.; Shen, J. Dehydration of methanol to dimethyl ether over Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and NbOPO<sub>4</sub> catalysts: Microcalorimetric and FT-IR studies. **J. Mol. Catal. A: Chem.**, v. 275, n. 1-2, p. 183-193, 2007.
- [200] Guimarães, I. R.; Oliveira, L. C. A.; Queiroz, P. F.; Ramalho, T. C.; Pereira, M.; Fabris, J. D.; Ardisson, J. D. Modified goethites as catalyst for oxidation of quinoline:

Evidence of heterogeneous Fenton process. **Appl. Catal., A**, v. 347, n. 1, p. 89-93, 2008.

[201] Silva, A. C.; Oliveira, D. Q. L.; Oliveira, L. C. A.; Anastácio, A. S.; Ramalho, T. C.; Lopes, J. H.; Carvalho, H. W. P.; Torres, C. E. R. Nb-containing hematites  $\text{Fe}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ : The role of  $\text{Nb}^{5+}$  on the reactivity in presence of the  $\text{H}_2\text{O}_2$  or ultraviolet light. **Appl. Catal., A**, v. 357, n. 1, p. 79-84, 2009.

[202] Oliveira, L. C. A.; Portilho, M. F.; Silva, A. C.; Taroco, H. A.; Souza, P. P. Modified niobia as a bifunctional catalyst for simultaneous dehydration and oxidation of glycerol. **Appl. Catal., B**, v. 117–118, p. 29-35, 2012.

[203] Oliveira, H. S.; Resende, J. M.; Souza, P. P.; Patricio, P. S. O.; Oliveira, L. C. A. Synthetic Niobium Oxyhydroxide as a Bifunctional Catalyst for Production of Ethers and Allyl Alcohol from Waste Glycerol. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 28, n. 11, p. 2244-2253, 2017.

[204] do Prado, N. T.; Oliveira, L. C. A. Nanostructured niobium oxide synthesized by a new route using hydrothermal treatment: High efficiency in oxidation reactions. **Appl. Catal., B**, v. 205, p. 481-488, 2017.

[205] Chagas, P.; Oliveira, H. S.; Mambrini, R.; Le Hyaric, M.; de Almeida, M. V.; Oliveira, L. C. A. A novel hydrofobic niobium oxyhydroxide as catalyst: Selective cyclohexene oxidation to epoxide. **Appl. Catal., A**, v. 454, n. Supplement C, p. 88-92, 2013.

[206] Zhuang, X.-J.; Xia, Q.-N.; Wang, Y.-Q.; Tsang, S. C. E.; Gong, X.-Q. Hydrodeoxygenation of butyric acid at multi-functional  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  catalyst: A density functional theory study. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 41, n. 41, p. 18502-18508, 2016.

[207] Martins, J. B. L.; Fialho, T. A. S. Interaction of pyridine on  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . **Comput. Theor. Chem.**, v. 732, n. 1-3, p. 1-5, 2005.

[208] B. Pinto, M.; Soares, A. L.; Quintão, M. C.; Duarte, H. A.; De Abreu, H. A. Unveiling the Structural and Electronic Properties of the B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Surfaces and Their Interaction with  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$ . **J. Phys. Chem. C**, 2018.

[209] de Oliveira, C.; de Lima, G. F.; de Abreu, H. A.; Duarte, H. A. Reconstruction of the Chalcopyrite Surfaces-A DFT Study. **J. Phys. Chem. C**, v. 116, n. 10, p. 6357-6366, 2012.

[210] Soares, A. L.; Dos Santos, E. C.; Morales-Garcia, A.; Duarte, H. A.; De Abreu, H. A. The Stability and Structural, Electronic and Topological Properties of Covellite (001) Surfaces. **Chemistryselect**, v. 1, n. 11, p. 2730-2741, 2016.

- [211] Laasonen, K.; Pasquarello, A.; Car, R.; Lee, C.; Vanderbilt, D. Car-parrinello molecular-dynamics with vanderbilt ultrasoft pseudopotentials. **Phys. Rev. B**, v. 47, n. 16, p. 10142-10153, 1993.
- [212] Faulon J. L.; Visco D. P.; D., R. **Rev. Comput. Chem.**, John Wiley & Sons, Inc, 2005.
- [213] Ramamoorthy, M.; Vanderbilt, D.; King-Smith, R. D. First-principles calculations of the energetics of stoichiometric TiO<sub>2</sub> surfaces. **Phys. Rev. B**, v. 49, n. 23, p. 16721-16727, 1994.
- [214] Perron, H.; Domain, C.; Roques, J.; Drot, R.; Simoni, E.; Catalette, H. Optimisation of accurate rutile TiO<sub>2</sub> (110), (100), (101) and (001) surface models from periodic DFT calculations. **Theor. Chem. Acc.**, v. 117, n. 4, p. 565-574, 2007.
- [215] Calle-Vallejo, F.; Loffreda, D.; Koper, M. T. M.; Sautet, P. Introducing structural sensitivity into adsorption-energy scaling relations by means of coordination numbers. **Nat. Chem**, v. 7, n. 5, p. 403-410, 2015.
- [216] Hammerschmidt, L.; Quennet, M.; Töpfer, K.; Paulus, B. Low-index surfaces of CoSb<sub>3</sub> skutterudites from first principles. **Surf. Sci.**, v. 637–638, p. 124-131, 2015.
- [217] Ventura, W. M.; Batalha, D. C.; Fajardo, H. V.; Taylor, J. G.; Marins, N. H.; Noremberg, B. S.; Tanski, T.; Carreno, N. L. V. Low temperature liquid phase catalytic oxidation of aniline promoted by niobium pentoxide micro and nanoparticles. **Catal. Commun.**, v. 99, p. 135-140, 2017.
- [218] Lacerda, L. C. T.; dos Santos Pires, M.; Corrêa, S.; Oliveira, L. C. A.; Ramalho, T. C. Oxidative dehydration reaction of glycerol into acrylic acid: A first-principles prediction of structural and thermodynamic parameters of a bifunctional catalyst. **Chem. Phys. Lett.**, v. 651, p. 161-167, 2016.
- [219] Corma, A.; Iborra, S.; Velty, A. Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals. **Chem. Rev.**, v. 107, n. 6, p. 2411-2502, 2007.
- [220] Shanks, B. H. Conversion of Biorenewable Feedstocks: New Challenges in Heterogeneous Catalysis. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 49, n. 21, p. 10212-10217, 2010.
- [221] Jiang, Y.; Ding, D. C.; Zhao, S.; Zhu, H. Y.; Kenttamaa, H. I.; Abu-Omar, M. M. Renewable thermoset polymers based on lignin and carbohydrate derived monomers. **Green Chem.**, v. 20, n. 5, p. 1131-1138, 2018.
- [222] Tomaszewska, J.; Bielinski, D.; Binczarski, M.; Berłowska, J.; Dziugan, P.; Piotrowski, J.; Stanishevsky, A.; Witonska, I. A. Products of sugar beet processing as

raw materials for chemicals and biodegradable polymers. **Rsc Adv.**, v. 8, n. 6, p. 3161-3177, 2018.

[223] Herbst, A.; Janiak, C. MOF catalysts in biomass upgrading towards value-added fine chemicals. **Crystengcomm**, v. 19, n. 29, p. 4092-4117, 2017.

[224] Guo, B.; Ye, L.; Tang, G. F.; Zhang, L.; Yue, B.; Tsang, S. C. E.; He, H. Y. Effect of Bronsted/Lewis Acid Ratio on Conversion of Sugars to 5-Hydroxymethylfurfural over Mesoporous Nb and Nb-W Oxides. **Chin. J. Chem.** v. 35, n. 10, p. 1529-1539, 2017.

[225] Tang, X.; Wei, J. N.; Ding, N.; Sun, Y.; Zeng, X. H.; Hu, L.; Liu, S. J.; Lei, T. Z.; Lin, L. Chemoselective hydrogenation of biomass derived 5-hydroxymethylfurfural to diols: Key intermediates for sustainable chemicals, materials and fuels. **Renew Sust. Energ. Rev.**, v. 77, p. 287-296, 2017.

[226] Assary, R. S.; Kim, T.; Low, J. J.; Greeley, J.; Curtiss, L. A. Glucose and fructose to platform chemicals: understanding the thermodynamic landscapes of acid-catalysed reactions using high-level ab initio methods. **PCCP**, v. 14, n. 48, p. 16603-16611, 2012.

[227] Assary, R. S.; Curtiss, L. A. Comparison of Sugar Molecule Decomposition through Glucose and Fructose: A High-Level Quantum Chemical Study. **Energy & Fuels**, v. 26, n. 2, p. 1344-1352, 2012.

[228] Qian, X.; Nimlos, M. R.; Davis, M.; Johnson, D. K.; Himmel, M. E. Ab initio molecular dynamics simulations of  $\beta$ -d-glucose and  $\beta$ -d-xylose degradation mechanisms in acidic aqueous solution. **Carbohydr. Res.**, v. 340, n. 14, p. 2319-2327, 2005.

[229] James, O. O.; Maity, S.; Usman, L. A.; Ajanaku, K. O.; Ajani, O. O.; Siyanbola, T. O.; Sahu, S.; Chaubey, R. Towards the conversion of carbohydrate biomass feedstocks to biofuels via hydroxymethylfurfural. **Energy Environ. Sci.**, v. 3, n. 12, p. 1833-1850, 2010.

[230] Kunkes, E. L.; Simonetti, D. A.; West, R. M.; Serrano-Ruiz, J. C.; Gärtner, C. A.; Dumesic, J. A. Catalytic Conversion of Biomass to Monofunctional Hydrocarbons and Targeted Liquid-Fuel Classes. **Science**, v. 322, n. 5900, p. 417, 2008.

[231] Elsayed, I.; Mashaly, M.; Eltaweel, F.; Jackson, M. A.; Hassan, E. Dehydration of glucose to 5-hydroxymethylfurfural by a core-shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H magnetic nanoparticle catalyst. **Fuel**, v. 221, p. 407-416, 2018.

[232] Hou, Q. D.; Zhen, M. N.; Liu, L.; Chen, Y.; Huang, F.; Zhang, S. Q.; Li, W. Z.; Ju, M. T. Tin phosphate as a heterogeneous catalyst for efficient dehydration of glucose



- into 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquid. **Appl. Catal. B Environ.**, v. 224, p. 183-193, 2018.
- [233] Marianou, A. A.; Michailof, C. M.; Pineda, A.; Iliopoulou, E. F.; Triantafyllidis, K. S.; Lappas, A. A. Effect of Lewis and Bronsted acidity on glucose conversion to 5-HMF and lactic acid in aqueous and organic media. **Appl. Catal. A - Gen.**, v. 555, p. 75-87, 2018.
- [234] Li, G. N.; Pidko, E. A.; Hensen, E. J. M. A Periodic DFT Study of Glucose to Fructose Isomerization on Tungstite ( $\text{WO}_3$  center dot  $\text{H}_2\text{O}$ ): Influence of Group IV-VI Dopants and Cooperativity with Hydroxyl Groups. **Acs Catalysis**, v. 6, n. 7, p. 4162-4169, 2016.
- [235] Nakajima, K.; Noma, R.; Kitano, M.; Hara, M. Titania as an Early Transition Metal Oxide with a High Density of Lewis Acid Sites Workable in Water. **J. Phys. Chem. C**, v. 117, n. 31, p. 16028-16033, 2013.
- [236] Yang, G.; Pidko, E. A.; Hensen, E. J. M. The Mechanism of Glucose Isomerization to Fructose over Sn-BEA Zeolite: A Periodic Density Functional Theory Study. **Chemsuschem**, v. 6, n. 9, p. 1688-1696, 2013.
- [237] Loerbroks, C.; van Rijn, J.; Ruby, M. P.; Tong, Q.; Schuth, F.; Thiel, W. Reactivity of Metal Catalysts in Glucose-Fructose Conversion. **Chem. Eur. J.**, v. 20, n. 38, p. 12298-12309, 2014.
- [238] Glendening E. D., Landis C. R. Weinhold F.; Natural bond orbital methods. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 2, n. 1, p. 1-42, 2012.
- [239] Bermejo-Deval, R.; Assary, R. S.; Nikolla, E.; Moliner, M.; Román-Leshkov, Y.; Hwang, S.-J.; Palsdottir, A.; Silverman, D.; Lobo, R. F.; Curtiss, L. A.; Davis, M. E. Metalloenzyme-like catalyzed isomerizations of sugars by Lewis acid zeolites. **Proc. Natl. Acad. Sci.**, v. 109, n. 25, p. 9727-9732, 2012.
- [240] Pidko, E. A.; Degirmenci, V.; Hensen, E. J. M. On the Mechanism of Lewis Acid Catalyzed Glucose Transformations in Ionic Liquids. **Chemcatchem**, v. 4, n. 9, p. 1263-1271, 2012.
- [241] Yang, G.; Pidko, E. A.; Hensen, E. J. M. Mechanism of Brønsted acid-catalyzed conversion of carbohydrates. **J. Catal.**, v. 295, p. 122-132, 2012.
- [242] Liu, D.; Nimlos, M. R.; Johnson, D. K.; Himmel, M. E.; Qian, X. Free Energy Landscape for Glucose Condensation Reactions. **J. Phys. Chem. A**, v. 114, n. 49, p. 12936-12944, 2010.

- [243] Caratzoulas, S.; Vlachos, D. G. Converting fructose to 5-hydroxymethylfurfural: a quantum mechanics/molecular mechanics study of the mechanism and energetics. **Carbohydr. Res.**, v. 346, n. 5, p. 664-672, 2011.
- [244] Choudhary, V.; Burnett, R. I.; Vlachos, D. G.; Sandler, S. I. Dehydration of Glucose to 5-(Hydroxymethyl)furfural and Anhydroglucose: Thermodynamic Insights. **J. Phys. Chem. C**, v. 116, n. 8, p. 5116-5120, 2012.

## *ANEXOS DA TESE*

<i>ANEXOS DA TESE</i> .....	121
<i>Lista de Figuras</i> .....	122
<i>Lista de Tabelas</i> .....	123
<i>Anexo I</i> .....	124
ESTUDO DE <i>BULK</i> DA NIÓBIA: FASES T E B .....	124
<i>Anexo II</i> .....	131
SUPERFÍCIE E ADSORÇÃO .....	131

## *Lista de Figuras*

- Figura S3.1.1:** (a) Teste de convergência para a energia de corte e (b) tempo de cálculo em função da energia de corte, para T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Cálculos realizados com a malha de pontos **k** (4×4×4)..... 125
- Figura S3.1.2:** (a) Teste de convergência da malha de pontos **k** e b) tempo de cálculo em função da malha de pontos, para as fases Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-T e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-B. Cálculos realizados com a energia de corte de 60 Ry..... 126
- Figura S3.1.3:** Energia total obtida em ciclo autoconsistente impondo diferentes momentos magnéticos totais na simulação das fases (a) T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e (b) B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>..... 127
- Figura S4.1.1:** Modelo de *slab* com diferentes números de camadas (n) no plano (100) da fase B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. (a) n = 1, (b) n = 2, (c) n = 3, (d) n = 4, (e) n = 5 e (f) n = 6. (g) energia de formação da superfície (001) em função do número de camadas (n). ..... 131
- Figura S4.1.2:** Representação da vista superior das superfícies (i) antes e (ii) depois da otimização: (a) plano (001); (b) planos (010)-1; (c) plano (010)-2; (d) plano (001); (e) plano (110)..... 132
- Figura S4.1.3:** Estrutura da superfície otimizada. Distâncias de ligação (em Angstrom) e ângulos (em graus) são mostrados. .... 133
- Figura S4.1.4:** PDOS sobre os átomos: (a) superfície (b) H<sub>2</sub>O molecular adsorvidas e (c) espécies HO<sub>2</sub> – e H<sup>+</sup> adsorvidas. Surf = superfície..... 133
- Figura S4.1.5:** Peróxido de hidrogênio adsorvido de forma dissociada, HO<sub>2</sub> – e H<sup>+</sup>, na superfície (010)-2, (a) vista lateral e (b) vista superior. Distâncias em Angstrom..... 134

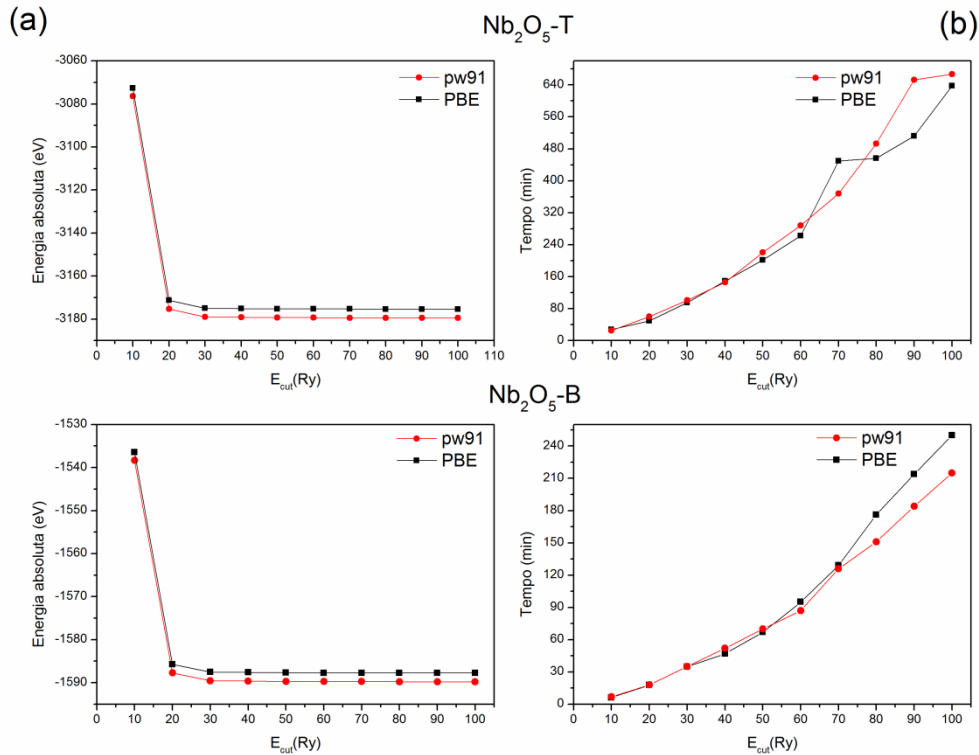
## *Lista de Tabelas*

**Tabela S3.1.1:** Valores da densidade eletrônica ( $\rho(r_c)$ ) e laplaciano ( $\nabla^2\rho(r_c)$ ) nos pontos críticos (CPs) da fase T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. CHM é o significado químico. .... 127

**Tabela S3.1.2:** Valores da densidade eletrônica ( $\rho(r_c)$ ) e laplaciano ( $\nabla^2\rho(r_c)$ ) nos pontos críticos (CPs) da fase B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. CHM é o significado químico. .... 130

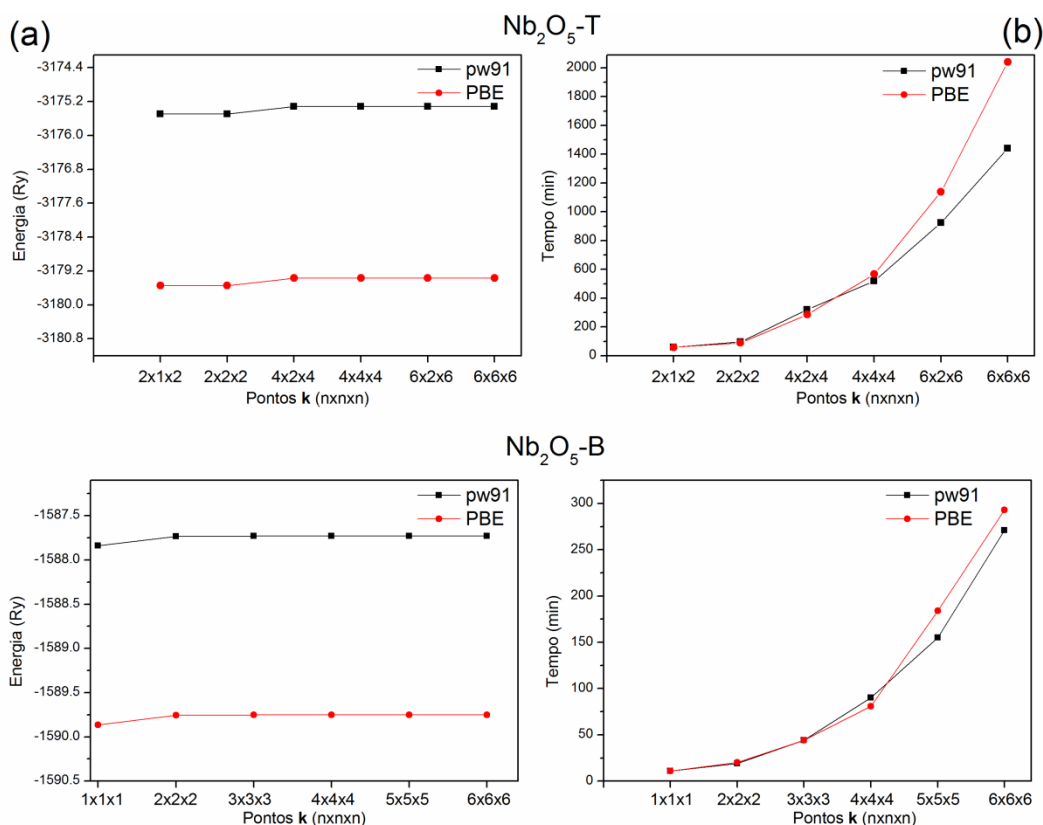
### ESTUDO DE *BULK* DA NIÓBIA: FASES T E B

Cálculos no ponto usando o QE foram realizados com diferentes funcionais  $xc$  (PBE e PW91) e os resultados de energia e tempo de cálculo de cada um são apresentados nos gráficos da figura S3.1.1. Na figura S3.1.1a são mostrados os gráficos das variações do raio de corte da energia cinética da função de onda expandida em bases de ondas planas, denominada de energia de corte ( $E_{\text{cut}}$ ), com a malha de pontos  $\mathbf{k}$  4x4x4 sendo a mesma para ambas as fases. O critério de convergência usado para os testes foi a variação na energia total menor que  $10^{-3}$  Ry/átomo. A análise dos gráficos indica que para energias de corte superiores a 60 Ry não são contabilizadas variações consideráveis para os dois funcionais de  $xc$  testados em ambas as fases, sendo suficiente para a convergência da energia eletrônica total. O tempo de cálculo com  $E_{\text{cut}}$  igual a 60 Ry não apresentou variação significativa entre os funcionais de  $xc$  para as duas fases (figura S3.1.1b).



**Figura S3.1.1:** (a) Teste de convergência para a energia de corte e (b) tempo de cálculo em função da energia de corte, para T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Cálculos realizados com a malha de pontos **k** (4×4×4).

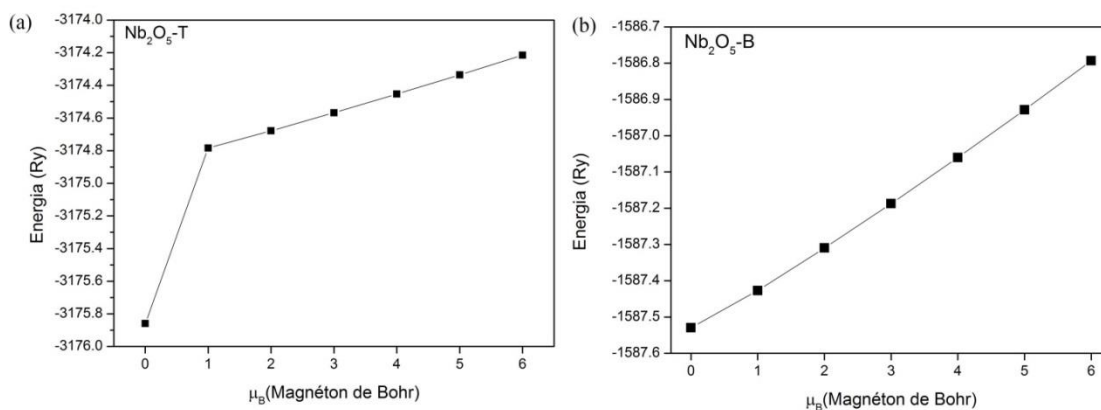
A figura S3.1.2a mostra a variação da malha de pontos **k** com os mesmos funcionais citados anteriormente, mantendo constante a energia de corte em 60 Ry. Em todos os modelos avaliados a integração na zona de Brillouin<sup>[128]</sup> foi feita com base no esquema de Monkhorst-Pack.<sup>[131]</sup> No estudo de convergência da fase T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a convergência foi alcançada com uma malha de 4x2x4 para os dois funcionais de *xc* testados. Para a fase B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a convergência da energia total é alcançada com uma malha de pontos **k** 2x2x2 para o funcional *xc* PBE e 3x3x3 para o PW91.



**Figura S3.1.2:** (a) Teste de convergência da malha de pontos  $\mathbf{k}$  e b) tempo de cálculo em função da malha de pontos, para as fases Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-T e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-B. Cálculos realizados com a energia de corte de 60 Ry.

O número de oxidação do Nb nas duas fases é +5 ( $4d^0 5s^0$ ), sendo assim espera-se que todos os *spins* estejam compensados, isto é, que o sistema apresente momento magnético nulo ( $0\mu_B/\text{célula}$ ). Nesse sentido, dois testes foram feitos para avaliar a magnetização: primeiro com o valor fixo de magnetização e o segundo o cálculo é iniciado com magnetização sendo permitido o sistema adquirir o melhor valor de magnetização. A figura S3.1.3 mostra o resultado do primeiro caso para as duas fases, nele pode-se observar que a energia total do sistema aumenta com o aumento dos valores de magnéton de Bohr, mostrando que a menor energia é obtida quando não se impõe momento magnético no sistema. No segundo caso todas as combinações possíveis para o momento magnético relacionado a cada átomo de Nb foram investigados e o sistema evoluiu para magnetização total igual a zero, confirmando o comportamento diamagnético de ambas as fases.





**Figura S3.1.3:** Energia total obtida em ciclo autoconsistente impondo diferentes momentos magnéticos totais na simulação das fases (a) T- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e (b) B- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

**Tabela S3.1.1:** Valores da densidade eletrônica ( $\rho(r_c)$ ) e laplaciano ( $\nabla^2\rho(r_c)$ ) nos pontos críticos (CPs) da fase T- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . CHM é o significado químico.

CPs	$\rho(r_c)^*$	$\nabla^2\rho(r_c)^{**}$	CHM
Nb1 <sup>bp</sup>			
Nb2 <sup>bp</sup>			
O1			
O2			
O3			
b <sub>1</sub>	0,0923	0,2500	Nb-O
b <sub>2</sub>	0,1142	0,3128	Nb-O
b <sub>3</sub>	0,1128	0,3077	Nb-O
b <sub>4</sub>	0,0079	0,2633	Nb-O
b <sub>5</sub>	0,1180	0,3571	Nb-O
b <sub>6</sub>	0,1712	0,5692	Nb-O
b <sub>7</sub>	0,0573	0,1634	Nb-O
b <sub>8</sub>	0,0715	0,2340	Nb-O
b <sub>9</sub>	0,0877	0,2805	Nb-O
b <sub>10</sub>	0,0683	0,1788	Nb-O
b <sub>11</sub>	0,1287	0,4033	Nb-O
b <sub>12</sub>	0,0996	0,2399	Nb-O
b <sub>13</sub>	0,0877	0,2805	Nb-O
b <sub>14</sub>	0,1310	0,4432	Nb-O
b <sub>15</sub>	0,1781	0,6192	Nb-O
b <sub>16</sub>	0,1020	0,2728	Nb-O
b <sub>17</sub>	0,1114	0,3261	Nb-O
b <sub>18</sub>	0,0849	0,2811	Nb-O
b <sub>19</sub>	0,0951	0,2870	Nb-O
b <sub>20</sub>	0,1430	0,4536	Nb-O
b <sub>21</sub>	0,1134	0,3525	Nb-O
b <sub>22</sub>	0,1894	0,6828	Nb-O

b <sub>23</sub>	0,0980	0,2957	Nb-O
b <sub>24</sub>	0,1275	0,4411	Nb-O
b <sub>25</sub>	0,0813	0,2708	Nb-O
b <sub>26</sub>	0,0678	0,1862	Nb-O
b <sub>27</sub>	0,0782	0,2612	Nb-O
b <sub>28</sub>	0,0812	0,2621	Nb-O
b <sub>29</sub>	0,0833	0,2693	Nb-O
b <sub>30</sub>	0,0833	0,2769	Nb-O
b <sub>31</sub>	0,0850	0,3087	Nb-O
b <sub>32</sub>	0,0867	0,2717	Nb-O
b <sub>33</sub>	0,0892	0,2597	Nb-O
b <sub>34</sub>	0,1184	0,3616	Nb-O
b <sub>35</sub>	0,1198	0,3598	Nb-O
b <sub>36</sub>	0,1214	0,4037	Nb-O
b <sub>37</sub>	0,1272	0,4006	Nb-O
b <sub>38</sub>	0,1007	0,2462	Nb-O
b <sub>39</sub>	0,1012	0,2435	Nb-O
b <sub>40</sub>	0,1054	0,3094	Nb-O
b <sub>41</sub>	0,1062	0,2734	Nb-O
b <sub>42</sub>	0,1123	0,3160	Nb-O
b <sub>43</sub>	0,1305	0,4033	Nb-O
b <sub>44</sub>	0,1341	0,4292	Nb-O
b <sub>45</sub>	0,1420	0,4279	Nb-O
b <sub>46</sub>	0,1726	0,5879	Nb-O
b <sub>47</sub>	0,1741	0,5962	Nb-O
b <sub>48</sub>	0,1757	0,5610	Nb-O
b <sub>49</sub>	0,1783	0,6122	Nb-O
b <sub>50</sub>	0,1862	0,6522	Nb-O
r <sub>1</sub>	0,0011	0,0213	
r <sub>2</sub>	0,0176	0,0676	
r <sub>3</sub>	0,0007	0,0019	
r <sub>4</sub>	0,0008	0,0050	
r <sub>5</sub>	0,0008	0,0048	
r <sub>6</sub>	0,0008	0,0049	
r <sub>7</sub>	0,0008	0,0098	
r <sub>8</sub>	0,0009	0,0068	
r <sub>9</sub>	0,0009	0,0162	
r <sub>10</sub>	0,0009	0,0042	
r <sub>11</sub>	0,0010	0,0038	
r <sub>12</sub>	0,0011	0,0002	
r <sub>13</sub>	0,0017	0,0138	
r <sub>14</sub>	0,0017	0,0090	
r <sub>15</sub>	0,0018	0,0122	
r <sub>16</sub>	0,0019	0,0070	
r <sub>17</sub>	0,0020	0,0011	
r <sub>18</sub>	0,0021	0,0096	

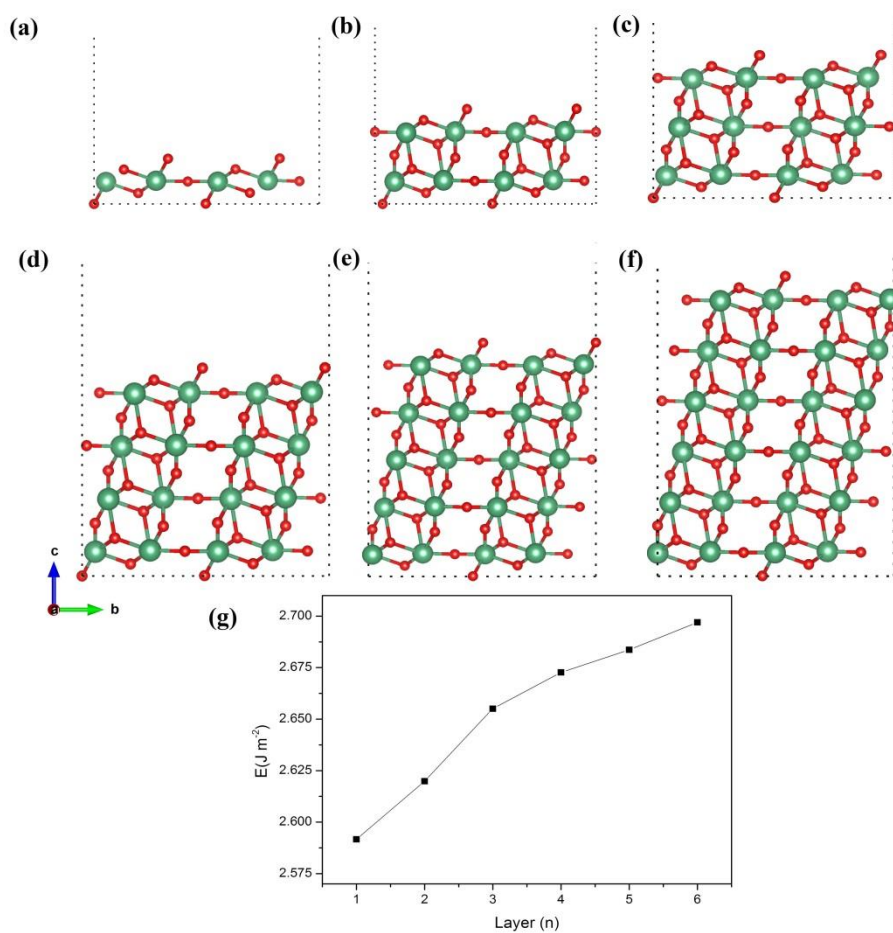
r <sub>19</sub>	0,0022	0,0092
r <sub>20</sub>	0,0025	0,0120
r <sub>21</sub>	0,0026	0,0159
r <sub>22</sub>	0,0026	0,0088
r <sub>23</sub>	0,0026	0,0107
r <sub>24</sub>	0,0031	0,0090
r <sub>25</sub>	0,0032	0,0162
r <sub>26</sub>	0,0033	0,0139
r <sub>27</sub>	0,0038	0,0129
r <sub>28</sub>	0,0039	0,0119
r <sub>29</sub>	0,0039	-0,1300
r <sub>30</sub>	0,0042	0,0144
r <sub>31</sub>	0,0042	0,0184
r <sub>32</sub>	0,0047	0,0128
r <sub>33</sub>	0,0050	0,0098
r <sub>34</sub>	0,0050	0,0092
r <sub>35</sub>	0,0051	-0,0164
r <sub>36</sub>	0,0081	0,0391
r <sub>37</sub>	0,0085	0,0325
r <sub>38</sub>	0,0166	0,0551
r <sub>39</sub>	0,0270	0,0795
r <sub>40</sub>	0,0271	0,0962
r <sub>41</sub>	0,0304	0,1183
r <sub>42</sub>	0,0334	0,0987
r <sub>43</sub>	0,0346	0,1190
r <sub>44</sub>	0,0357	0,1196
r <sub>45</sub>	0,0366	0,1662
r <sub>46</sub>	0,0379	0,1394
r <sub>47</sub>	0,0381	0,1748
c <sub>1</sub>	0,0019	0,0164
c <sub>3</sub>	0,0021	0,0178
c <sub>2</sub>	0,0024	0,0164

---

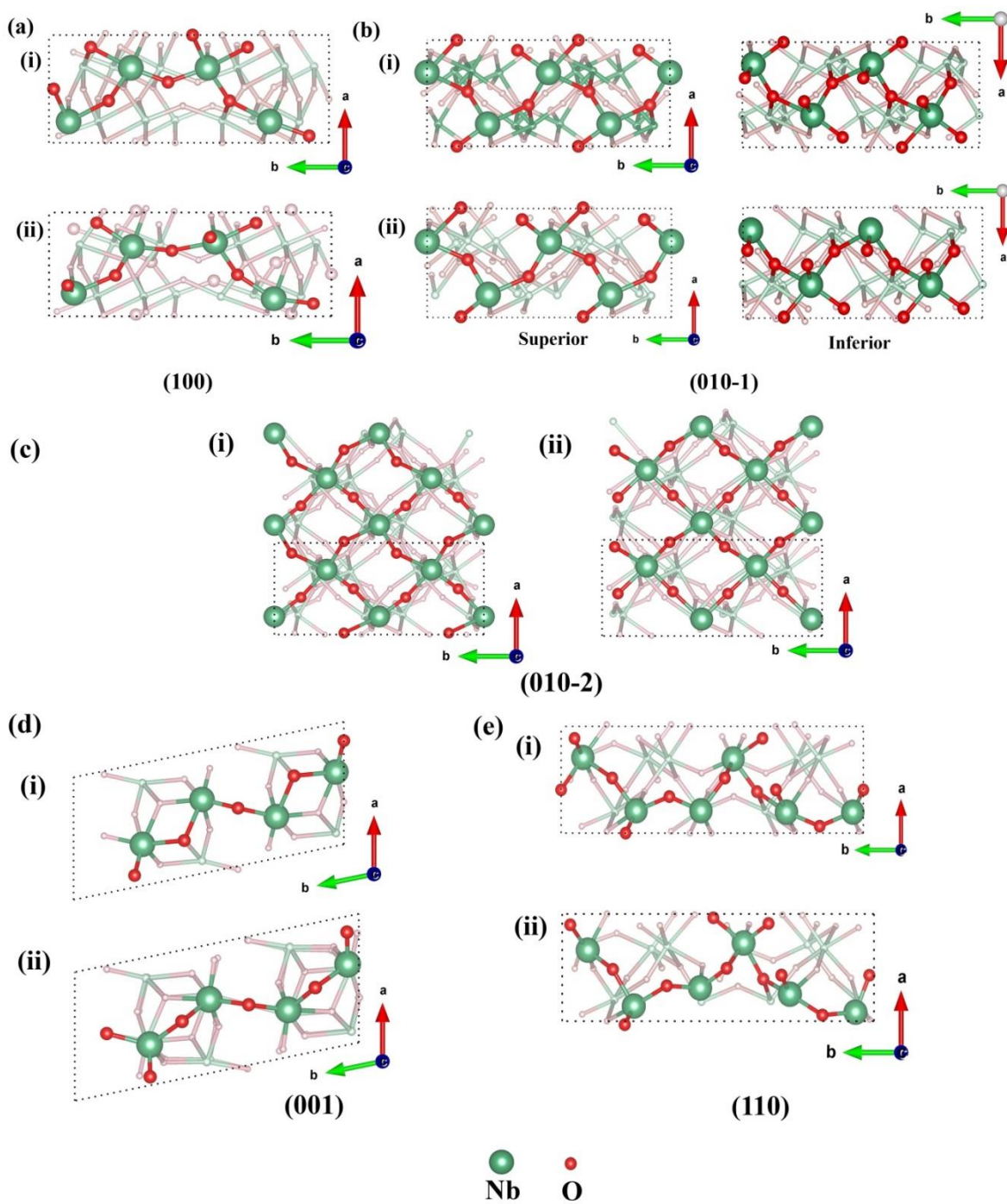
**Tabela S3.1.2:** Valores da densidade eletrônica ( $\rho(r_c)$ ) e laplaciano ( $\nabla^2\rho(r_c)$ ) nos pontos críticos (CPs) da fase B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. CHM é o significado químico.

CPs	$\rho(r_c)^*$	$\nabla^2\rho(r_c)^{**}$	CM
Nb			
O1_			
O2_			
O3_			
b <sub>1</sub>	0,1489	0,4851	Nb-O
b <sub>2</sub>	0,1022	0,3446	Nb-O
b <sub>3</sub>	0,0840	0,2671	Nb-O
b <sub>4</sub>	0,1981	0,7156	Nb-O
b <sub>5</sub>	0,1369	0,4586	Nb-O
b <sub>6</sub>	0,0685	0,2209	Nb-O
b <sub>7</sub>	0,0685	0,2210	Nb-O
b <sub>8</sub>	0,0840	0,2671	Nb-O
b <sub>9</sub>	0,1022	0,3446	Nb-O
b <sub>10</sub>	0,1369	0,4584	Nb-O
b <sub>11</sub>	0,1489	0,4852	Nb-O
b <sub>12</sub>	0,1982	0,7150	Nb-O
r <sub>1</sub>	0,0016	0,0044	
r <sub>2</sub>	0,0017	0,0136	
r <sub>3</sub>	0,0040	0,0116	
r <sub>4</sub>	0,0057	0,0167	
r <sub>5</sub>	0,0057	0,0273	
r <sub>6</sub>	0,0098	0,0461	
r <sub>7</sub>	0,0100	0,0370	
r <sub>8</sub>	0,0239	0,5325	

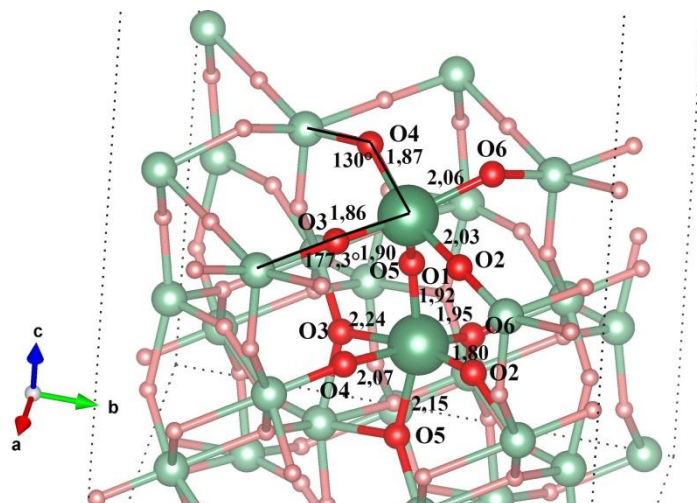
## SUPERFÍCIE E ADSORÇÃO



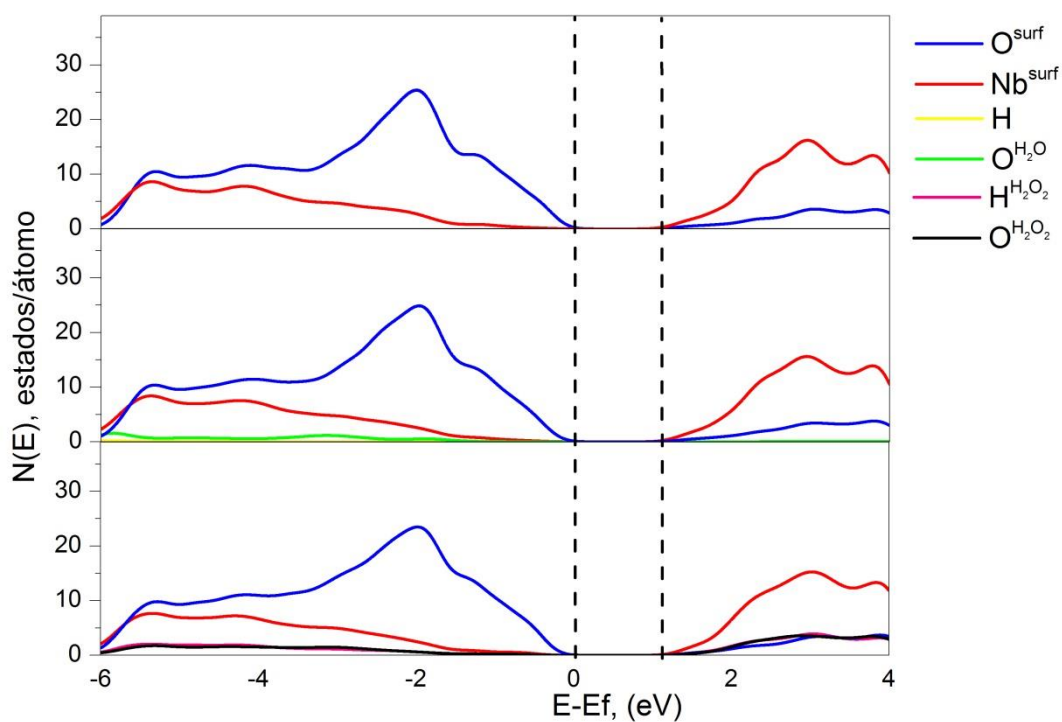
**Figura S4.1.1:** Modelo de *slab* com diferentes números de camadas ( $n$ ) no plano (100) da fase B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. (a)  $n = 1$ , (b)  $n = 2$ , (c)  $n = 3$ , (d)  $n = 4$ , (e)  $n = 5$  e (f)  $n = 6$ . (g) energia de formação da superfície (001) em função do número de camadas ( $n$ ).



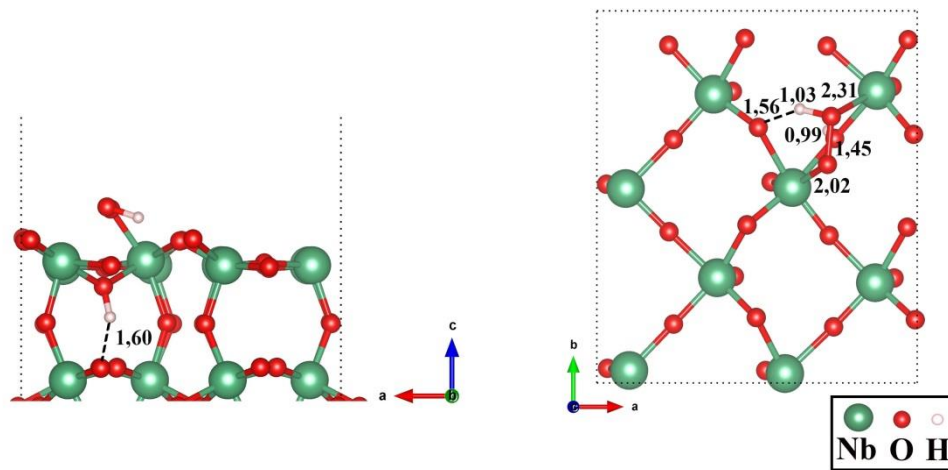
**Figura S4.1.2:** Representação da vista superior das superfícies (i) antes e (ii) depois da otimização: (a) plano (001); (b) planos (010)-1; (c) plano (010)-2; (d) plano (001); (e) plano (110).



**Figura S4.1.3:** Estrutura da superfície otimizada. Distâncias de ligação (em Angstrom) e ângulos (em graus) são mostrados.



**Figura S4.1.4:** PDOS sobre os átomos: (a) superfície (b)  $\text{H}_2\text{O}$  molecular adsorvidas e (c) espécies  $\text{HO}_2^-$  e  $\text{H}^+$  adsorvidas. Surf = superfície.



**Figura S4.1.5:** Peróxido de hidrogênio adsorvido de forma dissociada,  $\text{HO}_2^-$  e  $\text{H}^+$ , na superfície (010)-2, (a) vista lateral e (b) vista superior. Distâncias em Angstrom.