



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

FELIPPO BATISTA DE LIMA

MODELO TEÓRICO DO NANOCOMPÓSITO SnO_2 @POLIANILINA

RIO DE JANEIRO
2026





FELIPPO BATISTA DE LIMA

MODELO TEÓRICO DO NANOCOMPÓSITO SnO_2 @POLIANILINA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química, Área de concentração: Química.

Orientador: Prof. Dr. Glauco Favilla Bauerfeldt

RIO DE JANEIRO
2026

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Biblioteca Central/Central de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada
Com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

L732m Lima, Felippo Batista de, 1997-
 MODELO TEÓRICO DO NANOCOMPÓSITO SnO₂@POLIANILINA /
Felippo Batista de Lima. - Rio de Janeiro, 2026.
 139 f.: il.

 Orientador: Glauco Favilla Bauerfeldt.
Dissertação (Mestrado). -- Universidade Federal Rural
do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Química,
2026.

 1. DFT. 2. Polianilina. 3. SnO₂. 4. Nanocompósito.
5. Fotocatálise. I. Bauerfeldt, Glauco Favilla, 1974
, orient. II Universidade Federal Rural do Rio de
Janeiro. Programa de Pós-Graduação em Química III. Título.

É permitida a cópia parcial ou total desta TFC/Dissertação/Tese, desde que seja citada a
fonte

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

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

FELIPPO BATISTA DE LIMA

MODELO TEÓRICO DO NANOCOMPÓSITO SnO_2 @POLIANILINA

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química, Área de concentração em Química.

Dissertação aprovada em 13 de março de 2026.

BANCA EXAMINADORA:

Dr. Glauco Favilla Bauerfeldt - Orientador – UFRRJ

Dr. Ricardo Rodrigues de Oliveira Junior – UFRJ

Dr. Alexandre Amaral Leitão – UFJF



DOCUMENTO EXTERNO Nº 166/2026 - PPGQ (12.28.01.00.00.00.60)

(Nº do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)

(Assinado digitalmente em 13/03/2026 12:14)

GLAUCO FAVILLA BAUERFELDT
COORDENADOR CURS/POS-GRADUACAO - TITULAR
PPGQ (12.28.01.00.00.00.60)
Matrícula: ###163#1

(Assinado digitalmente em 13/03/2026 12:14)

RICARDO RODRIGUES DE OLIVEIRA JUNIOR
ASSINANTE EXTERNO
CPF: ###.###.937-##

(Assinado digitalmente em 13/03/2026 12:15)

ALEXANDRE AMARAL LEITÃO
ASSINANTE EXTERNO
CPF: ###.###.687-##

Visualize o documento original em <https://sipac.ufrrj.br/documentos/> informando seu número: **166**, ano: **2026**, tipo: **DOCUMENTO EXTERNO**, data de emissão: **13/03/2026** e o código de verificação: **0598ba0a2b**

Dedico este trabalho à minha mãe, Francisca Batista.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, por me abençoar ao longo desta jornada me dando forças para continuar enfrentando todos os desafios e vencendo-os até então.

Agradeço à minha mãe, Francisca Batista, por sempre me apoiar.

Agradeço à toda minha família e amigos pelo apoio e carinho comigo nesta caminhada de aprendizados, em especial, aos meus irmãos - Thales Vieira, Glauco Bauerfeldt e Mateus Werdan, pois sem eles, nada disso seria possível, me apoiando incondicionalmente durante esses anos de amizade, ensinamentos e irmandade, mesmo nos momentos mais difíceis da minha vida. Serei para sempre grato à vocês.

Agradeço à Taiza Pinheiro, por estar ao meu lado como minha companheira, amiga e, acima de tudo, minha inspiração e razão da minha felicidade, a qual me faz querer ser um homem cada dia melhor.

Um grande agradecimento às minhas primas que também são minha inspiração, Mayara e Viviane Rocha, e às minhas amadas irmãs, Laura Hesketh, Lidiane e Suzane Lima.

Gostaria também de realizar um agradecimento à CAPES, LNCC, INCT CIMOL e ao CNPq, pois sem o apoio dessas agências de fomento, eu não seria capaz de realizar este trabalho e ter a oportunidade única de aprender no LCQ-UFRJ, junto ao Grupo de Pesquisa em Cinética Química (GPCQ).

Minha gratidão e agradecimentos para minha tia, Neila Hesketh e para meus tios, Roberto Hesketh e Wilson Hesketh, por todo o apoio desde sempre.

Gostaria de agradecer aos meus amados amigos - Gladson Machado, Cristiano Riger, Emanuel Hottes, Caio Fábio, Hemilly Oliveira, Alaide Pires, Heshiley Correia, Júlia Rodrigues, Brenda Ochman e Ricardo Andrade, os quais sempre me apoiaram, principalmente nas fases acadêmicas mais difíceis.

Agradeço aos professores Alexandre Amaral Leitão e Ricardo Oliveira Junior, por me ajudarem a desenvolver este trabalho, sendo também responsáveis por contribuírem significativamente para o meu desenvolvimento profissional almejado.

"O homem para ser completo tem que estudar, trabalhar e lutar"
(Sócrates)

RESUMO

LIMA, Felippo Batista. **Modelo Teórico do Nanocompósito SnO₂@Polianilina**. 2026. 139 p. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2025.

As recentes questões climáticas e elevados níveis de poluição trazem a necessidade de desenvolver novos materiais para o tratamento de águas residuais. Neste trabalho propõe-se o nanocompósito formado por dióxido de estanho, SnO₂, e polianilina (PANI) como material fotocatalisador para emprego em processos oxidativos avançados. Assim, métodos teóricos são empregados com o objetivo de compreender as suas propriedades físico-químicas relacionadas com a fotodegradação. O material é investigado através da Teoria de Funcional da Densidade, condições periódicas de contorno, adotando o funcional PBE-GGA e aplicando correções em DFT-D3 para evidenciar as interações de van der Waals, utilizando o software Quantum Espresso. A energia de cutoff e os k-points do SnO₂ e PANI, separadamente, foram determinados em 80 Ry e 5x5x8 e 80 Ry e 6x1x1, respectivamente. Para melhor compreender as características eletrônicas, a densidade de estados e estrutura de bandas foram investigadas, além dos fônons no ponto Γ e no caminho de alta simetria tetragonal na zona de Brillouin para o SnO₂. Para a PANI, os fônons foram calculados no ponto $\Gamma(0.0.0)$ com tratamento das vibrações em transformações reais de bandas espectrais para gerar a simulação de espectro FTIR, que se mostra em excelente acordo com o espectro experimental. A célula contendo o óxido foi expandida em (3x3x1) e (3x3x2) nas direções x, y e z, respectivamente, para o ancoramento do polímero, tratando as superfícies com espessuras de 2 e 4 camadas atômicas de óxido de estanho, para formação de um cristal *quasi-2d*. Essa expansão foi resultado da otimização de geometrias na célula unitária fixada, visando obter a previsão da energia de formação do compósito em função do aumento de slab do SnO₂ e inferir acerca da melhor descrição microscópica do nanomaterial. Os resultados sugerem o ancoramento do polímero com distância de aproximadamente 1,69 Å em NH–O(SnO₂) com espessura de 2 camadas atômicas e 1,62 Å para o slab com espessura de 4 camadas atômicas, ambos evidenciando a formação do compósito SnO₂@PANI. As energias de formação foram, respectivamente, -53,34 e -66,70 kcal/mol. Este trabalho, finalmente, traz a primeira descrição microscópica do nanocompósito e os resultados corroboram que este material demonstra promissora propriedade fotocatalítica.

Palavras-chave: DFT, Polianilina, SnO₂, Nanocompósito, Fotocatálise, Águas residuais.

ABSTRACT

LIMA, Felippo Batista. **THEORETICAL MODEL OF THE SnO₂@POLYANILINE NANOCOMPOSITE**. 2026. 139 p. Dissertation (Master Science in Chemistry) Instituto de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2026.

Recent climate issues and high pollution levels necessitate the development of new materials for wastewater treatment. This work proposes a nanocomposite formed by tin dioxide (SnO₂) and polyaniline (PANI) as a photocatalytic material for use in advanced oxidative processes. Theoretical methods are employed to understand its physicochemical properties related to photodegradation. The material is investigated using Density Functional Theory, periodic boundary conditions, adopting the PBE-GGA functional and applying DFT-D3 corrections to include van der Waals interactions, using Quantum Espresso software. The cutoff energy and k-points of SnO₂ and PANI were determined separately at 80 Ry and 5x5x8 and 80 Ry and 6x1x1, respectively. To better understand the electronic properties, the density of states and band structure were investigated, in addition to phonons at the Γ point and in the tetragonal high-symmetry path in the Brillouin zone for SnO₂. For PANI, phonons were calculated at the $\Gamma(0.0.0)$ point with treatment of vibrations in real spectral band transformations to generate the simulated FTIR spectrum, which shows excellent agreement with the experimental spectrum. The oxide cell was expanded in (3x3x1) and (3x3x2) configurations in the x, y, and z directions, respectively, for polymer docking, treating the surfaces with thicknesses of 2 and 4 atomic tin oxide layers, to form a *quasi-2d* crystal. This expansion resulted from the geometry optimization in fixed unit cell, aiming to predict the formation energy of the composite as a function of increasing SnO₂ slab and to infer the best microscopic description of the nanomaterial. The results suggest the polymer anchoring at a distance of approximately 1.69 Å in NH–O(SnO₂) with a thickness of 2 atomic layers and 1.62 Å for the slab with a thickness of 4 atomic layers, both evidencing the formation of the SnO₂@PANI composite. The formation energies were -53.34 and -66.70 kcal/mol, respectively. This work finally provides the first microscopic description of the nanocomposite and results corroborate that this material has promising photocatalytic properties.

Keywords: DFT, Polyaniline, SnO₂, Nanocomposite, Photocatalysis, Wastewater.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Representação de fotocatalise específica para geração de espécies reativas de oxigênio através do nanocompósito SnO₂@PANI para remoção do poluente RB5.....	24
Figura 2: Formas da Polianilina.	26
Figura 3: Os 11 polimorfos de mínima energia que estão dentro de 1 eV gerados por otimização da célula unitária em DFT-PBE, Os átomos de O estão na cor vermelha e os átomos de Sn estão na cor cinza. (a) Pa$\bar{3}$, (b) Fm$\bar{3}$m, (c) I4₁/amd, (d) P4₂/mm, (e) I4/m, (f) Imma, (g) Pnnm, (h) Pbcn, (i) Pbca, (j) Pnma-I e (k) Pnma-II.....	29
Figura 4: (a) superfície oxidativa do SnO₂ (110) e (b) superfície redutora do SnO₂ (110)...	32
Figura 5: (a) condições de contorno em forma fixa; (b) condições periódicas de contorno.....	52
Figura 6: Célula unitária referente ao bulk do SnO₂.....	67
Figura 7: Comparação entre as células unitárias contendo o SnO₂ em bulk e suas distâncias de ligações (a) antes do cálculo de otimização de célula e geometria e (b) após o cálculo de otimização de célula e geometria.....	67
Figura 8: Densidade de estados (DOS) do óxido de estanho, com ajuste do nível de Fermi.....	68
Figura 9: Projeção de densidade de estado total do óxido de estanho.....	70
Figura 10: PDOS do Sn em orbital 2p.....	71
Figura 11: PDOS de Sn em orbital 1s.....	72
Figura 12: PDOS do Sn em orbital 3d.....	72
Figura 13: PDOS do O em orbital 2p.....	73
Figura 14: Caminho de alta simetria para célula unitária tetragonal na zona de Brillouin.....	74
Figura 15: Estrutura bandas do óxido de estanho na zona de Brillouin.....	75
Figura 16: DRX da célula unitária do óxido de estanho no bulk calculado no VESTA...	76
Figura 17: Comparação entre as células unitárias contendo o SnO₂ em bulk e suas distâncias de ligações (a) antes do cálculo mais rigoroso de otimização de célula e geometria e (b) após o cálculo de alto rigor de otimização de célula e geometria.....	78
Figura 18: Espectro FTIR simulado para o bulk de SnO₂.....	79
Figura 19. Dispersão de fônons na zona de Brillouin e densidades de frequência fonônica.....	80
Figura 20: Densidade de estados dos fônons no bulk do SnO₂.....	81
Figura 21: Célula unitária contendo a polianilina de base esmeraldina.....	83
Figura 22: Distâncias de ligações entre anéis dos carbonos quinóides e benzóicos após a otimização de geometria.....	84
Figura 23: a) Ângulos diedros entre H-C-C-N saindo de 2,9° para 3,1°; b) de 5,5° para 4,8°; c) saindo de -25,2° para -26,1°; d) de 4,5° e 3,0° para 3,8 e 3,6°, respectivamente....	85
Figura 24: Conformação da PANI-EB em ângulos de ligações entre anéis quinóides e benzóicos e suas distâncias de ligações N-H antes e após cálculo de otimização de geometrias.....	87
Figura 25: Densidade de Estados para PANI (1D).....	88
Figura 26: Projeção de densidade de estados da PANI (1D).....	90

Figura 27: Gráfico das estruturas de bandas ao longo do caminho de simetria na zona de Brillouin.....	91
Figura 28: Espectro FTIR simulado para PANI.....	92
Figura 29: FTIR experimental da PANI-EB evidenciando modos vibracionais.....	93
Figura 30: Material compósito com espessura equivalente a duas camadas atômicas de óxido de estanho na formação da superfície no slab.....	96
Figura 31: Densidade de estados do compósito no slab de 2 camadas atômicas de espessura.....	97
Figura 32: PDOS do compósito SnO₂@PANI.....	98
Figura 33: Estrutura de bandas no caminho ortorrômico da zona de Brillouin para o compósito SnO₂@PANI.....	100
Figura 34: Nanocompósito SnO₂@PANI com expansão do slab, evidenciando a distância de ligação heterogênea.....	101
Figura 35: Densidade de estados do nanocompósito SnO₂@PANI expandido com 4 camadas atômicas de espessura.....	102
Figura 36: Projeção da densidade de estados do nanocompósito SnO₂@PANI expandido em 4 camadas atômicas de espessura.....	103
Figura 37: Estrutura de bandas no caminho ortorrômico da zona de Brillouin para o compósito SnO₂@PANI do slab contendo 4 camadas atômicas de espessura.....	105
Figura 38: DRX da célula unitária do nanocompósito calculado no VESTA.....	106
Figura 39: Densidade de cargas da (a) PANI e (b) cristal de SnO₂.....	107
Figura 40: Densidade diferencial de cargas da superfície (110) do SnO₂ e PANI.....	108
Figura 41: Representação expandida da densidade diferencial de cargas de SnO₂@PANI, evidenciando as interações na superfície.....	109

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APS	Persulfato de Amônio (do inglês: <i>Ammonium Persulfate</i>)
BMV	Banda máxima de valência
BMC	Banda mínima de condução
DFT	Teoria do funcional de densidade (do inglês: <i>Density Functional Theory</i>)
DOS	Densidade de estados (do inglês: <i>Density Of States</i>)
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (do inglês: <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
GGA	Aproximação do gradiente generalizado (do inglês: <i>Generalized Gradient Approximation</i>)
PANI	Polianilina
PANI-EB	Polianilina de Base Esmeraldina (do inglês: <i>Polyaniline Emeraldine Base</i>)
PBC	Condições periódicas de contorno (do inglês: <i>Periodic boundary conditions</i>)
PDOS	Projeção de densidade de estados (do inglês: <i>Projection of Density Of States</i>)
PHDOS	Densidade de estados de fônons (do inglês: <i>Phonons Density Of State</i>)
UV	Ultra-violeta
XRD	Difração de raios-X (do inglês: <i>X-Ray Diffraction</i>)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	16
1.1 A poluição das águas.....	16
1.2 Processos Oxidativos Avançados.....	17
1.3 Novos Nanomateriais para Fotocatálise.....	19
2 OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA.....	21
2.1 Objetivos.....	21
2.2 Justificativa.....	21
3 REVISÃO DE LITERATURA.....	23
3.1 Polianilina	25
3.2 Dióxido de Estanho	28
3.3 A Inserção do SnO ₂ em Processos Oxidativos Avançados.....	32
3.4 Nanocompósitos de Polianilina com Óxidos Metálicos.....	35
4 MÉTODOS COMPUTACIONAIS.....	40
4.1 Fundamentos Teóricos.....	40
4.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer.....	41
4.1.2 Método Hartree-Fock.....	42
4.1.3 Teoria do Funcional da Densidade.....	43
4.1.4 Equações de Kohn-Sham.....	44
4.1.5 Funcionais de troca-correlação.....	46
4.1.6 Aproximação do gradiente generalizado (GGA).....	49
4.1.7 Condições de Contorno Periódicas.....	51
4.1.8 Bases de ondas planas.....	54
4.1.9 Rede recíproca.....	56
4.1.10 Pseudopotenciais.....	57
4.1.11 Pseudopotenciais - Método PAW (Projector-Augmented Wave).....	59
4.1.12 Teoria de Perturbação Funcional da Densidade - DFPT.....	60
4.1.13 Correções de Dispersão - DFT-D3.....	61
4.2 Procedimentos Computacionais.....	63
5 RESULTADOS.....	66
5.1 SnO ₂	66
5.1.1 Cálculo de otimização de geometrias e de célula unitária.	66
5.1.2 Densidade de Estados e Projeção da Densidade de Estados.....	68
5.1.3 Cálculo de Bandas do Bulk SnO ₂	73
5.1.4 Difração de Raios X (DRX)	76
5.1.5 Cálculos de Fônons do SnO ₂	77
5.2 PANI.....	83
5.2.1 Cálculo de Otimização de Geometria.....	83
5.2.2 Densidade de Estados e Projeção da Densidade de Estados.....	88
5.2.3 Estrutura de Bandas.....	90
5.2.4 Fônons no Ponto Γ	92

5.3 Compósito SnO₂@PANI.....	94
5.3.1 Modelo de compósito com 2 camadas atômicas de SnO ₂	95
5.3.2 Modelo de compósito com 4 camadas atômicas de SnO ₂	100
5.3.3 Densidade de Cargas.....	107
6 CONCLUSÕES.....	111
7 REFERÊNCIAS.....	112
ANEXO A: Testes de Convergência dos Cálculos SCF.....	134
A.1 Testes de convergência para energia de corte.....	134
A.2 Testes de convergência para pontos-k.....	137

1 INTRODUÇÃO

1.1 A poluição das águas.

Os desastres climáticos, como chuvas, inundações e secas, associadas à poluição desenfreada e o aumento da população mundial, impõem desafios cada vez maiores em prol da preservação de recursos hídricos naturais e do aproveitamento de águas, seja para utilização industrial ou para consumo humano e animal.

Os meios de obtenção da água doce disponíveis são escassos e distribuídos de forma limitada e não igualitária ao redor do mundo (ALI et al., 2025). O relatório da Organização Mundial da Saúde (OMS) confirma que 785 milhões de pessoas vivem sem acesso à água potável desde 2019 e com uma previsão estatística alarmante de que em 2050, 50% da população global não terá possibilidade de obter água potável para consumo (HE et al., 2022). A contaminação de recursos hídricos, seja química ou biológica, corrobora com a disseminação de diversas doenças. Mundialmente, gera-se por ano aproximadamente 1000 km³ de águas residuárias e quase 30% são de origem municipal e mais de 60% é de procedência industrial (LAISHRAM et al., 2025).

Segundo Ali e colaboradores (2025) a poluição de águas é causada por infiltrações de esgoto doméstico, escoamento urbano, efluentes de indústrias têxtil, farmacêutica, petroquímica e de agroquímicos, como inseticidas, pesticidas e seus resíduos e de corantes orgânicos em solos. Consequentemente, contaminam as águas subterrâneas em níveis que excedem os limites legais, causando danos à vida terrestre e aquática.

Análises químicas evidenciam o aumento substancial da concentração de poluentes em sistemas hídricos, incluindo substâncias per e polifluoroalquiladas, pesticidas, corantes e resíduos farmacêuticos e de higiene pessoal. Essas substâncias, ditas poluentes orgânicos persistentes, são de difícil remoção por processos convencionais das estações de tratamento, em virtude de sua alta estabilidade química (TYKHOVSKYI; KYRII, 2025). Assim, pesticidas, produtos farmacêuticos, microplásticos, produtos de higiene pessoal estão entre os micropoluentes emergentes de sistemas aquáticos que demandam, de forma emergencial, da otimização dos processos de remoção (AL-ZAWAHREH; ALBADARIN, 2025).

A contaminação do ecossistema por corantes não degradáveis afeta negativamente todas as formas de vida e vem trazendo consequências severas, em curto, médio e longo prazos, para a saúde. A exposição, via de exposição e sua duração são variáveis que afetam a toxicidade potencial desses poluentes orgânicos quando em contato com organismos vivos

(AL-ZAWAHREH; ALBADARIN, 2025). Hoje, a remoção de corantes e outros poluentes orgânicos de águas residuais se apresenta como um dos maiores desafios no controle da poluição e qualidade da água (ZHAO et al., 2025).

1.2 Processos Oxidativos Avançados

Ao compreender essa problemática atual, da necessidade de proteção do meio ambiente e da manutenção da saúde ambiental, animal e humana, pesquisadores no mundo inteiro entram em uma corrida para desenvolver métodos e técnicas eficazes na remoção de poluentes das águas. Seja para o retorno seguro ao meio ambiente ou para devolver às águas os padrões de potabilidade para o consumo humano, o quanto antes e da forma mais eficiente possível, ambas garantidas pelo eficiente tratamento das águas de uso e residuais, antes e após o descarte de resíduos.

Entre os processos praticados para o tratamento de águas, adsorventes comuns são amplamente utilizados, ainda que não apresentem grandes vantagens práticas em sua aplicação no saldo final em relação ao nível de concentração de microcontaminantes antes e após o processo. Os materiais utilizados para a adsorção podem ter origem natural, mas seu desempenho é limitado por sua capacidade adsortiva, reciclabilidade e falta de grupos funcionais para otimizar e imprimir seletividade no processo de adsorção. Dentre diversos materiais existentes, o carvão ativado é o principal material para o processo adsortivo de poluentes em águas. Destaca-se que os processos atuais envolvendo carvão ativado apresentam baixa capacidade relativa de remoção de micropoluentes, cinética de adsorção lenta e pouca seletividade (WANG et al., 2025; LAISHRAM et al., 2025).

Outros métodos e técnicas estabelecidas para a remoção de poluentes orgânicos da água consistem em: troca iônica, coagulação combinada com processos de oxidação avançada, adsorção, precipitação, osmose reversa, coagulação-floculação, ozonização, oxidação eletroquímica, degradação fotocatalítica e tratamento biológico. Apesar de métodos tradicionais como filtração por membrana, osmose reversa, precipitação química, coagulação e adsorção serem, entre esses, os mais utilizados, não são os mais recomendados por sua baixa eficiência, pela alta produção de lodo e promoção de poluentes secundários no meio, necessitando de operações sequenciais e mais etapas de purificação.

Com o intuito de sanar esse problema os cientistas procuram utilizar métodos que utilizem processos oxidativos de degradação de substâncias orgânicas, principalmente contra poluentes orgânicos oriundos de indústrias que despejam essa classe de poluentes como o azul

de metileno, alaranjado de metila, rodamina b, verde malaquita, cristal violeta, vermelho congo, preto reativo, tetraciclina, que já são provados como moléculas tóxicas e carcinogênicas (SOLANKI et al., 2026). Assim, a fotocatalise degradativa vem se mostrando eficaz e verde, devido ao baixo custo, alta capacidade reativa e por ser mais ecológico, quando comparado com os métodos convencionais (KHAN et al., 2026).

Entendendo a questão da fotocatalise degradativa como a alternativa mais promissora para o tratamento de efluentes, processos oxidativos são desenvolvidos, surgindo como a melhor perspectiva para a remoção de contaminantes dos corpos hídricos, principalmente os poluentes orgânicos.

Processos oxidativos avançados (POA) são tecnologias que têm como fundamento a geração de radicais hidroxil, sulfato e demais espécies reativas de oxigênio, que têm extraordinárias características de degradar poluentes orgânicos, mesmo os mais persistentes e de maior dificuldade de oxidação (AFTAB et al., 2026). Estas espécies, através de complexo mecanismo, reagem com os poluentes orgânicos levando à diminuição do teor de carbono orgânico por formação de espécies químicas de carbono tão simples quanto CO_2 .

Atualmente, os POA fotoquímicos exercem papéis centrais na otimização da gestão da água. Nestes processos, a degradação de poluentes ocorre por fotodecomposição e oxidação por ação direta de H_2O_2 e O_3 , ou ainda por ação de radicais OH e outras espécies reativas de oxigênio gerados *in situ* a partir destes precursores, por ação fotoquímica. Kim e colaboradores (2024) e Khare e colaboradores (2025) reforçam que a ozonização apresenta excelentes resultados quando O_3 é utilizado como agente oxidante na degradação de corantes. Yang e colaboradores (2025) relataram a remoção de compostos farmacêuticos ativos por ozônio através de oxidação direta (via ozônio molecular) e oxidação indireta (via intermediários reativos).

POA fotoquímicos heterogêneos são usados para otimizar a geração de espécies reativas de oxigênio, formando, na superfície do material, radicais peróxido, hidroperóxido e superóxido, além dos radicais OH, que posteriormente, migram para a solução. O material mais estudado para fins de fotocatalise é o TiO_2 . O primeiro relato de seu potencial para a fotólise da água data de 1972, feito por Fujishima e Honda, e, desde então, nota-se uma extensa investigação por aplicações diversas, como degradação fotocatalítica de poluentes, supercapacitores, células solares, redução de dióxido de carbono, baterias de íons de lítio, dispositivos biomédicos e fissão da água. A principal limitação do material, entretanto, encontra-se na capacidade de captação da luz UV (seu gap eletrônico é 3,2 eV), que correspondente a apenas 5% da luz solar recebida em solo, e a rápida recombinação dos pares

elétron-buraco (MANI et al., 2024).

Porém, a busca por materiais semicondutores capazes de aprimorar a geração de espécies reativas de oxigênio e aumentar significativamente a eficiência de degradação dos poluentes por ações de fotocatalise é constante.

1.3 Novos Nanomateriais para Fotocatálise

A nanotecnologia está atualmente sendo alvo de exploração científica intensificada justamente com o intuito de entrar como um forte candidato no campo da aplicação na melhoria de qualidade das águas através de catálise aprimorada, adsorção efetiva e alta reatividade (KOMAL et al., 2025).

A melhor forma de aplicar POA é por meio da fotocatalise ativada por nanomateriais semicondutores expostos à luz, os nanomateriais compósitos a base de fotocatalisadores como o TiO_2 , como mencionado anteriormente. Porém, outros óxidos e materiais compósitos relacionados demonstram altíssima capacidade de degradar poluentes persistentes, como SnO_2 , CdS , ZnO , CeO , entre outros. A eficiência fotocatalítica está relacionada com as propriedades de estrutura eletrônica de bandas, com a capacidade de separação de cargas através de seu gap na banda de valência e banda de condução, magnificadas nos nanomateriais por sua alta superfície em relação ao volume, permitindo ainda a intensificação dessas propriedades através de engenharia do gap eletrônico, modificável em materiais compósitos (GUITOUNI et al., 2025).

A razão para aplicar o óxido de estanho ao invés do TiO_2 e outros inúmeros óxidos, se dá pela abundância de estanho, a sua excelente estabilidade química, térmica e alta transparência no espectro visível. Sua faixa de interação com o espectro é responsável pela formação de gaps eletrônicos ótimos que aumentam sua força oxidativa quando acoplado à outros materiais de menor gap. Além disso, o SnO_2 apresenta boa condutividade elétrica, sendo superior ao TiO_2 , é não tóxico, tornando-o biocompatível e, principalmente, dispõe de bandas mais ajustáveis. Devido à isso, adquire melhor sensibilidade com a interação da luz por meio de conformações heterogêneas que alterem sua absorção de energia em uma faixa maior no espectro visível e infravermelho (DAS et al., 2025).

Ulfa e colaboradores (2018), ao investigar a injeção de carga e resposta elétrica em células solares, apresentam vantagens do SnO_2 em relação ao TiO_2 : um mínimo da banda de condução mais profundo, um gap HOMO-LUMO mais largo (aproximadamente 3,6 eV, enquanto o TiO_2 é de 3,2 eV) e alta mobilidade de elétrons (até $240 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ em comparação

com $\approx 0,1-1 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ para o TiO_2), com as possibilidades de sua síntese ser realizada a uma temperatura muito mais baixa que a do TiO_2 .

Além da melhor interação da heterojunção p-n, a opção pelo SnO_2 se justifica por outros fatores: esse óxido apresenta alta estabilidade química, baixo custo, boa capacidade de transferência de elétrons, biocompatibilidade, além de um gap extenso, interagindo apenas na absorção do espectro na faixa UV, em aproximadamente 344 nm, onde sofre rápida recombinação elétron-buraco. De fato, esse efeito de rápida recombinação é indesejável para a fotocatalise, mas ao acoplar polianilina (PANI) na matriz cerâmica, novos estados eletrônicos internos passam a integrar as bandas do óxido de estanho, estendendo a absorção do material compósito agora na faixa do visível ($\lambda > 420 \text{ nm}$). Dessa forma, a PANI deverá atuar como um material fotossensibilizador, tornando o compósito com energia de gap referente ao espectro visível, o polímero promove a captura dos fótons de menor energia, os quais o SnO_2 isoladamente não seria capaz de absorver na faixa do espectro visível para gerar elétron-buraco no sistema em meio aquoso (LI et al., 2018).

A combinação de polímero semicondutor com o óxido metálico permite aplicações elétricas que demandam uma detalhada compreensão dos mecanismos de transferência de elétrons, devido sua classificação como modelos desordenados, que variam de mecanismos de condução quando comparados com semicondutores tradicionais já estabelecidos no mercado (DAS et al., 2025).

Este trabalho apresenta o estudo teórico do compósito formado por óxido de estanho (SnO_2) com a polianilina, designado daqui para frente como $\text{SnO}_2@\text{PANI}$. Adotou-se o modelo de polianilina base esmeraldina (PANI-EB) por suas características fotossensibilizantes e capacidade de condução elétrica. Para o melhor desenvolvimento do tema, a estrutura do bulk dos materiais isolados foi investigada por métodos teóricos computacionais, permitindo a compreensão de sua estrutura eletrônica e propriedades microscópicas e elétricas. Em seguida, o compósito foi modelado pela interação do polímero com a superfície 110 do SnO_2 , sendo novamente caracterizadas as propriedades eletrônicas, permitindo por fim inferir acerca de sua ação fotocatalítica.

2 OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA

2.1 Objetivos

Desenvolver modelos teóricos de PANI-EB e SnO_2 e nanocompósito $\text{SnO}_2@\text{PANI}$ e investigar as propriedades microscópicas e eletrônicas destes nanomateriais.

São objetivos específicos:

1. Analisar propriedades ópticas do material SnO_2 através de cálculos DFT.
2. Propor geometria para o material PANI e analisar suas propriedades ópticas através de cálculos DFT.
3. Investigar a superfície (110) de SnO_2 e suas propriedades.
4. Propor geometria para o compósito $\text{SnO}_2@\text{PANI}$ e elucidar suas propriedades estruturais e ópticas através de cálculos DFT-D3.

2.2 Justificativa

A utilização de nanocompósitos em POA, processos destinados à remoção de poluentes de corpos hídricos e, portanto, ao tratamento de águas, é um assunto atual, de interesse global e de pesquisa indispensável. De fato, trabalhos experimentais já demonstraram a eficácia da aplicação dos compósitos $\text{SnO}_2@\text{PANI}$ em processos oxidativos (MAROUCH et al., 2025). O diferencial deste trabalho encontra-se na proposta de descrição microscópica do nanomaterial e na investigação teórica de suas propriedades, através de um tratamento teórico adequado e de alta acurácia, a fim de compreender a já demonstrada ação foto-oxidativa. Destaca-se que as descrições teóricas de nanomateriais têm sido encontradas na literatura considerando apenas a unidade monomérica do polímero e a célula unitária da cerâmica (WANG et al., 2025), o que pode não refletir a estrutura do nanomaterial, nem reproduzir ou justificar, com a acurácia necessária, as propriedades fotoelétricas e catalíticas.

Com base nessas informações é necessário relatar alguns casos típicos encontrados na literatura. Cálculos teóricos visando a elucidação das propriedades de PANI e seus compósitos são relatados na literatura, porém nota-se a frequente adoção de modelos simplificados da cadeia

polimérica por métodos teóricos que não consideram condições periódicas de contorno. Islam e colaboradores (2025) investigaram o desempenho de um sensor de pH baseado em eletrodo de espuma de níquel modificado com polianilina e hidróxido de níquel, experimentalmente caracterizado como altamente sensível e confiável através de testes eletroquímicos, e adotou a DFT em nível B3LYP/6-311+G(d,p) para a descrição teórica, inferindo as propriedades do material a partir dos resultados obtidos para os orbitais de fronteira. Soufiane e colaboradores (2022) adotaram modelos estruturais reduzidos para PANI e amilopectina para prever as interações entre as macromoléculas através de cálculos em nível DFT/def-TZVP. Ennajih e colaboradores (2025) investigaram as propriedades do compósito de polianilina dopada com arginina/SiO₂ em nível B3LYP/DGDZVP para compreender os mecanismos de adsorção e remoção de corantes em soluções aquosas. Das e colaboradores (2025) estudaram as propriedades eletrônicas de SnO₂@PANI usando DFT e TD-DFT com funcional UB3LYP e base 6-311G(d,p) e incluindo efeito de solvente através de cálculo CPCM para obter o espectro UV-vis e as energias dos orbitais de fronteira (HOMO, LUMO), representando o polímero através da repetição de seis unidades monoméricas e fechando a cadeia com grupos -NH₂. Ibrahim e Koglin (2005) estudaram a formação de compósitos de PANI por métodos DFT, BLYP/DZVP e B3LYP/6-31G(d,p), e métodos semi-empíricos. Em um trabalho diferenciado, Wang e colaboradores adotaram o formalismo de cálculos periódicos, em nível PBE-D3, para prever propriedades do Nb₂C-X₂ (X = O ou OH), porém utilizando o monômero anilina para representar a PANI, inferindo acerca da resistência à oxidação, das propriedades eletrônicas e da estabilidade estrutural do nanocompósito (WANG, et al., 2025). Em nenhum relato anterior se nota a ação do formalismo DFT a partir de cálculos periódicos de contorno em geometrias que tragam a estrutura esperada do nanocompósito através da replicação das células tanto do óxido quanto do polímero. Esses relatos serão detalhados no capítulo 3.

Entendendo esses fatores, o compromisso de alcançar uma descrição de maior acurácia utilizando um modelo teórico inovador, justifica-se este trabalho da descrição do SnO₂@PANI, como o primeiro modelo teórico do nanocompósito, e do estudo de suas propriedades.

3 REVISÃO DE LITERATURA

Nanomateriais de óxidos metálicos que contenham um gap relativamente largo, e se apresentem em geometrias com formatos e dimensões controláveis, abrem um leque de novas possibilidades de ação avançada, uma vez que suas propriedades físicas, químicas, ópticas, eletrônicas e catalíticas são ajustáveis ao seu tamanho. Sua morfologia geralmente varia em diversas formas como nanopartículas zero-dimensionais (0D); nanobastões unidimensionais (1D), nanocintos, (6) nanofios e nanotubos; e nanofolhas bidimensionais (2D). Modelos tridimensionais (3D) automontados a partir dessas estruturas de baixa dimensionalidade, por meio de interações como as forças de van der Waals, ligações hidrogênio, iônicas e covalentes, permitem ainda a utilização como materiais avançados de grande impacto (WANG et al., 2014), especialmente no campo da catálise, com desenvolvimentos que podem revolucionar a engenharia de reações químicas pois, devido sua alta relação de área superficial por volume, proporcionam uma notável otimização nos processos catalíticos atuais (DIXIT et al., 2024). Assim, os nanomateriais, que se destacam por propriedades mecânicas, ópticas e elétricas diferenciadas, despertam o interesse entre pesquisadores na área da catálise (DANISH et al., 2024).

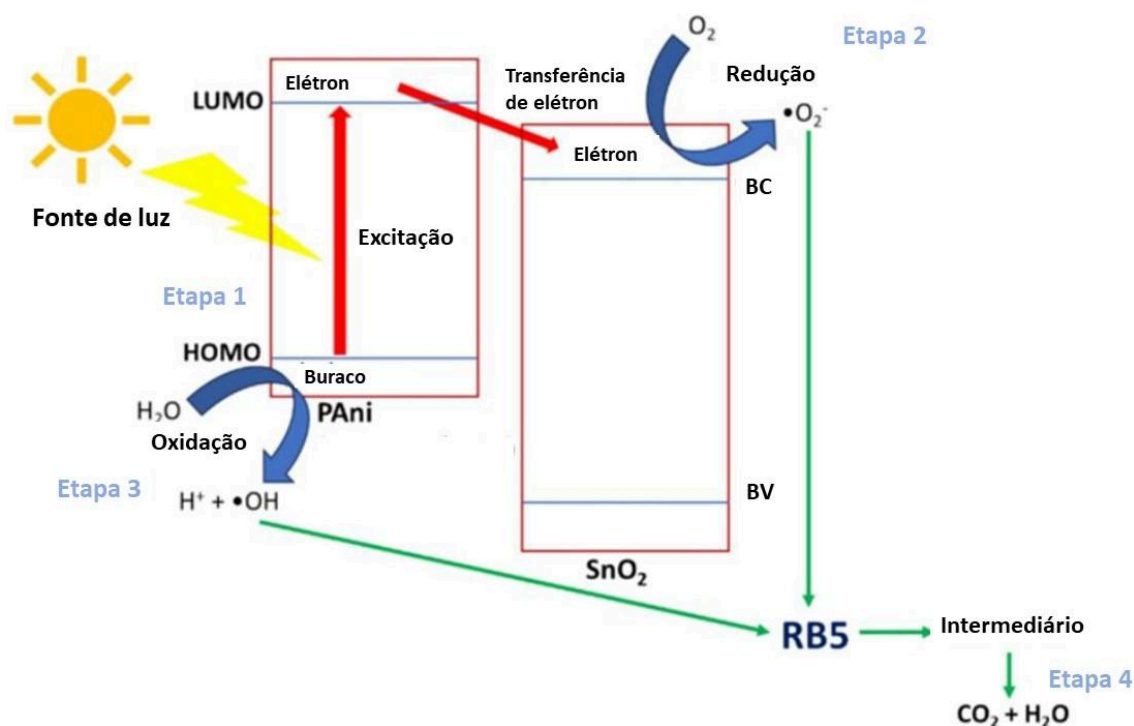
A ciência da nanocatálise, empregando óxidos metálicos, ligas e diversas estruturas heterogêneas em núcleo/casca, traz ainda consigo uma forte implicação na conversão de energia. Essa possibilidade de ação usando energia renovável, abre caminho para implementação de novas tecnologias e aplicações em remediações ambientais, principalmente através da fotocatálise, eletrocatalise e fotoeletrocatalise (KHAN et al., 2024).

Reações catalíticas podem ser ativadas ou aceleradas através dos portadores de cargas que são eventualmente gerados em fotocatalisadores ou fotoeletrodos, sob a ação da absorção de irradiação solar (REN et al., 2023). A importância do estudo das aplicações em fotoeletrocatalise e fotocatalise vem sendo progressivamente necessárias para entender quais são os melhores materiais, atrelados ao seu poder de oxidação eletroquímica e condições que lhe tornem ambientalmente benigno, econômico e que vem sendo atualmente considerado um método promissor e eficaz para remoção de químicos de águas residuais através das reações na superfície do material, degradando agentes contaminantes (YUSUF et al., 2022).

O fenômeno é causado pela interação do material com a radiação eletromagnética incidente, que promove a excitação eletrônica na superfície do material semicondutor, formando pares

elétron-buraco, quando o fóton incidente apresenta uma energia superior ao valor de gap HOMO-LUMO do material, sendo os elétrons excitados da banda de valência para a banda de condução. O sistema eletroquímico é então formado pelo surgimento das lacunas, que exercem a condição de elevada capacidade oxidativa, com a possibilidade de migração para a superfície, garantindo uma reação direta com espécies químicas em água, formando radicais hidroxila no meio capazes de reagir com poluentes orgânicos em um processo de oxidação, como esquematizado na Figura 1 (TOMAZ et al., 2022; LOW et al., 2025).

Figura 1: Representação de fotocatalise específica para geração de espécies reativas de oxigênio através do nanocompósito $\text{SnO}_2@\text{PANI}$ para remoção do poluente RB5.



Fonte: Adaptado de LOW et al., 2025.

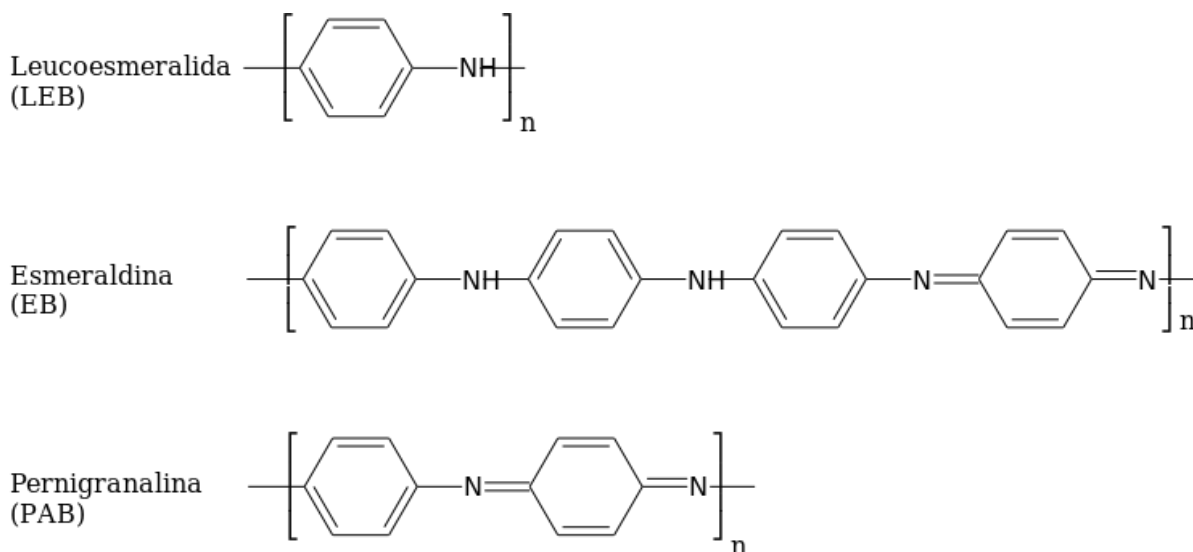
3.1 Polianilina

Atividades de nanomateriais avançados vem sendo cada vez mais estudados com intuito de empregar a combinação em suportes de materiais catalisadores que contêm metais em seu meio (CHEN et al., 2024). A polianilina (PANI) é um polímero condutor bastante promissor devido sua durabilidade eletroquímica unido à facilidade de sua síntese (HUSSAIN et al., 2024). Além disso, suas propriedades podem ir além, apresentando estabilidade ambiental, se estendendo à aplicações como baterias plásticas, sensores, materiais anticorrosivos, litografia de armazenamento óptico, dispositivos optoeletrônicos e fotônicos (BEHERA, 2024).

A polianilina pode se apresentar em diferentes estados de oxidação, com diferentes configurações (Figura 2), o que é bem marcado por sua coloração: a configuração leucoesmeraldina se apresenta incolor ou com coloração branca, é o estado reduzido; a forma de base esmeraldina é azulada, em sua forma básica que está parcialmente oxidada, ou esverdeada, quando está em sua configuração com maior grau de protonação; a pernigranalina se mostra com coloração que varia entre o azul e o violeta e se encontra em um estado completo de oxidação. Quando a PANI se apresenta na forma base esmeraldina (PANI-EB), é considerada a configuração mais essencial e versátil da polianilina pois ela se torna a melhor configuração condutora de eletricidade, com possibilidade de estar protonada em ácido e realizar dopagem oxidativa, que consiste em modificar a PANI-EB e transformá-la em um estado menos ou mais condutor quando em comparação com as outras estruturas (KAUSHIK et al., 2024).

Sua síntese é realizada através da oxidação de seu monômero, a anilina, por vias químicas ou eletroquímicas, apresentando como característica a facilidade de transferência de elétrons quando em contato com outros materiais, levando a uma redução no gap de bandas de sua superfície (ARIF et al., 2024). Existem modelos experimentais que utilizam variações nos métodos da síntese, assim como trabalhos que discutem três meios dopantes distintos (HCl 1 M, H_2SO_4 1 M e H_3PO_4 3 M). SUDIRMAN e colaboradores sintetizaram a PANI pelo método de polimerização por mistura rápida, combinando simultaneamente, à temperatura ambiente, a solução monomérica e a solução oxidante contendo persulfato de amônio, gerando o precipitado verde-escuro, característico da PANI na forma esmeraldina (SUDIRMAN et al., 2022).

Figura 2: Formas da Polianilina.



Fonte: Próprio Autor.

Outros métodos de síntese empregam a polimerização interfacial utilizada uma técnica entre duas fases imiscíveis: uma fase aquosa ácida, oxidante, contendo persulfato de amônio (APS) e outra fase orgânica contendo a anilina. Ravi e colaboradores (2025) empregaram, na fase oxidante, APS (114,1 mg) em 20 mL de solução de HCl 1 mol L⁻¹. A fase monomérica foi composta por anilina, em concentrações variando de 10 a 100 mmol L⁻¹, em 20 mL de clorofórmio. A solução oxidante foi adicionada à solução de monômero sob agitação contínua para reagir em meio interfacial. Após a polimerização, nanofibras de PANI foram coletadas por centrifugação, lavadas diversas vezes com água destilada e no final, secada em estufa a 60°C por 24h (RAVI et al., 2025). Elsayed e colaboradores (2025) relatam a síntese de PANI em nanofibras em compósitos com carvão, iniciando com a mistura da solução do monômero anilina em HCl 1,0 M com solução de APS sob agitação constante e em alta velocidade, durante 10 minutos. Após isso, foi adicionado carvão pulverizado à mistura, promovendo sua dispersão em banho ultrassônico de 240 W durante um minuto para iniciar o processo de polimerização (ELSAYED et al., 2025).

Das e colaboradores (2025) estudaram as propriedades eletrônicas de SnO₂@/PANI usando DFT e TD-DFT com funcional UB3LYP e base 6-311G(d,p) e incluindo efeito de solvente através de cálculo CPCM para obter o espectro UV-vis e as energias dos orbitais de fronteira (HOMO, LUMO), representando o polímero através da repetição de seis unidades monoméricas e fechando a cadeia com

grupos -NH_2 .

Ibrahim e Koglin (2005) realizam cálculos teóricos para PANI-EB, usando apenas os fragmentos dos anéis quinóides e benzóicos, por métodos semiempíricos (AM1, PM3, PM5 e MINDO) e DFT (BLYP/DZVP e B3LYP/6-31G(d,p)) com otimização de geometria e cálculos de frequências vibracionais para interpretar o espectro FTIR (IBRAHIM, KOGLIN, 2005).

Wang e colaboradores (2025) utilizaram cálculos teóricos com condições periódicas, em nível DFT, adotando o funcional de Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) com aproximação de gradiente generalizada (GGA) e correções D3 para prever as modificações do $\text{Nb}_2\text{C-X}_2$ ($\text{X} = \text{O}$ ou OH) com três tipos de PANI (pernigranilina, esmeraldina e leucoesmeraldina) para avaliar energias de adsorção e estruturas eletrônicas antes e depois da modificação com PANI, com o intuito de inferir acerca da resistência à oxidação, propriedades eletrônicas e estabilidade estrutural (WANG, et al., 2025).

Islam e colaboradores (2025) investigaram o desempenho de um sensor de pH baseado em eletrodo de espuma de níquel modificado com polianilina e hidróxido de níquel, experimentalmente caracterizado como altamente sensível e confiável através de testes eletroquímicos, e adotou a DFT em nível B3LYP/6-311+G(d,p) para a descrição teórica, inferindo as propriedades do material a partir dos resultados obtidos para os orbitais de fronteira.

Cálculos DFT/def-TZVP foram adotados por Soufiane e colaboradores (2022) para prever as interações entre PANI e a amilopectina e a formação do compósito, com o objetivo de compreender os resultados experimentais de voltametria cíclica.

Ennajih e colaboradores (2025) empregaram cálculos em nível B3LYP/DGDZVP para investigar o compósito de polianilina dopada com arginina/dióxido de silício usado para remoção de corantes em soluções aquosas e validar a formação do mesmo, além de tentar compreender os mecanismos de adsorção via DFT, identificando os sítios mais reativos para a adsorção do corante laranja G.

Scotland e colaboradores (2021) realizaram uma investigação computacional da estrutura e do gap de bandas da polianilina, encontrando um valor de 1,9 eV no gap de bandas em DFT-B3LYP das moléculas isoladamente na ausência de condições periódicas de contorno, comparando com o experimental, atribuindo à um gap HOMO-LUMO resultante de 1,3 eV.

Cálculos teóricos de moléculas poliméricas coincidem parcialmente com os resultados que são encontrados nos modelos experimentais (SOUFIANE et al., 2022). Isso se justifica parcialmente pela

descrição simplificada do polímero encontrada na literatura. A tentativa de validação e elucidação dos efeitos eletrônicos por cálculos em DFT, sem adotar condições periódicas de contorno, utilizando apenas o monômero anilina ou estruturas reduzidas de PANI circundada por hidrogênios ou grupos $-NH_2$ nos sítios de polimerização (extremidades da cadeia), que não representam sua extensão polimérica se mostra, muitas vezes restrita e frustrante. Encontra-se ainda tentativas de elucidar as propriedades eletrônicas do polímero através da investigação dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) do monômero, além de inferir sobre a capacidade de polimerização relacionada com sua habilidade de doar elétrons e gerar “buracos” de carga positiva (polarons e bipolarons). Nota-se uma constante tendência ao tratamento teórico do polímero por agregados moleculares em diferentes tratamentos computacionais de baixa acurácia não são suficientes para realizar comparações das propriedades experimentalmente obtidas, nem a previsão das mesmas.

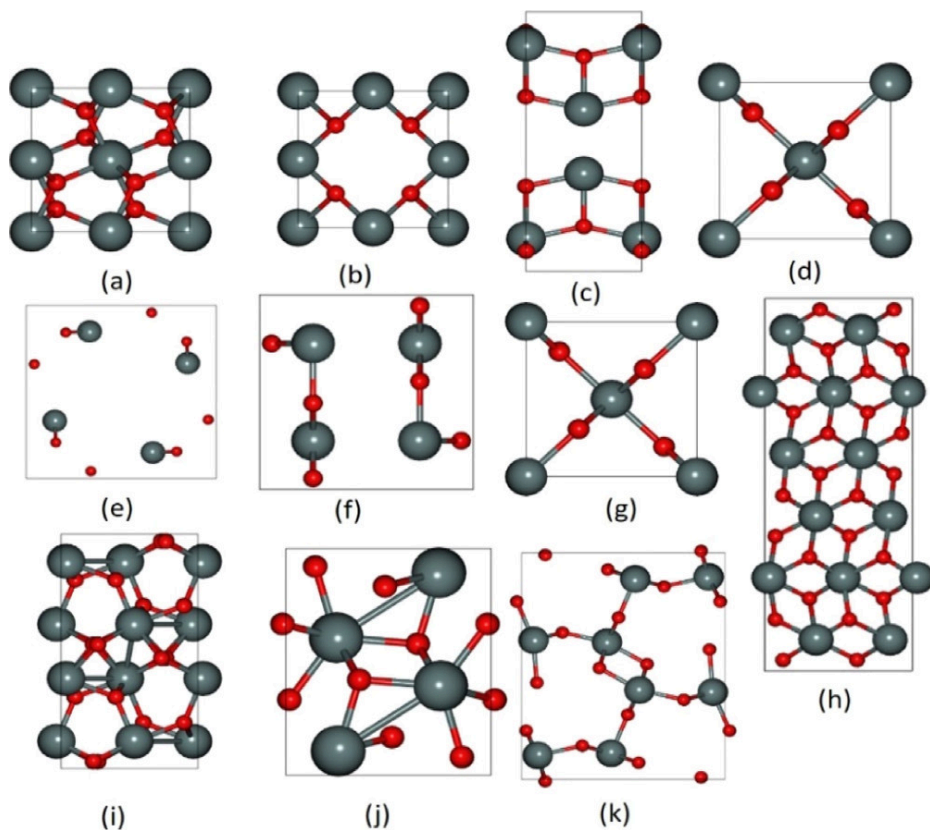
3.2 Dióxido de Estanho

Nas últimas décadas, os materiais nanoestruturados de dióxido de estanho (SnO_2) têm sido o foco de novas pesquisas.

Balakrishnan e colaboradores (2022) investigaram o polimorfismo do SnO_2 em função da pressão, relatando diferentes polimorfos. A Figura 3 mostra os 11 polimorfos do SnO_2 mais estáveis apontados pelos autores (em corte de 1 eV). Os resultados mostram ainda que, entre os 11 polimorfos, existem 3 mais estáveis, com a energia semelhante: Imma, $P4_2/mnm$ e $Pnnm$. A diferença de energia entre eles, observada na curva $E \times V$, é de 0,3 meV/unidade de fórmula. do $P4_2/mnm$ para $Pnnm$ e 0,4 meV/unidade de fórmula. do $P4_2/mnm$ para Imma. Esses dados corroboram com a facilidade da transição entre essas fases, variando-se temperatura ou pressão (BALAKRISHNAN et al., 2022). Os volumes de equilíbrio dos polimorfos do óxido de estanho variam entre 32,8 e 46,8 Å³

Deve-se notar que o polimorfo adotado neste trabalho de dissertação é o de fase cassiterita tetragonal, $P4_2/mnm$, observado na Figura 3 (d), e sugerido pelos autores como o mais estável.

Figura 3: Os 11 polimorfos de mínima energia que estão dentro de 1 eV gerados por otimização da célula unitária em DFT-PBE, Os átomos de O estão na cor vermelha e os átomos de Sn estão na cor cinza. (a) $\text{Pa}\bar{3}$, (b) $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, (c) $\text{I4}_1/\text{amd}$, (d) $\text{P4}_2/\text{mmn}$, (e) $\text{I4}/\text{m}$, (f) Imma , (g) Pnnm , (h) Pbcn , (i) Pbca , (j) Pnma-I e (k) Pnma-II .



Fonte: BALAKRISHNAN et al., 2022.

Wang e colaboradores (2025) apresentam a fase cassiterita tetragonal como a fase mais estável nas condições normais de temperatura e pressão, é a fase onde atrai mais atenção nas análises químicas do estado sólido para formações de semicondutores do tipo n. A fase cassiterita é pertencente ao cristal de geometria tetragonal com o grupo espacial já citado anteriormente, como sendo $\text{P4}_2/\text{mmn}$ e apresentando os ângulos de célula unitária em 90° em $\alpha = \beta = \gamma$. O cristal é composto por íons Sn^{4+} apresentando a coordenação octaédrica circundado por seis íons O^{2-} .

O dióxido de estanho cristalino destaca-se como um dos materiais mais relevantes para construção de sensores semicondutores, sendo revelado tanto por aplicações práticas quanto por estudos fundamentais. Filmes espessos de SnO_2 utilizados atualmente em detectores de gás vêm

ganhando destaque nos últimos anos, visando aprimorar as propriedades e o desempenho de sensores de gás baseados na modelagem desse material (MASUDA, 2022). Outra excelente aplicação observada na literatura é a de fotodetectores UV autoalimentados, que desempenham funções em detecção de chamas, comunicação óptica, lançamento de satélites, análise biológica e química e estudos astronômicos. Devido sua variedade, principalmente a energia do gap de bandas ser mais adequada (3,6–4,0 eV), alta estabilidade química, alta mobilidade de elétrons, esse material acaba por atender às características necessárias para ser um material de detecção de UV (HUANG et al., 2022).

Os métodos de preparo do óxido devem permitir a possibilidade de fácil escalabilidade e, com isso, alguns métodos foram aplicados na nanotecnologia nos últimos anos, como pulverização catódica magnetron e deposição eletroquímica, atribuindo características de conformações para criar filmes uniformes e de grande área interfacial (KELAIDIS et al, 2024).

Zeng e colaboradores (2022) sintetizaram nanopartículas de óxido de estanho via método hidrotérmico. Primeiramente, 10 mmol de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e 50 mmol de NaOH foram dissolvidos em 50,0 mL de água deionizada, respectivamente. As soluções foram misturadas, 50,0 mL de solução de etanol foram adicionados à essa solução misturada. Em seguida, a mistura resultante foi selada em uma autoclave de aço inoxidável revestida com Teflon de 200 mL e mantida a 160°C durante 12 horas. Os precipitados resultantes foram obtidos por filtração a vácuo. Após a lavagem com água deionizada e etanol absoluto diversas vezes, o precipitado foi obtido e seco a 70 °C por 12 horas (ZENG et al., 2022).

Das e colaboradores (2025) realizaram a síntese do pó de SnO_2 utilizando um procedimento químico simples no qual 1,0 M de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foi adicionado a 40,0 mL de metanol e levado à agitação em temperatura ambiente por 1 hora. Adicionou-se, por gotejamento e sob agitação vigorosa, 10,0 mL de solução de NaOH 5,0 mol.L⁻¹, mantendo a agitação por 2 h à temperatura ambiente. O sedimento coloidal foi filtrado e lavado repetidamente com água destilada antes de ser desidratado em uma placa de aquecimento a 100°C–110°C por 3 h. O pó adquirido foi então colocado em um barco de quartzo e colocado em um forno tubular a 450°C por 2 h para obter cristais de SnO_2 (DAS et al., 2025).

Khan e colaboradores (2025) realizaram a síntese de nanopartículas de SnO_2 via precipitação. No primeiro momento utilizaram 2,5 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dissolvidos em 50,0 mL de água deionizada sob agitação. Uma solução de amônia diluída (4 mL de amônia a 35% em 26,0 mL de água deionizada) foi

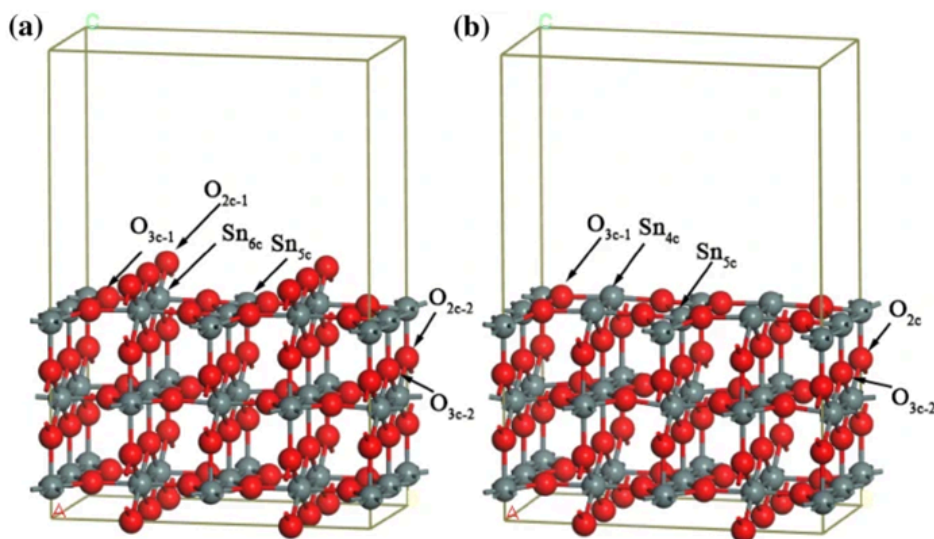
adicionada em gotas sob agitação contínua à solução de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ até que a mistura estivesse com aspecto leitoso com $\text{pH} = 9$. O precipitado é lavado cinco vezes com água deionizada por centrifugação, seco a 60°C por 24 horas, moído em pó e recozido a 400°C por 2 horas (KHAN et al., 2025).

Wu e colaboradores (2021) realizaram um trabalho sobre a influência da orientação cristalina do SnO_2 na reação de adsorção através da superfície (110) observada com microscopia de força atômica com sonda coloidal e avaliar suas implicações para a hidrofobização por um coletor de flotação aniônico, onde a adsorção do surfactante aniônico “Aerosol 22” (sulfosuccinato) é mais eficaz na superfície SnO_2 (110). A conclusão do trabalho de Wu prova que a força atrativa mais potente foi observada na superfície (110) da cassiterita em comparação com as superfícies (100) e (001), para adsorver o aerosol.

Li e colaboradores (2019) analisaram propriedades do sensor de gases hidrocarbonetos voláteis, performado por cálculo teórico DFT-B3LYP, relatando que a energia de superfície mínima é a da superfície SnO_2 (110), sendo esta a mais estável termodinamicamente entre todas as faces do material cristalino. Sua análise estrutural da cassiterita mostra que a terminação do cristal impactam nas propriedades de superfície do material e suas características de condutividade elétrica. Para a superfície SnO_2 (110), existem duas geometrias atômicas, denominadas como superfície oxidativa e superfície redutora, atribuídas aos nanocristais nas Figuras 4(a) e 4(b), respectivamente. Foi observado na Figura 4(a) que a superfície de natureza oxidativa do SnO_2 (110) é composta por três camadas atômicas: a camada externa, composta por oxigênios de ponte superiores ($\text{O}_{2\text{c-1}}$), a segunda camada, que integra centros de estanho hexa e pentacoordenados ($\text{Sn}_{6\text{c}}$ e $\text{Sn}_{5\text{c}}$) e oxigênios planares ($\text{O}_{3\text{c}}$), e a terceira camada, constituída por oxigênios de ponte inferiores ($\text{O}_{2\text{c}}$) e oxigênios planares ($\text{O}_{3\text{c}}$).

Li e colaboradores continuaram a investigação adotando uma segunda terminação do corte (110) em camadas de oxigênio e estanho sob o oxigênio da ponte $\text{O}_{3\text{c-2}}$. Após remover as pontes (ou coroas) de oxigênio, a superfície redutiva de SnO_2 (110) mostrada na Figura 4(b) foi obtida, sendo estruturada por duas camadas atômicas: a camada mais externa constituída pelo oxigênio com coordenação planar três ($\text{O}_{3\text{c-1}}$), estanho em coordenação quatro e cinco ($\text{Sn}_{4\text{c}}$ e $\text{Sn}_{5\text{c}}$), a segunda camada, formado por oxigênio tricoordenado e ponte dicoordenado ($\text{O}_{3\text{c-2}}$ e $\text{O}_{2\text{c}}$, respectivamente).

Figura 4: (a) superfície oxidativa do SnO_2 (110) e (b) superfície redutora do SnO_2 (110)



Fonte: adaptado de Li e colaboradores, 2025.

Com o intuito de elucidar por meios teóricos a adsorção de H_2O na superfície (110) do SnO_2 puro, Hahn e colaboradores (2011) avaliaram a formação da monocamada de água adsorvida associativamente através de cálculos DFT, relatando resultados que corroboram com dados experimentais. O cálculo teórico foi realizado com uma célula expandida e o mecanismo de adsorção dissociativa foi observado, sendo apontado como o mais favorecido no sistema, privilegiado por formação de ligações hidrogênio com os átomos de oxigênio do cristal de óxido de estanho e levando a maior energia de ligação em alta cobertura (uma monocamada contínua completa sob superfície), em comparação com a de baixa cobertura (grupos H_2O isolados em 1/12 de teor de uma monocamada).

Estes trabalhos justificam a escolha da adoção da estrutura tetragonal $P4_2/mnm$ do SnO_2 e da face 110 como a principal superfície adsorviva. De fato, essa configuração vem sendo amplamente pesquisada nos domínios experimental e teórico.

3.3 A Inserção do SnO_2 em Processos Oxidativos Avançados.

As propriedades do TiO_2 são atraentes, por ser um óxido semicondutor e banda larga do tipo-n, sua forma em modelos nanométricos tem uma fraca interação com o espectro visível, uma absorção em uma faixa menor que 400 nm apenas, abaixo da luz visível (DUONG et al., 2025). Esse material

consegue exibir um efeito fotoinduzido que realiza as reações características de POA, que incluem sua capacidade de fotocatalise e ações como combinações para células solares quando interage com a PANI. Por ser um material antibacteriano, este é um dos materiais mais selecionados para tratamentos e mediação ambiental (HUYEN et al., 2024).

Dessa forma, o TiO_2 vem sendo o material mais estudado como fotocatalisador desde 1980. Contudo, seu intervalo de gap de energia grande ($\sim 3,2$ eV) gera uma faixa de resposta limitada à região UV, restringindo sua resposta na degradação de poluentes por sua ação fotocatalítica (CUI et al., 2024). Devido a esse motivo, novos materiais vêm sendo desenvolvidos para conformar novos compósitos através de nanomateriais de óxidos metálicos, como por exemplo, utilizando AgO , ZnO , In_2O_3 incorporados também com sulfetos metálicos (CUI et al., 2024).

Segundo Luo e colaboradores (2015), outros fotocatalisadores de semicondutores com alta eficiência começaram a ter mais visibilidade nas pesquisas, como o próprio TiO_2 , SnO_2 , CdS , BiOBr e Ag_3PO_4 , com intuito de degradar poluentes orgânicos de alta toxicidade em águas e no ar, sob irradiação de luz. Foi visto através dessas comparações no âmbito da fotocatalise que o óxido de estanho (SnO_2) apresenta uma capacidade aceptora de elétrons mais eficiente do que o TiO_2 , por conta do óxido de estanho apresentar uma banda de condução 0 Volts versus NHE na condição de pH 7, enquanto o óxido de titânio apresenta valores de aproximadamente -0,5 Volts versus NHE de diferença em comparação ao SnO_2 no mesmo valor de pH = 7, ou seja, o potencial de condução do SnO_2 é mais positivo em comparação ao TiO_2 .

Outros fatores do SnO_2 além da condução também promovem positivamente suas propriedades quando comparadas ao óxido de titânio, como por exemplo, sua alta fotoatividade, alta fotoestabilidade e termodinâmica favorável na estabilidade estrutural, inércia química e biológica favoráveis, não toxicidade e baixo custo na produção, que por sua vez, é também facilmente produzido através de processos simples (LUO et al., 2015). Um dos principais fatores que chamam a atenção é a sua capacidade de recombinação dos pares elétron-buraco que são gerados por fotoindução no material, causa prejuízos em sua capacidade de fotocatalise, mas ainda sim, consegue ser menos fatal quando em comparação ao TiO_2 , em sua forma estrutural isolada sem ainda formar uma heteroestrutura (LUO et al., 2015).

Além disso, em diversos trabalhos sobre TiO_2 , foi visto em uma revisão abrangente e detalhada que há as devidas evidências através de resultados laboratoriais que esse óxido pode apresentar

características tóxicas, onde dentre 192 estudos que foram identificados, somente 34 deles apresentavam os devidos critérios de qualidade e de confiabilidade nos testes genotóxicos (MCCORMACK et al., 2025).

Em contrapartida, o estanho é biocompatível, sendo até mesmo utilizado em pastas de dente, sendo utilizado como um agente anticárie na forma de SnF_2 como nanomaterial particulado, entre os agentes antibacterianos listados no trabalho, sugere que o Sn^{2+} é um dos íons amplamente utilizados para redução de placa bacteriana e entre outros problemas de bactérias dentárias (ABEDI et al., 2024).

Além do trabalho de Abedi e colaboradores (2024) sobre pastas mais elaboradas, outros artigos clínicos defendem o uso de íons Sn^{2+} para tratamentos dentários, porém, esse íon metálico não se acumula em sistema aquoso contendo íons fluoreto. Em curto tempo, espécies Sn-F_x são formadas através de ligação forte e estável. Nos cremes dentais, após períodos mais prolongados, espécies de flúor e estanho nas formas de SnF_2 e SnF^+ sofrem uma conversão para se tornarem Sn(OH)_2 e Sn(OH)^+ , e essas espécies são capazes de interagir com as bactérias orais para redução de sua viabilidade no biofilme oral (NICHOLSON, 2025).

As características do TiO_2 são favoráveis para a formação de um nanocompósito para aplicações em fotocatalise, porém, sua energia do gap de bandas em aproximadamente 3,2 eV e a rápida recombinação da geração do par elétron-buraco fotogerados são os principais fatores que corroboram como sendo as suas grandes desvantagens para a performance em fotocatalise (LOW et al., 2024). As propriedades do SnO_2 são quase semelhantes, porém, sendo uma alternativa mais eficaz e eficiente do que o óxido de titânio. De acordo com o trabalho realizado por Low e colaboradores (2024), é identificado que o potencial da banda de condução do óxido de estanho é mais positiva, tornando-o mais aceitor de elétrons quando comparado ao TiO_2 , gerando uma facilidade na transferência de carga em processos fotodegradativos.

Em comparação, às propriedades entre SnO_2 e TiO_2 são semelhantes em alguns aspectos, mas o que faz o dióxido de estanho se sobressair vai além, principalmente pelo fato de ser um semicondutor tipo n com bandgap mais extenso e abrangente de aproximadamente 3,6 eV, e demais propriedades como excelente transmitância óptica, baixa resistividade elétrica, boa estabilidade química e mecânica (ROGUAI e DJELLOUL, 2025).

Em relação aos tratamentos de efluentes, o uso dessa tecnologia também vem sendo estudada como um dos principais materiais avançados. Experimentos de Li e colaboradores (2018) indicam seu

excelente potencial de fotorredução catalítica contra o cromo hexavalente que polui através do resíduo tóxico altamente contaminante oriundo de indústrias metalúrgicas, de galvanoplastias e de produção de cromatos.

Se mostra necessário então entender a atividade de óxidos metálicos como o óxido de estanho, como abordado no estudo, que necessitam apresentar algumas características fundamentais que diferem da redução química convencional que utiliza agentes químicos agressivos. Dentre as vantagens na produção do compósito de polímero unido ao óxido metálico na fotorredução, os que destacaram o mesmo foi a possibilidade de utilizar a luz solar na ativação da fotocatalise; custo relativamente baixo; a inexistência do uso de produtos redutores que causam poluição secundária; a viabilidade da reação fotocatalítica de reduzir a quantidade de cromo IV a, praticamente, zero, ficando abaixo do limite de detecção 0,004 mg/L em que, segundo as recomendações da Organização Mundial da Saúde (OMS), o máximo para água potável seria de 0,05 mg/L de cromo total, com menor concentração do cromo hexavalente aceita em outras regiões, como por exemplo, na Califórnia, sendo necessário ser abaixo de 0,02 ppb, por exemplo. (LI et al., 2018).

3.4 Nanocompósitos de Polianilina com Óxidos Metálicos

No que diz respeito a avanços tecnológicos, os nanocompósitos a base de PANI vem sendo mais visados no meio científico em desenvolvimento de materiais avançados, que melhoram significativamente o desempenho de fotocatalise em POA. Há diversas contribuições oriundas dos compósitos desse polímero como materiais para aplicações de células solares, células fotovoltaicas, membrana de separação de gases, sensores químicos e eletrodos modificados com viabilidade de utilização em baterias recarregáveis e células a combustível, liderando grandes avanços em pesquisas de componentes eletrônicos na biomedicina e meio ambiente (KAUSHIK et al., 2024).

Os nanomateriais detêm capacidades de redução diferenciadas contra agentes contaminantes em água, quando realizados com base em óxidos metálicos, como em investigações de redução fotocatalítica utilizando o $\text{SnO}_2\text{@PANI}$ para tratamento de contaminações de efluentes com corantes do azul de metileno (SAHA et al., 2025).

Essa combinação em específico também se mostra promissora na detecção de microrganismos, atuando na identificação de bactérias pela detecção do calor e as cargas elétricas que as bactérias emitem, resultando também em atividades antibacterianas (MASUD et al., 2024).

Propriedades eletrônicas oriundas do polímero aprimoram seus fenômenos físico-químicos de interface principalmente quando combinados com óxidos metálicos em nanoescala, proporcionando aumento na rigidez dielétrica, capacidade de carga, expansão da zona de interação e magnetismo, tornando-o diferente dependendo da combinação do nanocompósito. Essa combinação abre espaço para utilização de gaps das bandas do polímero para que sejam utilizados em materiais fotônicos e optoeletrônicos, com a possibilidade de determinar comprimentos de absorção pelas ondas de luz solar para conversão em energia elétrica de forma eficiente além dos parâmetros de adsorção, cinéticos e isotérmicos em possibilidades de implementação da eliminação adsorptiva de corantes e metais tóxicos (VINAYAK et al., 2024).

Uma das principais contribuições da PANI nos desenvolvimentos de materiais compósitos partem do princípio dos fótons com uma absorção de energia maior ou igual ao do gap eletrônico ($E \geq E_g$) realizando a geração de fotocorrente, quando $E < E_g$ os fótons, simultaneamente, passam através da célula sem aumentar a carga de saída. Quando a energia excede a energia de gap, há a contribuição dos fótons para perdas por termalização devido sua capacidade de possuir mais energia do que é demandado na geração de fotocorrente. Com isso, os elétrons são levados para a banda de condução com alta energia cinética, dissipando em forma de calor. Esses efeitos negativos podem ser revertidos com a modelagem de novos compósitos nanoestruturados (BADRY et al., 2024).

Estudos experimentais também evidenciam o avanço no desenvolvimento de novos sensores modelados por compósitos híbridos orgânico-inorgânicos que apresentam propriedades complementares e sinérgicas onde superam os óxidos metálicos isolados, evidenciando propriedades eletrônicas em que a PANI pode atuar como um semiconductor tipo *p* com elétrons- π conjugado e linear, enquanto o SnO_2 surge como um semiconductor do tipo *n* para realizar a heterojunção do tipo *p-n* (MURUGAN et al., 2024), contudo, apresentando relativamente poucas pesquisas sobre sua utilização junto aos óxidos dos metais de transição (HUSSAIN et al., 2024).

Há diversas evidências na literatura sobre a combinação de dois tipos de materiais, o abordado neste trabalho são os que utilizam óxidos metálicos junto a um determinado polímero para a formação de nanocompósitos. Foi observado na literatura que o principal óxido de interesse em formação de materiais compósitos é o do óxido de titânio (DUONG et al., 2025).

Nos materiais aplicados a supercapacitores, os híbridos conformados por óxidos metálicos e polímeros também se mostram promissores. Pesquisas lideradas na china como o de Zhao e

colaboradores (2015) que estudaram sobre desenvolvimento de híbridos ternários de polianilina/ MnO_2 /tecido de carbono como eletrodos para supercapacitores; Gao e colaboradores (2019) desenvolveram uma síntese fácil dos compósitos de Polianilina e nanopartículas de TiO_2 utilizando método de automontagem para aplicar em sensores de gás; Bai e colaboradores (2016) desenvolveram de modo experimental heteroestruturas de polianilina acopladas em SnO_2 suportadas em filmes finos flexíveis de PET com intuito de detectar trietilamina em temperatura ambiente; Sui e colaboradores (2021) desenvolveram um Compósitos PANI/ MoO_3-x do tipo casca-caroço com desempenho de taxa e ciclagem aprimorados para supercapacitores flexíveis de estado sólido e aplicações eletrocromáticas; Du e colaboradores (2020) demonstraram o desenvolvimento de Um novo híbrido orgânico-inorgânico V_2O_5 @polianilina como catodo de alto desempenho para baterias aquosas de íon-zinco; Zhou e colaboradores (2025) publicaram um trabalho no qual realizam a síntese eletroquímica *In Situ* em uma etapa de revestimento compósito de Polianilina/ CeO_2 para proteção aprimorada contra corrosão do aço carbono. Esses trabalhos e vários outros demonstram que há algum tempo é discutido a melhor utilização da PANI ligado à óxidos metálicos de forma viável como RuO_2 , MnO_2 , SnO_2 , TiO_2 e IrO_2 , como cristais candidatos a serem adotados como eletrodos em capacitores por conta da rápida cinética de reação redox e sua capacitância diferenciada, com resultados promissores de PANI- SnO_2 possuindo estrutura de superfície avaliada como especial combinada ao efeito sinérgico de complementação das propriedades entre os dois materiais. Os testes eletrônicos indicaram que o material nanocompósito apresenta uma energia três vezes maior em densidade de armazenamento quando comparado ao óxido de estanho puro, além da alta capacitância específica e alta eficiência coulômbica de aproximadamente 96% e após 500 ciclos apresentou uma queda gradativa de apenas 4,5% de sua capacidade (HU *et al.*, 2009); essas propriedades são afirmadas no trabalho de Awoke e colaboradores (2025) onde sustentam a ideia de super capacidade de armazenamento do compósito para aplicação de supercapacitores através de valores de sua eficiência coulômbica de 98,59% após 500 ciclos.

Saha e Colaboradores (2025) enfatizam o poder de fotoeletrocatalise desse material em questão, porque uma vez que combinados, têm a capacidade de degradar componentes químicos como a rodamina B, por reações após exposição à luz visível (oriundo da atividade solar) formando um material com atividade fotocatalisadora devido o valor de energia do gap de bandas. Suas análises experimentais demonstram que o crescimento do cristal junto ao polímero, com nanocristais de óxido de estanho na faixa de 40 a 10 nm de comprimento, resultam em um material com superfície de

reatividade por ação de ativação da fotocatalise.

A superfície do compósito apresenta uma interação com raios UV que acometem uma melhoria em seu poder adsorptivo na região interfacial por fotogeração, gerando pares de buracos-elétrons, atribuindo um aumento de capacidade de reagir quimicamente com agentes químicos tóxicos em temperatura ambiente, como gases de CO_2 , por exemplo (LI et al., 2024).

Dong e colaboradores (2014) demonstraram que a fase (110) de nanopartículas de SnO_2 é a responsável pela coesão do óxido com a PANI (dopada) com 4,9% em teor de ácido fítico. Bui e colaboradores (2018) discutiram o difratograma de raios-X e o espectro de FTIR do nanocompósito de SnO_2 /PANI, apresentando um deslocamento de algumas bandas na direção das energias mais altas, indicando a formação de ligação de hidrogênio entre nanopartículas de SnO_2 e o grupo NH da PANI.

Xu e colaboradores (2021) reforçaram a ideia da superfície de corte de plano (110) como a ligante para PANI, tendo sido observado um deslocamento para o azul (*blue shift*) na banda de emissão máxima, atribuído às fortes interações das cadeias poliméricas de PANI e as superfícies das partículas de SnO_2 em temperatura ambiente.

Li e colaboradores (2024) sintetizaram nanofios compósitos de PANI/ SnO_2 para detecção de gás dióxido de carbono em temperatura ambiente. A coesão do material foi investigada por imagem de microscopia eletrônica de transmissão ampliada, que revela padrões de franjas de rede do núcleo de SnO_2 sob a camada polimérica da PANI com franjas de rede que exibem 3,35 Å de espaçamento. Segundo os autores, esse resultado corresponde aos planos de rede (110) do óxido de estanho, confirmando a integridade estrutural do núcleo de SnO_2 que se mantém preservada mesmo após o revestimento de PANI por interações químicas (LI et al., 2024).

Existem métodos experimentais que são razoavelmente simples de serem realizados para a formação do compósito. Awoke e colaboradores (2025) propuseram realizar a formação desse compósito de SnO_2 @PANI para criar uma síntese fácil com intuito de criar supercapacitores de alta performance. Com isso, os materiais foram sintetizados através de um processo de evaporação do solvente e moagem física. Diferentes quantidades de SnO_2 (0,45, 0,40 e 0,35 g) e PANI (0,05, 0,1 e 0,15 g) foram assumidas para realizar a formação do compósito. Inicialmente, 0,45 g de SnO_2 e 0,05 g de PANI foram retirados da amostra sintetizada. Os componentes foram despejados separadamente em 50 mL de água deionizada e levado ao ultrassom durante 1 hora para completa dispersão. Após esse momento, as misturas de SnO_2 e PANI foram combinadas sob agitação e aquecidas como ação para

evaporar o solvente. O compósito foi seco por 12 horas em estufa a 70 °C após a etapa de evaporação do solvente. Após a secagem, toda a amostra foi moída em um almofariz de ágata, resultando na amostra de SnO₂@PANI, com a possibilidade de gerar diferentes proporções de PANI na amostra.

Sonwane e colaboradores (2019) desenvolveram o nanocompósito SnO₂@PANI por um método simples e eficaz. As nanopartículas de SnO₂ são sintetizadas pelo método sol–gel, utilizando amido como agente estabilizante, seguido da adição de SnCl₂ e precipitação com solução de amônia, formando um precipitado de SnO₂ posteriormente lavado com água destilada. O nanocompósito é obtido por oxidação química da anilina em meio ácido, na presença de persulfato de amônio (APS) e SnO₂, sob agitação e banho de gelo. O material resultante é seco, obtendo-se PANI na forma parcial de sal esmeraldina, posteriormente vai ser convertida em base esmeraldina (PANI-EB) por tratamento com amônia. Por fim, a dopagem com ácido canforsulfônico (CSA) em clorofórmio resultará na formação final do compósito SnO₂@PANI

4 MÉTODOS COMPUTACIONAIS

4.1 Fundamentos Teóricos

Fenômenos e processos físico-químicos contam com seu detalhamento microscópico através de desenvolvimentos de simulações computacionais. Os modelos teóricos agregam fortemente no conhecimento da interpretação de causa e efeito ao resultado experimental, ampliando sua importância, uma vez que as simulações auxiliam no entendimento dos resultados, revelando os pontos não observáveis que não conseguem ser bem compreendidos apenas pelo experimento (Antunes, 2015).

A equação de Schrödinger independente do tempo, equação (1), abre a possibilidade de tratar um sistema de um elétron e obter sua energia de forma analítica (exata) e, ainda, tratar sistemas multieletrônicos adotando aproximações.

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (1)$$

Na equação (1), o valor da energia é dado por E e o conjunto de variáveis é dada por $(\vec{r})$, que simboliza um conjunto de variáveis espaciais e de spin $\{\vec{r}_i, \sigma_i\}$ e a função de onda do sistema é denotada por $\Psi(\vec{r})$. Se a função de onda do sistema for conhecida, então todas as suas propriedades observáveis podem, em princípio, ser determinadas.

O Hamiltoniano do sistema molecular assume a seguinte expressão:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum_i^N \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_{r_i}^2 + \sum_i^P \frac{-\hbar^2}{2M_i} \nabla_{R_i}^2 + \sum_{i,j}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i,j}^N \sum_j^P \frac{Z_j e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + \sum_{i,j}^P \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \\ &= \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{U}_{e-e} + \hat{U}_{n-e} + \hat{U}_{n-n} \end{aligned} \quad (2)$$

Os termos m e M_i são a massa do elétron e do núcleo, e é a carga fundamental do elétron, Z é o número atômico, e r_i e R_i são coordenadas dos elétrons e núcleos, respectivamente. Em sequência, os termos $\hat{T}_e, \hat{T}_n, \hat{U}_{e-e}, \hat{U}_{n-e}, \hat{U}_{n-n}$, são, respectivamente, o operador de energia cinética dos elétrons,

operador de energia cinética dos núcleos, operador de energia potencial repulsiva entre os elétrons, operador de energia potencial de atração entre os núcleos e os elétrons, operador de energia potencial repulsiva entre os núcleos (Antunes, 2015).

A interação atrativa do sistema é caracterizada pelo $\hat{U}_{n-e}$, que surge na Equação (2). Na equação 2 o hamiltoniano contém os termos que tratam das interações entre os N elétrons entre eles e com o conjunto aos núcleos de massa M , além das interações entre os núcleos. Por não ter solução exata, é preciso adotar métodos aproximados (Antunes, 2015). Assim, deve-se investigar métodos teóricos que, ainda que aplicando aproximações para obter soluções para a equação de Schrödinger, forneçam respostas mais acuradas, de forma a prever energias que emerge em um sistema de vários elétrons que interagem entre si (FIOLHAIS, 2003; ANTUNES, 2015).

4.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer trata da separação dos movimentos nuclear e eletrônico. Justifica-se esta separação dos movimentos, já que as velocidades dos elétrons são superiores a velocidade dos núcleos em quaisquer sistemas, dada a diferença de massa entre essas duas partículas. Por conta disso, essa aproximação conta com a distinção dos movimentos das duas partículas, entendendo que o movimento eletrônico está acontecendo em uma velocidade em que o campo do núcleo passa a ser considerado estático por estar “imóvel” em relação aos elétrons (Born e Oppenheimer, 1927; Antunes, 2015).

A energia potencial e cinética está atrelada aos elétrons do sistema, que carregam consigo os efeitos da energia potencial por conta de interações elétron-elétron e energia potencial externa por conta dos núcleos no meio. Sabendo disso, é possível desprezar as interações de energia cinética provenientes do núcleo $\hat{T}_n$ e considerar que a repulsão causada entre esses núcleos é constante, então o hamiltoniano pode ser decomposto como:

$$\hat{H}_e = \hat{H}_{elet} + \hat{U}_{n-n} \quad (3)$$

sendo a parte eletrônica dada por:

$$\hat{H}_{elet} = \hat{T}_e + \hat{U}_{e-e} + \hat{U}_{n-e} \quad (4)$$

A partir desse momento, pode-se considerar um conjunto de elétrons que interagem entre si, movendo-se em função de um potencial externo, expresso como $V_{ext}(\vec{r})$, por conta de núcleos fixos presentes no sistema, sendo necessário tratar a Equação 5:

$$\hat{H}_{elet} \Psi(\vec{r}_e) = E_{elet} \Psi(\vec{r}_e) \quad (5)$$

Por imposição de aproximação de Born-Oppenheimer, considerando núcleos fixos enquanto os elétrons estão em movimento, as distâncias internucleares mantêm-se constantes em uma determinada conformação nuclear. Dessa forma, é viável tratar o hamiltoniano somente utilizando operadores que apresentam correlação com os elétrons, incluindo o fator de constante da repulsão núcleo-núcleo. Partindo do hamiltoniano eletrônico, é possível obter agora a energia eletrônica de uma molécula apenas utilizando a equação de Schrödinger não relativística da Equação 5.

A molécula terá sua energia total com a correção da constante de repulsão nuclear, adaptando um potencial em cada movimento dos núcleos (Ferreira, 2013):

$$E_{total} = E_{elet} + \sum_{i>j}^n \sum_j^n \frac{Z_i Z_j}{R_{i,j}} \quad (6)$$

4.1.2 Método Hartree-Fock

Ao utilizar o método Hartree-Fock (HF), uma função de onda é descrita para átomos com múltiplos elétrons e sua solução é obtida através de tratamento dos elétrons na aproximação do campo autoconsistente. Ele funciona da seguinte maneira: o hamiltoniano eletrônico apresenta a descrição das energias cinética e potencial por cada elétron do sistema, a repulsão elétron-elétron é inserida no cálculo para respeitar o efeito através da média do valor obtido. O somatório de hamiltonianos de um elétron utiliza o efeito de funções de ondas com produtos assimetrizados para spin orbitais de um dado elétron do sistema. Ao somar contribuições de cada spin orbital, o resultado é a própria energia total (Mueller, 2001; Paschoal, 2010; Delgado 2017).

A aproximação HF dá base para serem incluídas em cálculos *ab initio* mais robustos, trazendo

informações sobre os spin-orbitais e incluindo a correlação eletrônica por meio de metodologias de pós HF, como os de perturbação e interação de conformações.

4.1.3 Teoria do Funcional da Densidade

Essa teoria, do inglês “Density Functional Theory” – DFT, consiste em considerar apenas a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ de um sistema contendo vários corpos, para medir as quantidades físicas através dessa densidade sem a necessidade da função de onda de diversas partículas. Esse método consegue então converter o problema de $3N$ variáveis em somente um problema com apenas 3 variáveis. Por conta dessa redução, seu custo por tempo é reduzido drasticamente, ainda sendo capaz de apresentar fenômenos e características de um estado fundamental acoplado a aproximações as quais precisam ser adotadas para melhorar os resultados da descrição. As propriedades do DFT fazem com que seja um método amplamente empregado ao redor do mundo nos últimos anos por conta da sua acurácia na descrição eletrônica de estruturas moleculares da matéria, sendo capaz de utilizar aproximações simples ao método que já o torna bastante suficiente na descrição dos resultados de inúmeros sistemas de muitos corpos (Antunes, 2015).

Através dos cálculos realizados por Thomas, Fermi, Kohn e Hohenberg em trabalhos do século XIX, utilizaram dois teoremas cruciais para o formalismo do DFT que foi instaurado da forma em que conhecemos hoje. A primeira teoria é da correlação entre funções de onda do estado fundamental Ψ_0 sendo igual ao funcional da densidade eletrônica determinada exclusivamente como:

$$\Psi_0 = \Psi_0[\rho_0] \quad (7)$$

A partir dessa ideia, a partir de um valor de ρ_0 ou de Ψ_0 , a equação é satisfeita, portanto as duas variáveis apresentam grandezas idênticas do sistema físico e armazenam o mesmo conjunto de informações. O resultado obtido é um funcional de ρ_0 para uma observável relacionada ao estado fundamental, sendo possível reescrever a equação 4 da seguinte maneira:

$$H_e = \hat{T}_e[\rho(\vec{r})] + \hat{U}_{e-e}[\rho(\vec{r})] + \sum_{i=1}^N \hat{V}_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (8)$$

Sendo assim, a energia eletrônica do sistema será:

$$E[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi_i \rangle = \hat{T}_e[\rho(\vec{r})] + \hat{U}_{e-e}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) \hat{V}_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (9)$$

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) \hat{V}_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (10)$$

onde $F[\rho(\vec{r})]$ pode ser igualada como $\hat{T}_e[\rho(\vec{r})] + \hat{U}_{e-e}[\rho(\vec{r})]$ e serve como o funcional universal válido para todo o sistema isoeletrônico que não depende de um potencial externo, fazendo com que o ρ_0 de densidade do estado fundamental estabeleça as propriedades do sistema. O teorema de Hohenberg e Kohn é o segundo teorema necessário para observar a energia do estado fundamental através do princípio variacional, a energia é minimizada por essa equação quando satisfeita:

$$\frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho} = 0 \quad (11)$$

4.1.4 Equações de Kohn-Sham

Kohn e Sham desenvolvem nova função universal $G[\rho]$ trazendo de modo formal as contribuições da repulsão elétron-elétron de Coulomb, da seguinte maneira:

$$E_v[\rho] = G[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + \int \rho(r) v(r) dr \quad (12)$$

em que $v(r)$ é o potencial efetivo de atração elétron-núcleo. O termo $G[\rho]$ é definido por:

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (13)$$

O funcional de energia cinética de elétrons é dado por $T_s[\rho]$ e compartilha da mesma densidade eletrônica de um sistema gerado por elétrons que interagem entre si. Kohn e Sham então aplicaram essa ideia de utilizar como referência um sistema de partículas independentes. O termo $E_{xc}[\rho]$ acopla duas coisas: o termo de interação entre elétron-elétron de forma não clássica, e a parte residual da energia cinética dada como $T[\rho] - T_s[\rho]$, considerando a energia cinética precisa para sistemas interagentes elétron-elétron como $T[\rho]$ (Morgon e Coutinho, 2007).

Kohn-Sham descrevem a possibilidade de tratar um sistema como esse sendo a referência para elétrons não interagentes com Hamiltoniano com potencial local efetivo ($v_{ef}(r)$) dado a seguir:

$$H^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(r) \quad (14)$$

O operador H^{KS} se aplica a um sistema de elétrons não interagentes. As funções de onda do estado fundamental, Ψ^{KS} , obtidas são semelhantes às funções Hartee-Fock e devem ser tratadas como determinante de Slater, ou seja, um produto anti-simetrizado de N funções de onda de somente um elétron $\psi_i(r_i)$, apresentado na equação 15:

$$\Psi^{KS} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1^{KS}(r_1) & \psi_2^{KS}(r_1) & \cdots & \psi_N^{KS}(r_1) \\ \psi_1^{KS}(r_2) & \psi_2^{KS}(r_2) & \cdots & \psi_N^{KS}(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1^{KS}(r_N) & \psi_2^{KS}(r_N) & \cdots & \psi_N^{KS}(r_N) \end{vmatrix} \quad (15)$$

Sendo assim, os orbitais KS (de Kohn-Sham), ψ_i^{KS} , vão ser alcançados como resultados da equação:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(r)\right)\psi_i^{KS} = \epsilon_i \psi_i^{KS} \quad (16)$$

onde o potencial efetivo é dado por:

$$v_{ef}(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r_1)}{|r-r_1|} dr_1 + v_{xc}(r) \quad (17)$$

sendo o termo $v_{xc}(r)$ é dado por:

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (18)$$

As equações acima formam a base para tratar a densidade eletrônica, resultante da ação do potencial efetivo, através de um procedimento autoconsistente. Com isso, a energia total será:

$$E = \sum \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1-r_2|} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho] - \int \rho(r) v_{xc}(r) dr \quad (19)$$

4.1.5 Funcionais de troca-correlação

A representação da energia na teoria Hartree-Fock na Equação 22, ocorre dessa forma:

$$E_{HF} = V + \langle hP \rangle + \frac{1}{2} \langle PJ(P) \rangle - \frac{1}{2} \langle PK(P) \rangle \quad (20)$$

onde V é a energia de repulsão nuclear, P é a matriz de densidade, $\langle hP \rangle$ é a energia potencial e cinética do elétron, $\frac{1}{2} \langle PJ(P) \rangle$ é a repulsão coulombiana clássica entre os elétrons, e por fim, $-\frac{1}{2} \langle PK(P) \rangle$ é a energia de troca.

Pela formulação da DFT, segundo KOHN e SHAM (1965), a troca exata (HF) para um único determinante é substituída por uma expressão mais geral, sendo esse o funcional de troca-correlação, que apresenta a possibilidade da inclusão dos termos que contabilizam tanto a troca quanto as energias de correlação eletrônica, sendo que essas últimas não estão inseridas na teoria de Hartree-Fock:

$$E_{KS} = V + \langle hP \rangle + \frac{1}{2} \langle PJ(P) \rangle + E_X[P] + E_C[P] \quad (21)$$

onde $E_X [P]$ é o funcional de troca e $E_C [P]$ é o funcional de correlação.

Dentro da formulação de Kohn-Sham, a teoria de Hartree-Fock pode ser considerada um caso especial da DFT, com $E_X [P]$ dado pela integral de troca $-\frac{1}{2} \langle PK(P) \rangle$ e $E_C = 0$. Os funcionais normalmente usados na DFT são integrais de alguma função da densidade e, possivelmente, do gradiente de densidade, dado por:

$$E_X [P] = \int f(\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r), \nabla \rho_\alpha(r), \nabla \rho_\beta(r)) dr \quad (22)$$

Os métodos diferem na forma da função f usada para E_X e na função f (se houver) usada para E_C .

Além dos métodos DFT puros, existem métodos híbridos em que o funcional de troca é uma combinação linear da troca de Hartree-Fock e uma integral funcional da forma da equação 24. Os funcionais que são propostos levam a integrais que não podem ser avaliadas em forma fechada e são resolvidas por quadratura numérica (KOHN e SHAM, 1965). Os nomes de diversos modelos DFT puros são atribuídos pela combinação dos nomes dos funcionais de troca e de correlação.

Existe uma série de funcionais de troca que devem ser combinados com um determinado funcional de correlação para produzir um método computacional utilizável. Os funcionais de troca mais comuns (em siglas iniciais) são: S - A troca de Slater, $\rho^{4/3}$ com coeficiente teórico de 2/3, também referida como troca de densidade de spin local (HOHENBERG e KOHN, 1964; KOHN e SHAM, 1965; SLATER, 1974); XA - A troca XAlpha, $\rho^{4/3}$ com o coeficiente empírico de 0,7, geralmente é empregada como funcional de troca independente, sem um funcional de correlação (HOHENBERG e KOHN, 1964; KOHN e SHAM, 1965; SLATER, 1974); B - Funcional de Becke de 1988, que inclui a troca de Slater juntamente com correções envolvendo o gradiente da densidade (Becke, 1988); PW91 - O componente de troca do funcional de 1991 de Perdew e Wang [PERDEW, 1991; PERDEW et al., 1992; PERDEW et al., 1993; PERDEW et al., 1996 , BURKE et al., 1998]; G96 - O funcional de troca de Gill de 1996 (GILL, 1996; ADAMO e BARONE, 1998); PBE - O funcional utilizado neste presente trabalho, desenvolvido em 1996 por Perdew, Burke e Ernzerhof (PERDEW, BURKE e ERNZERHOF, 1996; PERDEW et al., 1997); TPSS - O funcional de troca de Tao, Perdew, Staroverov

e Scuseria (TAO et al., 2003); wPBEh - A parte de troca do potencial de Coulomb finalizado baseado em Heyd, Scuseria e Ernzerhof (contemplando a sigla HSE) (HEYD et al., 2003; IZMAYLOV 2006; HENDERSON et al., 2009).

Alguns funcionais de correlação existentes são indicados a seguir: VWN - Vosko, Wilk e Nusair 1980 funcional de correlação (III) ajustando a solução RPA ao gás de elétrons uniforme, frequentemente referido como correlação de Densidade de Spin Local (LSD) (VOSKO et al., 1980); VWN5: ajusta a solução de Ceperly-Alder ao gás de elétrons uniforme, sendo recomendado por VOSKO e colaboradores (1980); LYP - O funcional de correlação de Lee, Yang e Parr, que inclui termos locais e não locais (LEE et al., 1988; MIEHLICH et al., 1989); PL (Perdew Local), o funcional local (não corrigido por gradiente) de Perdew (PERDEW e ZUNGER, 1981); P86 (Perdew 86), que inclui as correções de gradiente de Perdew, juntamente com seu funcional de correlação local de 1981 (PERDEW, 1986); PW91 (Perdew/Wang 91) - Funcional de correlação corrigida por gradiente de Perdew e Wang de 1991 (PERDEW, 1991; PERDEW, 1992, PERDEW e CHEVARY 1993; PERDEW, BURKE e ERNZERHOF, 1996; BURKE et al., 1998); TPSS - O funcional de correção de gradiente dependente de τ de Tao, Perdew, Staroverov e Scuseria (2003); KCIS - O funcional de correlação Krieger-Chen-Iafrate-Savin (REY e SAVIN, 1998; KRIEGER et al., 1999; KRIEGER et al., 2001; TOULOUSE, 2002).

Diversos funcionais híbridos, que incluem uma combinação de troca Hartree-Fock com troca-correlação DFT, são utilizados na Química Computacional, por exemplo, os funcionais híbridos de três parâmetros de Becke. Esses funcionais têm a forma idealizada por Becke (BECKE, 1993):

$$A.E_X^{Slater} + (1-A).E_X^{HF} + B.\Delta E_X^{Becke} + E_C^{VWN} + C.\Delta E_C^{não-local} \quad (23)$$

onde A , B e C são as constantes determinadas por Becke através do ajuste ao conjunto de moléculas G1. Há diversas variações desse funcional híbrido. Por exemplo, um dos mais famosos é o B3LYP, que utiliza a correlação não local fornecida pela expressão LYP, e o funcional VWN III para correlação local (não o funcional V). Devido o LYP incluir termos locais e não locais, o funcional de correlação utilizado é dado por:

$$C * E_C^{LYP} + (1-C) * E_C^{VWN} \quad (24)$$

Dessa forma, o VWN é utilizado para fornecer o excesso de correlação local necessário, já que o LYP apresenta um termo local essencialmente equivalente ao VWN.

A energia de troca-correlação é definida através de um funcional de densidade eletrônica que carrega consigo os termos não-clássicos para desenvolver de forma mais eficiente a descrição da correlação eletrônica entre elétrons com os mesmos valores de spin, extraindo a informação da energia cinética exata e o dos elétrons que não interagem em um dado sistema (Morgon; Coutinho, 2007).

4.1.6 Aproximação do gradiente generalizado (GGA)

Existem diferentes maneiras de otimizar uma aproximação de densidade de spin local (Local Spin-Density Approximation - LSDA), promovendo um passo necessário primeiramente de inserir correções do gradiente da densidade eletrônica no funcional de energia de troca E_{xc} , além de atribuições para obter a verdadeira densidade eletrônica, considerando a não-homogeneidade através do gradiente de densidade eletrônica $\nabla\rho(r)$ (Morgon; Coutinho, 2007). Deve-se interpretar o LSDA como uma expansão de Taylor truncada logo após o primeiro termo obtido, isso se deve a primeira tentativa em inserir o gradiente como a expansão para a densidade uniforme, limitando ao segundo termo. Por inclusão da não-homogeneidade, é esperado que o resultado das aproximações do dado sistema seja mais acurado para o funcional de troca e correlação. A ordem mais baixa de correção para a correção do gradiente do funcional de troca é dada por:

$$\beta \frac{(\nabla\rho)^2}{\rho^{4/3}} \quad (25)$$

Essa aproximação não fornece uma boa precisão, denominado como GEA (aproximação da expansão do gradiente – *Gradient Expansion Approximation*) ele não possui restrições que o funcional exato carrega, então ocorre a falha por não levar em consideração essas restrições (Morgon; Coutinho, 2007).

Surgiram novos funcionais que trataram o comportamento assintótico do GEA para grandes distâncias, considerando os outros termos para além do primeiro na série de Taylor, para realizar a devida correção do gradiente. É possível a partir desse instante definir o gradiente reduzido

adimensional como:

$$s = \frac{|\nabla\rho(r)|}{(2k_F\rho)} \quad (26)$$

sendo $k_F = (3\pi^2\rho)^{1/3}$, e o parâmetro s mostra a não-homogeneidade local referente a densidade, enquanto o funcional de troca é representado de forma geral como:

$$E_X^{GGA}[\rho] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}}(r) F(s) dr \quad (27)$$

Em $F(s) = 1$, essa Equação 27 torna-se a mesma representação de aproximação para o LDA, e os possíveis resultados de F definem os funcionais de troca e correlação, sendo denominado como aproximação do gradiente generalizado (*Generalized Gradient Approximation* – GGA), definidos de forma coletiva pelo conjunto de funcionais (Morgon; Coutinho, 2007).

Os funcionais de troca mais utilizados para aplicação do GGA são os de Perdew (1986) e Becke (1988), já os funcionais de correlação mais relevantes são os de Lee, Yang e Parr (LYP), e o de Perdew (1986 e 1991), que carregam uma semelhança na matemática quando comparados com os funcionais de troca GGA.

Um funcional proposto de XC (troca e correlação) que não traz consigo os parâmetros empíricos é o de PBE, desenvolvido por Perdew, Burke e Ernzerhof, onde passou por inúmeras revisões desde então para serem aplicados à aproximação, hoje, sendo o mais utilizado devido sua alta acurácia nos cálculos computacionais. Este funcional PBE-GGA gera um F_x que trata a equação 28, aplicando a seguinte equação:

$$F_x(s) = 1 + k - \frac{k}{1+\mu s^2/k} \quad (28)$$

atribuindo o valor de $k = 0,804$ e ao $\mu \cong 0,21951$.

Existem diversos funcionais de troca-correlação disponíveis atualmente, sendo que muitos desses atendem às restrições que o funcional exato carrega, assim como a assíntota gerada pelo GEA. Então, cada funcional irá focar em um parâmetro para ser otimizado com o objetivo de alcançar

alguma característica do funcional exato, também podendo ser ajustados para outros métodos mecânico quânticos com intuito de reproduzir a energia de XC. Funcionais como o PBE são funcionais puros, por isso deve ser considerado como método *ab initio*, uma vez que não é utilizado quaisquer parâmetros semi-empíricos (Morgon; Coutinho, 2007).

4.1.7 Condições de Contorno Periódicas.

Em cálculos de sistemas cristalinos, não é viável tratar um número infinito de átomos mesmo utilizando super computadores. Nangoi (2015) argumenta que, para tratar essa limitação, deve-se empregar condições periódicas de contorno, que tem como objetivo descrever a conexão de cada face de um cubo à sua face oposto, abrindo a possibilidade de simular um cristal infinito e periódico. Ao aplicar essa condição de contorno à função de ondas planas $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ teremos então:

$$\begin{aligned}\Psi(x + L, y, z) &= \Psi(x, y, z) \\ \Psi(x, y + L, z) &= \Psi(x, y, z) \\ \Psi(x, y, z + L) &= \Psi(x, y, z)\end{aligned}\tag{29}$$

E funções de ondas planas que serão: $e^{ik_x L} = 1$, $e^{ik_y L} = 1$ e $e^{ik_z L} = 1$, sendo $\mathbf{k}$ o vetor de onda. É possível determinar os valores para k_x , k_y e k_z através dessas condições como:

$$k_x = \frac{2\pi n_x}{L}, \quad k_y = \frac{2\pi n_y}{L}, \quad k_z = \frac{2\pi n_z}{L}\tag{30}$$

com n_x , n_y e n_z sendo números inteiros.

Na Figura 5, mostra duas situações diferentes: (a) condições de contorno em forma fixa, no qual a função de onda eletrônica é nula quando fora da caixa em geometria cúbica de lado L , gerando soluções que correspondem às ondas estacionárias; e (b) condições de contorno periódicas, em que a caixa se repete periodicamente em todas as direções cartesianas, proporcionando um sistema infinito, tornando a função de ondas com a mesma periodicidade e, dessa forma, promovendo um conjunto discreto dos vetores de ondas permitidas desse sistema.

Na equação de Schrödinger, o Hamiltoniano é composto pela parte cinética e a parte potencial, $U(\vec{r})$. A periodicidade cristalina independe da complexidade do potencial, sendo assim:

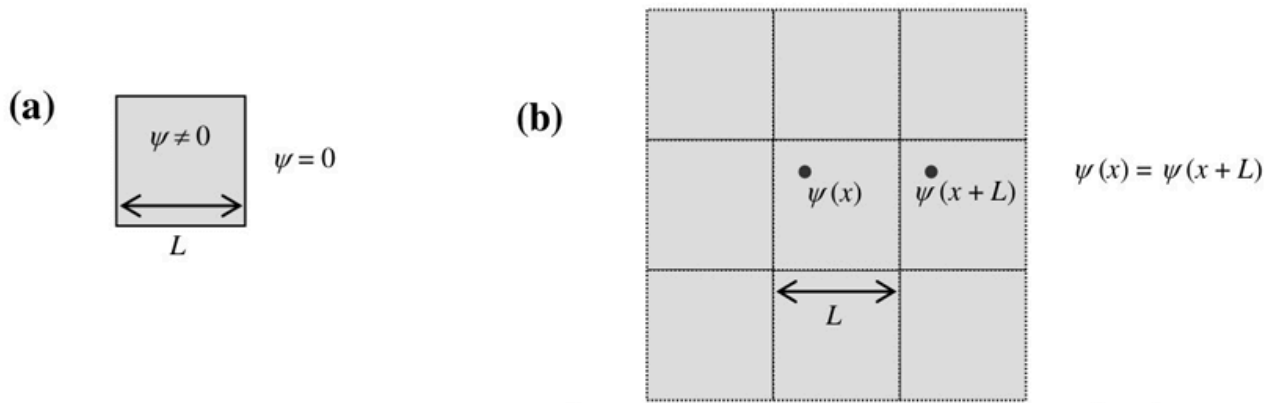
$$U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{R}). \quad (31)$$

com $\vec{R}$ sendo um vetor da rede de Bravais.

De acordo com o Teorema de Bloch, para um sólido periódico, as funções de onda para um elétron podem ser multiplicadas por uma função que contém a mesma periodicidade da rede, logo:

$$\Psi_{\vec{n}k}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \cdot u_{\vec{n}k}(\vec{r}) \quad (32)$$

Figura 5: (a) condições de contorno em forma fixa; (b) condições periódicas de contorno.



Fonte: Adaptado de NANGOI (2015).

Essa equação é dada como a função de onda de Bloch, a expressão $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ é a onda plana de vetor k e $u_{\vec{n}k}(\vec{r})$ é a função periódica, satisfazendo $u_{\vec{n}k}(\vec{r}) = u_{\vec{n}k}(\vec{r} + \vec{R})$. Em outras palavras, ao transladar essa função de onda por um dado vetor da rede $\vec{R}$, resulta na própria função de onda multiplicada por uma fase:

$$\Psi_{\vec{n}k}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \cdot \Psi_{\vec{n}k}(\vec{r}) \quad (33)$$

Como $u_{\vec{n}k}(\vec{r})$ é periódica, apenas os vetores $\vec{G}$ da rede recíproca fazem parte de sua expansão

em uma série de Fourier:

$$u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c(\vec{k} - \vec{G}) e^{-i\vec{G}\vec{r}} \quad (34)$$

Realizando a substituição dessa expansão com a equação de Bloch, a função de onda pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c(\vec{k} - \vec{G}) e^{i(\vec{k} - \vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (35)$$

Acoplando um número de ondas planas que é necessário para o cálculo tem sua proporcionalidade como:

$$N_{PW} \approx |\vec{G}_{max}|^3 \Omega \approx E_{cut}^{3/2} \Omega \quad (36)$$

Entretanto, com um cálculo no espaço real realizada custaria em proporções computacionais equivalente a N_{PW}^2 em ordem de dimensão, porém, esse valor consequentemente pode ser reduzido para algo como $N_{PW} \ln(N_{PW})$ com o cálculo realizado em um espaço recíproco primeiramente, realizando uma transformada de Fourier como uma excelente ferramenta (ASHCROFT; MERMIN, 2011; GOIN, 2015; NANGOI, 2015).

Pode-se resumir o problema de encontrar as soluções de Schrödinger se resume em determinar os coeficientes $c(\vec{k} - \vec{G})$, sendo necessário um valor infinito de conjunto de ondas planas para realizar a expansão da função de onda eletrônica. Esses coeficientes contêm relações com as ondas planas de menor energia cinética, e que estão relacionados aos vetores $\vec{G}$ em pequena magnitude, são referenciados aos estados ocupados e aos primeiros desocupados, como sendo os mais importantes (Nangoi, 2015).

Pode-se então truncar o conjunto de ondas planas para acoplar apenas as de menor energia cinética ou semelhante ao limite do valor, determinado como a energia de corte (E_{cut}), discretizando o conjunto de

bases para torná-lo infinito e reproduzível em modelagem computacional (PAYNE et al., 1992; GOIN, 2015; NANGOI, 2015).

Os pontos $\vec{k}$ podem ter seu problema de número infinito a partir do princípio da continuidade. As formas de solucionar um dado $\vec{k}$ não alteram as soluções obtidas para os pontos k adjacentes. Dessa forma, é possível solucionar a equação central utilizando somente uma amostragem discreta desses pontos k para a primeira zona de Brillouin. Ao garantir esses pontos, é também viável realizar interpolações sobre as soluções dos outros pontos k , e isso é denominado como um processo de amostragem dos pontos $\vec{k}$ (NANGOI, 2015).

4.1.8 Bases de ondas planas

É realizado a expansão das autofunções dentro de um conjunto de funções base para utilizar seus coeficientes com intuito de solucionar as equações de Kohn-Sham, sendo usual em termos de cálculos de materiais (sólidos) (Antunes, 2015). O orbital de Kohn-Sham é representado como:

$$\left[\varphi_i^{KS}(\vec{r}) \right] = \sum_{j=1}^{\infty} c_{ij} \left[\varphi_j^b(\vec{r}) \right] \quad (37)$$

As funções de base são determinadas por $\left[\varphi_j^b(\vec{r}) \right]$ e os coeficientes de expansão c_{ij} , que é um resultado do variacional. Por ter um tratamento aplicado à sólidos, os elétrons atrelados ao sistema são extremamente extensos, por isso, o somatório dessa equação do orbital de Kohn-Sham é infinita, devido os números de átomos no sistema cristalino, formando funções de bases que estendem ao infinito (Antunes, 2015).

Assim, adotam-se unidades, ou células unitárias, que oferecem repetições periódicas, formando cristais quando replicadas, simulando um sólido em um volume expandido no espaço periódico. Segundo Kittel (2004), para ser um sólido cristalino, o mesmo deve ocupar um espaço reticular que formam pontos discretos transladados pela célula unitária a partir de um conjunto de infinitos pontos, sendo correto afirmar que uma célula tem equivalência geométrica que permite a sua operação de translação. Define-se então o parâmetro de rede através da razão vetorial da base e dos

ângulos α , β e γ entre eles, onde quaisquer pontos da rede de uma célula podem ser encontrados a partir do vetor R , equacionado a seguir:

$$R = a_1 \vec{v}_1 + a_2 \vec{v}_2 + a_3 \vec{v}_3 \quad (38)$$

Os coeficientes a_n são valores inteiros e $\vec{v}_n$ compreendem os vetores não coplanares de rede primitiva.

A rede do cristal não sofre variação na translação de distâncias que são múltiplos inteiros desta rede, e isso se dá através da periodicidade do sistema de um cristal ideal infinito (Antunes, 2015). O cristal transforma-se em uma rede unitária finita por conta da condição periódica acionada através da simetria translacional. Com esse formalismo, é correto afirmar que o problema se torna equivalente ao de um elétron com a presença de potencial externo, por conta dos íons dispostos em um arranjo de periodicidade que forma um cristal perfeito, e para todo R na rede de Bravais, a equação é dada por:

$$\hat{V}_{ext}(\vec{r} + \vec{R}) = \hat{V}_{ext}(\vec{r}) \quad (39)$$

Isso está relacionado com o teorema de Bloch que pode ser considerado de outra forma, como associando um vetor de onda k para correlacionar com cada função de onda como escolha para os auto-estados de um Hamiltoniano. Esse teorema expressa que um sólido (peródico) pode ser representado por um múltiplo de ondas planas que tenha periodicidade semelhante ao da rede, geradas através do Hamiltoniano para um elétron, dado por:

$$\Phi_i^{KS}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_i(\vec{r}) \quad (40)$$

Sendo $u_i(\vec{r})$ a função de periodicidade semelhante da rede e configura a onda plana utilizando a solução do elétron livre no conjunto de um vetor de onda $\vec{k}$. Se utilizado a base discreta de ondas planas, a função torna-se capaz de se expandir, a característica principal é de que o mesmo conjunto de vetor de onda é igual aos da rede cristalina recíproca:

$$u_i(\vec{r}) = \sum_G c_{i,G} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (41)$$

E reescrevendo o termo, pode-se convergir cada orbital em forma de ondas planas em um somatório:

$$\Phi_i^{KS}(\vec{r}) = \sum_G c_{i,k+G} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (42)$$

sendo $\vec{r}$ um vetor do espaço real, $\vec{k}$ um vetor de rede recíproca juntamente com o $\vec{G}$, e por fim, o c_{k+G} que define os coeficientes de expansão variacional (Antunes, 2015).

Os coeficientes são os mais importantes para ondas com energia cinética inferiores, quando comparados aos de maior energia. Truncando o conjunto de ondas planas, ocorre a separação das ondas, desenvolvendo a equação somente favorecendo as ondas de menor energia cinética ou energia semelhante, sendo denominada como a energia de corte (*e-cut*), segundo Payne (1992), que torna o conjunto de ondas planas transformando-as em uma base finita. O custo do cálculo computacional tem relação com o *e-cut*, pois quanto maior for o valor dessa variável, maior será o custo, isso acontece devido a diagonalização da matriz que depende de proporções definidas pela magnitude da energia de corte. A escolha de uma base de ondas planas para a expansão da função de onda projeta o problema dos autovalores de Kohn-Sham no espaço recíproco, em detrimento do espaço real (Antunes, 2015).

4.1.9 Rede recíproca

Ao utilizar as ondas planas, a análise do problema é idealizada em todo espaço como sendo real, quando a função de onda é expandida para funções de ondas em base de ondas planas o sistema começa a apresentar distinções em propriedades físicas que não estavam presentes anteriormente, que são características do espaço recíproco (Antunes, 2015).

Os vetores de onda G em conjunto geram ondas planas, em termos de Bravais, é obtido a periodicidade da rede recíproca. Esses vetores de rede descrevem o espaço real, expresso como $\vec{v}_1, \vec{v}_2$ e $\vec{v}_3$ (Antunes, 2015).

No espaço recíproco, o vetor de rede é dado por $\vec{G}$, com três vetores definidos que caracterizam um ponto da rede, essa expressão é apresentada a seguir:

$$\vec{G} = m_1 \vec{g}_1 + m_2 \vec{g}_2 + m_3 \vec{g}_3 \quad (43)$$

Esse vetor não aceita qualquer onda plana do conjunto de funções para periodicidade na rede de Bravais, e isso ocorre por $\vec{G}$ ser um vetor de onda genérico, segundo Ashcroft (1976), a qual pertence a uma rede de pontos $\vec{R}$, e somente determinados $\vec{g}$ podem incluir as ondas planas, quando satisfaz a seguinte relação para todo o $\vec{r}$ da rede real:

$$e^{i\vec{G} \cdot (\vec{r} + \vec{R})} = e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (44)$$

Sendo assim, a rede recíproca pode ser descrita como um conjunto de ondas que tratam a seguinte equação:

$$e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}} = 1 \rightarrow \vec{v}_i \cdot \vec{g}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad i, j = 1, 2 \text{ e } 3. \quad (45)$$

Analisando a expressão, é fatídico que o vetor $\vec{g}_1$ será perpendicular aos vetores $\vec{a}_2$ e $\vec{a}_3$, e isso se repete para o restante. A rede recíproca é então formada, utilizando os vetores $\vec{g}_j$ definidos como base (Antunes, 2015).

4.1.10 Pseudopotenciais

A utilização de conjuntos de bases compostas por ondas planas tem a principal limitação sendo a quantidade expressiva de funções que são necessárias para adequadamente escrever os orbitais de Kohn-Sham. Apesar de uma escolha para o valor de E_{cut} possa reduzir essa questão de forma parcial, torna-se incapaz incluir todos os elétrons de um sistema por conta do custo computacional, independente da restrição atribuída à energia de corte inicialmente. Esse problema acontece, segundo Nangoi (2015) por conta das vizinhanças do núcleo no átomo, a intensidade do potencial e a carência

de ortogonalidade entre os estados quânticos causam oscilações de forma acentuada nas funções de onda, o que causa a necessidade de uma energia de corte muito alta, gerando assim um conjunto de bases extremamente grandes.

Uma saída inteligente é utilizar a aproximação do pseudopotencial (PP) para tratar essa limitação, considerando que os elétrons de camadas mais internas não sofrem alterações. Cada espécie atômica contém seu próprio PP, incluindo os efeitos nucleares e dos elétrons no caroço. As pseudo-funções de onda, que são associadas ao potencial modificado, não desenvolvem oscilações de forma rápida, reduzindo efetivamente a quantidade de ondas planas requeridas para as devidas representações. A definição física desse desenvolvimento do pseudopotencial está relacionado com que as ligações químicas são formadas pelos elétrons da camada de valência, enquanto os elétrons do caroço apresentam a configuração inalterada, independente do meio químico em que o sistema se encontra ao redor do átomo. Dessa forma, Capelle (2006) propõe a possibilidade de realizar uma aproximação que trata esses elétrons de valência de forma autoconsistente.

Os elétrons mais internos praticamente não sentem uma influência externa pelos átomos vizinhos, que considerando uma influência desprezível nesse caso, isso ocorre por estarem fortemente ligados ao núcleo, sentindo mais a carga nuclear por conta dessa distância extremamente pequena. Isso permite que seus efeitos sejam acoplados a um potencial cristalino de forma segura. Por conta disso, o PP define uma formulação que simplifique esse tratamento aos elétrons, desconsiderando os elétrons do caroço (ASHcroft; MERMIN, 2011). O potencial efetivo deve ser dependente da densidade eletrônica $\rho(r)$, com soluções autoconsistentes que correspondem aos orbitais de uma partícula que gera essa densidade eletrônica. Utilizando o formalismo de PP, consideramos somente os elétrons de valência ρv no cálculo dos termos de Hartree e o de troca e correlação. Os elétrons centrais são levados em conta de forma indireta, substituindo o potencial externo por um pseudopotencial V_{PP} , resultando nessa equação:

$$V_s[\rho v] = V_{PP} + V_H[\rho v] + V_{xc}[\rho v] \quad (46)$$

Para o PP, um requisito fundamental que deve ser atendido é de que as funções de onda que são geradas por ele coincidam com funções de ondas reais com distâncias maiores do que um certo limite, sendo esse o raio de corte r_c .

Neste trabalho, o pseudopotencial utilizado foi o de PAW (Projector Augmented Wave), desenvolvido por Blöchl (1994), como uma forma mais desenvolvida de tratar os elétrons do sistema, acoplado ao pacote Quantum Espresso no tratamento de inúmeros modelos moleculares, incluindo sólidos complexos (GIANNOZZI et al., 2009).

4.1.11 Pseudopotenciais - Método PAW (*Projector-Augmented Wave*)

Potenciais como o ultrasoft apresentam uma limitação que é a da perda de informações completas sobre as funções de ondas nas proximidades do núcleo atômico. Isso pode desfavorecer o cálculo, comprometendo os resultados sobre as propriedades físicas dependentes da densidade eletrônica que podem inserir interferências por conta de uma alta sensibilidade nas determinações dessas propriedades na região de referência, assim como o gradiente do campo elétrico para ressonâncias magnéticas (FERREIRA, 2013).

Esse método, como citado anteriormente, foi desenvolvido por Peter Blochl em 1994, como uma formulação que surgiu para combinar os aspectos fundamentais de PP com a precisão do LAPW (*Linearized Augmented-Plane-Wave*). O PAW difere dos outros pseudopotenciais justamente por tratar de forma rigorosa todas as funções de ondas completas de todos os elétrons envolvidos em um dado sistema e com seus respectivos potenciais. Isso faz com que a informação mesmo na região nuclear não seja desfavorecida, preservando todas as informações atômicas (JOUBERT, 1999; FERREIRA, 2013).

Na definição do método PAW, a função de onda em todos os elétrons está relacionada à pseudo-função de onda (PSWFC – *Pseudo-Wavefunction*) por meio de uma transformação linear, dada por:

$$|\psi_{nk}\rangle = |\tilde{\psi}_{nk}\rangle = \sum_j \left[|\phi_j\rangle - |\tilde{\phi}_j\rangle \right] \cdot \langle \tilde{\psi}_{nk} | \quad (47)$$

E a função é dividida em duas partes diferentes:

1. Região de aumento (Ω_R): uma expansão parcial definida no interior de esferas centradas em cada núcleo atômico;

2. Região intermediária: a parte externa a Ω_R que é expandida em uma base de ondas planas ou em outra base que seja adequada.

Segundo Ferreira (2013), essa decomposição viabiliza a representação da estrutura eletrônica através da combinação de uma descrição deslocalizada oriunda de ondas planas na região intersticial, com uma descrição localizada e com boa acurácia nas regiões dos núcleos. O método utilizado neste trabalho é comprovado em sua preservação de eficiência computacional, que é característica dos métodos que utilizam as ondas planas, e simultaneamente, recupera a precisão de métodos all-electron nas vizinhanças dos núcleos de um sistema.

4.1.12 Teoria de Perturbação Funcional da Densidade - DFPT

As propriedades vibracionais dos cristais foram obtidas através dos cálculos dos fônons dos cristais. O fônon é um quantum das vibrações atômicas que descrevem o som, de maneira similar ao fóton, que é um quantum de energia eletromagnética que descreve a luz. Estas vibrações podem ser representadas pela frequência dos fônons em respeito ao vetor de onda. O ponto q é um vetor de onda contido na primeira zona de Brillouin (assim como o vetor de onda k), com a diferença de ser utilizado de acordo com a implementação na rotina “*ph.x*” do programa Quantum ESPRESSO (GIANNOZZI et al., 2009). O ponto q se refere ao vetor de onda respectivo à perturbação do fônon, enquanto k é o vetor de onda que indica os vetores de Bloch usados para o somatório ao longo da zona de Brillouin. Dessa forma, os vetores q estão direcionados à obtenção de diferentes classes de propriedades físicas, como por exemplo, espectro IV, expansão térmica e calor específico, estando então sujeitos a rotinas e parâmetros de convergência diferentes. Matrizes dinâmicas ($D_{\mu\nu}$) em função de q são montadas da seguinte forma (ERBA et al., 2015; GIANNOZZI et al., 2009; KITTEL, 1976; XAVIER, 2022):

$$D_{\mu\nu}(q) = \frac{1}{\sqrt{M_\mu M_\nu}} \sum H_{\mu\nu}(q) e^{iq(R_\mu - R_\nu)} \quad (48)$$

Onde M se refere à diagonal da matriz com as massas dos núcleos de cada átomo μ e ν , associado com $3 \times \text{Nat}$ coordenadas atômicas, onde Nat é o número de átomos na célula unitária. Os átomos μ e ν estão localizados na célula unitária de referência e em diferentes imagens periódicas, respectivamente.

O termo $H_{\mu\nu}$ se refere a matriz Hessiana (matriz de constantes de forças) com respeito às posições dos átomos μ e ν . Os termos R_{μ} e R_{ν} se referem às posições dos átomos μ e ν em cada uma das suas respectivas células unitárias. Os elementos da matriz dinâmica são resolvidos de forma autoconsistente para $3 \times \text{Nat}$ perturbações, para um vetor fixo q de acordo com a Teoria da Perturbação do Funcional de Densidade (DFPT - density functional perturbation theory) (BARONI et al., 2001; BARONI; GIANNOZZI; TESTA, 1987). Ao diagonalizar a matriz dinâmica resultante, $D_{\mu\nu}(q)$, é possível obter $3 \times \text{Nat}$ frequências vibracionais, $\omega_{\mathbf{q}}$. Através da variação de $\omega_{\mathbf{q}}$, para vários valores de $\mathbf{q}$, é possível obter a dispersão de fônons. A dispersão de fônons consiste em modos acústicos e ópticos. Os fônons acústicos são movimentos simétricos de vibração, ou seja, um átomo e outro adjacente se movem para a mesma direção, enquanto o fônon óptico possui vibração assimétrica. Com relação aos fônons óticos, os movimentos assimétricos geram um momento dipolo, tornando-se relevante para a análise de propriedades ativas no IR e Raman. Especificamente, a intensidade IV é proporcional ao quadrado do dipolo induzido pelo fônon que é excitado pela radiação IR. Logo, somente fônons em ponto gama ($\mathbf{q} = 0$) e que induzem um momento de dipolo diferente de zero são ativos no IR. Nesses últimos, somente os fônons em ponto gama ($\mathbf{q} = 0$) são considerados. Entre os já citados $3 \times \text{Nat}$ graus de liberdade vibracionais de um cristal, 3 são modos acústicos e $3 \times (\text{Nat} - 3)$ são os modos óticos. O nível de energia, ε , para cada ponto q na primeira zona de Brillouin, associada a $3 \times \text{Nat}$ fônons que são descritos por osciladores harmônicos dentro da aproximação harmônica: $\varepsilon_{m,p,\mathbf{q}} = (m + \frac{1}{2})\omega_{\mathbf{q},p}$ (10) onde p se refere ao índice de cada fônon ($p=1, 2, \dots, 3 \times \text{Nat}$) e m é o número quântico vibracional (XAVIER, 2022).

4.1.13 Correções de Dispersão - DFT-D3

Um desafio fundamental no DFT é a descrição com boa acurácia das dispersões nas interações. O GGA se mostra desfavorável quando é requisitado as interações eletrônicas de longo alcance, isso normalmente ocorre em funcionais de troca e correlação. Essa falha ocorre nesta aplicação por conta dos funcionais padrões de DFT que não contabilizam de forma correta as correlações eletrônicas delocalizadas. Sabendo disso, houve uma busca por desenvolvimentos de novos métodos para contabilizar as forças de dispersão no funcional de densidade, o que mais se destacou foram os métodos de Grimme ao desenvolver o DFT-D2 e o DFT-D3, como correções (Grimme, 2010; Marques, 2024). Esses métodos acoplam de forma explícita a dispersão na energia total como forma de

contribuinte no formalismo, dada por:

$$E_{DFT-D} = E_{DFT-GGA} + E_{disp} \quad (49)$$

É apresentado a forma mais refinada do DFT-D2 sendo este o DFT-D3, a diferença entre eles se prevalece pelo coeficiente de dispersão que é utilizado no sistema e o uso de *damping*, que causa o amortecimento de forma não equivalente. O local onde ocorre a sobreposição é a região de curto alcance, em que as densidades eletrônicas são regidas através do funcional de troca e correlação. A contribuição do DFT-D3 necessita de um amortecimento adequado para mitigar uma contagem em duplicata da energia dispersiva em uma região de interesse (Marques, 2024).

A implementação da correção de dispersão ocorre através do potencial semi-empírico que insere o somatório sobre vetores de translação devido às condições pré estabelecidas de contorno periódico sobre a célula unitária. Logo, a dispersão como correção é adotada como:

$$E_{disp}^{DFT-D3} = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum_{n=6,8} \sum_T S_n \frac{C_n^{ij}}{(R_{ij}^n + T)} f_{damp,n}^{DFT-D3}(R_{ij}) \quad (50)$$

Os dois termos multipolares constroem uma dependência evidente nesse método de relação, como sugere a Equação XX acima, onde a primeira parte da equação evidencia a contribuição com ordem 6, que para cada par de átomos configura a inserção dos coeficientes de dispersão isotrópicos C_6^{ij} . Já no segundo termo da equação, os efeitos de médio alcance agora são obtidos por ordem 8, com coeficiente C_8^{ij} . Com isso, ele apresenta uma distância interatômica cada vez menor que gera um decaimento que tende a zero.

O amortecimento funcional do DFT-D3 é definido por:

$$f_{damp,6}^{DFT-D3}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + 6 \left(\frac{R_{ij}}{S_{r,6} R_0^{ij}} \right)^{-\alpha_6}} \quad (51)$$

$$f_{damp,8}^{DFT-D3}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + 6 \left(\frac{R_{ij}}{R_0^{ij}} \right)^{(-\alpha_6 + 2)}} \quad (52)$$

4.2 Procedimentos Computacionais

Cálculos teóricos foram realizados para investigar as diversas propriedades estruturais e eletrônicas dos diferentes sistemas estudados: PANI, SnO_2 e o compósito PANI/ SnO_2 . A primeira sequência de cálculos foi aplicada à PANI na forma “emeraldine base” (EB), sendo um polímero semicondutor tipo p, com dados de CIF retirados do artigo de PETKOV e colaboradores (2005), já o CIF do óxido de estanho foi obtido através do MATERIALS PROJECT (2025). Posteriormente, foi feito o mesmo procedimento para o sistema dióxido de estanho, que tem sua transição de fase onde segue a tendência de alguns outros óxidos, como SiO_2 , MnO_2 e RuO_2 . Um dos polimorfos mais comuns do SnO_2 é o de cassiterita e a maioria dos trabalhos experimentais têm focado nessa fase por ser a forma de SnO_2 que ocorre naturalmente. O corte de superfície (110) é utilizado no crescimento da camada de cristais em filme *quasi-2d* devido suas propriedades adsorptivas e de estabilidade do óxido de estanho, para receber a PANI-EB, como discutido anteriormente.

Nesse sentido, a teoria do funcional da densidade (DFT) é utilizada de forma ampla para entender as propriedades estruturais e eletrônicas, entre outras, de compostos químicos, permitindo o entendimento do comportamento físico-químico de materiais já bem definidos experimentalmente e ainda o desenvolvimento de novos nanomateriais, atendendo de forma precisa a previsão de características e fenômenos em escala atômica dos materiais sólidos compósitos (WONGRAT et al., 2025).

Os cálculos deste trabalho foram realizados adotando a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965), de acordo com o formalismo das condições periódicas de contorno (PBC) e bases de ondas planas, como implementado no programa Quantum ESPRESSO, versão 7.3 (GIANNOZZI et al., 2009). O funcional GGA (do inglês, generalized gradient approximation) parametrizado por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) foi adotado (PERDEW; ERNZERHOF; BURKE, 1996). Os elétrons das camadas internas serão tratados através do método Projector Augmented Wave (PAW) (Blöchl, 1994), com conjuntos de dados provenientes da PSLibrary (Dal Corso, 2014).

Diferentes sistemas estudados passaram primeiramente por testes de convergência dos cálculos SCF (*Self-Consistent Field*), antes de passar por cálculos mais específicos de estrutura eletrônica e

cálculos vibracionais (**ANEXO A**). A definição de parâmetros iniciais é necessária para gerar os melhores resultados de geometria e células unitárias de cada material, mantendo o compromisso entre a maior acurácia dos resultados numéricos e o custo computacional adequado.

Esse princípio é a parte crucial no início do trabalho computacional teórico, uma vez que, quando utilizados dados inadequados, poderá levar a erros de convergência nas fases iniciais dos cálculos utilizando aqueles valores que não são ideais, acarretando a mais custo computacional e perda de propriedades eletrônicas em resultados finais quando realizado a conformação final do material modelado. Devido a esses problemas, o primeiro objetivo foi realizar os cálculos dos dois materiais de forma independente.

A resolução da equação de Schroedinger foi feita no espaço recíproco, onde a amostragem de pontos k na primeira zona de Brillouin foi realizada de acordo com a metodologia de Monkhorst-Pack (MONKHORST; PACK, 1976), com malhas de pontos k de $6 \times 1 \times 1$ para a PANI-EB com dimensão 1D e $5 \times 5 \times 8$ para o bulk de SnO_2 para investigações relacionadas a cálculos SCF e relaxação de geometrias. Com respeito aos cálculos de pós-processamento (densidade de estados (DOS), projeção de densidade de estados (PDOS) e estrutura de bandas), foram adotadas malhas mais densas de pontos k , em $60 \times 1 \times 1$ para a PANI e $10 \times 10 \times 16$ para o SnO_2 . Desta forma, foram gerados os gráficos utilizando o matlab na linguagem de programação python. As integrais de um elétron de Kohn-Sham foram expandidas em base de ondas planas de energia cinética de corte de 80 Ry para todos os sistemas. Otimizações dos parâmetros de rede e posições dos átomos das células unitárias foram realizados aplicando o algoritmo Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) (PFROMMER et al., 1997), até todos os parâmetros de força chegarem a valores menores do que $0,001 \text{ Ry Bohr}^{-1}$ e o critério de convergência de energia chegar a valores menores do que 10^{-4} Ry . Houve a mudança nos critérios, tornando-os mais rigorosos para cálculos DFPT. Para o dióxido de estanho os parâmetros de força de $10^{-4} \text{ Bohr}^{-1}$ e critério de convergência de energia menores do que 10^{-5} Ry foram adotados. Para a PANI, as alterações para o cálculo de fônons foram de $10^{-4} \text{ Ry Bohr}^{-1}$ em parâmetros de força e de 10^{-5} Ry para critério de convergência de energia.

Modos vibracionais foram obtidos através de cálculos de fônons no caminho de alta simetria de geometria tetragonal na zona de Brillouin e a densidade de estado de fônons (PHDOS), assumindo malhas de pontos q de $4 \times 4 \times 4$ e malhas de integração dos pontos k em $nk_1=40$, $nk_2=40$ e $nk_3=40$ para o óxido de estanho, além do FTIR teórico do bulk. Foi realizado o cálculo de pós processamento de

regra da soma acústica (ASR), para corrigir pequenas imprecisões numéricas, utilizando o `matdyn.x` no QE.

Cálculos de modos vibracionais da PANI foram obtidos dos fônons no ponto $\Gamma(0.0.0)$ com tratamento das vibrações em transformações reais de bandas espectrais para gerar a simulação de espectro FTIR, com intuito de analisar sua estrutura orgânica e compará-la com os dados experimentais

Foram gerados dois cálculos de otimização de geometrias para formar nanocompósitos com diferentes expansões do bulk dióxido de estanho. O primeiro cálculo foi atribuído à uma expansão do cristal em $(3 \times 3 \times 1)$, nas direções x, y e z, respectivamente, gerando um material com espessura de duas camadas atômicas de dióxido de estanho, resultando em uma malha de pontos k equivalente à $2 \times 2 \times 8$.

No cálculo seguinte, houve uma nova expansão do bulk, concebendo ao sistema uma expansão do tipo $(3 \times 3 \times 2)$, dobrando sua dimensão em z, formando uma espessura de quatro camadas atômicas de dióxido de estanho, com isso, sendo atribuído pontos k contendo uma malha $2 \times 2 \times 4$. Os cálculos de DOS, PDOS e de bandas, foram realizados para a descrição dos nanomateriais compósitos desenvolvidos no mesmo valor de pontos k.

As malhas adotadas para o compósito tem origem no bulk do SnO_2 . Foi evidenciado que o melhor valor de pontos k para este material é o $5 \times 5 \times 8$, ao expandir o material 3 vezes nas direções x e y, mantendo 1 em z, os pontos mudaram com relação à expansão do material apresentando novas malhas de pontos k. Dividindo os valores dos pontos k por 2 referente ao eixo x e y, arredondando o número para valores inteiros, gerando a malha $2 \times 2 \times 8$. Ao dobrar as camadas atômicas, o valor de z também realiza a divisão por 2 em ky, indo de $2 \times 2 \times 8$ (duas camadas atômicas) para $2 \times 2 \times 4$ na expansão para quatro camadas atômicas de espessura.

5 RESULTADOS

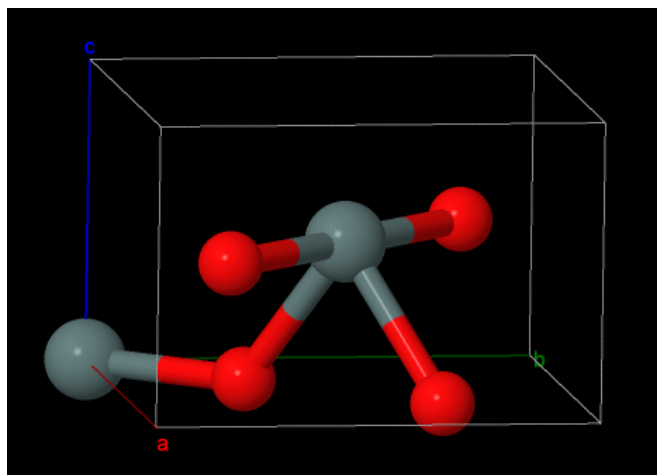
5.1 SnO₂

Os resultados obtidos para a estrutura do bulk do SnO₂, em nível DFT-D3, serão apresentados nesta seção. Sua energia foi calculada através de procedimento de relaxação dos parâmetros de célula (dimensões da caixa) e das acomodações atômicas no interior da célula unitária. Foi observado que a geometria da caixa resultou em uma célula tetragonal (Figura 5). Esses resultados abrem espaço para produzir cálculos de pós processamento para o bulk da cassiterita, com o intuito de entender suas propriedades eletrônicas.

5.1.1 Cálculo de otimização de geometrias e de célula unitária.

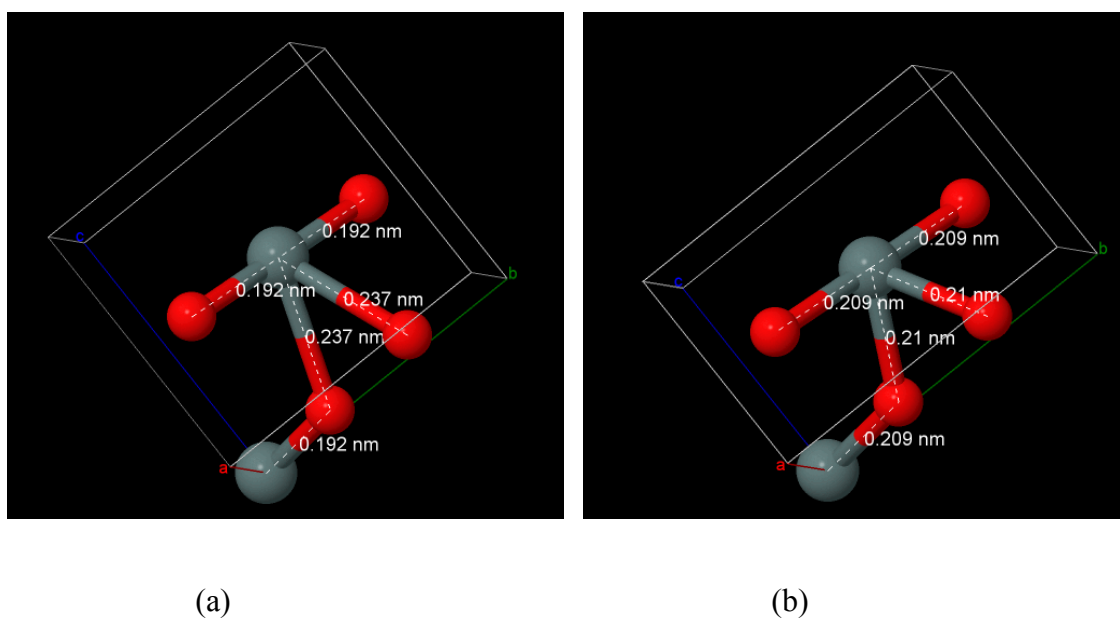
A energia total, obtida após otimização de geometria e volume de célula unitária que representa o bulk do SnO₂ (apresentado pela Figura 6), em nível PBE, inferindo um critério de convergência da energia menor que 10^{-4} Ry, e de força menor do que 10^{-3} Ry/Bohr, gerando um resultado igual à -1050,915 Ry, com energia de Fermi = 8,7 eV. O grupo pontual de simetria D_{4h} e o grupo espacial $P4_2/mnm$ foram conservados após esse procedimento. Os parâmetros de ligações do material se alteraram após o cálculo de relaxação. As ligações químicas Sn-O-Sn sofrem ações de estiramento e contração, em Sn(central)-O saindo de 0,192 nm para 0,209 nm, e na ligação entre O-Sn(quina) onde também saem de 0,192 nm para 0,209 nm, acometendo um aumento na distância interatômica. A contração pode ser observada pelos oxigênios O-Sn(central)-O referentes aos que “tocam” plano a-b da célula, com distância de ligação que saem de 0,237 nm para 0,210 nm. A otimização das dimensões da célula unitária (originalmente, $a=b=4,361$ Å e $c=4,134$ Å) resultou nos valores de $a=b=4,826$ Å e $c=3,254$ Å, sem alterar os ângulos da célula unitária de 90° em α , β e γ , que são valores idênticos aos encontrados nos resultados na literatura, como observado na Figura 7, sendo possível acompanhar uma espécie de “achatamento” sobre a célula unitária ao convergir o cálculo, que antes estava mais próxima de um cubo, mas agora, resultando em uma geometria tetraédrica da caixa (SABER, 2025).

Figura 6: Célula unitária referente ao bulk do SnO_2 .



Fonte: Próprio Autor.

Figura 7: Comparação entre as células unitárias contendo o SnO_2 em bulk e suas distâncias de ligações (a) antes do cálculo de otimização de célula e geometria e (b) após o cálculo de otimização de célula e geometria.



Fonte: Próprio Autor.

Esses resultados finais obtidos para geometria e parâmetros de rede foram usados em cálculos performados em campo auto-consistente (SCF) e campo não auto-consistente (NSCF) para gerar

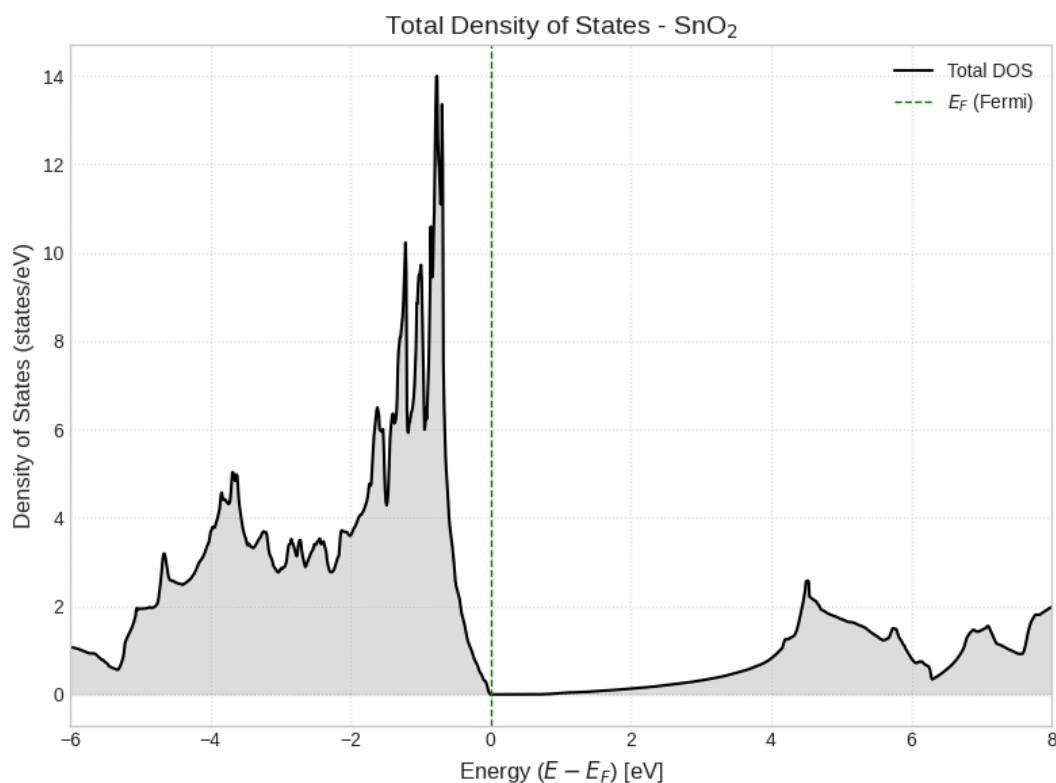
informações acerca estrutura eletrônica, com o intuito de analisar a densidade de estados, projeção da densidade de estados e estrutura de bandas para o bulk do SnO_2 .

5.1.2 Densidade de Estados e Projeção da Densidade de Estados.

A densidade de estados (DOS) representa o número de estados eletrônicos disponíveis por intervalo de energia em um sistema, sendo fundamental para a análise da estrutura eletrônica e da distribuição dos níveis nas bandas de valência e condução (BISWAS).

Para a estrutura do óxido, a DOS foi calculada com o eixo x modificado pela correção da energia subtraída pela energia de Fermi do material (8,7 eV) para alinhar o eixo do nível de Fermi em 0,0 eV, como pode ser observado na Figura 8.

Figura 8: Densidade de estados (DOS) do óxido de estanho, com ajuste do nível de Fermi.



Fonte: Próprio Autor.

O perfil de densidade de estados se mostra em acordo com os resultados de Beloufa e colaboradores (2021), obtidos por cálculos do SnO_2 puro em nível PBE, com uma curva onde o pico máximo de aproximadamente 14,0 estados/eV vistos próximos ao nível de Fermi em aproximadamente -1,0 eV. O valor do gap foi estimado pela distância entre o maior valor de energia antes do nível de Fermi (à esquerda do gráfico) e a região com um crescimento de volume da densidade, próximo ao 4 eV após o nível em 0 eV. Este resultado correlaciona com o valor experimental para o gap (3,6 eV) (BELOUFA et al., 2021). A banda de condução tem um pico máximo em aproximadamente 2,3 estados/eV em uma faixa de 4,0 a 4,5 eV de energia.

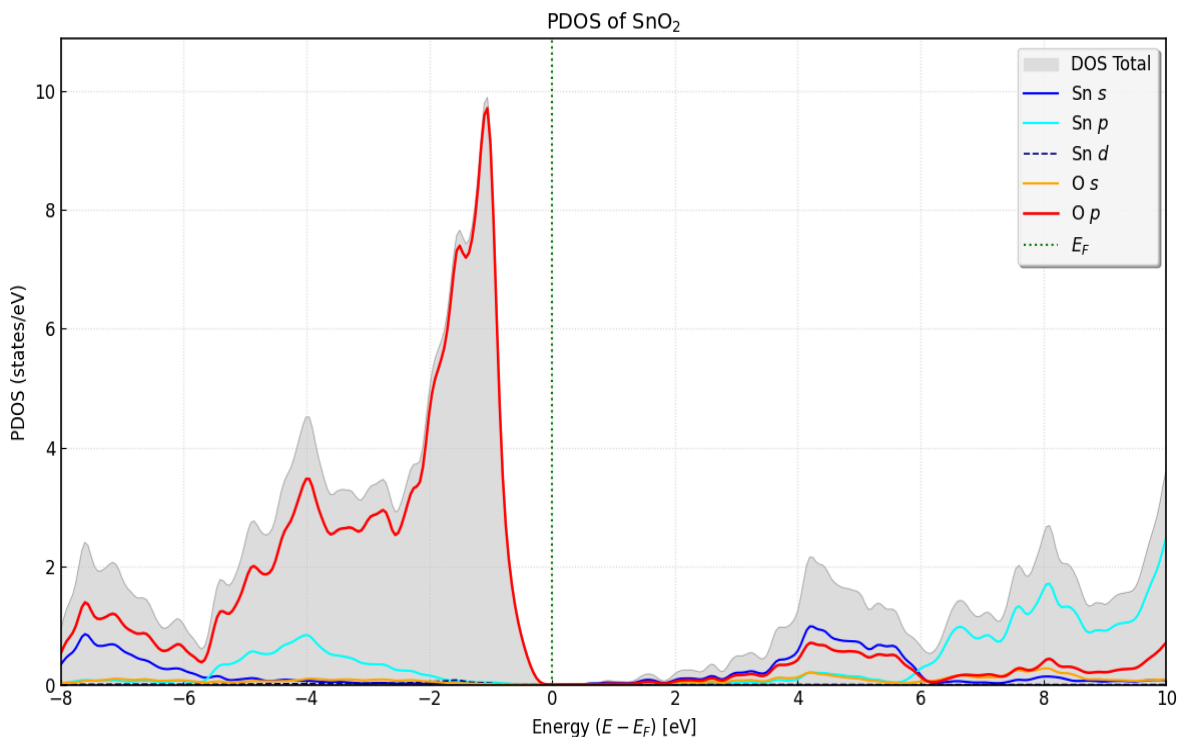
Além disso, foi possível identificar as 3 zonas dos picos de DOS responsáveis pela banda de valência, de -6 eV ao -4,0 eV, de -4,0 ao -2,0 eV e por fim, do -2,0 ao 0 eV (nível de Fermi ajustado) que são também observados na curva de densidade de estados projetada (PDOS, Figura 9), permitindo entender que a primeira sequência de picos de bandas aproximadamente no -6 ao -4 eV, a banda com maior predominância é o $2p$ do oxigênio, que hibridizado com os estados $5p$ do Sn (mais predominante entre a espécie), mas que também se encontra com leve hibridização nos estados do Sn $4d$ e Sn $5s$, dominando o gráfico em picos de aproximadamente 4,0 eV.

Ainda na Figura 8, observa-se, nas regiões de -4,0 ao -2,0 eV, a predominância continuada do O $2p$ e um decaimento de estados/eV para Sn $5p$, o oxigênio ao caminhar para o nível de Fermi, apresenta a tendência de formação de um pico quando chega em uma energia de aproximadamente 2,0 eV, indicando sua maior influência pela banda de valência no bulk.

Por fim, ao analisar os picos de estados entre a faixa de -2,0 ao 0 eV de energia, pode-se observar o maior pico do gráfico em aproximadamente 9,9 estados/eV, sendo majoritariamente da contribuição do oxigênio, indicando que o material atrai mais fortemente a nuvem eletrônica para si. Isso ocorre em virtude da superioridade numérica dos átomos de oxigênio presentes no bulk do material em relação ao Sn, uma vez que sua banda de valência é liderada pelo átomo mais eletronegativo no sistema, com o maior índice de estados por energia em eV.

Picos do orbital $2s$ do oxigênio ocorrem ao longo de -8,0 eV e -2,0 eV no gráfico de PDOS na Figura 9. É detectado na faixa de energia entre -8,0 eV a -6,0 eV o acoplamento de estados entre as espécies do orbital $5s$ do estanho e o $2p$ do oxigênio e uma fraca contribuição de outros orbitais como do estanho $5p$, estanho $5s$ e $4d$ mostrando a hibridização desses orbitais no cristal.

Figura 9: Projeção de densidade de estado total do óxido de estanho.



Fonte: Próprio Autor.

Após a análise da banda de valência do bulk, a análise da banda de condução também se faz necessária, para entender como as bandas de maior energia acoplam os elétrons que ultrapassam o nível 0 na energia de Fermi.

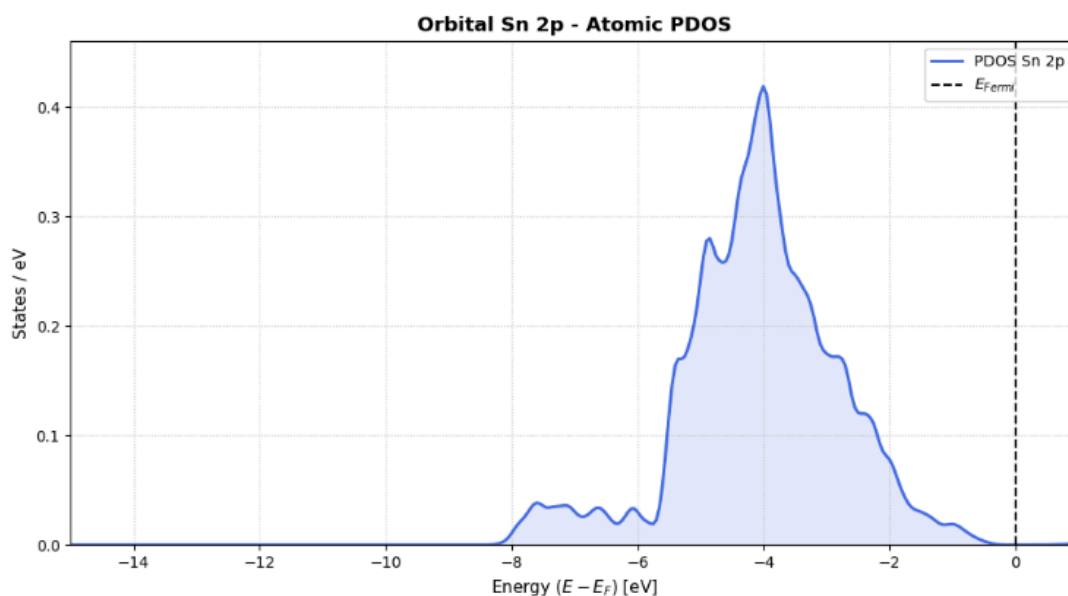
Ao ultrapassar o nível de Fermi, os elétrons migram para a região das bandas de condução eletrônica, como observado na Figura 8, inicialmente dominada pelo Sn 5s na cor azul, acoplado com O 2p, com fraca contribuição da camada mais internalizadas de O 2s, e, com o aumento da energia, Sn 5p, com maior magnitude de estados/eV.

Assim, em níveis superiores de energia, a banda de condução do material ganha maior contribuição do Sn 5p, atingindo maior magnitude em 8 eV, com picos próximos aos de 2,0 estados/eV.

As contribuições dos orbitais de caroço não são visíveis no gráfico de PDOS total do sistema. Esse fenômeno ocorre em razão das fracas contribuições do caroço no sistema, que podem ser observadas apenas em escalas dez vezes menores quando em comparação aos orbitais de valência,

sendo necessário gerar gráficos atômicos de PDOS separadamente para possibilitar visualizar as contribuições desses orbitais do caroço. Dessa forma, os orbitais $2p$ do estanho apresentam uma fraca contribuição, como observado na Figura 10, apresentando um pico de 0,4 estados por eV em uma energia na região de -4,0 eV.

Figura 10: PDOS do Sn em orbital $2p$.



Fonte: Próprio Autor.

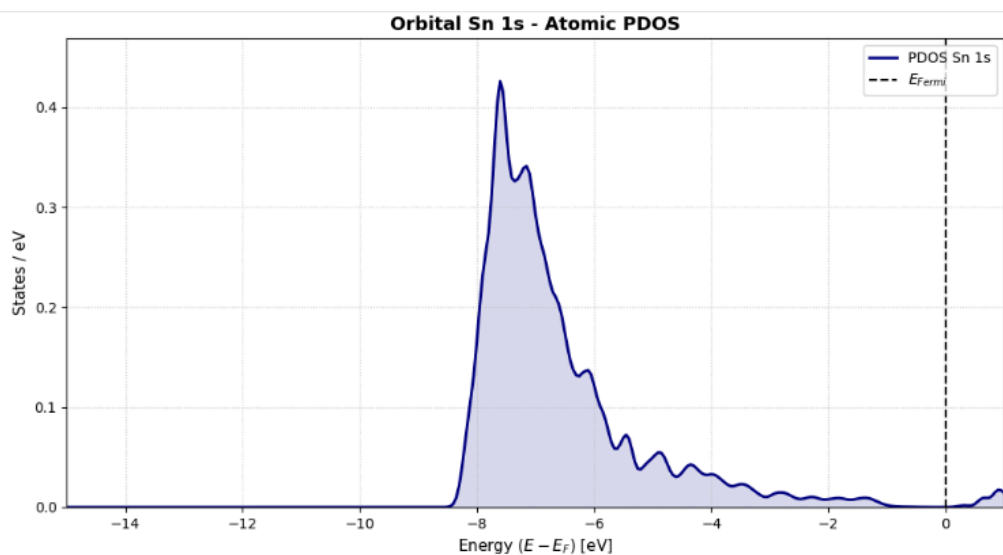
Na Figura 11 é mostrado que, de modo mais afastado da região de Fermi, onde ocorre a transição dos elétrons da BV para BC, um pico de estado $1s$ do estanho na região entre -8,0 e -6,0 eV.

É possível identificar, na Figura 12, um leve surgimento do pico de estados por energia em aproximadamente -1,7 eV para o Sn $3d$ com um pico menor do que 0,1 estados/eV. Originalmente o orbital $3d$ do Sn surge a partir de -8,0 eV de energia, e segue para o desaparecimento ao caminhar para o nível de Fermi em 0 eV.

Por fim, na Figura 13, observa-se o comportamento da curva de PDOS do orbital $2p$ do oxigênio, muito semelhante aos gráficos de DOS e PDOS. Os estados presentes por eV do oxigênio apresentam um valor substancialmente maior que os de Sn, com um pico de 2,5 estados/eV próximo ao nível de Fermi, sendo o principal responsável pela transição eletrônica no gap do material cerâmico. O pico se encontra na faixa de energia entre -2 e 0 eV, com máxima em aproximadamente 1,5 eV. Seu

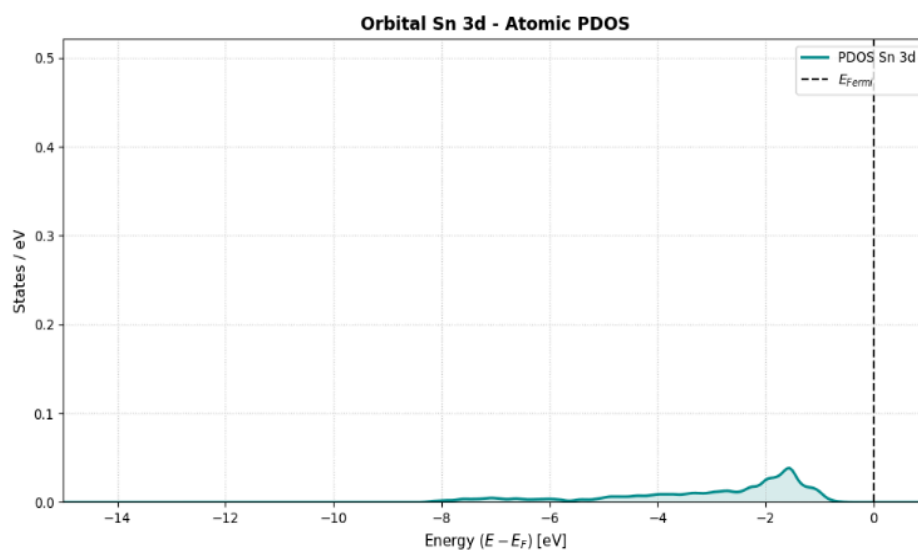
surgimento ocorre em -8,0 eV de energia e apresenta picos de estados por volta de -8,0 e -4,0 eV sendo avaliados como 0,3 e 0,8 estados/eV, respectivamente.

Figura 11: PDOS de Sn em orbital 1s.



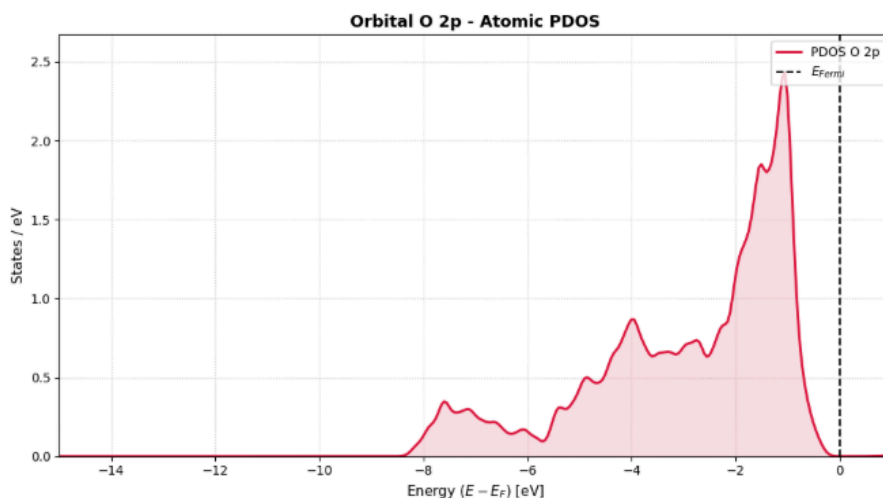
Fonte: Próprio Autor.

Figura 12: PDOS do Sn em orbital 3d.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 13: PDOS do O em orbital 2p.



Fonte: Próprio Autor.

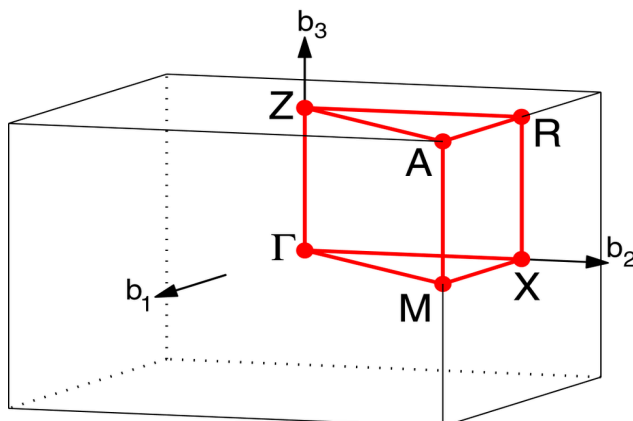
Resultados relatados na literatura, obtidos em nível PBE, também sugerem o mesmo padrão de PDOS para o óxido de estanho puro, localizando as bandas de valência que são ocupados por elétrons de oxigênio 2p (BOUJNAH et al., 2016). Assim, os resultados obtidos neste trabalho corroboram com os resultados previamente reportados.

5.1.3 Cálculo de Bandas do Bulk SnO₂.

As estruturas eletrônicas de bandas surgem próximas ao nível de Fermi. Os valores da energia de Fermi são utilizadas como referência para corrigir os níveis de energia em 0,0 eV, na construção das curvas dessas bandas de Kohn-Sham ao longo do caminho de simetria tetragonal na zona de Brillouin (ZB).

Setyawan e Curtarolo (2010) realizaram o perfil do gráfico de bandas do SnO₂ por método *ab initio*, alcançando resultados semelhantes ao obtido neste trabalho, apresentando bandas de valência e bandas de condução, próximos ao nível de Fermi. As bandas de Kohn-Sham, responsáveis por formar os ramos no gráfico de bandas, são tratados através do caminho de simetria tetragonal. Devido a geometria tetragonal, o caminho de alta simetria na ZB é representado pela Figura 14.

Figura 14: Caminho de alta simetria para célula unitária tetragonal na zona de Brillouin.



Fonte: Adaptado de Setyawan e Curtarolo (2010).

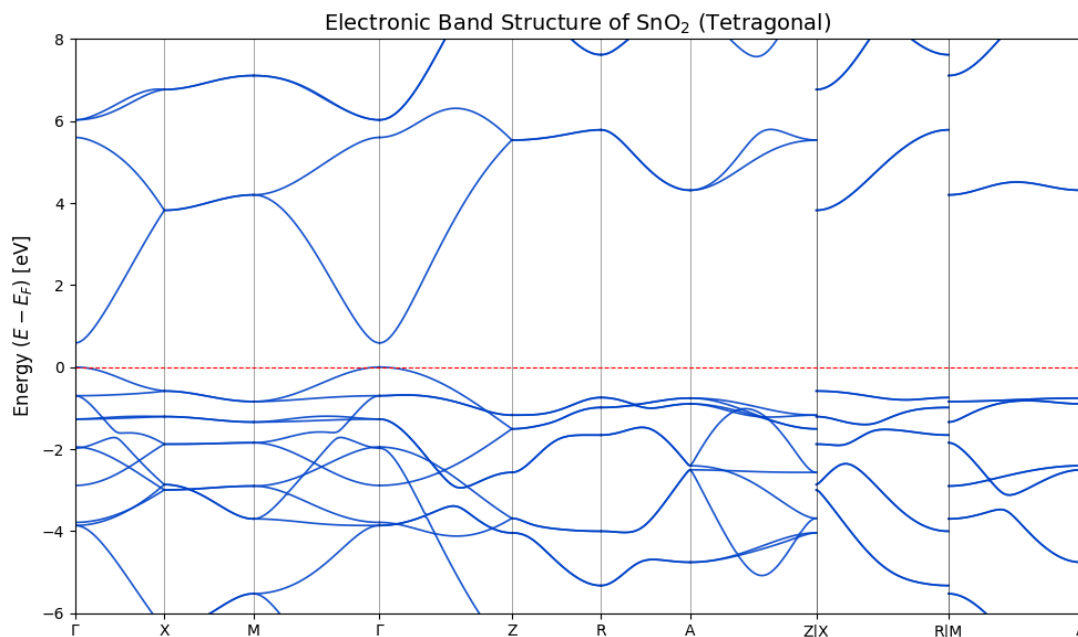
Com o intuito de compreender a estrutura eletrônica de acordo com valores do sistema óxido de estanho puro em cálculos teóricos das bandas eletrônicas e as curvas dos gaps no caminho de Brillouin são examinadas. As estruturas de bandas do SnO_2 foi examinada ao longo do caminho de simetria Γ -X-M- Γ -Z-R-A-Z|X-R|M-A na primeira zona de Brillouin utilizando cálculo DFT-PBE, como apresentado na Figura 13, que constitui um caminho ideal para a estrutura tetragonal (HINUMA et al., 2017; SLASSI et al., 2018). O resultado é apresentado na Figura 15.

As curvas do gráfico de bandas foram construídas a partir do ponto Γ do material, resultando na energia do gap ($E_g = 0,589$ eV), que corrobora com os valores do gap de fronteira HOMO-LUMO do material, utilizando este mesmo nível de cálculo e tamanho semelhante do bulk (BELOUFA et al., 2021).

Li e colaboradores (2022) observaram, ao longo da zona de Brillouin (ZB), as curvas provenientes da banda máxima de valência e da banda mínima de condução alinhadas no ponto gama, tornando a natureza do gap como do tipo direto, como reportado na Figura 15.

Beloufa e colaboradores (2021) realizaram cálculos semelhantes, seguindo o método utilizado neste trabalho (DFT-PBE com aproximação GGA), e alcançaram um valor significativo de aproximadamente 0,6 eV, compatível com o resultado calculado para a energia do gap de bandas neste trabalho, apresentando curvas similares aos cálculos de bandas performados por SETYAWAN e colaboradores (2010).

Figura 15: Estrutura bandas do óxido de estanho na zona de Brillouin.



Fonte: Próprio Autor.

A comparação dos resultados com outros previamente reportados na literatura sugere uma diferença nos valores de gap no ponto gama obtidos nesses resultados, o que se atribui às aproximações adotadas para os efeitos de troca e correlação. Esse nível de cálculo subestima o valor do gap eletrônico para materiais semicondutores com banda larga, quando calculado pela célula unitária, portanto com a menor repetição possível do cristal. Entretanto, essa diferença não afeta a análise de estrutura eletrônica, desde que sejam realizadas nas mesmas condições computacionais.

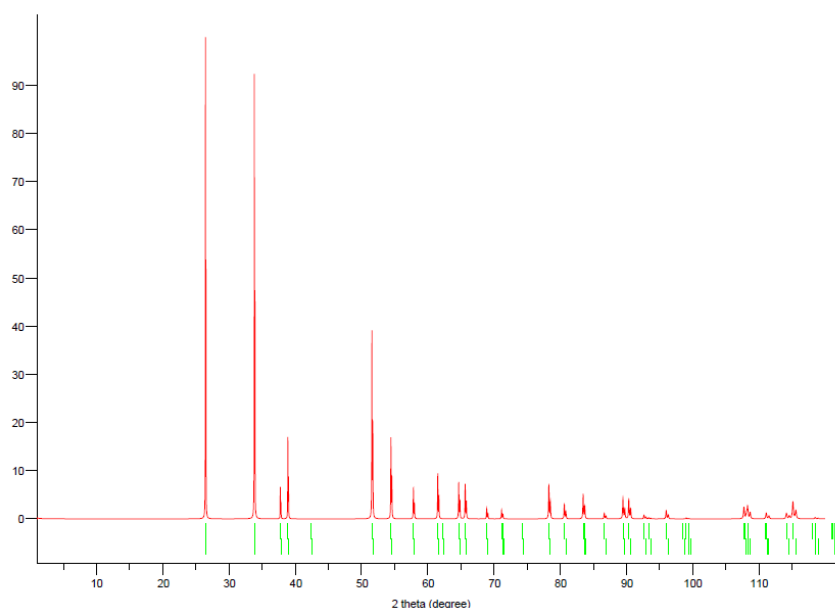
Mounkachi e colaboradores (2016) apresentaram um trabalho sobre engenharia de gaps de bandas do SnO₂, performado por método de Green KKR, combinado com a aproximação do potencial coerente (CPA), promovendo através de modelos teóricos a observação sobre o aumento e redução na energia do gap de bandas do material. Esses cálculos gerados por Mounkachi e colaboradores exibiram um caráter semicondutor e apresentaram gaps diretos no ponto Γ . Além disso, foi observado que os filmes de SnO₂ desenvolvidos em 2, 4 e 8 camadas, adquirem gaps maiores em resposta ao aumento da espessura do filme, gerando o mesmo perfil de curvas de bandas, contudo, alterando apenas a altura do gap em relação às outras estruturas geradas com mais camadas.

5.1.4 Difração de Raios X (DRX)

Wan e colaboradores (2016) desenvolveram um trabalho sobre armazenamento de lítio em nanocristais de dióxido de estanho por meio de dopagem sinérgica. Dessa forma, sintetizaram cristais de SnO_2 e, posteriormente, realizaram um ensaio de raios X, atribuindo os resultados à estrutura tetragonal $P4/mnm$, apresentando picos característicos de dióxido de estanho puro.

Através do DRX calculado no VESTA, apresentado pela Figura 16 para a célula unitária do SnO_2 isolado em valores de 2θ , foi caracterizado valores de hkl de: (110), (101), (200), (111), (211), (220), (002), (310), (112), (301), (202), (321), (400) e (222), que correspondem aos picos que foram registrados em valores de aproximadamente: 26° , $33,8^\circ$, $37,9^\circ$, $38,9^\circ$, $51,8^\circ$, $54,7^\circ$, $57,8^\circ$, $61,8^\circ$, $64,8^\circ$, $65,9^\circ$, $71,3^\circ$, $78,7^\circ$, $81,4^\circ$ e $83,8^\circ$, correspondentes a fase cristalina do material, que está de acordo com a literatura e experimentos reais (WAN et al., 2016; LOW et al., 2024).

Figura 16: DRX da célula unitária do óxido de estanho no bulk calculado no VESTA.



Fonte: Próprio Autor.

Comparando os picos do difratograma teórico com o DRX do trabalho experimental de Lamdhade e colaboradores (2015), observa-se um perfil semelhante dos difratogramas, indicando que a estrutura é compatível com os picos de SnO_2 da fase cristalina tetragonal de cassiterita. Os resultados sugerem o valor experimental de 21,0 nm de diâmetro das nanopartículas de óxido de estanho, com os

maiores picos de planos cristalográficos em (110), (101) e (211) através do DRX. Comparando com as dimensões da célula unitária obtida neste trabalho teórico, é possível estimar que as nanopartículas de Lamdhade são, em média, formadas por 4 células unitárias de SnO_2 .

Essa consistência estrutural de um sistema de célula tetragonal na geometria otimizada é corroborada pelo padrão de DRX calculado teoricamente, o qual exibe perfis de reflexão e intensidades relativas equivalentes aos resultados experimentais obtidos para as nanopartículas sintetizadas experimentalmente por Lamdhade. Tal comparação valida o modelo computacional utilizado, garantindo que a estrutura relaxada representa fielmente a fase cristalina do sistema real.

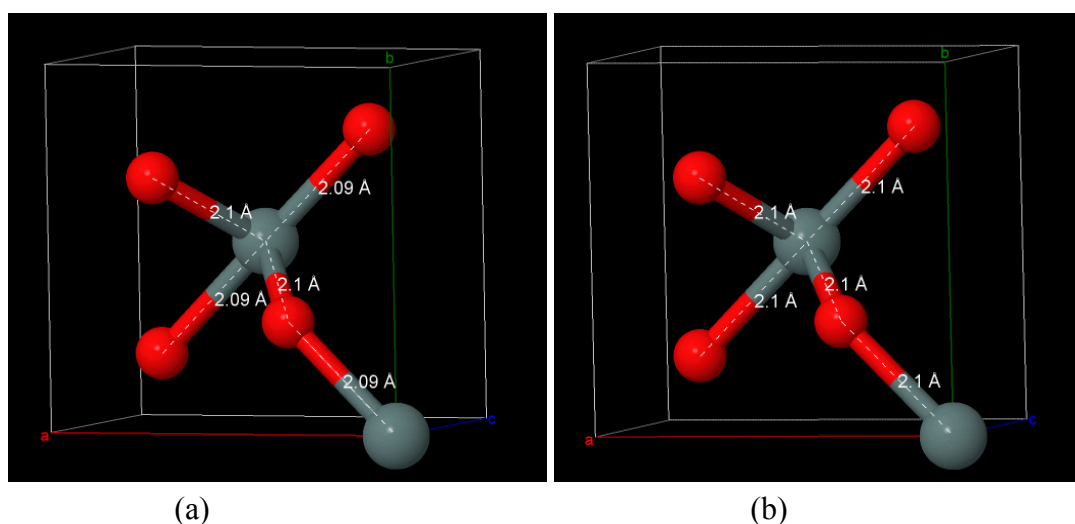
5.1.5 Cálculos de Fônons do SnO_2

Para entender os modos vibracionais da célula, foi realizado o cálculo de fônons empregando Teoria da Perturbação do Funcional da Densidade (DFPT) na estrutura cristalina do óxido metálico. Esse fenômeno se caracteriza em função do movimento coletivo de átomos, onde um fônon é um quantum da vibração da célula unitária. Com isso, ele se apresenta de duas formas, como fônon tipo óptico e o tipo acústico. Nos modos ópticos de vibração, observam-se frequências na faixa de THz e a possibilidade de interação dipolar com a radiação eletromagnética. Nesses modos, os átomos da base cristalina vibram fora de fase, de modo que o centro de massa da célula unitária permanece estático. Para os fônons do tipo acústico, a primeira derivada da curva de dispersão no ponto Γ está associada à velocidade de propagação das vibrações na rede cristalina, que corresponde à velocidade do som no material. No ponto Γ , o vetor de onda na primeira zona de Brillouin é igual a zero (NAKAMURA, 2018).

O critério de convergência para relaxação adotado para este cálculo foi superior, inferindo ao sistema um critério de convergência da energia menor que 10^{-5} Ry, e de força menor do que 10^{-4} Ry/Bohr, restringindo ainda mais as variações de energia. A convergência na relaxação da geometria foi atingida após 21 iterações, apresentando uma energia total de -1050,916 Ry, produzindo uma energia de Fermi = 8,6 eV. As ligações químicas Sn-O-Sn sofrem ações de estiramento em Sn(central)-O saindo de 2,09 para 2,1 Å, e na ligação entre O-Sn(quina) onde também saem de 2,09 para 2,1 Å, acometendo um aumento no raio interatômico. A otimização das dimensões da célula unitária devolveu um valor de $a=b=4,839$ Å e $c=3,249$ Å, quando anteriormente a otimização levou

às dimensões $a=b=4,826 \text{ \AA}$ e $c=3,254 \text{ \AA}$, como observado na Figura 6, sem alterar os ângulos originais da célula unitária de 90° em α , β e γ , gerando os seguintes vetores da Figura 17.

Figura 17: Comparação entre as células unitárias contendo o SnO_2 em bulk e suas distâncias de ligações (a) antes do cálculo mais rigoroso de otimização de célula e geometria e (b) após o cálculo de alto rigor de otimização de célula e geometria.



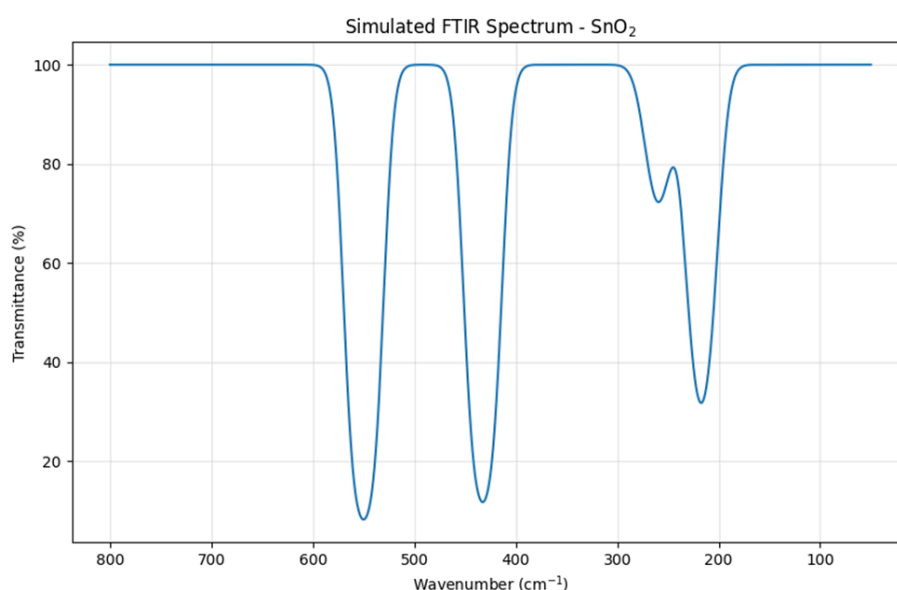
Fonte: Próprio Autor.

O material foi submetido primeiramente ao cálculo de fônons no ponto $\Gamma(0.0.0)$ para extrair os dados dos modos vibracionais, que destacam o movimento do estanho e oxigênio do bulk. Os cálculos em DFPT foram conduzidos por uma malha de pontos k em $5 \times 5 \times 8$ com deslocamento da grade em $1 \times 1 \times 1$. Os dados demonstram que no ponto $\Gamma(0.0.0)$ a PANI apresenta as seguintes vibrações teóricas através do FTIR na Figura 18, após transformações de vibrações dos fônons para modos reais, para conformar a simulação dos espectros.

Segundo Hadi e colaboradores (2023) as bandas do espectro FTIR mostram picos característicos semelhantes ao simulado neste trabalho, referente às vibrações Sn-O com valores abaixo de 800 cm^{-1} . No trabalho de Hadi e colaboradores, uma parte sobre a análise FTIR foi conduzida para caracterizar as ligações do oxigênio e grupos funcionais presentes na suspensão coloidal de nanopartículas de SnO_2 .

Segundo K.K.S. e colaboradores (2022), os picos estão condizentes mesmo apresentando um deslocamento por conta do tamanho da nanopartícula, mas com o mesmo perfil de picos de transmitância. Podem ser observados na região por volta de 550 cm^{-1} dos espectros (no bulk em questão vai de $440\text{--}550\text{ cm}^{-1}$), atribuídos às vibrações de estiramento Sn–O–Sn. As vibrações de estiramento assimétrico Sn–O são atribuídas aos valores abaixo de 440 cm^{-1} , com um pico mais largo em aproximadamente 210 cm^{-1} .

Figura 18: Espectro FTIR simulado para o bulk de SnO_2 .



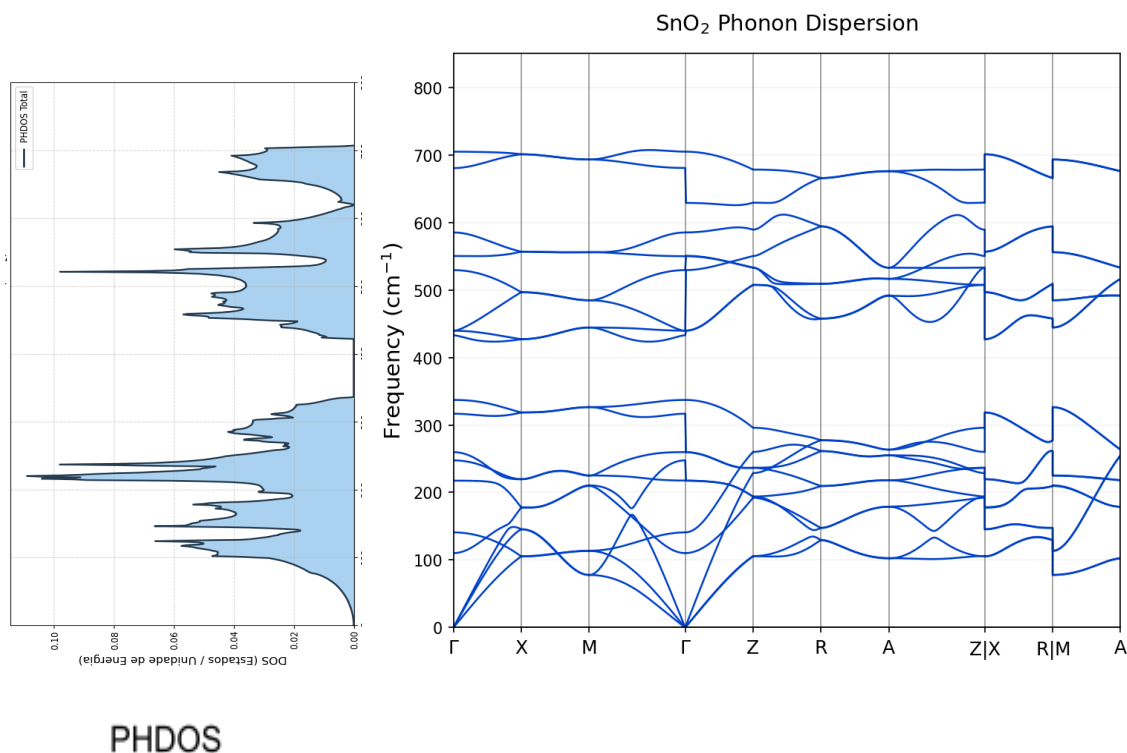
Fonte: Próprio Autor.

O caminho de simetria tetragonal para o SnO_2 no bulk foi selecionado com base na literatura, para percorrer o caminho na zona de Brillouin em $\Gamma\text{-X-M-}\Gamma\text{-Z-R-A-Z|X-R|M-A}$, para dispersão de fônons no cristal, como apresentado na Figura 19, observando os padrões das vibrações nas bandas (SETYAWAN et al., 2010).

As três primeiras bandas foram excluídas do gráfico por corresponderem a modos ópticos com frequências imaginárias (autovalores negativos na matriz dinâmica), resultantes de instabilidades numéricas no cálculo. Foi utilizado o cálculo de pós processamento de regra da soma acústica (ASR), para corrigir pequenas imprecisões numéricas. Esses modos, que não são fisicamente realizáveis,

causariam a distorção das curvas de dispersão de frequências dos fônons acústicos, que são o foco da análise. Esse fenômeno é uma função da descrição das vibrações da rede em semicondutores que é feita considerando $3N$ ramos de dispersão de fônons, sendo N o número de átomos presentes na célula unitária primitiva. Desses, três ramos correspondem aos modos acústicos, enquanto os demais $3N-3$ são classificados como ramos ópticos. Devido ao fato desse vetor de onda da luz ser muito menor que as dimensões da zona de Brillouin, a conservação do momento impõe que o vetor de onda do fônons ($\mathbf{q}_{\text{fônons}}$) envolvido em processos ópticos de primeira ordem também seja pequeno, próximo de $\mathbf{q} = 0$. Já a espectroscopia de nêutrons térmicos permite acessar uma faixa mais ampla de vetores de onda, possibilitando o mapeamento das dispersões fonônicas em diferentes regiões da zona de Brillouin (J. R. Hook & H. E. Hall, 1991).

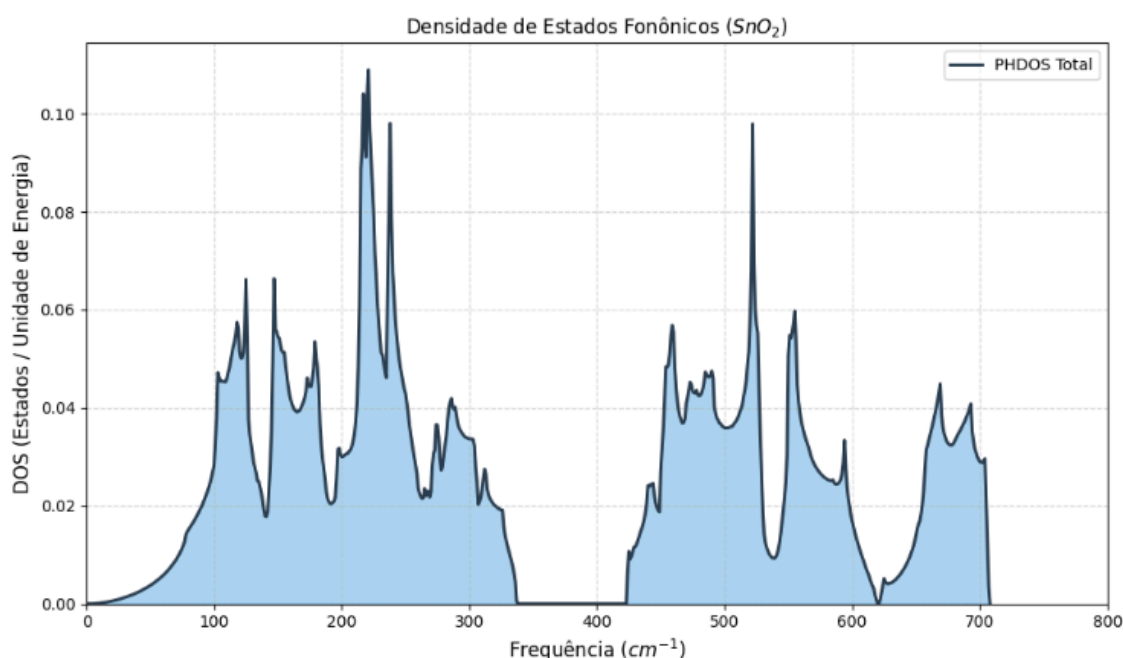
Figura 19. Dispersão de fônons na zona de Brillouin e densidades de frequência fonônica.



Fonte: Próprio Autor.

O maior pico de densidade de estado dos fônons (PHDOS) na Figura 20 é notado em aproximadamente 270 cm^{-1} e isso pode variar com diferentes estruturas polimórficas do óxido de estanho, neste estudo a referência é o $P4_2/mnm$ e a densidade de estados dos fônons evidencia a vibração dos ramos acústicos, que são provenientes do Sn com uma parcela menor de contribuição do oxigênio. Esses ramos são oriundos da hibridização dos orbitais de O com Sn, segundo a literatura, por ser configurações de baixa energia, sua dispersão de fônons possibilita uma boa separação de espalhamento da curva de frequências, devido a esses efeitos vibracionais, essa fase apresenta uma menor perda de frequências dos fônons por recombinação térmica (BALAKRISHNAN et al., 2022).

Figura 20: Densidade de estados dos fônons no bulk do SnO_2 .



Fonte: Próprio Autor.

Balakrishnan e colaboradores (2022) exploraram, por métodos teóricos, propriedades físico-químicas de novos polimorfos, identificados a partir do cristal de SnO_2 , constatando que o cristal proporciona separação entre as frequências dos modos ópticos longitudinais (LO) e transversais (TO) dos modos ativos no IR.

Esse efeito de separação LO/TO se deve aos momentos de dipolo, pois cada polimorfo tem seu conjunto particular de modos vibracionais, dados em função da conformação cristalográfica. Os ramos

acústicos vibracionais são oriundos majoritariamente do estanho com leve contribuição do oxigênio. Os ramos ópticos são gerados pela formação da hibridação entre os átomos de O-Sn. As configurações polimórficas com os melhores valores de energia mínima, assim como a cassiterita, apresentam uma separação de fônons adequadas, tornando-as mais eficientes, porque dessa forma a energia no interior do material tem uma probabilidade maior de ser utilizada para a função original, como por exemplo emitir luz ou gerar corrente, do que sofrer perdas energéticas por recombinações térmicas.

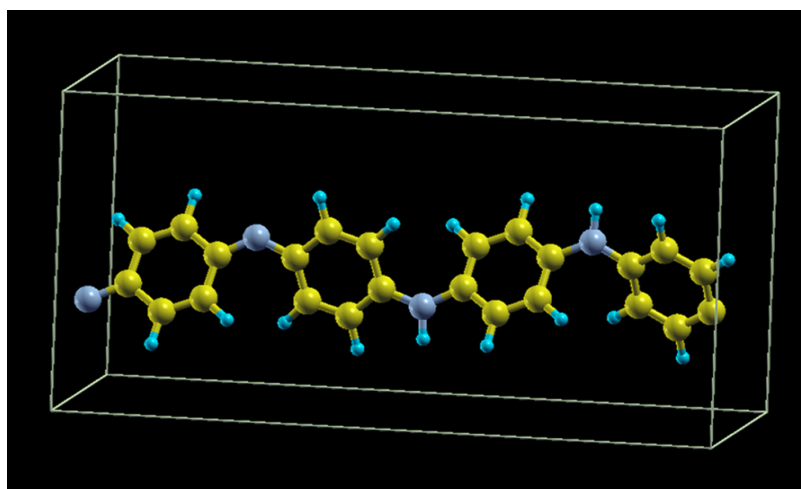
Chaibi e colaboradores (2021) desenvolveram um trabalho computacional e experimental sobre as propriedades ópticas e termoelétricas do semicondutor SnO_2 , para validar a estabilidade estrutural dos cristal através do bulk. Foi evidenciado que é necessário utilizar resultados de fônons em modos normais com frequências reais, que proporcionam a descrição de modos vibracionais, semelhante ao da Figura 17. Os modos normais de vibração formam uma base completa para a descrição das oscilações coletivas da rede cristalina, sendo possível mapear esses modos em deslocamentos atômicos no espaço real por meio de seus vetores próprios da matriz dinâmica. Desse modo, é possível prever previamente como forma de nortear os resultados finais a sua estabilidade, mas ainda sim é necessário realizar cálculos termodinâmicos que demonstrem valores com maior acurácia a estabilidade do bulk para garantir que está termodinamicamente estável.

5.2 PANI

Os resultados obtidos do cálculo da PANI em DFT-D3 foram mais promissores em spin não polarizado, gerando a estrutura da Figura 21 após o cálculo de relaxação de geometrias internas da caixa unitária e abrindo espaço para produzir cálculos de DOS e PDOS da estrutura polimérica 1D com o intuito de entender suas propriedades eletrônicas.

Sua dimensão de caixa é de $a=20,5 \text{ \AA}$ e $b=c=10,0 \text{ \AA}$, apresentando ângulos internos de 90° em α , β e γ , formando uma célula unitária ortorrômbica. O material foi modelado a partir dos dados de CIF de Petkov e colaboradores (2005), reduzindo a caixa que disponibiliza 3 unidades poliméricas paralelas uma em relação à outra, tornando a célula proporcional para apenas 1 unidade polimérica e saturando-a com hidrogênio nos anéis benzóicos, formando o polímero de base esmeraldina.

Figura 21: Célula unitária contendo a polianilina de base esmeraldina.



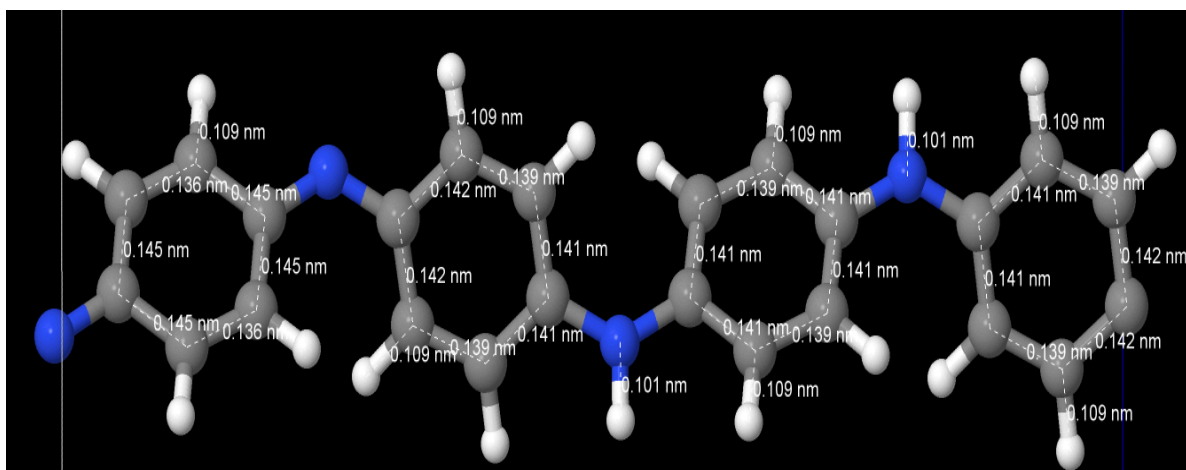
Fonte: Próprio Autor.

5.2.1 Cálculo de Otimização de Geometria.

O material foi calculado em malhas de pontos-k de $6 \times 1 \times 1$ para formação do polímero 1D isoladamente. Após o cálculo de otimização de geometria, o comportamento do material apresentou

diferenças nas interações internas de suas ligações, gerando torções dos anéis quinóides e benzóicos. As distâncias de ligações internas C-C dos anéis são elucidados na Figura 22, onde cada anel tem sua distância de ligação entre carbonos que diverge do anel adjacente, porém, com as mesmas distâncias das ligações C-H, atribuindo valores em 0,109 nm ao longo de todo o comonômero.

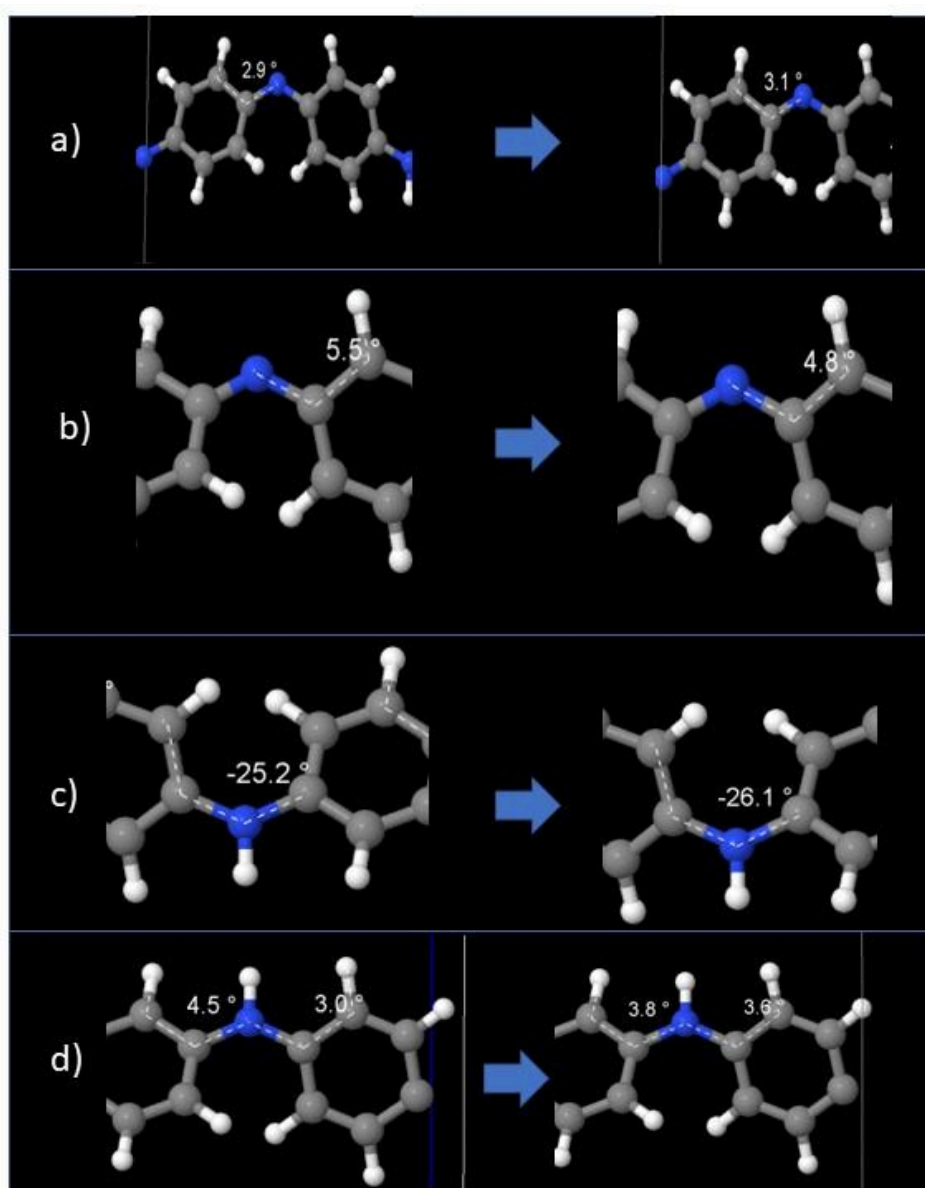
Figura 22: Distâncias de ligações entre anéis dos carbonos quinóides e benzóicos após a otimização de geometria.



Fonte: Próprio Autor.

O polímero apresentou modificação das distâncias entre anéis quinóides e benzóicos além de seus ângulos, a partir das ligações C-N-C e C-(NH)-C, em comparação ao cálculo da PANI-EB sem as correções do DFT-D3. As distorções da molécula mostram que não houve estiramento ou contração nas ligações internas dos anéis, contudo, houve intensas distorções nos ângulos entre eles. Com as correções D3 os ângulos do nitrogênio em $C_{\text{anel}}-N-C_{\text{anel}}$ saem de $125,1^\circ$ para $125,0^\circ$, no terceiro nitrogênio (que está ligado ao hidrogênio) da esquerda para direita, o ângulo entre anéis através do N saem de $131,0^\circ$ para $130,4^\circ$. No quarto nitrogênio seguindo a mesma direção de referência, o ângulo não sofre alteração, permanecendo em $130,2^\circ$. O diedro entre anéis apresentam maiores distorções, como apresentado na Figura 23 onde (a) demonstra as alterações dos diedros entre H-C-C-N saindo de $2,9^\circ$ para $3,1^\circ$; (b) de $5,5^\circ$ para $4,8^\circ$; (c) saindo de $-25,2^\circ$ para $-26,1^\circ$; e diedros com alterações de $4,5^\circ$ e $3,0^\circ$ para $3,8^\circ$ e $3,6^\circ$, respectivamente.

Figura 23: a) Ângulos diedros entre H-C-C-N saindo de 2,9° para 3,1°; b) de 5,5° para 4,8°; c) saindo de -25,2° para -26,1°; d) de 4,5° e 3,0° para 3,8° e 3,6°, respectivamente.



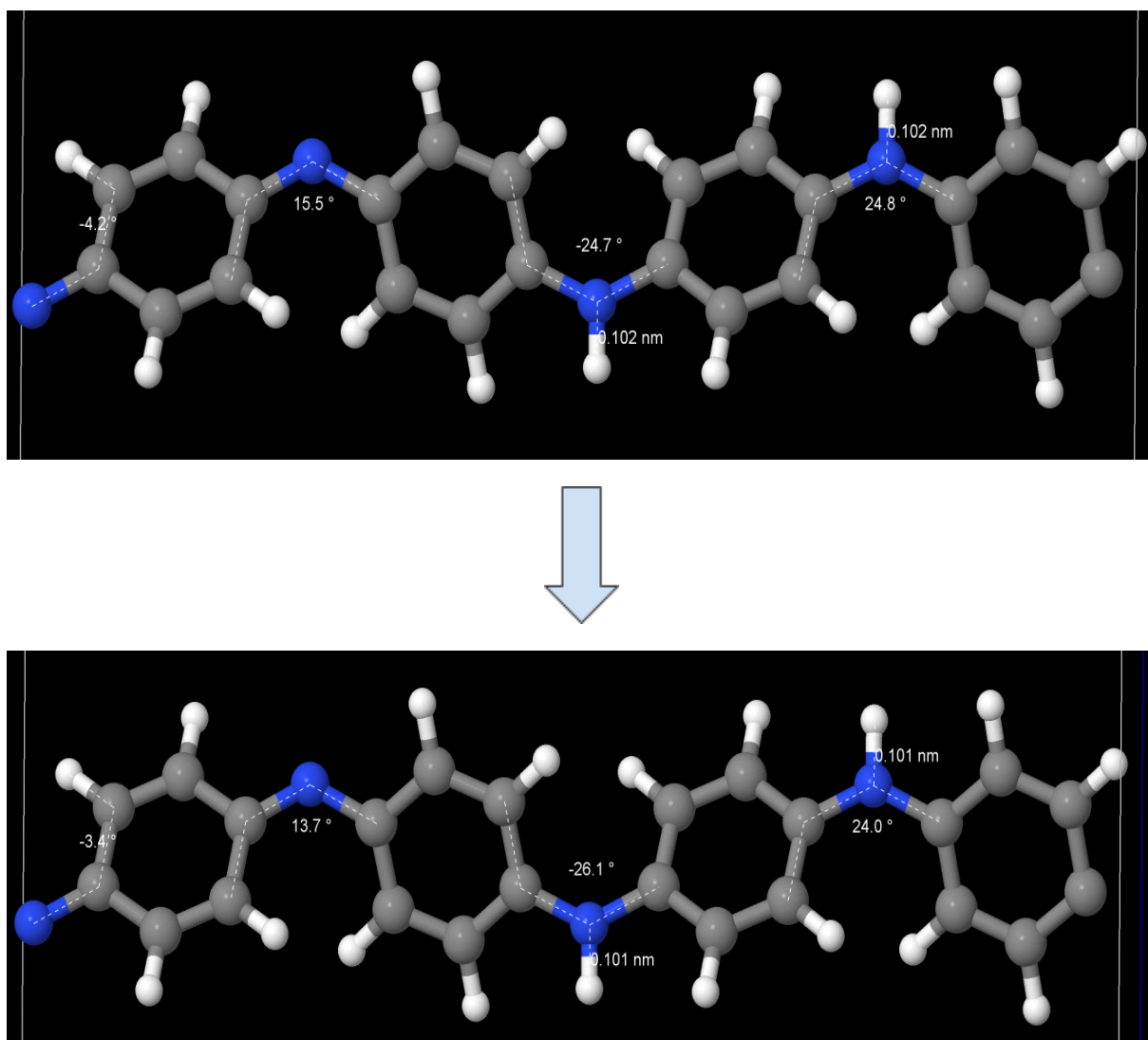
Fonte: Próprio Autor.

É possível observar também as distorções através de diedros internos entre otimizações na ausência e na presença da correção DFT-D3, apresentados na Figura 23, que mostra a conformação do polímero anterior à correção D3 e, logo ao lado, sua geometria na otimização com a correção. Os diedros da referência da Figura 24, seguindo da esquerda para a direita, demonstra na primeira

conformação um valor de $-4,2^\circ$ para $-3,4^\circ$, depois o diedro rotacionando de $15,5^\circ$ para $13,7^\circ$, no terceiro nitrogênio há um deslocamento de diedro saindo de $-24,7^\circ$ para $-26,1^\circ$, e uma leve torção na região do quarto nitrogênio de $24,8^\circ$ para $24,0^\circ$ na otimização geométrica conformacional.

Esse resultado demonstra que as ligações de hidrogênio com os nitrogênios do polímero apresentam uma leve contração, que estava com uma distância de ligação de 0,102 nm e foram para 0,101 nm, evidenciando uma descrição mais apurada das ligações com a correção D3, no qual também amplia a visão no entendimento das possíveis interações de hidrogênio intermoleculares oriundas do polímero em relação às determinadas superfícies reativas. As torções também podem ser dimensionadas através das distâncias entre hidrogênios de cada anel aromático da estrutura, que sofrem mais aproximações do que distanciamentos, o que corrobora com a capacidade do polímero acomodar melhor os elétrons ao longo da estrutura para melhorar sua ressonância magnética entre carbonos e nitrogênios.

Figura 24: Conformação da PANI-EB em ângulos de ligações entre anéis quinóides e benzóicos e suas distâncias de ligações N-H antes e após cálculo de otimização de geometrias.



Fonte: Próprio Autor.

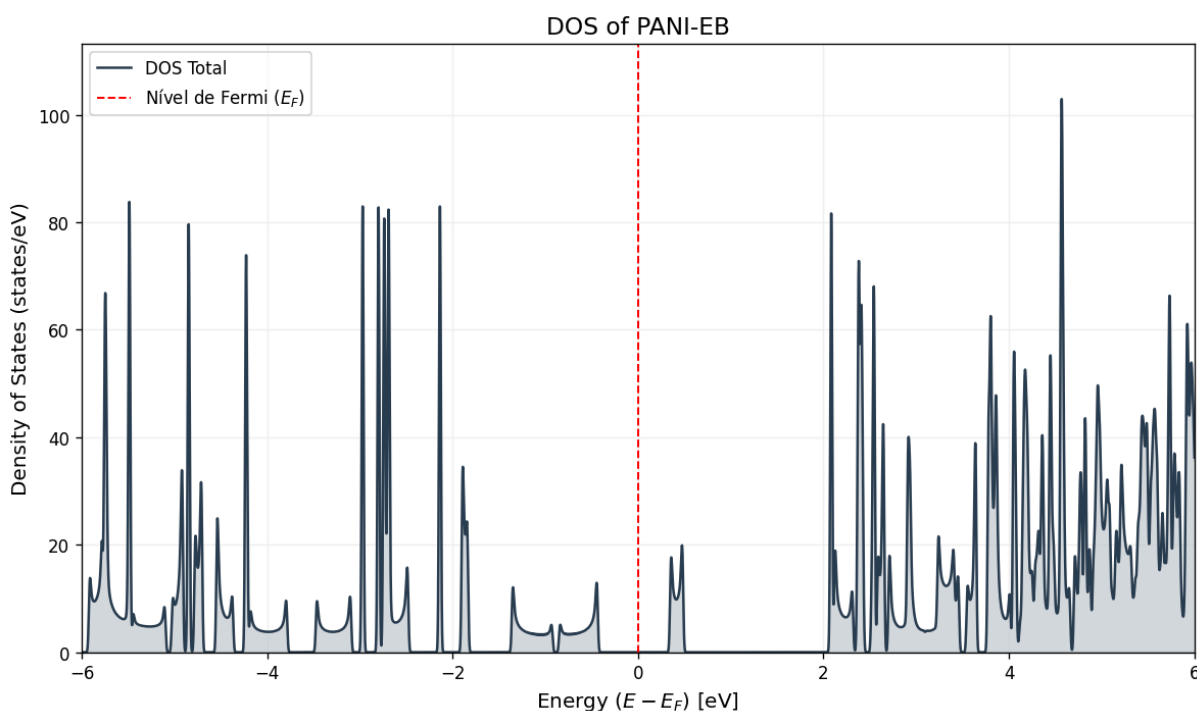
Esse comportamento estrutural das distorções e estiramentos estão em concordância com descrições presentes na literatura, que relatam a ocorrência de deslocalização parcial de carga e a consequente modificação das ligações químicas na variante *emeraldine base* (SCOTLAND et al., 2021).

5.2.2 Densidade de Estados e Projeção da Densidade de Estados.

A estrutura da polianilina *emeraldine base*, após o cálculo de relaxação, foi submetida aos cálculos SCF e NSCF para assegurar a obtenção acurada das densidades de estados e suas projeções a partir dos cálculos de densidade de estados, baseado nas funções de ondas normalizadas geradas por esses cálculos, posteriores ao cálculo de otimização de geometrias.

Sua densidade de estados, observada na Figura 25, indica picos sugerindo ativação de polarons nos limites da cadeia polimérica. A malha de pontos-k utilizado no cálculo não autoconsistente para gerar o gráfico foi de 60x1x1, necessário para garantir a suavização das curvas de DOS e PDOS, aumentando a densidade do ponto-k referente ao crescimento do polímero. As dimensões de caixa são semelhantes às do material 2D e, eventualmente, com o mesmo tratamento para o sistema e seus elétrons.

Figura 25: Densidade de Estados para PANI (1D).



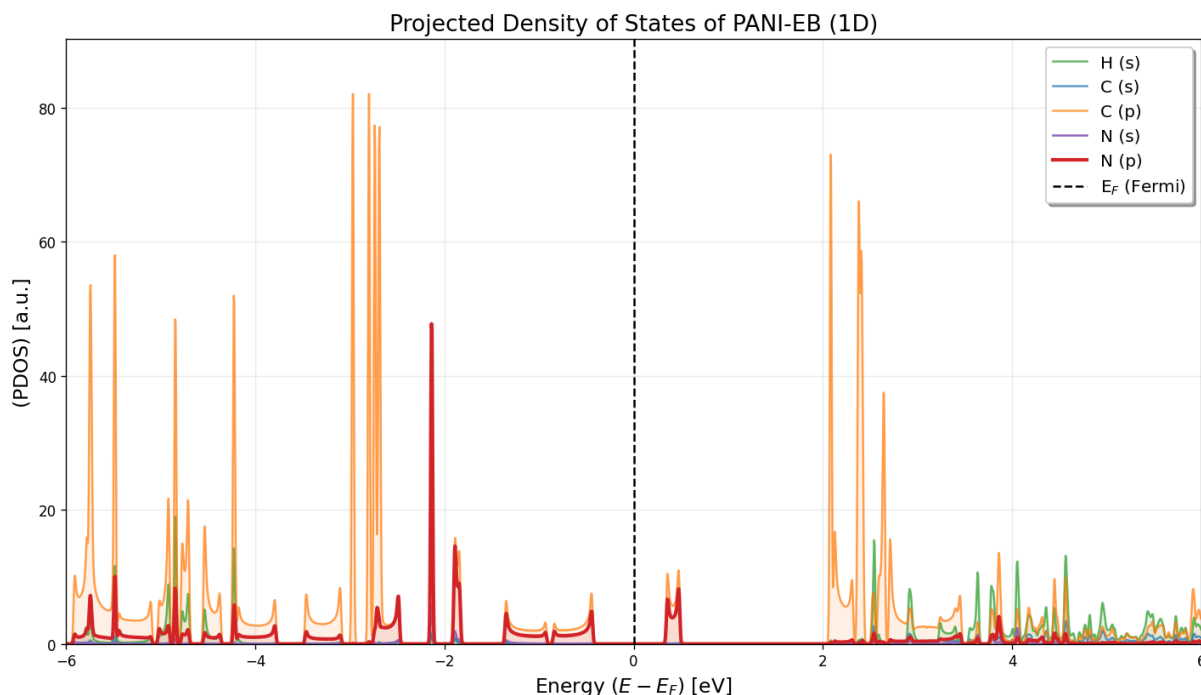
Fonte: Próprio Autor.

A correção de sua energia de Fermi foi de -2,33 eV, os estados demonstram picos na banda de valência de aproximadamente 80 estados/eV em energias de aproximadamente -3,0, -5,0 e 5,5 eV. No limite dos estados de valência, próximos ao nível de Fermi, é possível identificar picos simétricos ao redor de aproximadamente -1,0 eV, que são os responsáveis pelos estados de máxima energia de banda de valência. O maior volume de densidade de estados/eV é encontrado entre -6,0 e -5,0 eV.

Sua energia após o nível de Fermi, ou seja, na banda mínima de condução, já se apresenta em um pico de aproximadamente 20 estados/eV com energia próxima ao 0,5 eV. Após esse pico, há uma espécie de formação de gap interno nas áreas de condução, indicando seu caráter semicondutor. O pico com alta intensidade de 80,0 estados/eV se apresenta em uma energia de ~2,0 eV. Ao decorrer das energias crescentes responsáveis pelas bandas de condução, nota-se que há mais áreas de estados por energia, principalmente entre a faixa de energia entre 4,0 e 6,0 eV, onde pode-se analisar no gráfico o maior pico de estados/eV em aproximadamente 4,6 eV de energia, apresentando um valor superior a 100 estados/eV, o que reforça o seu caráter energético natural de proporcionar estados eletrônicos favoráveis à condução eletrônica mais acentuada.

O gráfico PDOS para a PANI 1D é apresentado na Figura 26. Os maiores picos de estados/eV observados são característicos de orbitais $2p$ dos anéis do carbono, com uma energia próxima de -3,0 eV na banda mais interna de valência, produzindo magnitudes de 80,0 estados/eV nas projeções. Os picos mais internalizados contém hibridizações entre hidrogênio $1s$, nitrogênio $2p$ e carbono $2p$, com energias por volta de -5,0 eV, gerando picos de 50,0 a 55,0 estados/eV. Aproximando-se ao nível de Fermi, nas densidades responsáveis pela BMV, ocorre a forte hibridação entre nitrogênio $2p$ e carbono $2p$ em uma faixa de energia entre -1,5 eV e 0,5 eV, gerando picos de ~7,0 estados/eV. A maior contribuição na faixa entre -6,0 e 0,0 eV é do carbono $2p$, que ao longo do caminho se mostra hibridizar com o N $2p$ e $2s$, o próprio carbono para formar híbridos sp^3 , e por fim, as ligações com os orbitais $1s$ dos hidrogênios.

Figura 26: Projeção de densidade de estados da PANI (1D).



Fonte: Próprio Autor.

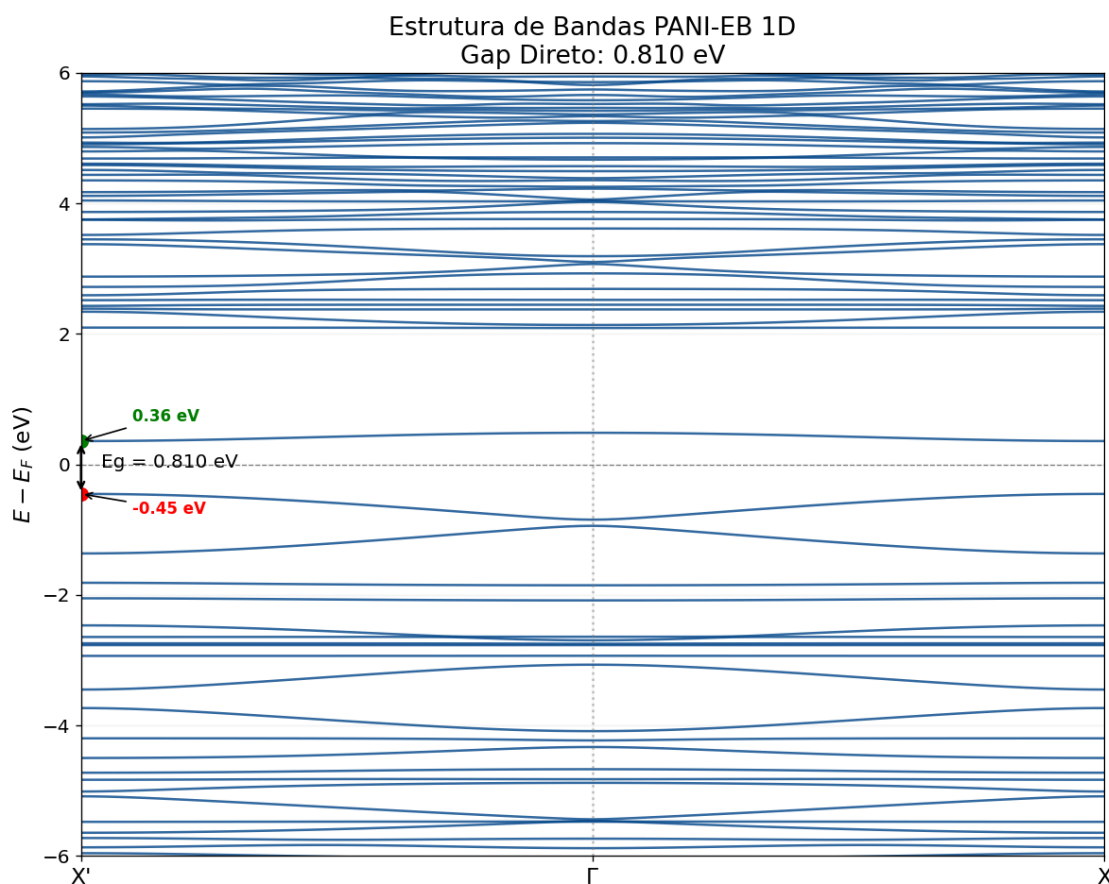
Após o nível de Fermi, o material apresenta as características semelhantes ao de DOS total, explicitando os picos em 0,5 eV de energia, que são formados pelos orbitais $2p$ do carbono e do nitrogênio como orbitais híbridos, dominando essa pequena área da BMC. O pico de $\sim 77,0$ estados/eV é formado majoritariamente pelo orbital $2p$ do carbono, carregando uma leve hibridação de orbitais $2p$ do N e $1s$ do H, entre energias de 2,0 a 3,0 eV. Nas energias de 4,0 a 6,0 eV, é possível observar forte influência dos orbitais de hidrogênio, junto aos orbitais $2p$ do N e C. Através do gráfico de PDOS, é visto que o gap de bandas entre as cadeias do polímero é dominado pela sequência de orbitais $2p$ do carbono e $2p$ do nitrogênio, que estão na extremidade da célula unitária calculada.

5.2.3 Estrutura de Bandas.

As propriedades de bandas foram calculadas em função do gap entre as extremidades da célula unitária, onde ocorrem as repetições do comonômero no sistema periódico de contorno. As bandas foram calculadas ao longo da cadeia pelo caminho de simetria dado por $X^{\prime}-\Gamma-X$, como

observado na Figura 27, que representam o centro da célula unitária em gamma e as extremidades da caixa no eixo x dadas por X e X'. Carolino e colaboradores (2022) reproduziram o mesmo caminho de simetria na zona de Brillouin para a PANI, indicando em sua pesquisa sobre cálculos teóricos de propriedades da polianilina, que esse caminho é o mais adequado para descrição de bandas.

Figura 27: Gráfico das estruturas de bandas ao longo do caminho de simetria na zona de Brillouin.



Fonte: Próprio Autor.

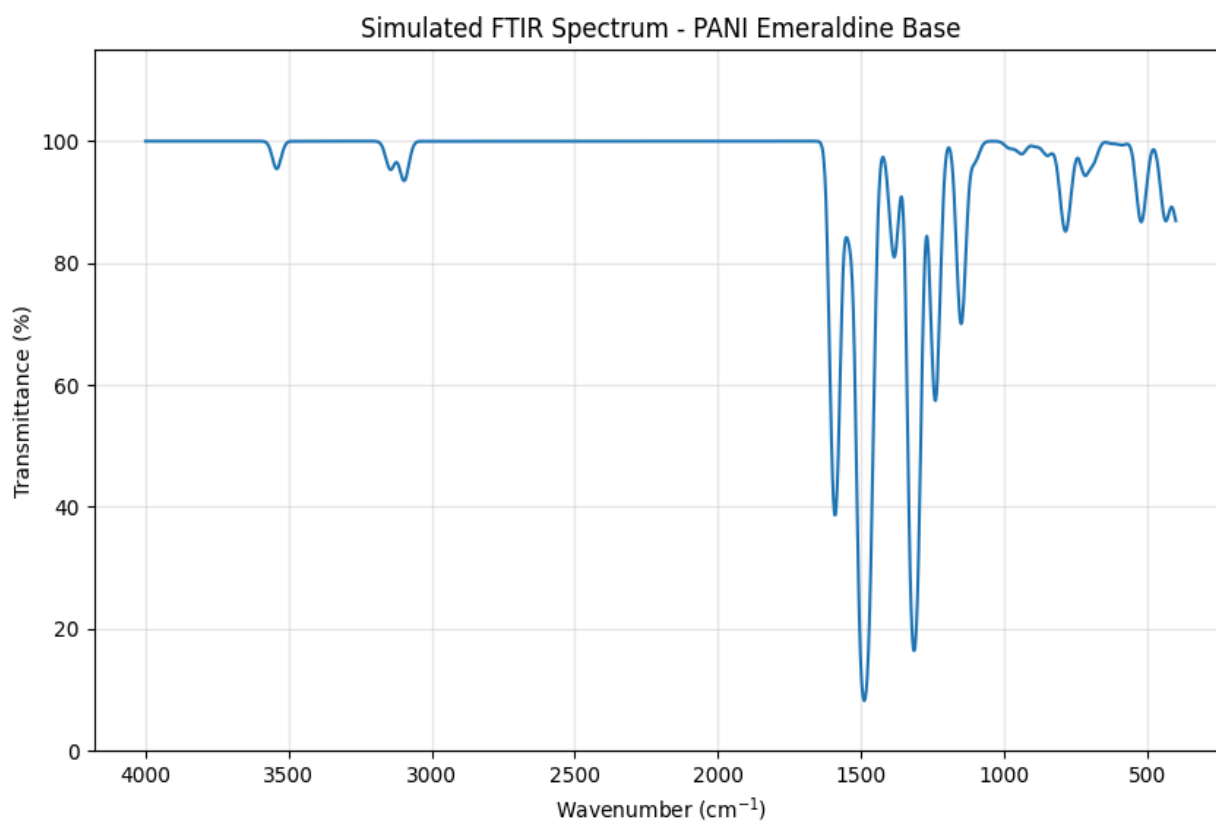
O gap da PANI se apresenta de forma direta nas extremidades dos sítios de formação de repetições de cadeias, isso corrobora com o fato de ser um polímero que conduz facilmente buracos e elétrons ao longo de sua cadeia orgânica. Suas bandas são correlacionadas com os dados de DOS e PDOS, apresentando as áreas de gap interno na faixa de condução eletrônica, acima do nível de Fermi no 0 eV. A energia do gap eletrônico para condução é de 0,810 eV, com sua BMV em aproximadamente -0,45 eV, enquanto a BMC se encontra em 0,36 eV. Por ter a capacidade de

polimerização nas extremidades da caixa, o ponto Γ acaba por ser uma faixa de condução indireta, induzindo apenas a passagem de elétrons, com orbitais carregados com facilidade somente entre as bandas de valência próximo ao -3,0 eV. Na banda de condução, em aproximadamente 2,0 eV, o material já se encontra com características condutoras pelo excesso de vetores de Kohn-Sham com alta proximidade, formando o emaranhamento dos orbitais condutores.

5.2.4 Fônons no Ponto Γ .

Os fônons calculados por DFPT foram conduzidos por uma malha de pontos k em 12x1x1 com deslocamento da grade em 1x1x1. Os dados demonstram que no ponto $\Gamma(0.0.0)$ a PANI apresenta as seguintes vibrações teóricas através do FTIR na Figura 28, após transformações de vibrações dos fônons para modos reais, para conformar a simulação dos espectros.

Figura 28: Espectro FTIR simulado para PANI.

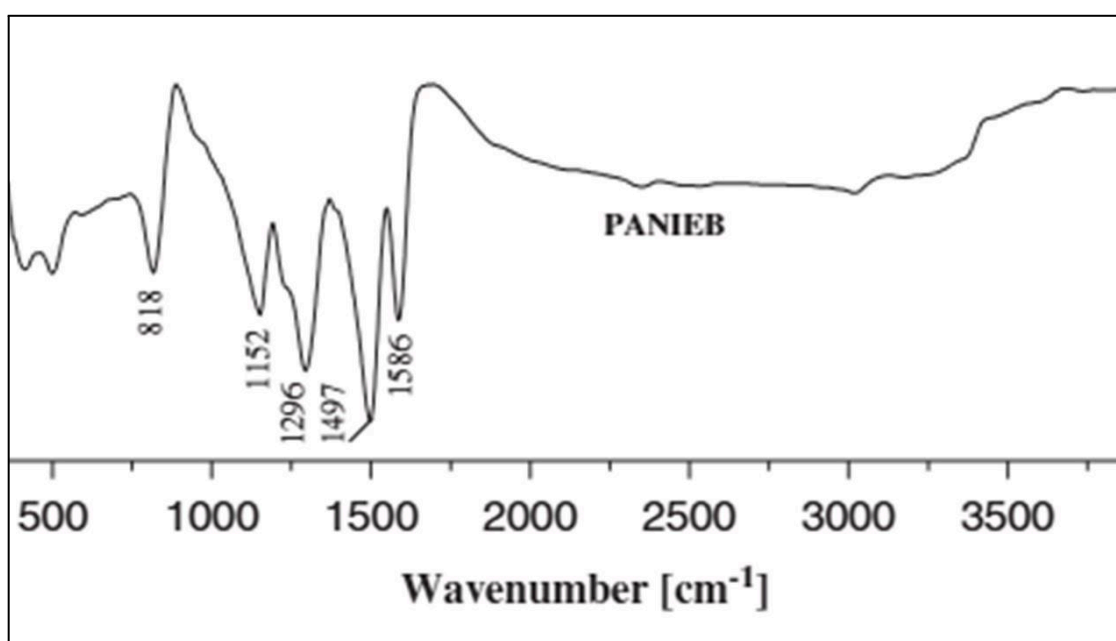


Fonte: Próprio Autor.

O maior pico observado no FTIR é localizado em aproximadamente 1500 cm^{-1} , sendo responsável pela deformação angular do N-H nas frações de amins primárias, que se encontram na faixa de $1650\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$. Os picos mais afastados, em aproximadamente 3300 cm^{-1} e em 3550 cm^{-1} , são oriundos do estiramento N-H das amins primárias. Outros estiramentos C–N são observados nas faixas entre 1335 a 1250 cm^{-1} , responsáveis pelas amins aromáticas, enquanto em amins aromáticas apresentam estiramentos na faixa de $1250\text{--}1020\text{ cm}^{-1}$. Essa vibração de estiramento C–N das amins alifáticas é caracterizada como bandas médias ou fracas na região de $1250\text{--}1020\text{ cm}^{-1}$, enquanto nas amins aromáticas, a banda é geralmente forte na região citada anteriormente ($1335\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$).

Saravanan e colaboradores (2006) apresentaram uma investigação sobre as propriedades elétricas correlacionadas com as possíveis estruturas da polianilina. Os dados vibracionais obtidos neste trabalho corroboram com os dados experimentais, apresentados na Figura 29 (SARAVANAN et al., 2006).

Figura 29: FTIR experimental da PANI-EB evidenciando modos vibracionais.



Fonte: Adaptado de SARAVANAN et al., 2006.

5.3 Compósito SnO₂@PANI

O compósito foi obtido através de diferentes dimensões de slab e da caixa no eixo Z, necessário para introduzir o espaçamento de vácuo na célula para que não haja interações entre suas respectivas imagens. A otimização de geometria foi aplicada no compósito contendo a espessura de duas camadas atômicas de SnO₂ e no compósito contendo uma espessura de 4 camadas atômicas do óxido, configurando-se um cristal *quasi-2d* devido suas dimensões moleculares e às suas propriedades adsorptivas e de estabilidade do óxido de estanho, com intuito de receber com mais eficiência a PANI.

Visto que a célula unitária da PANI apresenta uma área ligeiramente superior à do slab de dióxido de estanho, a estrutura do polímero foi rotacionada para aumentar o ângulo entre os anéis benzóicos. Tal procedimento visou compatibilizar as dimensões da PANI com os limites das direções x e y do SnO₂ expandido. Essa abordagem permite a inserção do polímero na superfície do óxido metálico de modo que as condições de contorno periódicas preservem a continuidade estrutural do sistema.

Os nanocompósitos gerados através do DFT-D3 são classificados como células ortorrômicas ($a \neq b \neq c$), contendo vácuo. O vácuo gerado no interior da células é de aproximadamente 11,32 angstroms para o nanocompósito contendo duas camadas atômicas (com as seguintes dimensões de caixa: $a=9,495 \text{ \AA}$, $b=20,757 \text{ \AA}$ e $c=24,0 \text{ \AA}$). No sistema de quatro camadas atômicas de espessura (com as seguintes dimensões de caixa: $a=9,495 \text{ \AA}$, $b=20,757 \text{ \AA}$ e $c=33,0 \text{ \AA}$) o vácuo gerado foi de 13,73 $\text{\AA}$, aproximadamente.

5.3.1 Modelo de compósito com 2 camadas atômicas de SnO₂.

O primeiro nanomaterial compósito, proposto neste trabalho, foi produzido a partir da expansão de base do óxido em célula (3x3x1) em fase cassiterita (110), com a PANI. Foi possível observar as distâncias de ligações em NH—O(SnO₂) formando uma ligação de hidrogênio por ancoramento na superfície do óxido, como pode ser observado na Figura 30, evidenciando a principal distância de ligação intermolecular de hidrogênio formada de 1,69 Å. Os cálculos de energia de formação desse compósito foi performada pela equação 55:

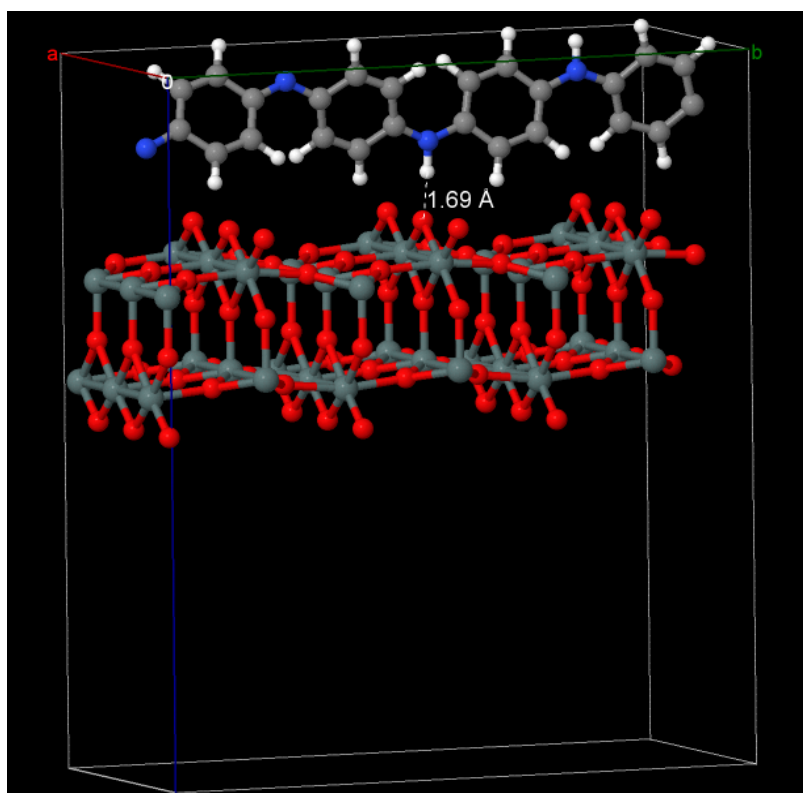
$$\Delta E = E_{SnO_2@PANI} - E_{SnO_2} - E_{PANI} \quad (53)$$

sendo $\Delta E = -0,17$ Ry, que equivale à -53,34 kcal/mol, sugerindo a formação do compósito espontânea, e forte, quando da união dos dois materiais.

As energias do SnO₂ e do polímero foram calculadas sob os mesmos parâmetros utilizados na formação do compósito, para realizar as devidas comparações de diferenças de energias. Inicialmente, a estrutura polimérica apresenta suas distorções moleculares dos anéis de anilina, porém, ao realizar o ancoramento do material pelo NH entre anéis, o polímero sofre outra torção, para ficar mais “alinhado” de modo a ficar paralelo às coroas de oxigênio na superfície da cassiterita.

Essas torções significam a mudança nas conformações eletrônicas do polímero, indicando a geração de polarons (buracos) em sua estrutura, reduzindo os efeitos estereoeletrônicos entre anéis através dos elétrons dos outros dois nitrogênios que não se encontram ligados a um hidrogênio. A ligação N-H, responsável pela interação com o óxido de estanho, sofre uma alteração na distância de ligação molecular, saindo de 0,101 nm para 0,106 nm, enquanto o N-H contrário ao que toca a superfície do cristal, sai de 0,101 para 0,102 nm, esticando levemente sua ligação com o hidrogênio.

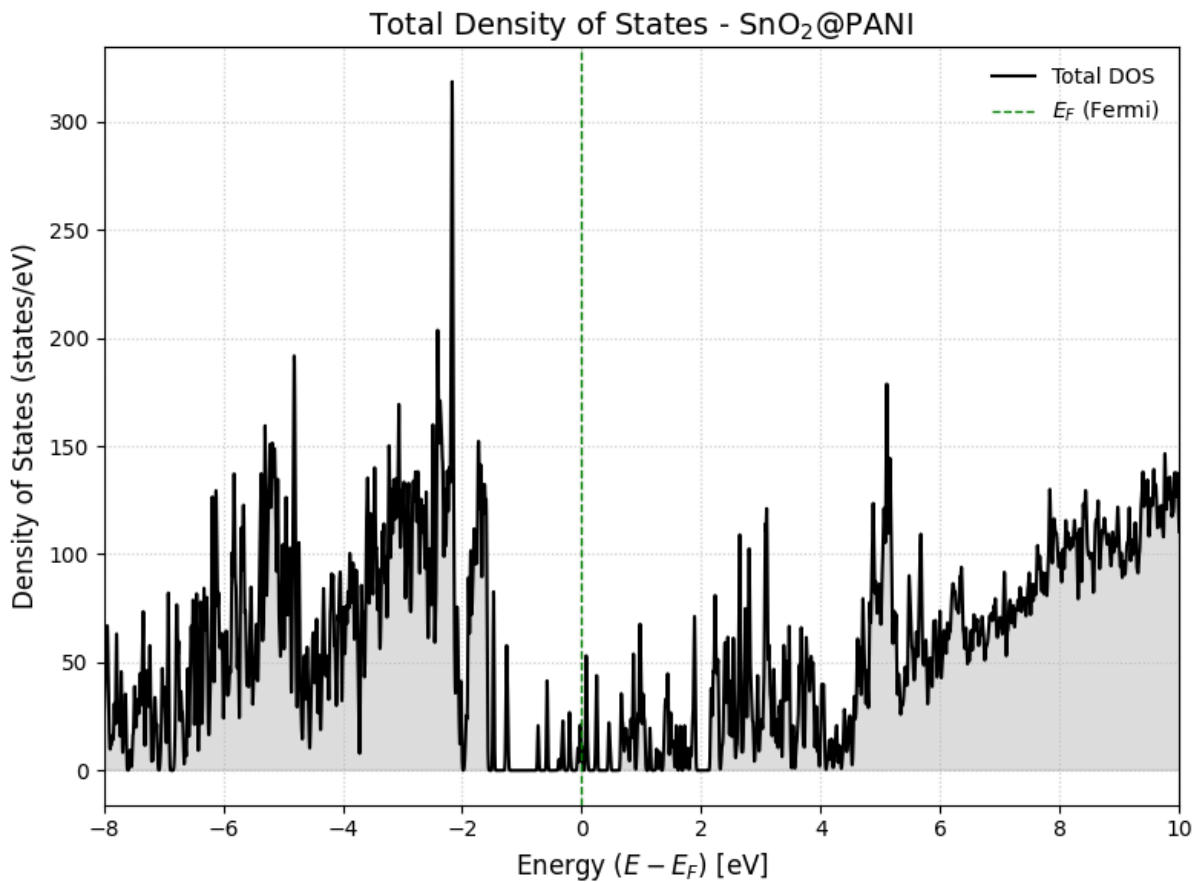
Figura 30: Material compósito com espessura equivalente a duas camadas atômicas de óxido de estanho na formação da superfície no slab.



Fonte: Próprio Autor.

Após obter o material otimizado, os dados de DOS foram gerados para formar o gráfico de estados/eV totais, apresentado na Figura 31. Em comparação com os dados de DOS nos dois materiais separadamente, na forma polimérica 1D e o slab de óxido, se torna evidente a formação de bandas novas em torno do nível de Fermi, encontrado no cálculo não auto-consistente, resultando no valor de -0,0515 eV, utilizado para realizar a correção.

Figura 31: Densidade de estados do composto no slab de 2 camadas atômicas de espessura.



Fonte: Próprio Autor.

Identifica-se um pico nos estados de valência que ultrapassam 300 estados/eV com uma energia de -2,5 eV, além de outros dois picos em 200 estados/eV em aproximadamente -3,0 e -5,0 eV. Nas proximidades do nível de Fermi é visto a formação de novos estados com energias entre -1,0 e 0,0 eV, que representa uma redução no gap de bandas, uma vez que picos em 0,0 eV são formados. Os maiores picos de estados/eV na BMV variam de 25,0 a ~47,0 estados/eV.

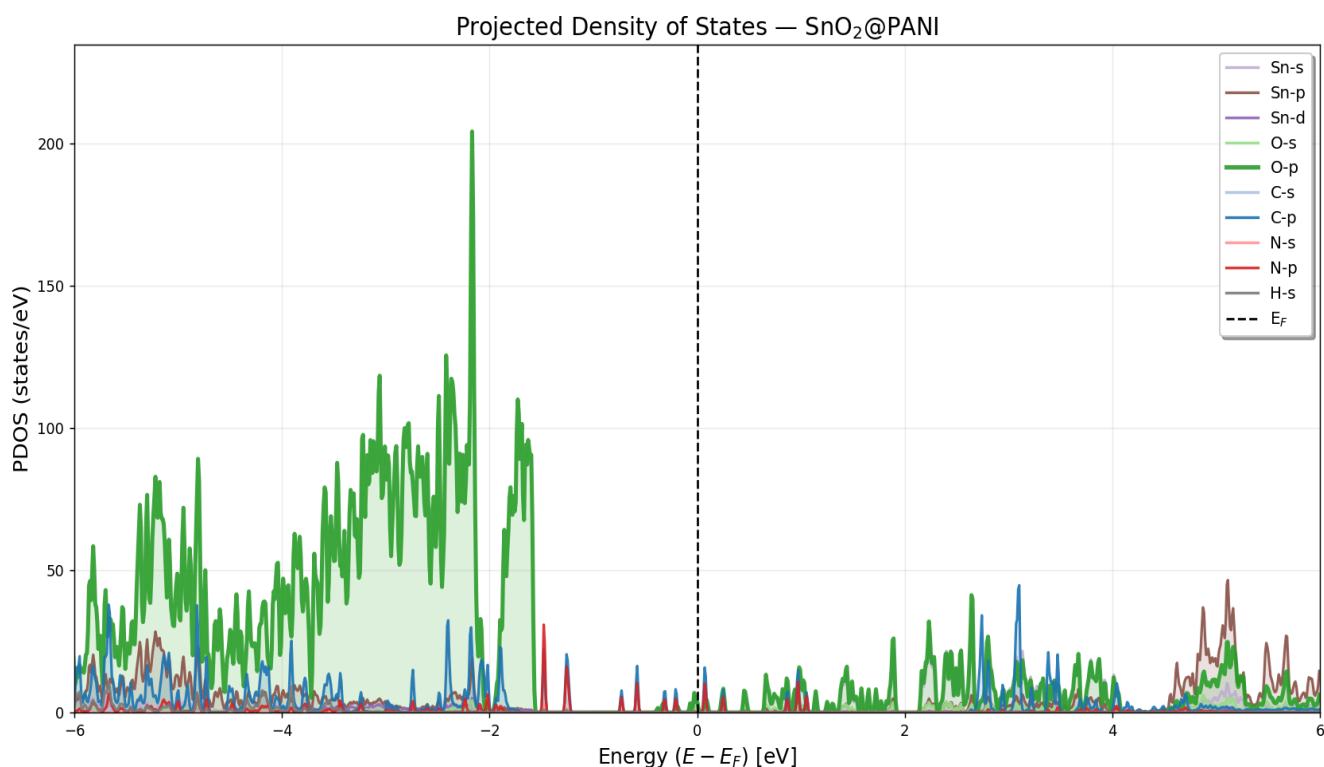
Os estados evidenciados após o nível de Fermi, sendo essa a banda mínima de condução, se apresenta bastante próximo em 0,0 eV, que corrobora com o fenômeno de redução dos gaps eletrônicos. A partir do nível de Fermi, novos estados/eV se formam desde o início dos valores positivos em energia, quase que de forma contínua entre 0,0 e 10,0 eV, com interferências por ausência de picos mais prolongados em aproximadamente 2,0 eV. Um pico evidente com valores mais densos de

volume desses estados na banda de condução é formado em aproximadamente 3,5 eV de energia, com ~ 125 estados/eV. Outro pico evidente é observado em $\sim 5,0$ eV de energia atribuída a uma intensidade de 180,0 estados/eV.

A curva de densidades sofre um aumento gradual a partir de 5,0 eV, chegando em 10 eV com valores próximos de 150,0 estados/eV, gerando mais estados para formação da condução elétrica no sistema heterogêneo.

Após o DOS, o cálculo das projeções de estados tornaram-se viáveis para reproduzir o pós-processamento dos dados de ondas planas computadas em SCF *single-point*. Assim, o PDOS foi gerado e representado pelas curvas da Figura 32.

Figura 32: PDOS do compósito $\text{SnO}_2@\text{PANI}$.



Fonte: Próprio Autor.

As projeções corroboram com a análise das contribuições de geração de novos estados eletrônicos a partir da heterojunção do tipo n-p. Os picos próximos ao nível de Fermi são originados pelas hibridações entre carbono $2p$ e nitrogênio $2p$, na BMV. Os maiores picos nas regiões de valência

são das contribuições do oxigênio $2p$, com 200 estados/eV e uma energia adjacente ao -2,5 eV, com outro pico mais próximo ao nível de Fermi em -1,75 eV com picos de ~100 estados/eV. Na faixa de energias de -2,0 a -6,0 eV, as hibridações são conformadas por maior contribuição de O $2p$, e contribuições menores de C $2p$, N $2p$, Sn $5p$, $5s$ e $4d$.

Nas bandas de condução, no nível de Fermi as contribuições são oriundas de híbridos de O $2p$ com C $2p$ e N $2p$. A partir desse ponto, entre 0,0 e 1,0 eV, os estados são formados majoritariamente por O $2p$ e N $2p$, habilitado pelo ancoramento do polímero através do NH junto a coroa de oxigênio presente na superfície do óxido metálico.

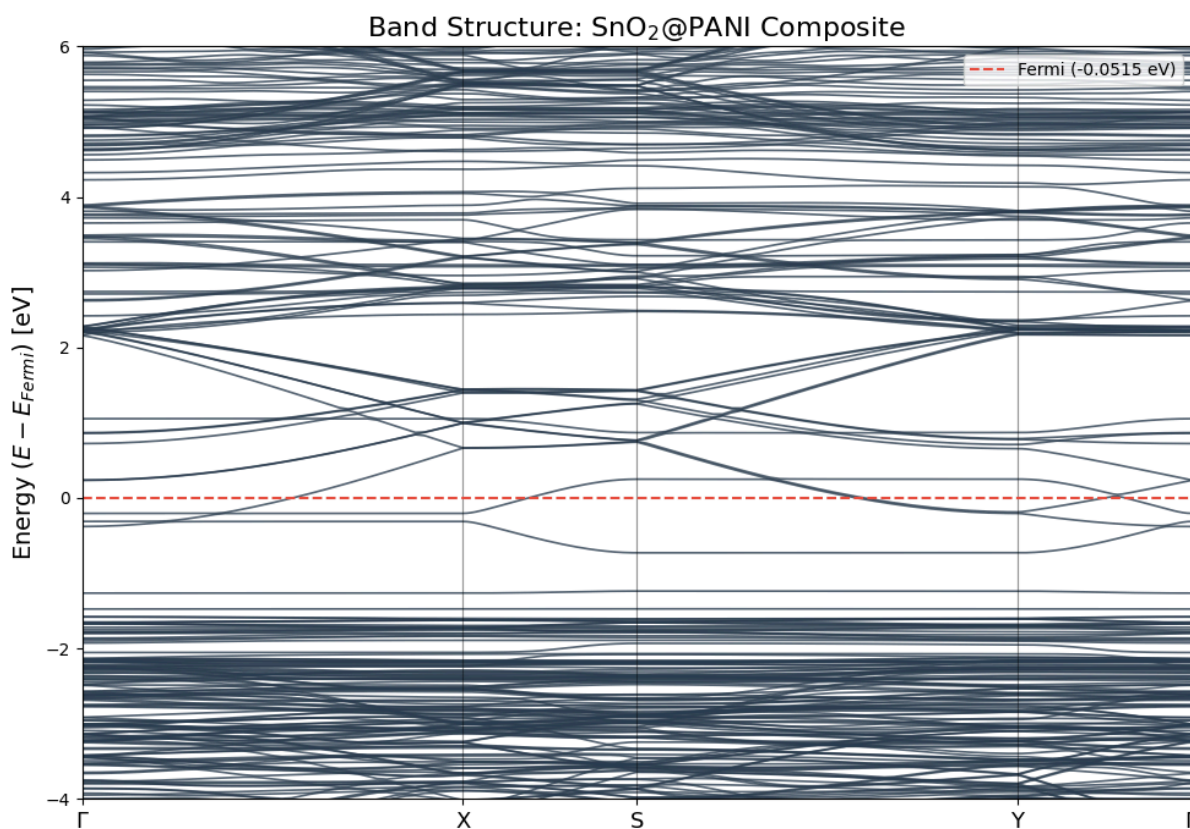
Para a análise dos dados do cálculo de bandas, foi realizado o tratamento de 642 bandas do nanocompósito formado, gerando um gráfico próximo ao nível de Fermi. O gráfico gerado é representado pela fração do caminho completo de simetria ortorrômbico simples na zona de Brillouin, utilizando o caminho Γ -X-S-Y- Γ , com 40 pontos por segmento, representado na Figura 33.

As bandas geradas evidenciam o entrelaçamento de bandas do oxigênio, carbono e nitrogênio, apresentados nos gráficos anteriores de DOS total e PDOS total. As bandas acima do nível de Fermi apresentam uma quebra do gap, gerando bandas que atravessam o ponto 0,0 eV. É possível observar também uma intensa contribuição de orbitais de valência entre -1,6 e -4,0 eV, no caminho de simetria, com o oxigênio sendo o maior responsável por esse entrelaçamento de orbitais internalizados.

Pode-se observar na Figura 33 que foi gerado um gap interno no campo de valência, entre -1,6 eV e -0,8 eV, aproximadamente, indicando a heterojunção formada.

Nas bandas de condução ocorre um entrelaçamento inicial intenso no caminho X-S do sólido, que é fornecido pelos orbitais de nitrogênio da PANI, o que intensifica a questão do polímero ser um fotossensibilizador para o cristal, abrindo espaço para novas bandas condutoras no interior do gap de SnO_2 , e consequentemente, levando os elétrons para caminhos onde as bandas mais intensas de condução estão localizados em uma faixa de energia mais próxima ao de Fermi, gradualmente se intensificando a partir de 2,0 eV, que surgem originalmente do ponto Γ .

Figura 33: Estrutura de bandas no caminho ortorrômico da zona de Brillouin para o compósito $\text{SnO}_2@\text{PANI}$.

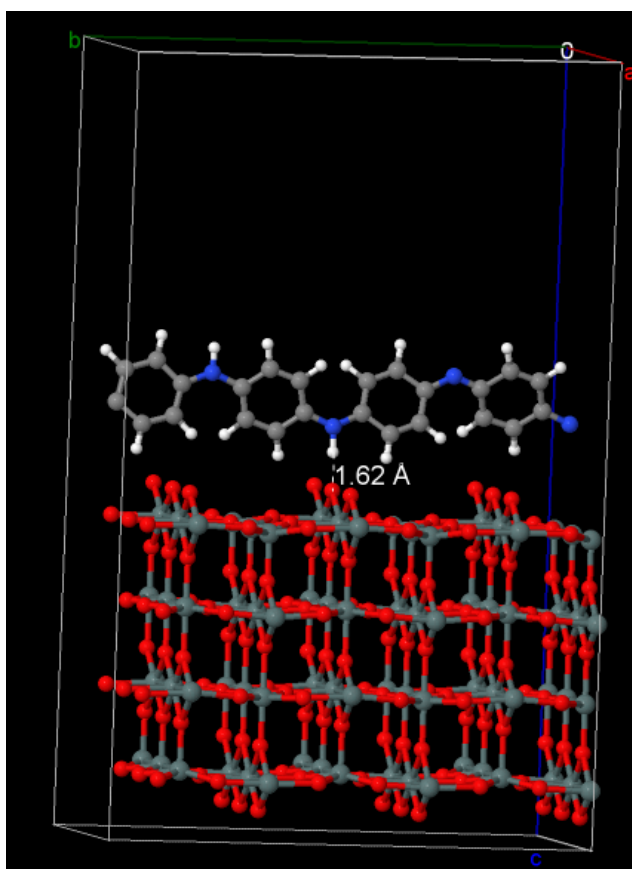


Fonte: Próprio Autor.

5.3.2 Modelo de compósito com 4 camadas atômicas de SnO_2 .

O segundo modelo de nanomaterial compósito foi produzido a partir da expansão de base do óxido em célula $(3 \times 3 \times 2)$, mantendo a fase cassiterita (110), acoplando a PANI para formar o mesmo tipo de ancoramento do polímero visto anteriormente nesta seção. Foi possível observar as distâncias de ligações de hidrogênio também em $\text{NH}—\text{O}(\text{SnO}_2)$ contendo uma distância interatômica de $1,62 \text{ \AA}$, evidenciado pela imagem do compósito expandido na Figura 34, evidenciando a principal distância de ligação intermolecular de hidrogênio formada pela heterojunção. A variação da energia de formação (Equação 55) nesse resultado foi de $-0,21258 \text{ Ry}$, que equivale a aproximadamente $-66,70 \text{ kcal/mol}$, resultando em uma formação espontânea e ainda mais estabilizada.

Figura 34: Nanocompósito $\text{SnO}_2@\text{PANI}$ com expansão do slab, evidenciando a distância de ligação heterogênea.



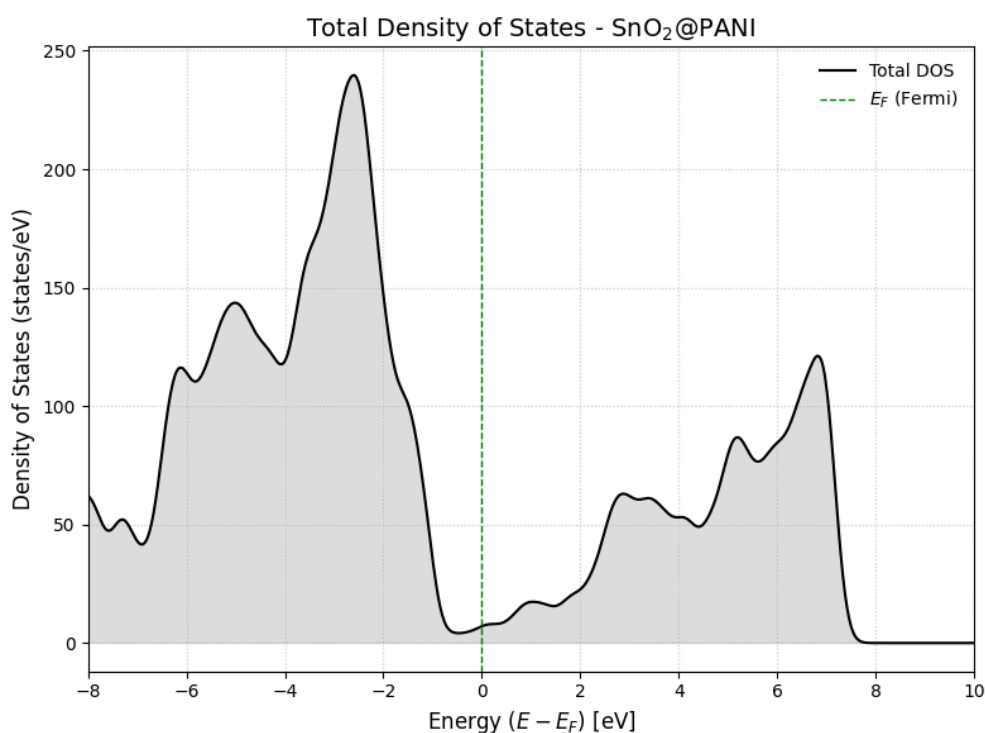
Fonte: Próprio Autor.

As energias do cristal e do polímero foram calculadas nos mesmos tratamentos utilizados na formação do compósito anteriormente, gerando um efeito de ancoramento também mais forte, isso fica claro ao observar as distâncias de ligações e a variação de energia. O polímero nesse sistema gera um pouco mais de distorções em comparação ao do polímero com ancoramento no cristal na espessura de 2 camadas atômicas, realizando leves torções nos anéis. Isso o torna mais alinhado geometricamente com as coroas de oxigênio e, conseqüentemente, gera mais interações através dos hidrogênios ligados aos anéis quinóides e benzóicos. Isso ocorre devido os hidrogênios estarem mais próximos ainda da superfície, além de gerar mais distorções nas nuvens eletrônicas do polímero, promovendo buracos com maior magnitude em sua estrutura molecular acoplada à superfície do cristal.

A ligação N-H, responsável pela interação com o óxido de estanho, sofre uma alteração na

distância de ligação molecular, saindo de 0,101 nm para 0,106 nm, enquanto o N-H contrário ao que toca a superfície do cristal, sai de 0,101 para 0,102 nm, aumentando levemente a distância de sua ligação com o hidrogênio. A densidade de estados obtida para esse sistema é apresentada na Figura 35.

Figura 35: Densidade de estados do nanocompósito $\text{SnO}_2@\text{PANI}$ expandido com 4 camadas atômicas de espessura.

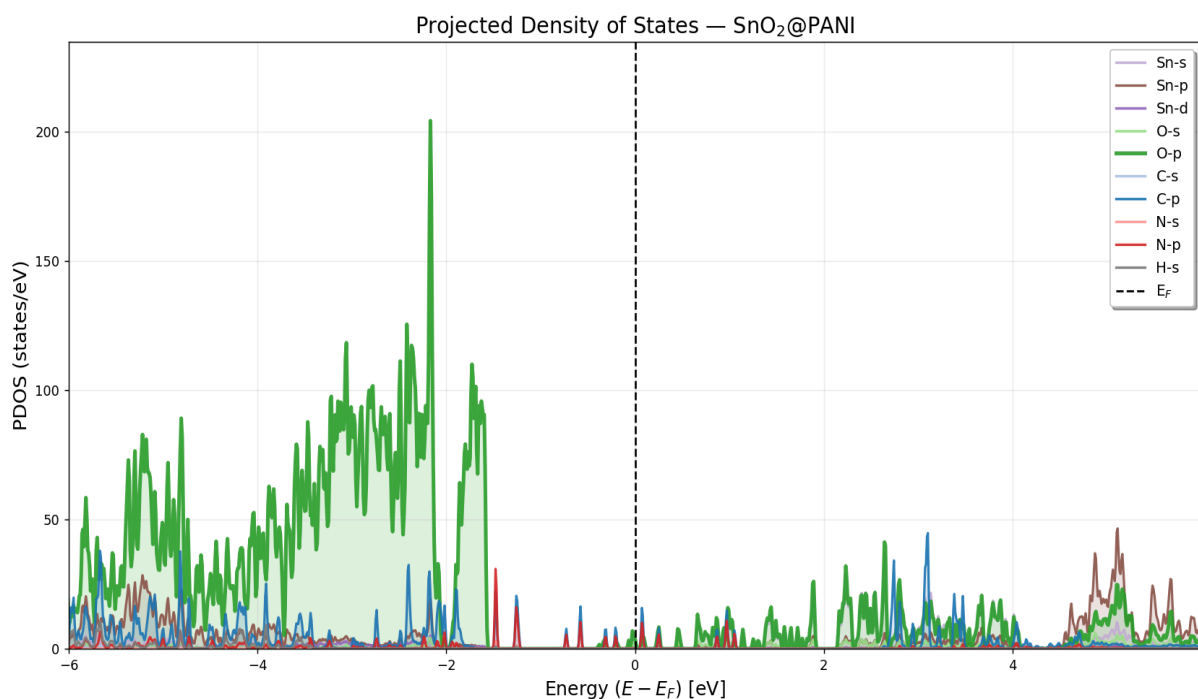


Fonte: Próprio Autor.

O gráfico de DOS gerado foi corrigido pelo valor da energia de Fermi do material, igual à 1,6652 eV, o gráfico propõe um pico na banda de valência de aproximadamente 240 estados/eV com uma energia de -2,8 eV. Também é analisada uma distribuição de estados novos gerados pelo ancoramento do material heterogêneo, quebrando a barreira de gap entre a BMV e a BMC, com valores de estados/eV positivos no nível de Fermi. Os picos de estados/eV começam a se apresentar com o aumento de energia para bandas de condução. O primeiro pico em aproximadamente 1,0 eV é o primeiro com valores adjacentes a 20 estados/eV. O segundo pico encontra-se com uma energia de 3,0 eV, apresentando um valor de ~ 65,0 estados/eV. O terceiro pico é encontrado à um nível de energia de ~ 5,0 eV, por volta de 80,0 estados/eV. Por fim, o quarto pico, que apresenta um volume de energia

próximo ao 7,0 eV, com a relação de $\sim 125,0$ estados/eV. A projeção da densidade de estados do nanocompósito $\text{SnO}_2@\text{PANI}$ é apresentada Figura 36, para entender as contribuições dos orbitais nesse sistema expandido.

Figura 36: Projeção da densidade de estados do nanocompósito $\text{SnO}_2@\text{PANI}$ expandido em 4 camadas atômicas de espessura.



Fonte: Próprio Autor.

Com essas informações de projeções, é viável entender a contribuição intensa do oxigênio $2p$ com alta magnitude de estados/eV em uma larga faixa de energia, atribuídas às bandas de valência. Esse comportamento se deve pelo maior número de átomos de oxigênio no sistema cristalino e principalmente sua disposição na superfície oxidativa (110), promovendo uma força atrativa para emparelhar os elétrons da PANI. Os orbitais $5s$, $5p$ e $4d$ do estanho também são observados no gráfico, porém, mais tímidos em magnitude nos picos de estados/eV, em comparação ao oxigênio. As densidades projetadas do nitrogênio ocorrem ao longo de quase toda a energia de -6,0 a 0,0 eV, com picos maiores de 20,0 e 35,0 estados/eV entre 1,0 e 1,5 eV de energia, respectivamente. Esses picos em vermelho do nitrogênio $2p$ estão hibridizados com o carbono $2p$, em cor azul mais forte, evidenciando picos dos orbitais híbridos próximos ao nível de Fermi, com uma formação de picos de oxigênio p no

próprio 0,0 eV.

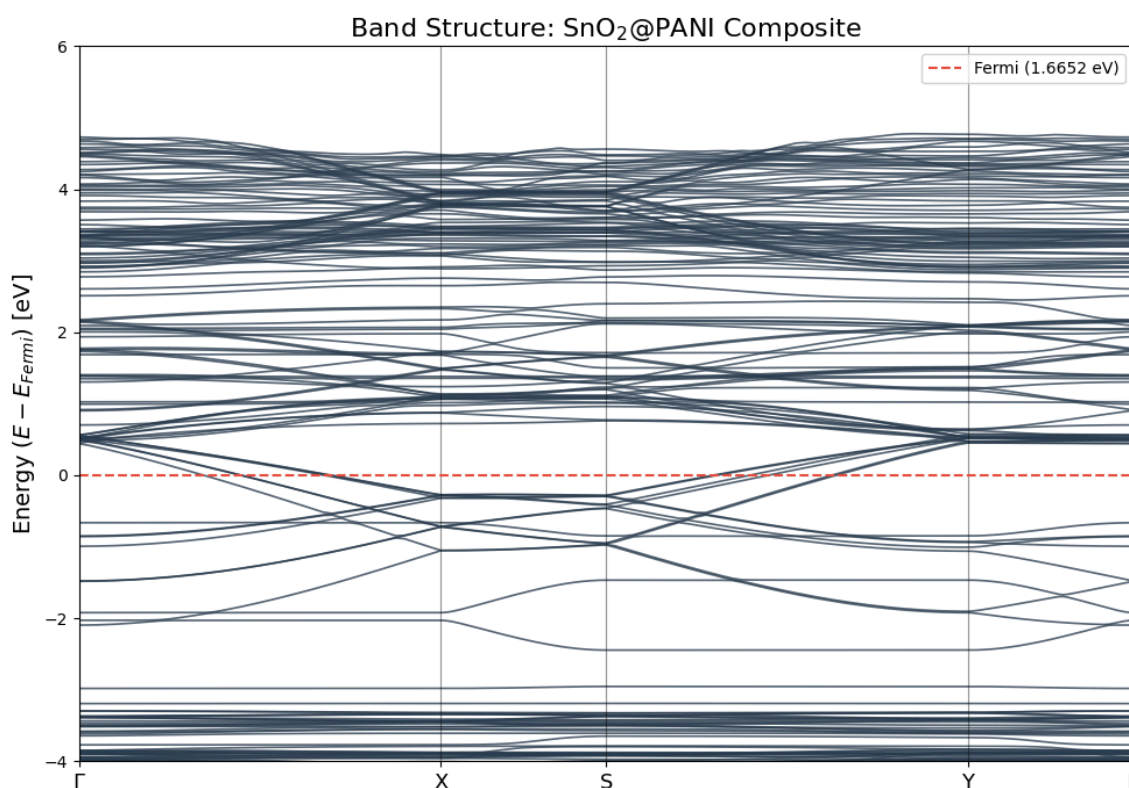
Após o nível de Fermi, em que se encontra os picos de estados por eV de condução elétrica neste sistema, é notado as contribuições do nitrogênio, oxigênio e carbono no início das energias, na faixa inicial de 0,0 a 1,0 eV de energia, atribuindo picos de aproximadamente 15,0 estados/eV, local onde esses materiais separadamente não apresentaram bandas de condução com essa extensão na faixa de energia apresentada, apenas o polímero 1D apresentou pico com energia de aproximadamente 0,5 eV de forma localizada.

Esse espalhamento nas densidades de estados apresentam-se com mais intensidade quando comparados com o PDOS do nanocompósito de 2 camadas atômicas de espessura do bulk, corroborando com o fenômeno de fotossensibilidade gerado pelo polímero, gerando polarons com mais intensidade no cristal expandido, em comparação com o de menor expansão.

Por trás desses dados, a interpretação do deslocamento de bandas de condução e o surgimento de novas bandas em torno do nível de Fermi são comprovados através do cálculo de bandas no caminho 2D de simetria para o material na caixa ortorrômbica. O caminho realizado na zona de Brillouin é equivalente ao caminho realizado no cálculo de bandas do nanocompósito sem expansão do slab na direção z.

O gráfico desenvolvido no cálculo corrobora na elucidação dos resultados tratados em DOS e PDOS. A representação das bandas é autenticado pela Figura 37, proporcionando a comparação dessas bandas em um sistema expandido de óxido metálico com as bandas geradas no composto de duas camadas atômicas de espessura.

Figura 37: Estrutura de bandas no caminho ortorrômbico da zona de Brillouin para o composto $\text{SnO}_2@\text{PANI}$ do slab contendo 4 camadas atômicas de espessura.



Fonte: Próprio Autor.

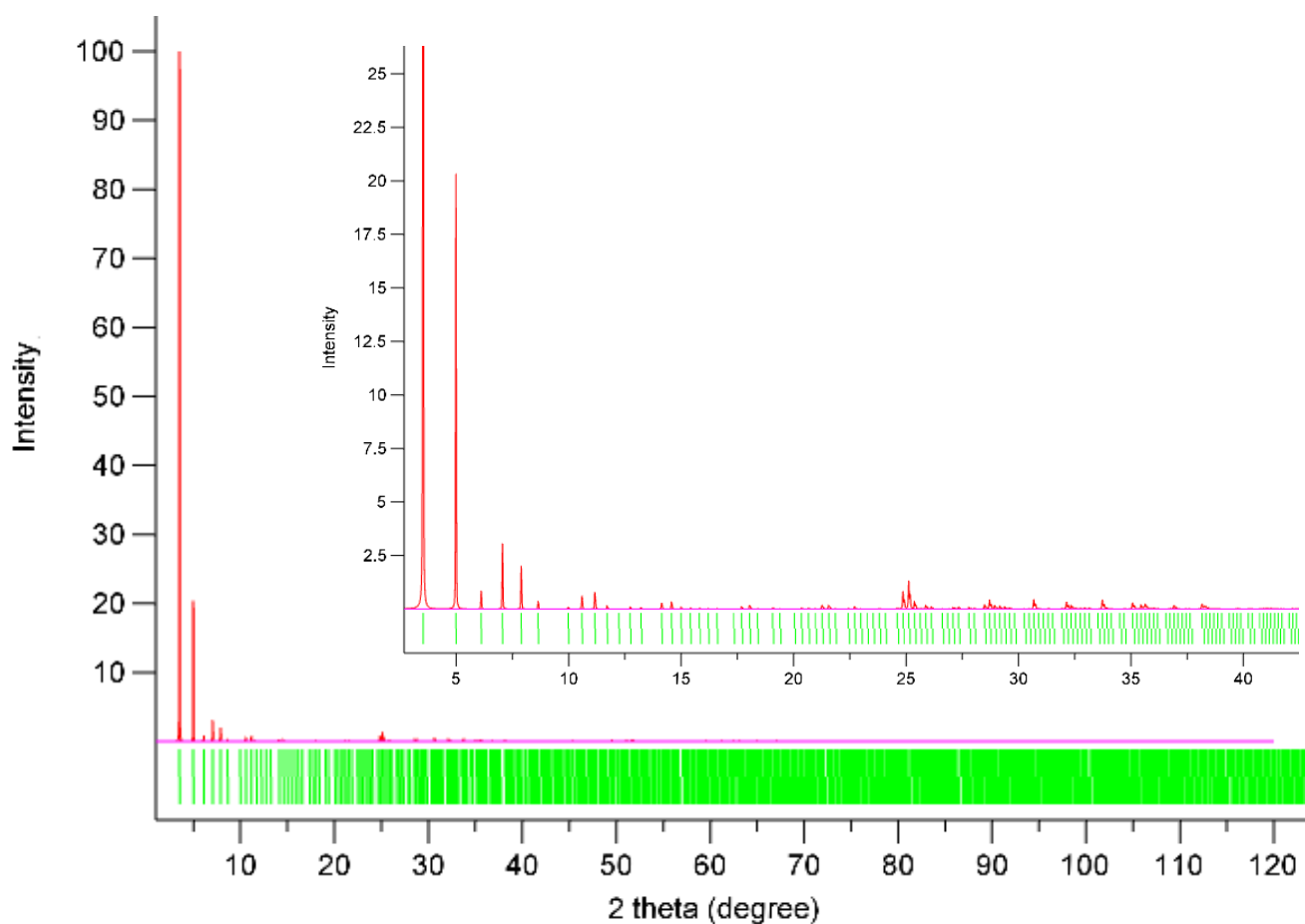
A estrutura de bandas apresentada na Figura 35 revela, em conformidade com o DOS e PDOS, a formação de novas bandas e gaps eletrônicos que se formam no material no interior das áreas de valência e de condução. Esse comportamento assegura a separação de cargas do material, promovendo a interseção de bandas capazes de gerar os efeitos de oxidação-redução necessárias no POA por gerar espaçamentos internos, ao invés de gaps nos limites do nível de Fermi, aproximando os ramos das bandas em 0,0 eV.

Entre -3,0 e -2,5 é possível observar um gap gerado no campo de valência do material, enquanto o entrelaçamento das bandas ocorre sob o nível de Fermi, com leve intensidade no caminho X-S e com forte intensidade de entrelaçamento no ponto Γ . No campo das bandas de condução, acima do 0,0 eV, o espalhamento de bandas entrelaçadas é maior entre 0,0 e 2,0 eV de energia, mas de 2,0 a 4,8 existe uma grande concentração de bandas nesse caminho de simetria 2D, com alto índice de

concentração das bandas dentro dessa faixa de energia. No intervalo entre 4,8 e 6,0 eV há um gap de bandas formado por essa perspectiva do sólido na caixa, indicando que houve uma separação entre bandas e formando gaps que estão com o próximo nível de energia acima de 6,0 eV.

A análise de DRX teórico da Figura 38 é condizente com dados experimentais e auxiliam na comparação dos resultados após o ancoramento do polímero, em trabalhos que realizam a união $\text{SnO}_2@\text{PANI}$ como o de Han e colaboradores (2025) que sintetizaram o compósito para fabricação de um sensor flexível de NH_3 de alto desempenho baseado nesse compósito em geometria de nanoesferas ocas, foi avaliado que a cristalinidade não sofre alterações nos picos de difração após o ancoramento da PANI sobre o filme inorgânico de SnO_2 .

Figura 38: DRX da célula unitária do nanocompósito calculado no VESTA.



Fonte: Próprio Autor.

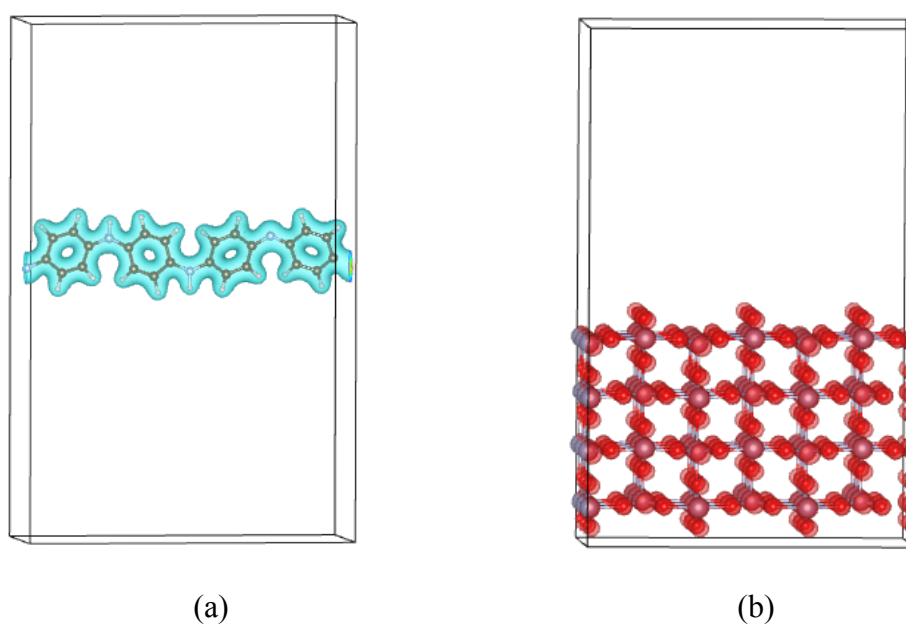
5.3.3 Densidade de Cargas

Para elucidar as interações dominantes que trazem a coesão do material nanocompósito, foi investigada a densidade diferencial de cargas, em 3D, definida por:

$$\Delta\rho = \rho_{SnO_2@PANI} - \rho_{SnO_2} - \rho_{PANI} \quad (54)$$

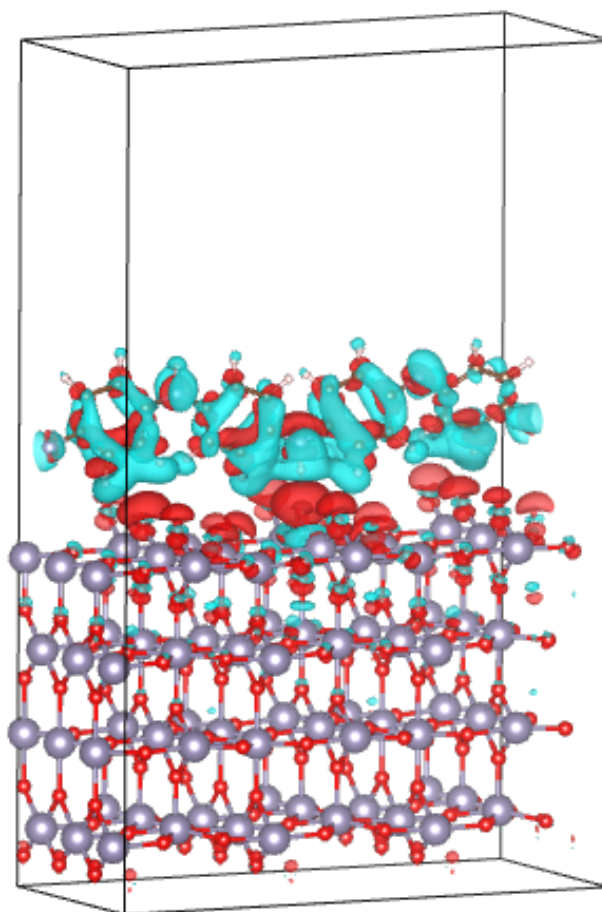
A Figura 39 mostra as cargas da (a) PANI e (b) cristal de SnO_2 , na mesma dimensão da caixa, sendo observada, em (a), a deslocalização de cargas ao longo da estrutura polimérica e alta densidade de cargas sobre os átomos de oxigênio, em (b). A densidade diferencial de cargas da superfície (110) do SnO_2 e PANI é apresentada na Figura 40.

Figura 39: Densidade de cargas da (a) PANI e (b) cristal de SnO_2 .



Fonte: Próprio Autor.

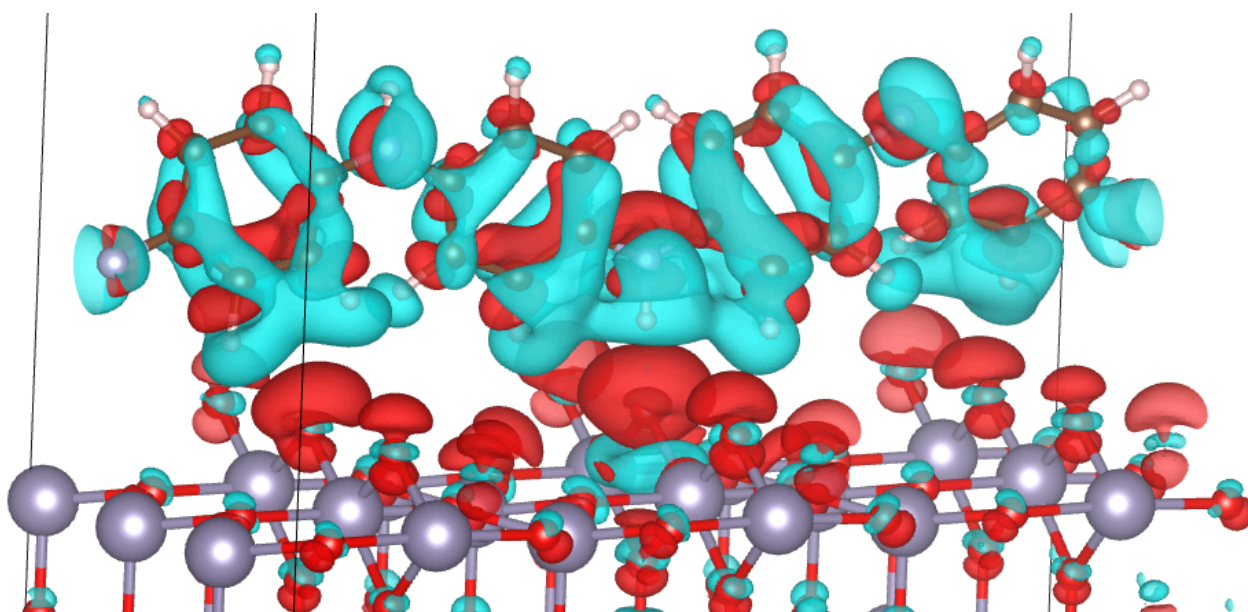
Figura 40: Densidade diferencial de cargas da superfície (110) do SnO_2 e PANI.



Fonte: Próprio Autor.

Os resultados apresentados na Figura 40 sugerem que interação mais forte entre PANI e SnO_2 é a ligação hidrogênio N(PANI)-H-O(SnO_2), ainda que interações dos anéis quinóides e benzóicos com a coroa de átomos de oxigênio na superfície do cristal também sejam evidenciadas pela deslocalização de cargas positivas ao longo da estrutura polimérica, gerando polarons na molécula orgânica, responsáveis pela condução de elétrons no material orgânico. A Figura 41 traz uma representação expandida, evidenciando essas interações na superfície.

Figura 41: Representação expandida da densidade diferencial de cargas de $\text{SnO}_2@\text{PANI}$, evidenciando as interações na superfície.



Fonte: Próprio Autor.

Gulshanah e colaboradores (2025) investigaram a adsorção de formaldeído em superfície 110 de SnO_2 , em terminação contendo coroas de oxigênio, dopado com platina nas camadas atômicas e evidenciam, a partir da análise de densidade diferencial de carga, o mecanismo de aceite e doação de cargas e a formação de interações específicas entre átomos de estanho da superfície e oxigênio do formaldeído (resultando em carga líquida positiva no formaldeído) e entre átomos de carbono do formaldeído e oxigênio da superfície (evidenciando transferência de carga da molécula para a superfície).

Yang e colaboradores (2025) realizaram um modelo de SnO_2 (110) e foram capazes de demonstrar as cargas características nas interações superficiais do cristal de cassiterita contendo defeitos com uma molécula complexada com potássio ($18\text{C}6\text{-K}^+$). Foi observado, através da densidade diferencial de cargas, que a interação entre as coroas de oxigênio foram as principais responsáveis pela

interação com o complexo, corroborando com dados de PDOS e estrutura de bandas, que sugerem que o cristal de cassiterita atrai os elétrons com maior intensidade na interface.

Os resultados deste trabalho, sobre as contribuições dos átomos de oxigênio na superfície do SnO_2 nos mecanismos de transferência de cargas, corroboram com os dados de Gulshanah e colaboradores (2025) e Yang e colaboradores (2025).

6 CONCLUSÕES

Foi possível observar que as distâncias entre ligações de $\text{NH—O}(\text{SnO}_2)$ se tornou menor com o aumento do slab com espessuras de 2 para 4 camadas atômicas de óxido metálico. A ligação de hidrogênio formada no compósito contendo a espessura de duas camadas atômicas foi menos intensa em comparação ao nanocompósito com quatro camadas atômicas de espessura.

Isso corrobora com a ideia de transferência de prótons da PANI para a superfície oxidativa de SnO_2 através da reação de interações de hidrogênio localizadas nas coroas de oxigênio, situadas na superfície do óxido de estanho em fase cassiterita (110), gerando polarons na estrutura polimérica.

Através dos cálculos performados, foi compreendido que os resultados de estrutura eletrônica dos materiais separadamente não desempenham os mesmos comportamentos eletrônicos, mas ao realizar a heterojunção n-p, o material gerou novos estados em menor energia, próximo ao nível de Fermi.

Ao aplicar a PANI sobre o dióxido de estanho, a ação de fotossensibilidade é prevista pela formação de novos gaps com energia na faixa do visível, atribuindo a capacidade de absorção da luz visível, a qual não era possível previamente por conta do extenso gap do óxido metálico.

Os cálculos de propriedades eletrônicas evidenciaram as formações de gaps no interior dos níveis de energia, tanto nas bandas de condução quanto nas bandas de valência, corroborando com a capacidade do nanocompósito gerar espécies reativas de oxigênio.

7 REFERÊNCIAS

A. D. Becke, “Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic-behavior,” *Phys. Rev. A*, 38 (1988) 3098-100.

ABEDI, M.; GHASEMI, Y.; NEMATİ, M. M. Nanotechnology in toothpaste: fundamentals, trends, and safety. *Heliyon*, v. 10, n. 3, e24949, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e24949>

ADAMO, C.; BARONE, V. Implementation and validation of the Lacks-Gordon exchange functional in conventional density functional and adiabatic connection methods. *Journal of Computational Chemistry*, v. 19, p. 418–429, 1998.

AFTAB, Muhammad; KHAN, Zia Ul Haq; SHAH, Noor Samad; ULLAH, Fida; KHASIM, Syed. Advanced oxidation processes for pesticide degradation: a comprehensive review on the role of nano zero-valent metals and persulfate activation. *RSC Advances*, v. 15, p. 40619–40654, 2025. DOI: 10.1039/D5RA06043E.

ALI, Z.; ALOTAIBI, K. M.; MEHMOOD, M.; SAFEEN, K.; KANWAL, H.; ULLAH, H.; DIN, S. U.; SAFEEN, A. Graphitic nanofibers grown on cobalt chloride algogel: a promising solution for removing organic dyes from water. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 125, e70081, 2025. DOI: <https://doi.org/10.1002/qua.70081>.

AL-ZAWAHREH, K. A.; ALBADARIN, A. B. Assessment of compost as a dual-performance bioadsorbent for removing heavy metals and textile dyes: an overview. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 197, 854, 2025. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10661-025-14285-y>.

ANTUNES, Florence Pereira Novais. Determinação de propriedades e estruturas de catalisadores de sulfeto de molibdênio suportados em MgO por cálculos ab initio. 2015. 135 f. Tese (Doutorado em Química) — Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas, Juiz de Fora, 2015. Orientador: Alexandre Amaral Leitão.

ARIF, K.; ANS, M.; AYUB, A.; NASEEM, Z. ; ARIF, R. ; MUMTAZ, N. ; SALBA ; IQBAL, Javed. Optoelectronic and Nonlinear Optical Behavior of Corner-Functionalized Borophene Derivatives and Composites Doped with Polyaniline. *ChemistrySelect*, v. 9, n. 38, 11 oct. 2024. DOI: doi.org/10.1002/slct.202402671.

ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid State Physics*. Philadelphia: Saunders College, 1976.

AWOKE, N.; BEYENE, G.; TOLASSA, F.; ASFAW, M.; EJIKEME, P. M.; NWANYA, A. C.; EZEMA, F. I. Facile Synthesis and Characterizations of SnO₂/PANI Nanocomposites for High-Performance Supercapacitors. *ChemistrySelect*, v. 10, n. 23, p. e01289, 01 jun. 2025. DOI: [10.1002/slct.202501289](https://doi.org/10.1002/slct.202501289).

BADRY, R.; ELHAES, H.; IBRAHIM, A.; REFAAT, A.; IBRAHIM, M. A. Investigating the electronic properties and reactivity of polyaniline emeraldine base functionalized with metal oxides. *Scientific Reports*, v. 14, n. 1, p. 27024, 6 nov. 2024. DOI: [10.1038/s41598-024-72435-7](https://doi.org/10.1038/s41598-024-72435-7).

BAI, S.; TIAN, Y.; SUN, J.; TONG, Z.; LUO, R.; LI, D.; CHEN, A. Heterostructures of polyaniline@SnO₂ loading on flexible PET thin films for triethylamine detection at room temperature. *New Journal of Chemistry*, v. 40, n. 5, p. 4595-4600, 2016. DOI: [10.1039/C5NJ02599K](https://doi.org/10.1039/C5NJ02599K).

BALAKRISHNAN, K.; VEERAPANDY, V.; FJELLVÅG, H.; VAJEESTON, P. First-Principles Exploration into the Physical and Chemical Properties of Certain Newly Identified SnO₂ Polymorphs. *ACS Omega*, v. 7, n. 12, p. 10382-10393, 29 mar. 2022. DOI: [10.1021/acsomega.1c07063](https://doi.org/10.1021/acsomega.1c07063).

BALAKRISHNAN, K.; VEERAPANDY, V.; FJELLVÅG, H.; VAJEESTON, P. First-principles exploration into the physical and chemical properties of certain newly identified SnO₂ polymorphs. *ACS Omega*, v. 7, n. 12, p. 10382–10393, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c07063>

BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *Journal of Chemical Physics*, v. 98, p. 5648–5652, 1993.

BEHERA, Satyaranjan. A Review on Polyaniline-Supported Catalyst for Organic Transformations. *ACS Omega*, v. 9, n. 51, p. 50097–50117, 24 dez 2024. DOI: doi.org/10.1021/acsomega.4c04352.

BELOUFA, N.; CHECHAB, Y.; LOUHIBI-FASLA, S.; CHAHED, A.; BEKHEIRA, S.; REKAB-DJABRI, H.; DAOUD, S. First-Principles Calculations of the Structural, Electronic and Optical Properties of Yttrium-Doped SnO₂. *Annals of West University of Timisoara - Physics*, v. 63, n. 1, p. 1-20, dez. 2021. DOI: 10.2478/awutp-2021-0004.

BISWAS, A.; MEHER, S. R.; KAUSHIK, D. K. Electronic and Band Structure calculation of Wurtzite CdS Using GGA and GGA+U functionals. *JOURNAL OF PHYSICS CONFERENCE SERIES*, v. 2267, n. 1, p. 012155, mai 2022. DOI: 10.1088/1742-6596/2267/1/012155.

BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, v. 50, n. 24, p. 17953–17979, 1994.

BORN, Max; OPPENHEIMER, J. Robert. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik, Leipzig*, v. 84, p. 457–484, 1927. DOI: <https://doi.org/10.1002/andp.19273892002>

BOUJNAH, M.; ENNACERI, H.; BELASFAR, K.; EL KENZ, A.; BENYOUSSEF, A.; LOULIDI, M.; AHMED, E. New transparent conducting oxide based on doped SnO₂ for solar cells. *INTERNATIONAL RENEWABLE AND SUSTAINABLE ENERGY CONFERENCE (IRSEC)*, p. 229-233, 20 jul. 2017. DOI: 10.1109/IRSEC.2016.7983960.

BUI, P. D.; TRAN, H. H.; KANG, F.; WANG, Y.-F.; CAO, T. M.; YOU, S.-J.; VU, N. H.; PHAM, V. V. Insight into the Photocatalytic Mechanism of Tin Dioxide/Polyaniline Nanocomposites for NO Degradation under Solar Light. *ACS Applied Nano Materials*, v. 1, n. 10, p. 5786-5794, 26 out. 2018. DOI: 10.1021/acsanm.8b01445.

BURKE, K.; PERDEW, J. P.; WANG, Y. In: DOBSON, J. F.; VIGNALE, G.; DAS, M. P. (eds.). *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*. New York: Plenum Press, 1998.

CAROLINO, A. S.; BIONDO, M. M.; ȚĂLU, Ș.; FONSECA FILHO, H. D.; CAMPELO, P. H.; BEZERRA, J. A.; MOTA, C.; FROTA, H. O.; BAGNATO, V. S.; INADA, N. M.; SANCHES, E. A. PANI-WO₃·2H₂O Nanocomposite: Phase Interaction and Evaluation of Electronic Properties by Combined Experimental Techniques and Ab-Initio Calculation. *Molecules*, v. 27, n. 15, p. 4905, 2022. DOI: 10.3390/molecules27154905.

CHABUNGBAM, S.; LOH, G. C.; SAHARIAH, M. B.; PAL, A. R.; PANDEY, R. Atomic level understanding of site-specific interactions in Polyaniline/TiO₂ composite. *Chemical Physics Letters*, v. 645, p. 144-149, 01 fev. 2016. DOI: 10.1016/j.cplett.2015.12.044.

CHAIBI, K.; BENHALILIBA, M.; AYESHAMARIAM, A. Computational assessment and experimental study of optical and thermoelectric properties of rutile SnO₂ semiconductor. *Superlattices and Microstructures*, v. 155, p. 106923, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2021.106923>

CHEN, Y.; ZHANG, Y.; ZHOU, H.; YU, L. Photoinduced Ordered Growth of Copper-Doped Polyaniline Nanotubes: A Method to Improve the Catalytic Activity for C–N Coupling Reactions. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 16, n. 29, p. 37906-37914, 24 jul. 2024. DOI: doi.org/10.1021/acsami.4c05028.

CHERRAK, Z.; LAGANT, P.; BENHARRATS, N.; SEMMOUD, A.; HAMDCHE, F.; VERGOTEN, G. Density functional theory and empirical derived force fields for the delocalized polaron form of polyaniline: Application to properties determination of an isolated oligomer using molecular dynamics simulations. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 61, n. 7, p. 1419-1429, 01 maio 2005. DOI: 10.1016/j.saa.2004.10.046.

CUI, Z.; YUAN, R.; CHEN, H.; ZHOU, B.; ZHU, B.; ZHANG, C. Application of polyaniline-based photocatalyst in photocatalytic degradation of micropollutants in water: a review. *Journal of Water Process Engineering*, v. 59, 104900, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.104900>

DANISH, M.; SANDHU, Z. A.; SHARIF, S.; RAZA, M. A.; ELAHI, M.; ASLAM, M.; ZAIN, M.; BATOO, K. M.; IJAZ, M. F. Excellence of Engineered Ce₂O₃ and Bi₂O₃@Ce₂O₃ Nanomaterials for Unveiling the Pseudocapacitive and Catalytic Applications. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, v. 35, n. 5, p. 3275-3295, 23 out. 2024. DOI: doi.org/10.1007/s10904-024-03455-z.

DAS, J.; DASGUPTA, D.; DAS, S. et al. Modulation of Structural, Optical and Electrical Properties of Polyaniline Through SnO₂ Incorporation: A Synergistic Experimental and Density Functional Study. *Polymer Composites*, p. 1–14, 9 ago. 2025. DOI: doi.org/10.1002/pc.70346.

DE SOUZA CAROLINO, A.; MORAES BIONDO, M.; ȚĂLU, Ș.; DA FONSECA FILHO, H. D.; CAMPELO, P. H.; BEZERRA, J. D. A.; MOTA, C.; DA FROTA, H. O.; BAGNATO, V. S.; INADA, N. M. et al. PANI–WO₃·2H₂O nanocomposite: phase interaction and evaluation of electronic properties by combined experimental techniques and ab initio calculation. *Molecules*, v. 27, p. 4905, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules27154905>

DELGADO, Giset Yuliana Sanchez. Estrutura e reatividade de complexos organometálicos de Au(III). 2017. 108 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2017. Disponível em: <https://repositorio.ufjf.br/jspui/handle/ufjf/5952>

DIXIT, C.; DIXIT, K.L.; DIXIT, C.K.; PANDEY, P.K.; SIDDIQUI, S.A. Exploring Nanomaterials for Enhanced Catalysis in Chemical Reactions. *International Journal of Modern Achievement in Science, Engineering and Technology*, v. 2, n. 1, p. 31–35. 22 dez. 2024. DOI: <https://doi.org/10.63053/ijset.56>.

DONG, Y.; ZHAO, Z.; WANG, Z.; LIU, Y.; WANG, X.; QIU, J. Dually Fixed SnO₂ Nanoparticles on Graphene Nanosheets by Polyaniline Coating for Superior Lithium Storage. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 7, n. 4, p. 2444-2451, 04 fev. 2015. DOI: 10.1021/am506818h.

DU, Y.; WANG, X.; MAN, J.; SUN, J. A novel organic-inorganic hybrid V₂O₅@polyaniline as high-performance cathode for aqueous zinc-ion batteries. *Materials Letters*, v. 272, p. 127813, 01 ago. 2020. DOI: 10.1016/j.matlet.2020.127813.

DUONG, H. N.; LE, T. V. Effect of photoinduction in PANi/TiO₂ heterogeneous structure on conductance of PANi component. *Heliyon*, v. 11, n. 4, e42807, 2025. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2025.e42807>

ELSAYED, Ahmed M. et al. [título do artigo]. *Polymer International*, 2025. DOI: 10.1002/pat.70254.

ENNAJIH, Z.; BOUZID, T.; DOUGHMI, O.; EL-BARDAI, R.; DAOU, I.; MRABET, I. E.; TANJI, K.; CHAHINE, A.; TOUHAMI, M. E.; SHAIM, A.; HSINI, A. Innovative arginine-polyaniline@SiO₂ for Orange G removal: adsorption experiments and DFT insights. *Materials Advances*, v. 368, p. 133008, 17 set. 2025. DOI: doi.org/10.1016/j.seppur.2025.133008.

FERREIRA, Ary Rodrigues. Estudo teórico da adsorção de siloxanos sobre superfícies da gama-alumina. 2013. 206 f. Tese (Doutorado em Química) — Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas, Juiz de Fora, 2013.

GAN, X.; ZHANG, J.; LIU, J.; BAI, Y.; SU, X.; WANG, W.; CAO, Z.; ZHAO, H.; AO, Y.; WANG, P. Polyaniline Functionalization of Defective 1T-MoS₂ Nanosheets for Improved Electron and Mass Transfer: Implications for Electrochemical Sensors. *ACS Applied Nano Materials*, v. 6, n. 13, p. 11725-11736, 15 jun. 2023. DOI: doi.org/10.1021/acsanm.3c01679.

GAO, L.; YIN, C.; LUO, Y.; DUAN, G. Facile Synthesis of the Composites of Polyaniline and TiO₂ Nanoparticles Using Self-Assembly Method and Their Application in Gas Sensing. *Nanomaterials*, v. 9, n. 4, p. 493, 2019. DOI: [10.3390/nano9040493](https://doi.org/10.3390/nano9040493).

GIANNOZZI, P. et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 21, n. 39, p. 395502, 30 set. 2009.

GUITOUNI, F.; REKKAB-HAMMOUMRAOUI, I.; EL KORSO, S.; SASSI, M.; ZIANI-CHERIF, C. Ceria-promoted titanium dioxide (CeO₂/TiO₂) nanocomposites for efficient phenol removal under advanced oxidation processes (AOPs). *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, v. 21, n. 1, p. 191–212, 2026. DOI: <https://doi.org/10.9767/bcrec.20545>

GULSHANAH, S.; BHATTACHARJEE, A. Impact of dopant synergistic effects on SnO₂ (110) surface and sub-surface layers for enhanced bidentate formaldehyde adsorption: a DFT study. *Indian Journal of Physics*, v. 99, p. 4635–4643, 2025. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12648-025-03671-4>.

HADI, A. J.; NAYEF, U. M.; JABIR, M. S. et al. Laser-ablated tin dioxide nanoparticle synthesis for enhanced biomedical applications. *Plasmonics*, v. 18, p. 1667–1677, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11468-023-01888-9>

HAHN, K. R.; TRICOLI, A.; SANTAROSSA, G.; VARGAS, A.; BAIKER, A. First Principles Analysis of H₂O Adsorption on the (110) Surfaces of SnO₂, TiO₂ and Their Solid Solutions. *Langmuir*, v. 28, n. 2, p. 1646-1656, 17 jan. 2012. DOI: [10.1021/la204124p](https://doi.org/10.1021/la204124p).

HAN, Y.; HAO, S.; LIU, L. et al. Fabrication of high-performance NH_3 flexible sensor based on PANI/ SnO_2 hollow nanosphere composite. *Microchimica Acta*, v. 192, p. 565, 2025. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00604-025-07409-1>

HE, M.; XU, Z.; HOU, D. Waste-derived biochar for water pollution control and sustainable development. *Nature Reviews Earth & Environment*, v. 3, p. 444–460, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1038/s43017-022-00306-8>.

HENDERSON, T. M.; IZMAYLOV, A. F.; SCALMANI, G.; SCUSERIA, G. E. Can short-range hybrids describe long-range-dependent properties? *Journal of Chemical Physics*, v. 131, p. 044108, 2009.

HEYD, J.; SCUSERIA, G.; ERNZERHOF, M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *Journal of Chemical Physics*, v. 118, p. 8207–8215, 2003.

HINUMA, Y.; PIZZI, G.; KUMAGAI, Y.; OBA, F.; TANAKA, I. Band structure diagram paths based on crystallography. *Computational Materials Science*, v. 128, p. 140-184, 15 fev. 2017. DOI: doi.org/10.1016/j.commatsci.2016.10.015.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, 9 nov. 1964.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, v. 136, p. B864–B871, 1964.

HOOK, J. R.; HALL, H. E. *Solid State Physics*. 2. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 1991. Capítulo 10, Lattice Vibrations, p. 212-239.

HU, Z.-A.; XIE, Y.-L.; WANG, Y.-X.; MO, L.-P.; YANG, Y.-Y.; ZHANG, Z.-Y. Polyaniline/SnO₂ nanocomposite for supercapacitor applications. *Materials Chemistry and Physics*, v. 114, n. 2, p. 990-995, 15 abr. 2009. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2008.11.005.

HUANG, Z.; ZHU, J.; HU, Y.; ZHU, Y.; ZHU, G.; HU, L.; ZI, Y.; HUANG, W. Tin Oxide (SnO₂) Nanoparticles: Facile Fabrication, Characterization, and Application in UV Photodetectors. *Nanomaterials*, v. 12, n. 4, p. 632, 14 fev. 2022. DOI: 10.3390/nano12040632.

HUSSAIN, M.; ALSALHI, S.A.; AL-SEHEMI, A.G. et al. Improved catalytic efficiency of CaAl₂O₄/PANI electrocatalyst for robust water splitting. *Applied Physics A*, v. 131, n. 183, p. 1-12, 10 fev. 2025. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00339-025-08281-9>.

HUYEN, D. N.; TUAN, M. V.; DUNG, M. X. et al. Light sensitivity in PANi/TiO₂ double nanolayer. *Research Square*, 2024. Preprint. DOI: <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-4182630/v1>

ISLAM, M.; HOSSAIN, M. S.; PADMANATHAN, N. et al. A highly sensitive and reliable pH sensor based on a polyaniline-nickel hydroxide modified nickel foam electrode: electrochemical and DFT investigations. *Materials Advances*, v. 6, n. 21, p. 7895-7905, set. 2025. DOI: 10.1039/d5ma00830a.

IZMAYLOV, A. F.; SCUSERIA, G.; FRISCH, M. J. Efficient evaluation of short-range Hartree–Fock exchange in large molecules and periodic systems. *Journal of Chemical Physics*, v. 125, p. 104103, 2006.

J. C. Slater, *The Self-Consistent Field for Molecular and Solids, Quantum Theory of Molecular and Solids*, Vol. 4 (McGraw-Hill, New York, 1974).

JOUBERT, J.; DELBECQ, F.; SAUTET, P.; LE ROUX, E.; TAOUFIK, M.; THIEULEUX, C.; BLANC, F.; COPÉRET, C.; THIVOLLE-CAZAT, J.; BASSET, J. Molecular understanding of alumina supported single-site catalysts by a combination of experiment and theory. *Journal of the American Chemical Society*, v. 128, p. 9157–9169, 2006.

KAUSHIK, P.; BHARTI, R.; SHARMA, R.; VERMA, M.; OLSSON, R. T.; PANDEY, A. Progress in synthesis and applications of Polyaniline-Coated Nanocomposites: A comprehensive review. *European Polymer Journal*, v. 221, p. 113574, 11 dez. 2024. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2024.113574.

KELAIDIS, N.; PANAYIOTATOS, Y.; CHRONEOS, A. Chalcogen Doping in SnO₂: A DFT Investigation of Optical and Electronic Properties for Enhanced Photocatalytic Applications. *Materials*, v. 17, n. 16, p. 3910, 07 ago. 2024. DOI: 10.3390/ma17163910.

KHARE, Umesh Kumar; BOSE, Purnendu. Integrated treatment of ozonation and aerobic biodegradation for mixed azo dyes. *International Journal of Latest Technology in Engineering, Management & Applied Science (IJLTEMAS)*, [S. l.], 10 nov. 2025. DOI: 10.51583/IJLTEMAS.2025.1410000070.

KHAN, H.; KUNCHALA, R. K.; GANGULI, A.K. Nanomaterials in catalysis: insights from electrocatalysis, photocatalysis and photoelectrocatalysis. *Proceedings of the Indian National Science Academy*, v. 91, n. 2, p. 444–468, 30 set. 2024. DOI: 10.1007/s43538-024-00349-z .

KHAN, M. R.; NOUREN, S.; ZAIB, M.; AHMED, S.; ZAINAB, G.; FAWY, K. F.; ARSHAD, M. Green synthesis of CuO/ZnO@MOF-5 nanocomposite for enhanced photocatalytic degradation of methyl orange and crystal violet. *ChemistrySelect*, v. 11, n. 1, e05345, 2026. DOI: <https://doi.org/10.1002/slct.202505345>

KIM, Seok et al. Electrochemical UV/ozone process with Ni-Sb-SnO₂/SiO_x anode for degradation of micropollutants in wastewater. *Chemical Engineering Journal*, [S. l.], v. 491, art. 152018, 2024. DOI: 10.1016/j.cej.2024.152018.

K. K. S.; GEORGE, A.; KUMAR, Y. R.; K. K. T.; MANDAL, G.; CHANDA, A.; VASUNDHARA, M. Structural, optical and magnetic properties of pure and 3d metal dopant-incorporated SnO₂ nanoparticles. *RSC Advances*, v. 12, n. 41, p. 26712–26726, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1039/d2ra03691f>

KOGLIN, E.; IBRAHIM, M. A. Spectroscopic study of polyaniline emeraldine base: Modelling approach. *Acta Chimica Slovenica*, v. 52, n. 2, p. 159-163, jan. 2005.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 15 nov. 1965.

KOMAL, MAHAR, H.; JEYASEELAN, C. Nanomaterial-Based Filtration Technologies for Particle and Colloid Removal. *Nano-solutions for Sustainable Water and Wastewater Management*, v. 1, n. 1, p. 103-123, 12 jun. 2025. DOI: 10.1007/978-3-031-82794-5_5.

KRIEGER, J. B.; CHEN, J. Q.; IAFRATE, G. J.; SAVIN, A. In: GONIS, A.; KIOUSSIS, N.; CIFTAN, M. (eds.). *Electron Correlations and Materials Properties*. New York: Kluwer Academic, 1999. p. 463–477.

KRIEGER, J. B.; CHEN, J. Q.; KURTH, S. In: VANDOREN, V.; VANALSENOY, C.; GEERLINGS, P. (eds.). *Density Functional Theory and Its Application to Materials*. New York: AIP, 2001. p. 48–69.

LAISHRAM, D.; KIM, S.-B.; LEE, S.-Y.; PARK, S.-J. Advancements in biochar as a sustainable adsorbent for water pollution mitigation. *Advanced Science*, v. 12, 2410383, 2025. DOI: <https://doi.org/10.1002/advs.202410383>.

LAMDHADE, G. T.; RAGHUWANSHI, F. C.; AGRAWAL, R. M. et al. SnO₂ Nanoparticles Synthesis Via Liquid-Phase Co-Precipitation Technique. *Advanced Materials Letters*, v. 6, n. 8, p. 738-742, ago. 2015. DOI: doi.org/10.5185/amlett.2015.5877.

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

LI, G.; HILAL, M.; KIM, H.; LEE, J.; CHEN, Z.; LI, B.; CUI, Y.; HOU, J.; CAI, Z. Selective CO₂ Detection at Room Temperature with Polyaniline/SnO₂ Nanowire Composites. *Coatings*, v. 14, n. 12, p. 1590, 2024. DOI: [10.3390/coatings14121590](https://doi.org/10.3390/coatings14121590).

LI, J.; PENG, T.; ZHANG, Y.; ZHOU, C.; ZHU, A. Polyaniline modified SnO₂ nanoparticles for efficient photocatalytic reduction of aqueous Cr(VI) under visible light. *Separation and Purification Technology*, v. 201, p. 120-129, 07 ago. 2018. DOI: doi.org/10.1016/j.seppur.2018.03.010.

LI, M.; ZHU, H.; WEI, G.; HE, A.; LIU, Y. VOCs gas sensing properties on SnO₂ (110) surface with dissociated oxygen species pre-adsorbed: experiments and DFT analysis. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 30, p. 19625-19638, 15 out. 2019. DOI: doi.org/10.1007/s10854-019-02336-3.

LI, Z.; GRAZIOSI, P.; NEOPHYTOU, N. Electron and hole mobility of SnO₂ from full-band electron–phonon and ionized impurity scattering computations. *Crystals*, v. 12, n. 11, p. 1591, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/cryst12111591>

LOW, W.-L.; LIEW, C.-W.; JUAN, J.-C.; PHANG, S.-W. Development of polyaniline-tin oxide (PAni-SnO₂) as binary photocatalyst for toxic pollutant removal. *Polymer Bulletin*, v. 82, n. 1, p. 313-334, 28 nov. 2024. DOI: [10.1007/s00289-024-05586-2](https://doi.org/10.1007/s00289-024-05586-2).

LUO, Q.; WANG, L.; WANG, D.; YIN, R.; LI, X.; AN, J.; YANG, X. Preparation, characterization and visible-light photocatalytic performances of composite films prepared from polyvinyl chloride and SnO₂ nanoparticles. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 3, n. 2, p. 622–629, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.02.002>

MAHMOOD, J.; LEE, E. K.; JUNG, M.; SHIN, D.; CHOI, H.-J.; SEO, J.-M.; JUNG, S.-M.; KIM, D.; LI, F.; LAH, M. S.; PARK, N.; SHIN, H.-J.; OH, J. H.; BAEK, J.-B. Two-dimensional polyaniline (C₃N) from carbonized organic single crystals in solid state. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 113, n. 27, p. 7414-7419, 05 jul. 2016. DOI: 10.1073/pnas.1605318113.

MANI, S. S.; RAJENDRAN, S.; MATHEW, T.; GOPINATH, C. S. A review on the recent advances in the design and structure–activity relationship of TiO₂-based photocatalysts for solar hydrogen production. *Energy Advances*, v. 3, p. 1472–1504, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1039/D4YA00249K>

MAROUCH, Salsabil et al. Multifunctional MoS₂@g-C₃N₄ nanocomposites for dual-mechanism removal of drug molecules and azo dyes. *ACS Omega*, v. 10, p. 11961–11971, 2025. DOI: 10.1021/acsomega.4c09040.

MASUD, Md Abdullah Al; SHIN, Won Sik. Advanced carbo-catalytic degradation of antibiotics using conductive polymer–seaweed biochar composite: exploring N/S functionalization and non-radical dynamics. *Journal of Hazardous Materials*, v. 478, p. 135449, 2024. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2024.135449.

MASUDA, Y. Recent advances in SnO₂ nanostructure based gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 364, p. 131876, 01 ago. 2022. DOI: 10.1016/j.snb.2022.131876.

MCCORMACK, A.; STONE, V.; MCQUAT, J. et al. Investigating the impact of the dispersion protocol on the physico-chemical identity and toxicity of nanomaterials: a review of the literature with focus on TiO₂ particles. *Particle and Fibre Toxicology*, v. 22, art. 11, 2025. DOI: <https://doi.org/10.1186/s12989-025-00627-8>

MIEHLICH, B.; SAVIN, A.; STOLL, H.; PREUSS, H. Results obtained with the correlation-energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr. *Chemical Physics Letters*, v. 157, p. 200–206, 1989.

MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, v. 13, n. 12, p. 5188–5192, 15 jun. 1976.

MORGON, Nelson H.; COUTINHO, Kaline (org.). *Métodos de química teórica e modelagem molecular*. São Paulo: Livraria da Física, 2007.

MOUNKACHI, O.; SALMANI, E.; LAKHAL, M.; EZ-ZAHRAOUI, H.; HAMEDOUN, M.; BENAÏSSA, M.; KARA, A.; ENNAOUI, A.; BENYOUSSEF, A. Band-gap engineering of SnO₂. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 148, p. 34–38, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.09.062>

MUELLER, M. *Fundamentals of Quantum Chemistry: Molecular Spectroscopy and Modern Electronic Structure Computations*. Indiana: Kluwer Academic Publishers, 2001.

MURUGAN, C.; SUBRAMANIAN, E.; PADIYAN, D. P. p–n Heterojunction formation in polyaniline–SnO₂ organic–inorganic hybrid composite materials leading to enhancement in sensor functionality toward benzene and toluene vapors at room temperature. *Synthetic Metals*, v. 192, p. 106–112, 01 jun. 2014. DOI: doi.org/10.1016/j.synthmet.2014.03.017.

NAKAMURA, K. G. Coherent Control of Optical Phonons in Solids. *Encyclopedia of Interfacial Chemistry, Surface Science and Electrochemistry*, p. 334–337, 2018. DOI: [10.1016/B978-0-12-409547-2.13236-6](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.13236-6).

NANGOI, Inna Martha. Estudo teórico da interação de ânions tereftalato na estrutura de compostos tipo hidrotalcita modificados. 2015. 116 f. Tese (Doutorado em Química) — Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em Química, Juiz de Fora, 2015.

NICHOLSON, J. W. Stannous fluoride in toothpastes: a review of its clinical effects and likely mechanisms of action. *Journal of Functional Biomaterials*, v. 16, 73, 2025. DOI: <https://doi.org/10.3390/jfb16030073>

P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous Electron Gas,” *Phys. Rev.*, 136 (1964) B864-B71.

PERDEW, J. P. Electronic structure of solids. In: ZIESCHE, P.; ESCHRIG, H. (ed.). *Electronic Structure of Solids '91*. Berlin: Akademie Verlag, 1991. p. 11.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Errata: Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, v. 78, p. 1396, 1997.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, v. 77, p. 3865–3868, 1996.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; WANG, Y. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. *Physical Review B*, v. 54, p. 16533–16539, 1996.

PERDEW, J. P.; CHEVARY, J. A.; VOSKO, S. H.; JACKSON, K. A.; PEDERSON, M. R.; SINGH, D. J.; FIOLETTI, C. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, v. 46, p. 6671–6687, 1992.

PERDEW, J. P.; CHEVARY, J. A.; VOSKO, S. H.; JACKSON, K. A.; PEDERSON, M. R.; SINGH, D. J.; FIOLHAIS, C. Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces – Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, v. 48, p. 4978, 1993.

PERDEW, J. P.; CHEVARY, J. A.; VOSKO, S. H.; JACKSON, K. A.; PEDERSON, M. R.; SINGH, D. J.; FIOLHAIS, C. Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces – Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, v. 48, p. 4978, 1993.

PERDEW, J. P.; ERNZERHOF, M.; BURKE, K. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *The Journal of Chemical Physics*, v. 105, n. 22, p. 9982–9985, 8 dez. 1996.

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

PETKOV, V.; PARVANOV, V.; TRIKALITIS, P.; MALLIAKAS, C.; VOGT, T.; KANATZIDIS, M. G. Three-Dimensional Structure of Nanocomposites from Atomic Pair Distribution Function Analysis: Study of Polyaniline and $(\text{Polyaniline})_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1.0\text{H}_2\text{O}$. *Journal of the American Chemical Society*, v. 127, n. 24, p. 8805-8812, 26 maio 2005. DOI: 10.1021/ja051315n.

PFROMMER, B. G. et al. Relaxation of Crystals with the Quasi-Newton Method. *Journal of Computational Physics*, v. 131, n. 1, p. 233–240, fev. 1997.

RAVI, R.; SINGH, A.; GOLDER, A. K. Electrifying CQDs-doped PANI-embedded membrane for enhanced self-cleaning targeting wastewater treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 100, n. 10, p. 2078-2093, jul. 2025. DOI: doi.org/10.1002/jctb.70017.

REN, Z.; SHI, Z.; FENG, H.; XU, Z.; HAO, W. Recent Progresses of Polarons: Fundamentals and Roles in Photocatalysis and Photoelectrocatalysis. *Advanced Science*, v. 11, n. 37, p. 1-15, 10 nov. 2023. DOI: 10.1002/advs.202305139.

REY, J.; SAVIN, A. Virtual space level shifting and correlation energies. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 69, p. 581–590, 1998.

ROGUAI, S.; DJELLOUL, A. Enhanced multifunctionality of SnO₂ and W-doped SnO₂ thin films synthesized via ultrasonic spray pyrolysis: applications in UV photodetectors, photocatalysis, and tunable surface hydrophilicity. *Applied Physics A*, v. 131, art. 167, 2025. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00339-025-08256-w>

SABER, D. R. An investigation of the electronic structure and optical properties of Pd-doped SnO₂ based on first principles. *Materials Research Express*, v. 12, n. 4, p. 1-12, 9 abr. 2025. DOI: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/adc352>.

SAHA, S.; MAITY, S.; BAIRY, B.; SARKAR, S.; SANTRA, A.; DAM, S.; SEN, M. B. Assessment of Polyaniline–Tin Oxide Nanocomposite as an Effective Dye Removal Nanocatalyst and Antimicrobial Agent. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 142, n. 41, p. 1-12, 05 nov. 2025. DOI: 10.1002/app.57581.

SARAVANAN, S.; JOSEPH MATHAI, C.; ANANTHARAMAN, M. R.; VENKATACHALAM, S.; PRABHAKARAN, P. V. Investigations on the electrical and structural properties of polyaniline doped with camphor sulphonic acid. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 67, n. 7, p. 1496–1501, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2006.01.100>

SCOTLAND, K. M.; STRONG, O. K. L.; PARNIS, J. M.; VREUGDENHIL, A. J. DFT modeling of polyaniline: a computational investigation into the structure and band gap of polyaniline. *Canadian Journal of Chemistry*, v. 100, n. 2, p. 162-167, 01 fev. 2022. DOI: 10.1139/cjc-2021-0169.

SETYAWAN, W.; CURTAROLO, S. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. *Computational Materials Science*, v. 49, n. 2, p. 299-312, ago. 2010. DOI: doi.org/10.1016/j.commatsci.2010.05.010.

SLASSI, A.; HAMMI, M.; OUMEKLOUL, Z.; NID-BAHAMI, A.; AREJDAL, M.; ZIAT, Y.; EL RHAZOUANI, O. Effect of halogens doping on transparent conducting properties of SnO₂ rutile: an ab initio investigation. *Optical and Quantum Electronics*, v. 50, n. 8, 06 dez. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11082-017-1262-6>.

SOLANKI, K. D.; TANNA, A. R.; DESAI, H. B. Photocatalytic degradation of various dyes using spinel aluminates and their composites: a review. In: *International Conference on Innovations in Molecular Structure & Instrumental Approaches*. EPJ Web of Conferences, v. 348, 03005, 2026. DOI: <https://doi.org/10.1051/epjconf/202634803005>.

SONWANE, Nayana D.; MAITY, Monalisha D.; KONDAWAR, Subhash B. Conducting polyaniline/SnO₂ nanocomposite for room temperature hydrogen gas sensing. *Materials Today: Proceedings*, v. 15, p. 447–453, 2019. DOI: [10.1016/j.matpr.2019.04.106](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.04.106).

SOUFIANE, B.; DJELLALI, S.; CARRARO, M. et al. Physicochemical Properties and Atomic-Scale Interactions in Polyaniline (Emeraldine Base)/Starch Bio-Based Composites: Experimental and Computational Investigations. *Polymers*, v. 14, n. 8, p. 1505, abr. 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym14081505>.

SUI, Y.; MA, Y.; GAO, Y.; SONG, J.; YE, Y.; NIU, H.; MA, W.; ZHANG, P.; QIN, C. PANI/MoO_{3-x} shell-core composites with enhanced rate and cycling performance for flexible solid-state supercapacitors and electrochromic applications. *New Journal of Chemistry*, v. 45, n. 24, p. 10654-10663, 2021. DOI: [10.1039/D1NJ01157J](https://doi.org/10.1039/D1NJ01157J).

SUDIRMAN et al. The effect of doping type on the performance of secondary batteries based on PANI/Zn. In: ICICS 2022. Mataram: University of Mataram, 2022.

TAGANI, M. B.; VISHKAYI, S. I. Polyaniline (C3N) nanoribbons: Magnetic metal, semiconductor, and half-metal. *Journal of Applied Physics*, v. 124, n. 8, p. 084304, 31 ago. 2018. DOI: 10.1063/1.5042207.

TAO, J. M.; PERDEW, J. P.; STAROVEROV, V. N.; SCUSERIA, G. E. Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids. *Physical Review Letters*, v. 91, p. 146401, 2003.

TOMAZ, A. T.; COSTA, C. R.; VASCONCELLOS, M. et al. Evaluation of Photoelectrocatalysis with Electrode Based on Ti/RuO₂-TiO₂ Modified with Tin and Tantalum Oxides for the Degradation of Indigo Blue Dye. *Nanomaterials*, v. 12, n. 23, p. 4301, dez. 2022. DOI: doi.org/10.3390/nano12234301.

TOULOUSE, J.; SAVIN, A.; ADAMO, C. Validation and assessment of an accurate approach to the correlation problem in density functional theory: The Krieger–Chen–Iafrate–Savin model. *Journal of Chemical Physics*, v. 117, p. 10465–10473, 2002.

TYKHOVSKYI, O.; KYRII, S. Functional coatings for removing persistent organic pollutants in water: current state of the art review. *Water and Water Purification Technologies. Scientific and Technical News*, v. 43, n. 3, p. 25–47, 2025. DOI: <https://doi.org/10.20535/2218-930032025347773>.

ULFA, Sakinah et al. Charge injection and electrical response in low-temperature SnO₂-based efficient perovskite solar cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 10, n. 35, p. 29556–29566, 2018. DOI: 10.1021/acsami.8b10979.

VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, v. 41, n. 11, p. 7892–7895, 15 abr. 1990.

VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: A critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, v. 58, p. 1200–1211, 1980.

VINAYAK, V.J. Vipu et al. Conducting polymer based nanocomposites for supercapacitor applications: A review of recent advances, challenges and future prospects. *Journal of Energy Storage*, [S. l.], v. 100, part B, art. 113551, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.113551>.

W. Kohn and L. J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects,” *Phys. Rev.*, 140 (1965) A1133-A38.

WAN, N.; LU, X.; WANG, Y. et al. Improved Li storage performance in SnO₂ nanocrystals by a synergetic doping. *Scientific Reports*, v. 6, n. 18978, jan. 2016. DOI: doi.org/10.1038/srep18978.

WANG, H.; ROGACH, A. L. Hierarchical SnO₂ Nanostructures: Recent Advances in Design, Synthesis, and Applications. *Chemistry of Materials*, v. 26, n. 1, p. 123-133, 14 jan. 2014. DOI: [10.1021/cm4018248](https://doi.org/10.1021/cm4018248).

WANG, M. L.; ZHOU, Y.; YIN, Z. et al. First-principles’ study of surface adsorption behaviors of oxygen on Nb₂C MXenes and their modification by PANI. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 108, n. 6, p. 1-10, fev. 2025. DOI: [10.1111/jace.20410](https://doi.org/10.1111/jace.20410).

WANG, M.; SONG, Y.; WANG, J. et al. Removal of Rhodamine B from aqueous solutions by hollow polydopamine microspheres: preparation, performance, and mechanism. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 197, 1245, 2025. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10661-025-14723-x>

WANG, Y.; BA, Z.; DONG, S.; XIE, W.; WU, Z.; RAN, C. Advancing SnO₂ electron transport layer for efficient perovskite photovoltaics: a critical review. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 17, n. 19, p. 27651–27670, 2025. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.5c03204>

WONGRAT, E.; MOONMUANG, I.; CHANLEK, N.; HONGSITH, N.; PRAMCHU, S.; CHOOPUN, S. Enhanced ammonia gas sensing performance of in situ-polymerised ZnO/PANI–HCl-doped emeraldine base: Experimental and theoretical investigations. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 441, n. 2, p. 137981, 15 out. 2025. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2025.137981>.

WU, H.; RENNO, A. D.; FOUCAUD, Y.; RUDOLPH, M. Study of the Influence of the Crystallographic Orientation of Cassiterite Observed with Colloidal Probe Atomic Force Microscopy and its Implications for Hydrophobization by an Anionic Flotation Collector. *ACS Omega*, v. 6, n. 6, p. 4212–4226, 16 fev. 2021. DOI: [10.1021/acsomega.0c03980](https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03980).

XU, H.; LI, J.; LI, P.; SHI, J.; GAO, X.; LUO, W. Highly Efficient SO₂ Sensing by Light-Assisted Ag/PANI/SnO₂ at Room Temperature and the Sensing Mechanism. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 13, n. 41, p. 49194–49205, 20 out. 2021. DOI: [10.1021/acsami.1c14548](https://doi.org/10.1021/acsami.1c14548).

YANG, Yifeng; PENG, Jianbiao; ZHANG, Xin. Heterogeneous catalytic ozonation for degradation of pharmaceutically active compounds (PhACs) in wastewater: a review. *Water*, [S. l.], v. 17, n. 24, art. 3490, 2025. DOI: <https://doi.org/10.3390/w17243490>.

YUSUF, T. L.; ORIMOLADE, B.; MASEKELA, D. et al. The application of photoelectrocatalysis in the degradation of rhodamine B in aqueous solutions: a review. *RSC Advances*, v. 12, n. 40, p. 26176–26191, 21 set. 2022. DOI: doi.org/10.1039/D2RA04236C.

ZENG, Wen et al. Hydrothermal synthesis of hierarchical flower-like SnO₂ nanostructures with enhanced ethanol gas sensing properties. *Materials Research Bulletin*, v. 57, p. 91–96, 2014. DOI: [10.1016/j.materresbull.2014.05.019](https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.05.019).

ZHAO, X.; CHEN, C.; HUANG, Z.; JIN, L.; ZHANG, J.; LI, Y.; ZHANG, L.; ZHANG, Q. Rational design of polyaniline/MnO₂/carbon cloth ternary hybrids as electrodes for supercapacitors. *RSC Advances*, v. 5, n. 81, p. 66311-66317, 2015. DOI: 10.1039/C5RA10916G.

ZHAO, Y.; HUANG, L.; SUN, G. Preparation of high-performance KOH-activated biochar from agricultural waste (*Sapindus mukorossi*) and its application in organic dye removal. *Sustainability*, v. 17, 8674, 2025. DOI: <https://doi.org/10.3390/su17198674>.

ZHOU, H.; DU, X.; YANG, Z.; CHEN, Y. One-Step In Situ Electrochemical Synthesis of Polyaniline/CeO₂ Composite Coating for Enhanced Corrosion Protection of Mild Steel. *Coatings*, v. 15, n. 1, p. 74, 2025. DOI: 10.3390/coatings15010074.

ZITOUNI ENNAJIH, Z.; BOUZID, T.; DOUGHMI, O.; EL-BARDAI, R.; DAOU, I.; EL MRABET, I.; TANJI, K.; CHAHINE, A.; EBN TOUHAMI, M.; SHAIM, A.; HSINI, A. Innovative arginine-polyaniline@SiO₂ for Orange G removal: adsorption experiments and DFT insights. *Separation and Purification Technology*, v. 368, 133008, 2025. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2025.133008>

ANEXO A: Testes de Convergência dos Cálculos SCF

A.1 Testes de convergência para energia de corte

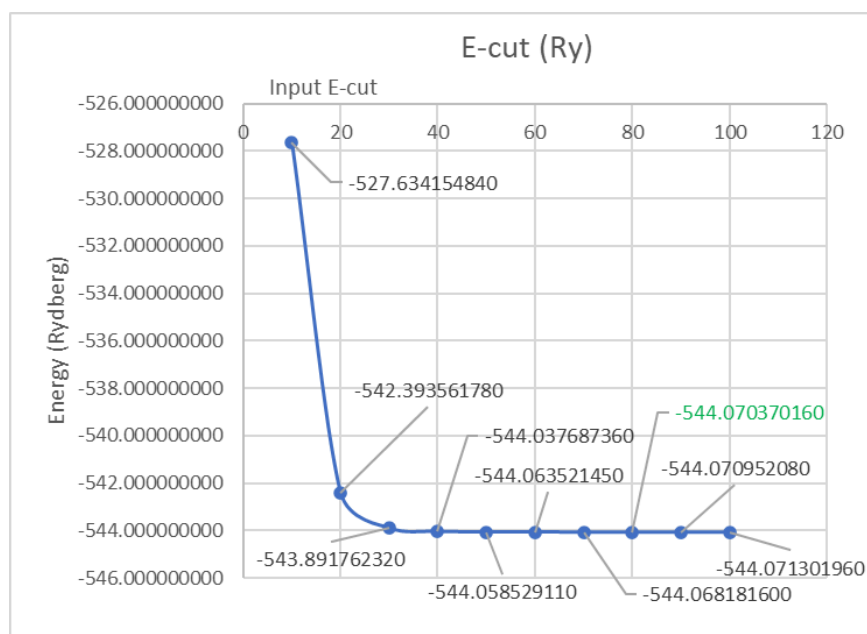
As energias de corte (*ecutwfc*) foram calculadas, assumindo que a variação de valores de energia, em rydberg, na curva de energia total x e-cut menor que 10^{-3} é a mais aceitável nos cálculos para convergência dos componentes independentes que serão utilizados na união do material híbrido.

Tabela 1A: Dados de convergência de energia de corte com pontos-K 6x6x1 para PANI-EB.

PANI - k=[6 6 1 0 0 0]		
Input E-cut	E-cut (Ry)	ΔE
10	-527,634154840	1,48E+01
20	-542,393561780	1,50E+00
30	-543,891762320	1,46E-01
40	-544,037687360	2,08E-02
50	-544,058529110	4,99E-03
60	-544,063521450	4,66E-03
70	-544,068181600	2,19E-03
80	-544,070370160	5,82E-04
90	-544,070952080	3,50E-04

Fonte: Próprio Autor

Figura 1A: Curva do teste de convergência da energia de corte em Rydbergs para PANI-EB.



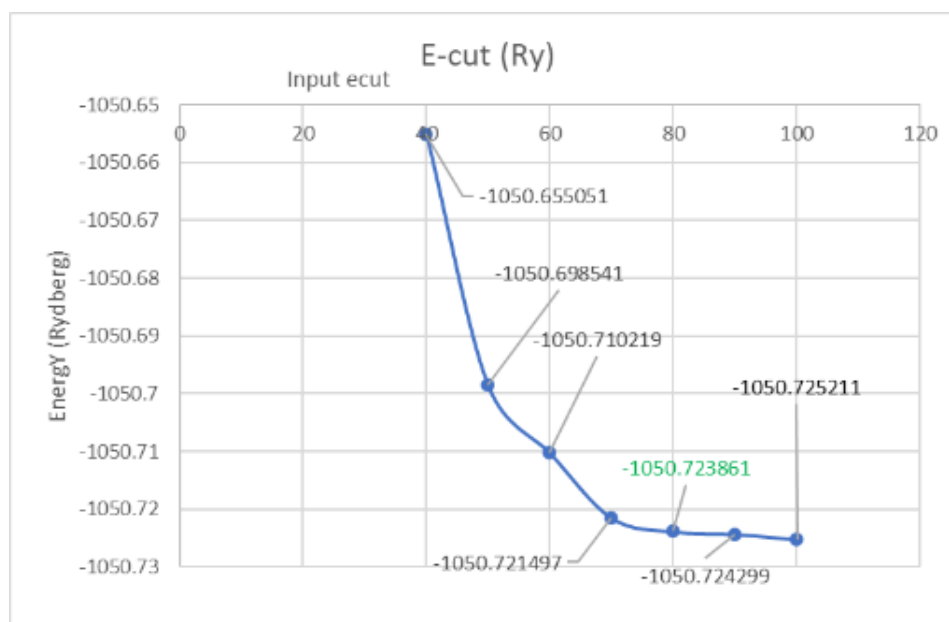
Fonte: Próprio Autor

Tabela 2A: Dados de convergência de energia de corte com pontos-k 4x4x1 para o óxido de estanho.

SnO ₂ - k=[4 4 1 0 0 0]		
Input E-cut	E-cut (Ry)	ΔE
40	-1.050.655.051	4,35E-02
50	-1.050.698.541	1,17E-02
60	-1.050.710.219	1,13E-02
70	-1.050.721.497	2,36E-03
80	-1.050.723.861	4,38E-04
90	-1.050.724.299	9,12E-04
100	-1.050.725.211	-1,05E+03

Fonte: Próprio Autor.

Figura 2A: Curva do teste de convergência da energia de corte em Rydbergs para o óxido de estanho.



Fonte: Próprio Autor.

A.2 Testes de convergência para pontos-k

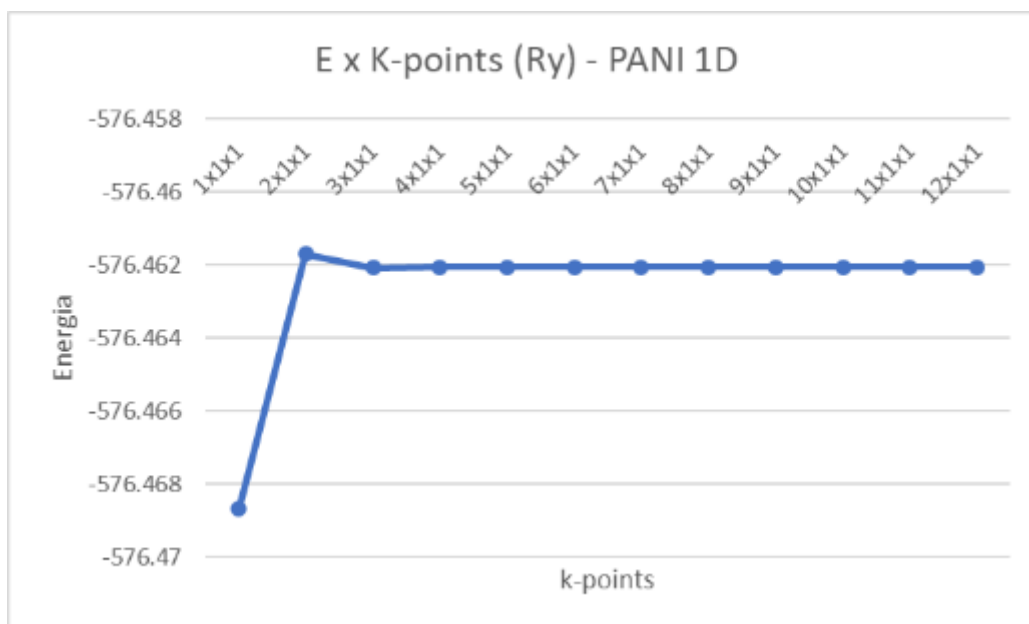
Com os resultados de variação mínima necessária em energia de corte das células calculadas, foi possível calcular os pontos-k, posteriormente, apresentando um resultado em que a melhor malha de pontos-k da PANI foi definida em uma malha 6x1x1, por ser um material 1D, através dos dados de energias fornecidos na Tabela 3A, com curvas de energia apresentadas na Figura 3A em anexo.

Tabela 3A: Dados de melhor convergência de pontos-k para PANI.

PANI (1D) - E-cut = 80 Ry		
Input k-points	E (Ry)	ΔE
1x1x1	-576,468656500	-6.96E-03
2x1x1	-576,461694500	3.93E-04
3x1x1	-576,462087100	-3.09E-05
4x1x1	-576,462056300	3.19E-06
5x1x1	-576,462059500	-6.40E-07
6x1x1	-576,462058800	4.70E-07
7x1x1	-576,462059300	4.70E-07
8x1x1	-576,462059800	-9.00E-08
9x1x1	-576,462059700	4.00E-08
10x1x1	-576,462059700	5.60E-07
11x1x1	-576,462060300	-1.00E-06
12x1x1	-576,462059300	-5.76E+02

Fonte: Próprio Autor.

Figura 3A: Curva de convergência de pontos-k para a PANI-EB



Fonte: Próprio autor.

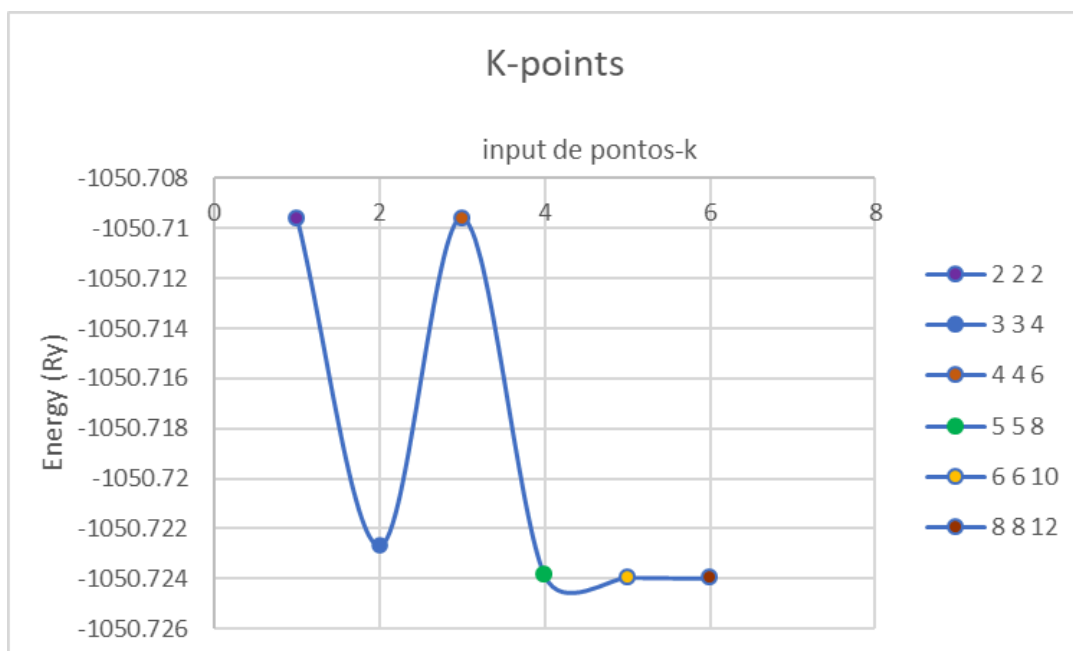
As energias mínimas dos pontos-k encontradas para o SnO_2 são apresentados na Tabela 4A, onde foi possível obter o resultado de ΔE mínimo de 7.25×10^{-5} através da malha $5 \times 5 \times 8$ do cristal. A variação encontrada pode ser interpretada como a suavização da curva de energias, como apresentado na Figura 4A.

Tabela 4A: Dados de melhor convergência de pontos-k para o óxido de estanho.

SnO ₂ - E-cut = 80		
Input K-points	E-cut (Ry)	ΔE
2 2 2	-1050,709598	1,31E-02
3 3 4	-1050,722665	-1,31E-02
4 4 6	-1050,709598	1,43E-02
5 5 8	-1050,723861	7,25E-05
6 6 10	-1050,723934	3,86E-05
8 8 12	-1050,723972	-1,05E+03

Fonte: Próprio Autor.

Figura 4A: Curva de convergência de pontos-k para o óxido de estanho.



Fonte: Próprio Autor.