

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**JHEFFERSON LUIZ SCHIAVINI**

**UM ESTUDO DE DINÂMICA MOLECULAR: ANÁLISE DE UMA MEMBRANA DE  
NANOTUBO DE CARBONO PARA SEPARAÇÃO DE HIDROGÊNIO, DIÓXIDO DE  
CARBONO E METANO**

**FRANCISCO BELTRÃO**

**2021**

**JHEFFERSON LUIZ SCHIAVINI**

**UM ESTUDO DE DINÂMICA MOLECULAR: ANÁLISE DE UMA MEMBRANA DE  
NANOTUBO DE CARBONO PARA SEPARAÇÃO DE HIDROGÊNIO, DIÓXIDO DE  
CARBONO E METANO**

**A study of molecular dynamics: analysis of a carbon nanotube membrane for  
separation of hydrogen, carbon dioxide and methane**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação  
apresentado como requisito para obtenção do título  
de Bacharel em Engenharia Química da Universidade  
Tecnológica Federal do Paraná

Orientador(a): Jeconias Rocha Guimarães  
Coorientador(a): André Zuber e Alessandro Kirch

**FRANCISCO BELTRÃO**

**2021**

**JHEFFERSON LUIZ SCHIAVINI**

**UM ESTUDO DE DINÂMICA MOLECULAR: ANÁLISE DE UMA MEMBRANA DE  
NANOTUBO DE CARBONO PARA SEPARAÇÃO DE HIDROGÊNIO, DIÓXIDO DE  
CARBONO E METANO**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação  
apresentado como requisito para obtenção do título  
de Bacharel em Engenharia Química da Universidade  
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)

Data de aprovação: 19/maio/2021

---

Jeconias Rocha Guimarães  
Pós-Doutorado em Física  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Francisco Beltrão

---

Andre Zuber  
Pós-Doutorado em Engenharia Química  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Francisco Beltrão

---

Alexsandro Kirch  
Pós-Doutorado em Física  
Universidade de São Paulo, Instituto de Física

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso”, IN 01/2011

**FRANCISCO BELTRÃO**  
**2021**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus orientadores Prof. Dr. Jeconias Rocha Guimarães, Prof. Dr. André Zuber, Dr. Alessandro Kirch e Prof. Dr. Vilmar Steffen, que sempre estiveram disponíveis para as discussões, me proporcionando a oportunidade de aprimorar em várias áreas do conhecimento, com muita paciência e sabedoria concederam dicas e conselhos que foram essenciais para o direcionamento desse projeto.

Ao Grupo de Simulação Aplicada a Materiais: Propriedades Atomísticas (SAMPA) do instituto de física da USP, agradeço a hospitalidade, cooperação e apoio, em particular ao Prof. Dr. Caetano Rodrigues Miranda, pela colaboração e pelo tempo de processamento cedido no *cluster* Josephson, onde foram realizadas as simulações do capítulo 7.

E a minha família e meus amigos, que não mediram esforços para que eu pudesse realizar esse trabalho. Em especial, a minha namorada Camila, pela paciência e atenção nas longas conversas sobre o tema, a colaboração com opiniões sobre a redação, comentários artísticos em figuras.

## RESUMO

O hidrogênio é um combustível alternativo com alto potencial para tornar-se uma das principais fontes de energia. Porém, a produção desse combustível requer condições extremas de operação, como na combustão de  $CH_4$  com vapor de água para a produção de  $H_2$  e  $CO_2$ , e também condições extremas de pressão na separação dos produtos e reagentes não consumidos. Assim, este trabalho tem como objetivo estudar a viabilidade de uma membrana baseada em uma floresta de nanotubos de carbono, na separação de uma mistura de  $H_2$ ,  $CO_2$  e  $CH_4$  em condições normais de temperatura e pressão. Inicialmente, avaliou-se o perfil da barreira do potencial de interação ao transporte orientado de cada molécula pelo interior do nanotubo com diferentes diâmetros, com o perfil do potencial do  $H_2$  e  $CO_2$  orientados na horizontal e vertical e  $CH_4$  alinhado ao centro do tubo. A fim de obter a seletividade da floresta de nanotubos sem a influência do comprimento do nanotubo, mas com um comprimento reduzido para não impactar no tempo de simulação, estudou-se a seletividade em função da dimensão da floresta de nanotubos nas mesmas condições de operações. Portanto, a partir de  $10 \text{ nm}$  há uma faixa de linearidade, e optou-se pelo nanotubo *zigzag*(12,0) com 30 repetições e 48 tubos resultando em um comprimento de  $12,36 \text{ nm}$  e uma área acessível de  $82,02 \text{ nm}^2$ . Passou-se então a examinar o comportamento e a conformação da floresta de nanotubo via dinâmica molecular. Propôs-se um mecanismo de comprimir radialmente a floresta de nanotubos, a partir de ferramentas termodinâmicas com o estado canônico  $NP_y T$ . A conformação da floresta em diferentes compressões radicais causou deformações nos nanoporos acessíveis dos nanotubos e mudança de excentricidade, impactando diretamente na seletividade da floresta. Finalmente, investigou-se a seletividade da floresta de nanotubos em diferentes temperaturas e excentricidades média. Existe uma faixa ótima de operação em relação a temperatura e seletividade e a excentricidade causa inversão de seletividade entre as moléculas, indicando ser possível a separação do  $H_2$ ,  $CO_2$  e  $CH_4$  em condições normais de temperatura e pressão, a partir da floresta de nanotubos *zigzag*(12,0).

**Palavras-chaves:** dinâmica molecular; nanotubo de carbono; separação de  $H_2$ ; perfil do potencial; seletividade.

## ABSTRACT

Hydrogen is an alternative fuel with high potential to become one of the main sources of energy. However, the production of this fuel requires extreme operating conditions, as in the combustion of  $CH_4$  with water vapor for the production of  $H_2$  and  $CO_2$ , and also extreme pressure conditions in the separation of products and reagents not consumed. Thus, this work aims to study the viability of a membrane based on a forest of carbon nanotubes, in the separation of a mixture of  $H_2$ ,  $CO_2$  and  $CH_4$  under standard temperature and pressure. Initially, we evaluated the barrier profile of the potential for interaction with the guided transport of each molecule through the interior of the nanotube with different diameters, with the potential profile of  $H_2$  and  $CO_2$  oriented horizontally and vertically and  $CH_4$  aligned in the center of the tube. In order to obtain the selectivity of the nanotube forest without the influence of the nanotube length, but with a reduced length so it does not impact the simulation time, we studied the selectivity according to the size of the nanotube forest under the same operating conditions. After  $10 \text{ nm}$  there is a linearity range, so we opted for the *zigzag*(12,0) nanotube with 30 repetitions and 48 tubes resulting in a length of  $12,36 \text{ nm}$  and an accessible area of  $82,02 \text{ nm}^2$ . We then proceed to examine the behavior and conformation of the nanotube forest via molecular dynamics. We proposed a mechanism to radially compress the nanotube forest, using thermodynamic tools with the canonical state  $NP_yT$ . The conformation of the forest in different radial compressions caused deformations in the accessible nanopores of the nanotubes and a change in eccentricity, directly impacting the selectivity of the forest. Finally, we investigated the selectivity of the nanotube forest at different temperatures and medium eccentricities. There is an optimal range of operation in relation to temperature and selectivity and the eccentricity causes an inversion of selectivity between the molecules, indicating that it is possible to separate  $H_2$ ,  $CO_2$  and  $CH_4$  under standard conditions of temperature and pressure, from of the *zigzag*(12,0) nanotube forest.

**Key-words:** molecular dynamics; carbon nanotube;  $H_2$  separation; potential profile; selectivity;

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reprodução das condições periódicas de contorno cúbica em duas dimensões e da convenção da imagem mínima.	17
Figura 2 - Excentricidade semieixos a e b em um nanotubo.	18
Figura 3 - Fluxograma do programa.	20
Figura 4 - Frames do transporte do $CH_4$ no início, meio e final pelo centro do nanotubo.	22
Figura 5 - A: 1 matriz de nanotubos. B: 4 matriz A de nanotubos.	23
Figura 6 - A: 1 repetição B: 6 repetições C,D, E e F: 6, 10, 25 e 30 repetições sem os C de bordas.	24
Figura 7 - Potencial do $H_2$ , $CO_2$ e $CH_4$ pelo NT de diferente quiralidade.	25
Figura 8 - Potencial do $H_2$ , $CO_2$ e $CH_4$ pelo NT de diferentes diâmetros.	26
Figura 9 - Potencial médio do $H_2$ , $CO_2$ e $CH_4$ pelo NT de diferentes diâmetros.	27
Figura 10 - Florestas de nanotubo <i>zigzag</i> (12, 0) modelada no início da simulação.	28
Figura 11 - Floresta de nanotubo <i>zigzag</i> (12, 0) termalizada em 300K, 1 atm e contorno periódico.	28
Figura 12 - Modelos dos sistemas de floresta de NT(12,0) e reservatorios com $H_2$ , $CO_2$ e $CH_4$ .	29
Figura 13 - Seletividade por comprimento da floresta NT(12,0) em 75atm e 300k.	30
Figura 14 - Seletividade no equilíbrio em 1atm.	31
Figura 15 - Compressão radial forçada na floresta de nanotubos em 300K.	32
Figura 16 - Nanoporo da floresta de nanotubo e moléculas orientadas na simulação.	33
Figura 17 - Sletividade para diferentes excentricidade e temperatura a 1atm em $P_x$ .	33
Figura 18 - Propriedades geométricas de um nanotubo de carbono.	43

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Dimensão da floresta de nanotubo <i>zigzag</i> (12, 0) no início da simulação.	27
Tabela 2	Dimensão da floresta de nanotubo <i>zigzag</i> (12, 0) no equilíbrio em 300K e 1atm.	28
Tabela 3	Dimensão de equilíbrio da compressão radial forçada na floresta de nanotubos em 300K.	32



## SUMÁRIO

1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	9
2	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	11
2.1	Equações do movimento para simulação em Dinâmica molecular.....	11
2.2	Distribuição das velocidades de Maxwell-Boltzmann.....	12
2.3	Campos de força UFF e DREIDING.....	13
2.4	<b>Termodinâmica estatística e Ensemble Canônico</b> .....	14
2.4.1	Acoplamento da temperatura e termostato.....	15
2.4.2	Acoplamento da pressão e barostato.....	16
2.4.3	Condições periódicas de contorno e convenção da imagem mínima.....	16
2.5	<b>Seletividade de equilíbrio</b> .....	17
2.6	<b>Excentricidade no equilíbrio da floresta de nanotubo</b> .....	18
3	<b>PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS</b> .....	19
3.1	Configuração inicial do sistema.....	19
3.2	Perfil de concentração e camada limite.....	20
3.3	Modelo do sistema.....	21
3.4	Configuração inicial da floresta de nanotubos.....	22
3.5	Comprimento da floresta de nanotubos.....	24
4	<b>RESULTADOS</b> .....	25
4.1	Barreira de potencial ao transporte interno pelo nanotubo.....	25
4.2	Floresta de nanotubo zigzag (12,0).....	27
4.3	Seletividade em função do comprimento da floresta de NT.....	29
4.4	A seletividade de equilíbrio em diferentes temperaturas.....	30
4.5	Compressão radial forçada na floresta de nanotubos(12,0).....	31
4.6	A seletividade de equilíbrio em diferentes excentricidades NT(12,0).....	32
5	<b>CONCLUSÃO</b> .....	35
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	37
	Apêndices A - Interação intramolecular UFF.....	40
	Apêndices B - Propriedades geométricas dos nanotubos.....	44

## 1 INTRODUÇÃO

O hidrogênio é um combustível alternativo com alto potencial para tornar-se uma das principais fontes de energia. Sendo o elemento químico mais abundante do Universo, compondo cerca de 75% da matéria em massa e mais de 90% em número de átomos. Este elemento é detectado em abundância nas estrelas e em planetas gigantes gasosos. Porém, na atmosfera da Terra o hidrogênio molecular ( $H_2$ ) é considerado raro. Para obtê-lo em escala industrial faz-se necessário alguns processos químicos para separá-lo de outras substâncias como hidrocarbonetos, ácidos ou água. A produção dessa molécula, de forma natural, é realizada apenas por algumas algas e bactérias (YOUN et al., 2006).

Os processos para produção de  $H_2$  podem ser classificados em três segmentos: processos térmicos, eletrolítico e fotolíticos. Cada processo apresenta suas peculiaridades com respeito ao investimento inicial, eficiência e emissões na produção. O processo mais utilizado em larga escala atualmente é o processo térmico conhecido como a reforma de hidrocarbonetos leves. Neste processo, uma mistura de vapor d'água e hidrocarbonetos de cadeia curta ( $CH_4$ ) reagem a altas temperaturas, cerca de 800K, na presença de um catalisador, formando uma mistura de dióxido de carbono ( $CO_2$ ) e  $H_2$ . O consumo de  $H_2$  no mundo, é destinado 50% no refino do petróleo, 40% na produção de amônia e os 10% diluídos em vários outros processos. Vale ressaltar, que o  $CO_2$ , também é utilizado em diversos processos, como na gaseificação de bebida e comumente na extração no estado supercrítico (CRUZ, 2010).

Para a purificação do  $H_2$ , o processo mais empregado é o PSA (*Pressure Swing Adsorption*), composto por uma série de adsorvedores conectados entre si, onde o  $H_2$  é separado dos demais gases. O processo é baseado na diferença de pressão entre os diversos vasos do equipamento e é dependente da pressão de alimentação e de saída do  $H_2$ . Relaciona-se a um processo composto por cinco fases em cada vaso, sendo realizado em bateladas (LUTZ et al., 2003).

O armazenamento do  $H_2$  não é trivial devido à alta permeabilidade em algumas ligas metálicas, com possível nano-infiltração na estrutura de contenção. Deste modo, existe uma busca de materiais para armazenagem do  $H_2$ . O grafeno é um material extremamente resistente, leve e com baixa permeabilidade, sendo uma ótima opção para o revestimento de tanques de  $H_2$ , aumentando a resistência e reduzindo o peso da estrutura e possíveis nanovazamentos. Vislumbra-se que a utilização do grafeno em armazenagem será um dos focos no desenvolvimento de novas células de combustíveis de hidrogênio (RATHER et al., 2009).

Devido às propriedades mecânicas e eletrônicas do grafeno, há grande interesse na comunidade científica mundial na aplicação em diversos ramos tecnológicos. Dentre estas propriedades, destaca-se sua espessura de um único átomo, tornando-o a menor estrutura possível em uma substância feita de carbono. Além disso, um dos primeiros mé-

todos descritos para a obtenção do grafeno, é processo de esfoliação do grafite, que ocorre naturalmente (NOVOSELOV et al., 2004).

Os nanotubos de carbono de parede simples (SWNT *Single wall carbon nanotube*), que são estruturas cilíndricas cujas paredes são formadas por uma camada única de átomos de carbono de diâmetro de e comprimento de vários micrômetros a poucos centímetros (IIJIMA, 1991). Uma propriedade importante dos SWNTs é sua estrutura dependente da geometria: sujeita à direção em que a folha de grafeno é enrolada. quanto a quiralidade, os tubos podem ser aquirais *zigzag*, *armchair* e quirais (GOMULYA; GAO; LOI, 2013a).

As técnicas de síntese de nanotubo de carbono têm evoluído a passos largos no que diz respeito ao controle da variedade de quiralidades e diâmetros. O método de monóxido de carbono a alta pressão (HiPCO) produz nanotubos numa faixa estreita de diâmetro, de 8Å a 12 Å (BRONIKOWSKI et al., 2001).

As estratégias habituais para separação de nanotubos em função de suas propriedades geométricas implica (GOMULYA; GAO; LOI, 2013b): funcionalização química seletiva dos nanotubos, destruição seletiva de nanotubos metálicos por passagem de corrente elétrica, eletroforese, cromatografia, encapsulamento seletivo através de adesão de moléculas que permitam a suspensão dos tubos e ultracentrifugação.

Dentre esses procedimentos, o mais convencional é o encapsulamento por surfactantes, no qual a síntese de nanotubos gera agrupamentos resistentes devido a uma forte atração intermolecular (Forças de van der Waals) entre suas paredes. Estes podem ser separados ao passo que são suspensos em meio líquido e submetidos a banhos de ultrassom, ocasionando uma solução metaestável em razão que os nanotubos livres tendem a se reagrupar por um processo conhecido como *rebundling* (BOUL et al., 1999). À vista disso, o intuito da adição de surfactantes é para estabilizar a solução.

O grau de especificidade desse processo baseia-se no fato que os tubos de diâmetros diferentes admitem diferentes moléculas de surfactante no seu centro (CARVALHO; SANTOS, 2010). Por consequência, a densidade aumenta com o diâmetro do tubo. Ao centrifugar uma amostra, nota-se que há formação de um gradiente de densidade, tubos de maior diâmetro, mais densos, encontra-se na parte inferior e os de menor diâmetro, menos densos, posicionam-se próximo a superfície. Esse método é conhecido como ultracentrifugação em gradiente de densidade (*DGU*), (ARNOLD et al., 2006). É viável repetir esse procedimento em cascata que permite a produção de amostras de alta pureza de tubos com diâmetro específicos, com rendimento de gramas por dia (RINZLER, 2006).

Neste trabalho, é proposto analisar a efetividade de uma membrana baseada em uma floresta de nanotubo de carbono. Com o propósito na separação de uma mistura de  $H_2$ ,  $CO_2$  e  $CH_4$  em condições normais de temperatura e pressão, desconsiderando a presença de vapor de água, logo que, a água é de fácil separação nessas condições. Com o foco, em examinar aspectos termodinâmico, de transporte e a seletividade da membrana via dinâmica molecular.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A simulação em dinâmica molecular (DM) tem como foco principal o estudo do espaço de fase (posições e momentos) de um sistema de moléculas em função do tempo. Neste tipo de procedimento, a integração das equações de movimento das partículas interagentes permite a obtenção das propriedades de equilíbrio ou de transporte do sistema.

### 2.1 EQUAÇÕES DO MOVIMENTO PARA SIMULAÇÃO EM DYNÂMICA MOLECULAR

Em dinâmica molecular clássica, os núcleos atômicos são descritos por meio das equações do movimento de Newton e são aproximados como pontos (não possuem dimensões) dotados de massa e carga elétrica, que interagem entre si através de um potencial  $E(r)$  descrito por um campo de força. Empregando a dinâmica molecular, calcula-se a evolução temporal de um sistema molecular para integrar as trajetórias no espaço de fase. Um estado do sistema pode ser definido por um ponto no espaço de fase, representando o conjunto completo das coordenadas e momentos lineares em três dimensões dos  $N$  átomos no sistema ((FEYNMAN; LEIGHTON; SANDS, 1963)). A força sobre cada átomo é obtida pelo gradiente do potencial (2.1), cuja forma é obtida nos diferentes tipos campos de força.

$$\vec{F}_i = -\frac{\partial E}{\partial \vec{r}_i} = m_i \frac{\partial^2 \vec{r}_i}{\partial t^2} \quad (2.1)$$

onde  $\vec{F}_i$  é a força,  $m_i$  é a massa do átomo  $i$  e  $\vec{r}_i$  é o vetor posição em relação a  $x_i$ ,  $y_i$  e  $z_i$ . Obtêm-se, associado à coordenada  $r_i$ , um conjunto temporal de equações diferenciais parciais em função de um instante  $t$  sem solução analítica (Equação 2.2).

$$F_i = -\vec{\nabla} E_i \quad (2.2)$$

O intervalo de tempo deverá ser pequeno o suficiente (da ordem de  $10^{-17}$  à  $10^{-13}$  segundos) para que se possa simular os movimentos de maior frequência no sistema, que no geral, são as vibrações das ligações.

Para a solução do método empregado com a precisão desejada, será aplicado a expansão por série de Taylor para cada posição atualizada pelo intervalo  $t +$  ou  $- \Delta t$ . Como o utilizado no algoritmo de *Leapfrog* (HOCKNEY; GOEL; EASTWOOD, 1974), nas Equações (2.3) e (2.4).

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{F(t)}{2m}\Delta t^2 + \frac{\Delta t^3}{3!} \frac{\partial^3 r}{\partial t^3} + \Omega(\Delta t^4) \quad (2.3)$$

$$r(t - \Delta t) = r(t) - v(t)\Delta t + \frac{F(t)}{2m}\Delta t^2 - \frac{\Delta t^3}{3!} \frac{\partial^3 r}{\partial t^3} + \Omega(\Delta t^4) \quad (2.4)$$

Optou-se omitir os índices de cada átomo  $i$  por simplicidade. Todavia, cada equação resultante terá que ser resolvida simultaneamente para  $x_i, y_i, z_i, V_{xi}, V_{yi}, V_{zi}$  e cada átomo, resultando em um sistema de 6N dimensões. Somando-se as Equações (2.3) e (2.4) e isolando  $r(t + \Delta t)$ , tem-se a equação resultante 2.5.

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + \frac{F(t)}{m}\Delta t^2 + \Omega(\Delta t^4) \quad (2.5)$$

Isto é, obtém-se as posições atualizadas de cada molécula com um erro na ordem  $\Delta t^4$  em cada sequência de interação. Esse método também será aplicado para calcular a atualização das velocidades intermediárias em cada ponto  $v(t + \Delta t/2)$  das equações 2.6 e 2.7.

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t + \Delta t/2)\Delta t \quad (2.6)$$

$$r(t + \Delta t/2) = v(t - \Delta t/2) + \Delta t \frac{F(t)}{m} \quad (2.7)$$

Descreve-se a velocidade entre os passos de acordo com a equação 2.8.

$$v(t) = \frac{v(t + \Delta t/2) + v(t - \Delta t/2)}{2} \quad (2.8)$$

Com valores adequados dentro do intervalo  $10^{-17} \leq \Delta t \leq 10^{-13}$ , o método apresenta uma boa conservação de energia na ordem de dezenas de interações (erro no algarismo  $1/\Delta t^4$ ), apresentando assim, um desvio pequeno para longos prazos, e otimiza significativamente o processamento das interações, reduzindo a propagação do erro. Os valores de  $\Delta t$  não podem ser menores que  $10^{-17}$  devido ao zero computacional.

## 2.2 DISTRIBUIÇÃO DAS VELOCIDADES DE MAXWELL-BOLTZMANN

A equação usada para calcular a fração de moléculas de um gás que têm uma determinada velocidade,  $v$ , em um dado momento, foi originalmente derivada do modelo cinético do princípio da equipartição de Boltzmann pelo cientista escocês James Clerk Maxwell (SANDLER, 2010) (Equação (2.9)).

$$\Delta N(v) = N \int D(v)dv \quad D(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2} v^2 e^{-Mv^2/2RT} \quad (2.9)$$

em que  $\Delta N$  é o número de moléculas com velocidade na faixa estreita entre  $v$  e  $v+\Delta v$ ,  $N$  é o número total de moléculas da amostra,  $M$  é a massa molar e  $R$  é a constante dos gases ideais. Essa expressão para  $D(v)$  é chamada de distribuição de velocidade de Maxwell. O fator exponencial reduz rapidamente a zero quando  $v$  aumenta, o que significa que poucas moléculas atingem velocidades extremas. O fator  $v^2$  que multiplica o fator exponencial vai a zero quando  $v$  decresce a zero, indicando que poucas moléculas têm velocidades próximo

a zero. O fator  $4\pi(M/2\pi RT)^{3/2}$  certifica simplesmente, que a probabilidade total de uma molécula ter velocidade entre zero e infinito é igual a um (WALKER, 2007).

### 2.3 CAMPOS DE FORÇA UFF E DREIDING

Para o campo de força *Universal force field* (UFF), a energia potencial de uma geometria  $E$ , arbitrária para uma molécula, é escrita como uma superposição de várias interações de dois, três e quatro corpos. A energia potencial é expressa como uma soma de valências ou interações ligadas e interações não ligadas, descrita na Equação 2.10:

$$E = E_R + E_\theta + E_\phi + E_\omega + E_{vdw} + E_{el} \quad (2.10)$$

em que cada termo tem sua origem em um tipo de interação,  $E_R$  descreve a ligação química entre dois átomos,  $E_\theta$  envolve 2 átomos ligados por um terceiro átomo incomum relacionando o ângulos entre os mesmo,  $E_\phi$  descreve a relação tridimensional de 4 átomos ligados pelo ângulo de diedro,  $E_\omega$  também relacionado a 4 átomos mas descreve o potencial de inversão de geometria. Essas interações são conhecidas como interações intramoleculares e são detalhadas no Apêndice A.

As interações intermoleculares, as não ligadas (forças de van der Waals) são incluídas no campo de força UFF do tipo poços de Lennard-Jones. Pode-se avaliar o efeito das forças intermoleculares quantitativamente com o Potencial  $E_{vdw}(r)$  de Lennard-Jones. Considera-se que as moléculas estão unidas por nuvens de elétrons difusas. Interações repulsivas surgem quando as moléculas se aproximam tanto, que suas nuvens eletrônicas se sobrepõem, conduzindo a repulsão coulombiana bem como a uma provável violação do princípio de exclusão de Pauli. Essa decorrência gera uma repulsão entre dois átomos (KORETSKY, 2012). A mecânica quântica pressupõe que a repulsão deve ter uma dependência exponencial com a posição, uma vez que as funções de onda atômica decrescem exponencialmente com o aumento da distância. No entanto, é mais conveniente descrever o potencial repulsivo por meio de uma expressão empírica, conhecida como lei do inverso da potência, que resulta na seguinte expressão para  $E_{vdw}$  (Equação (2.11)).

$$E_{vdw} = \epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right] \quad (2.11)$$

A parte atrativa é negativa, uma vez que há diminuição da energia, enquanto a parte repulsiva é positiva, contribuindo para um aumento da energia. Como é feito convencionalmente, os  $\sigma_{ij}$  e  $\epsilon_{ij}$  gerais são obtidos dos parâmetros homonucleares através do uso de regras de combinação. A escolha de regras de combinação para Lennard-Jones é o uso de uma média aritmética para a distância  $\sigma_{ij}$  (Equação (2.12)).

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j) \quad (2.12)$$

Na regra de combinação para a profundidade do poço para átomos diferentes, o UFF assume o padrão geométrico para o cálculo da combinação de  $\epsilon_{ij}$ , descrito pela Equação (28).

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad (2.13)$$

Os valores para  $\epsilon$  e  $\sigma$ , assim como os outros parâmetros, são tabelados pelos campos de força UFF e DREIDING (RAPPE et al., 1992; MAYO; OLAFSON; GODDARD, 1990).

O último parâmetro de superposições de potenciais é a interação eletrostática  $E_{el}$ , sendo uma interação de dois corpos com cargas ou cargas parciais não ligados. Quando incluídas, as interações eletrostáticas são calculadas por  $E_{el}$  (Equação (2.14)):

$$E_{el} = k \frac{Q_i Q_j}{\epsilon r} \quad (2.14)$$

em que  $Q_i$  e  $Q_j$  são cargas em unidades de elétrons,  $k$  é a constante para ajustar as unidades do modelo,  $r$  é a distância entre os átomos  $ij$  em angstroms e  $\epsilon$  é a constante dielétrica. Como padrão dielétrico a constante é 1 para UFF e nenhum corte de distância é usado. As cargas parciais são encontradas em QEq (RAPPE; GODDARD, 1991).

## 2.4 TERMODINÂMICA ESTATÍSTICA E ENSEMBLE CANÔNICO

O estado termodinâmico de um sistema é geralmente definido por um pequeno conjunto de parâmetros, como o número de partículas  $N$ , a temperatura  $T$  e a pressão  $P$ , a partir desse conjunto é possível conectar com propriedades termodinâmicas como: densidade, potencial químico, capacidade calorífica, podendo ser derivadas através do conhecimento das equações de estado ou equações fundamentais da termodinâmica. Inclusive propriedades como o coeficiente de difusão  $D$ , a viscosidade de cisalhamento  $\eta$ . Independentemente que, essas equações reflitam algo sobre o comportamento microscópico, suas grandezas são completamente descritas pelas poucas variáveis de um ensemble canônico como  $NPT$  e caracterizando o estado termodinâmico clássico, não pelas muitas posições atômicas e momentos que definem o estado mecânico instantâneo. Contudo, dentro de uma média temporal dessas propriedades mecânicas, podem descrever alguns estados macroscópicos e revelar fenômenos intrinsecamente fundamentados do microscópico (FRENKEL; SMIT, 2001).

As propriedades mecânicas como posições e momento podem ser pensadas como coordenadas no espaço de fase. Para um sistema de  $N$  átomos, este espaço tem  $6N$  dimensões, sendo 3 referentes a posição e 3 a velocidade no plano  $XYZ$  para cada átomo. Será adotada a abreviação  $\Gamma$  para um ponto específico no espaço de fase e a suposição de que é possível escrever o valor instantâneo de alguma propriedade  $\psi$ , podendo ser a

energia potencial como uma função  $\psi(\Gamma)$ . O sistema evolui com o tempo, que  $\Gamma$  e, portanto,  $\psi(\Gamma)$  mudará juntamente com o espaço de fase. É razoável supor que experimentalmente a propriedade macroscópica observável  $\psi_{medio}$  sendo a média de tempo de  $\psi(\Gamma)$  em intervalo de tempo longo (Equação (2.15)).

$$\psi_{medio} = \langle \psi \rangle_{tempo} = \langle \psi(\Gamma(t)) \rangle_{tempo} = \lim_{t_{medio} \rightarrow \infty} \frac{1}{t_{medio}} \int_0^{t_{medio}} \psi(\Gamma(t)) dt \quad (2.15)$$

As equações que dominam a evolução do tempo, as equações de movimento de Newton, são apenas um sistema de regras de equações ordinárias. O sistema de equações será resolvido pelo método padrão de diferenciações finitas, em que, cada velocidade e outras informações dinâmicas no momento  $t$  terão o próximo passo atualizado diretamente num intervalo  $t +$  ou  $- \Delta t$ , com o grau de precisão suficiente. É uma proposição prática para aproximadamente  $10^5$  átomos, embora não para um número verdadeiramente macroscópico, na ordem de grandeza do número de Avogadro  $10^{23}$ . Tão distante no que se refere ao cálculo das médias de tempo na escala macroscópica, distintamente não espera-se estender a integração da Equação (2.15)  $\psi(\Gamma)$  no tempo. Contudo, ela é satisfatório com a média durante um longo  $\Gamma$  tempo médio na escala de  $ps$ . O número  $\tau$  de passo no tempo, de comprimento  $\delta t = t_{medio}/\Delta\tau$ . Nesse caso, é possível reescrever a Equação (2.15) em uma forma mais usual em DM (Equação (2.16)).

$$\langle \psi \rangle_{tempo} = \frac{1}{\Delta\tau} \sum_{\tau=1}^{\tau_n} \psi(\Gamma(t)) \quad (2.16)$$

no somatório,  $\tau$  representa um índice que corre sobre a sucessão de cada passo no tempo. Essa analogia entre o discreto  $\tau$  e o contínuo  $t$ ,  $\Gamma(t)$  descreve uma trajetória no espaço de fases.

#### 2.4.1 Acoplamento da temperatura e termostato

A temperatura pode ser calculada a partir da velocidades das moléculas pelo teorema da equipartição de energia, que correlaciona a energia cinética total do sistema a temperatura macroscópica como na Equação (2.17). Vale ressaltar que os momentos lineares e angular totais do sistema devem ser nulos.

$$\frac{3}{2} K_B T = \frac{1}{2} \sum m_i (V_{i,x}^2 + V_{i,y}^2 + V_{i,z}^2) \quad (2.17)$$

sendo  $k_B$  a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura absoluta,  $V_i$  a velocidade na direção  $XYZ$  e  $m_i$  a massa do átomo  $i$ .

Uma forma simples de controle de temperatura, em uma simulação de DM, pode ser obtida através de um processo conhecido como termostato de *Berendsen*, onde se



manipula a energia cinética do sistema dentro de uma faixa de temperatura aceitável, em que as velocidades são corrigidas pelo fatores  $\lambda$  (Equação 2.18).

$$\lambda = \left[ 1 + \frac{\delta t}{\tau_t} \left( \frac{T_{alvo}}{T_{sistema}} - 1 \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.18)$$

sendo  $\tau_t$  o tempo de relaxação na qual o sistema troca energia com um banho térmico. Costuma-se utilizar, para  $\frac{\delta t}{\tau_t}$ , como sendo da ordem de  $10^{-2}$  aproximadamente.

#### 2.4.2 Acoplamento da pressão e barostato

Como em simulações de dinâmica molecular são conhecidas as posições e velocidades de todos os átomos, assim como as forças atuantes sobre cada um deles. A temperatura e pressão só dependem das velocidades e do termo do virial, a pressão pode ser calculada relacionando a Equação (2.17) com a Equação (2.19). A contribuição das parcelas das forças pode ser entendida como uma perturbação na energia potencial do sistema ideal causada pelas interações, conhecido como o termo do virial.

$$P = \frac{Nk_B T}{V} - \frac{1}{3V} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \left\langle r_{ij} \left( \frac{dE(r_{ij})}{dr_{ij}} \right) \right\rangle \quad (2.19)$$

lembrando que  $r_{ij} = \sqrt{(X_i - X_j)^2 + (Y_i - Y_j)^2 + (Z_i - Z_j)^2}$  e  $E$  são descritos pela Equação (2.10) porém só as contribuição intermoleculares, logo,  $P$  é a pressão instantânea,  $V$  volume,  $T$  temperatura instantânea, e  $k_B$  é a constante de Boltzmann.

Para o controle da pressão, pode ser gerenciada pelo barostato de *Berendsen* (BERENDSEN et al., 1984), Equação (2.20), sendo semelhante ao termostato descrito anteriormente.

$$\mu = \left[ 1 + \frac{\delta t}{\tau_p} \left( \frac{P_{alvo}}{P_{sistema}} - 1 \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.20)$$

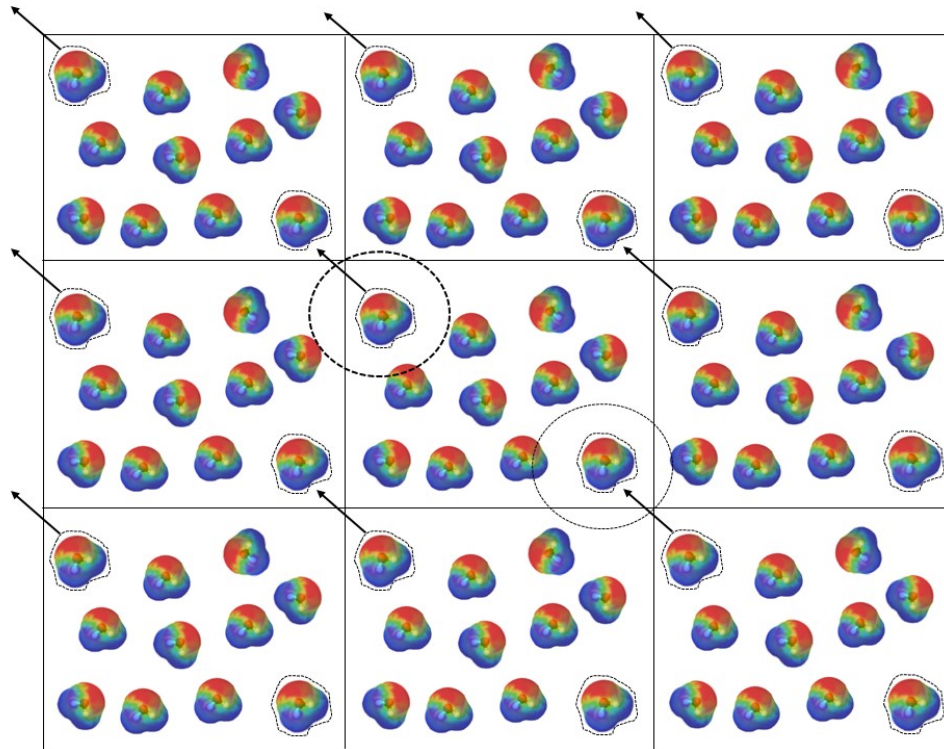
em que,  $\tau_p$  o tempo de relaxação das interações do sistema. Costuma-se utilizar, para  $\frac{\delta t}{\tau_p}$ , como sendo da ordem de  $10^{-3}$  aproximadamente.

#### 2.4.3 Condições periódicas de contorno e convenção da imagem mínima

Para simulações pequenas, na ordem de  $10^3$  moléculas, quase metade estaria em contato direto com a parede. A influência da parede no potencial sobreporia as flutuações decorrentes das interações fluido-fluido, mesmo uma amostra contendo  $10^6$  átomos, 6% destes corresponderiam aos átomos na superfície, mostrando ainda ser um valor expressivo. Deseja-se não obter os efeitos de borda, logo, condições periódicas de contorno

(CPC) são exigidas. Esta aproximação consiste na replicação da caixa de simulação em todas as direções de seu entorno. Conforme as moléculas se movem e saem da caixa original, suas imagens também descrevem o mesmo movimento, e como consequência, a imagem de uma dada partícula entrará na caixa primária pela face oposta, implicando que  $N$  se mantém constante durante a simulação, como representa a Figura (1).

Figura 1 – Reprodução das condições periódicas de contorno cúbica em duas dimensões e da convenção da imagem mínima.



Fonte: Autoria própria (2021).

## 2.5 SELETIVIDADE DE EQUILÍBRIO

A seletividade de equilíbrio de uma molécula  $S$  sobre outra molécula é representada como a razão da densidade da espécie em um material poroso com a razão da densidade na fase de massa (*bulk*). Para duas espécies  $i$  e  $j$  tem-se (Equação 2.21):

$$S_i = \frac{\rho_i^p / \rho_j^p}{\rho_i^b / \rho_j^b} \quad (2.21)$$

Onde  $\rho_i^p$  e  $\rho_i^b$  são a densidade média das espécies  $i$  no sistema poroso e fase *bulk*, respectivamente. Valores de  $S$  maiores implicam que a espécie  $i$  é preferencialmente adsorvido em comparação com a espécie  $j$ . Em contraste, se a seletividade  $S_i$  for menor em unidade, a espécie  $j$  é preferencialmente adsorvido.

A seletividade de equilíbrio  $S$  pode ser descrita para mais de duas espécies, sendo que  $j > 1$  e  $i$  é a espécie em análise. A razão pode ser definida como (Equação 2.22).

$$S_i = \frac{\rho_i^p / \sum \rho_j^p}{\rho_i^b / \sum \rho_j^b} \quad (2.22)$$

Nesse caso,  $S_i$  é calculado para cada espécie e comparado, definindo três espécies como  $A$ ,  $B$  e  $C$  temos que, quanto maior  $S_A$  em relação a  $S_B$  e  $S_C$  maior a preferência do transporte da espécie  $A$  no interior do poro. A relação é válida para as outras espécies. Porém, a relação é inversa para a fase *bulk*, quanto menor a  $S_i$  maior a preferência da espécie em permanecer na fase *bulk*.

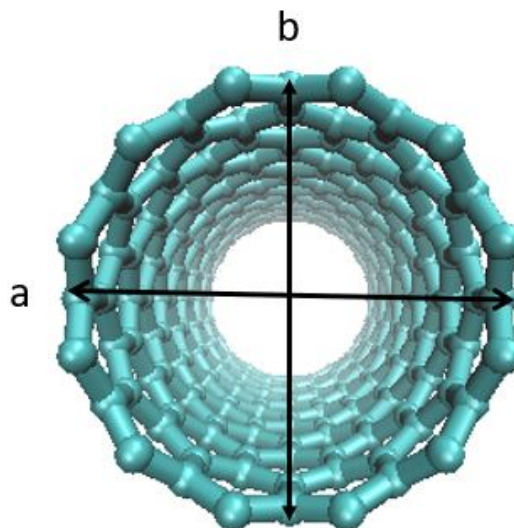
## 2.6 EXCENTRICIDADE NO EQUILÍBRIO DA FLORESTA DE NANOTUBO

As interações entre nanotubos dentro de uma floresta deles causa deformações na geometria do tubo. A deformação dos nanotubos é caracterizada pela excentricidade no equilíbrio da floresta de nanotubos (Equação 2.23).

$$e = \sqrt{1 - \frac{b^2}{a^2}} \quad (2.23)$$

em que,  $b$  e  $a$  são os semieixos menor e maior, respectivamente (Figura 2). Os nanotubos variam a excentricidade em 0,0 (perfeito) a 0,99 (altamente deformado).

Figura 2 – Excentricidade semieixos  $a$  e  $b$  em um nanotubo.



Fonte: Autoria própria (2021).

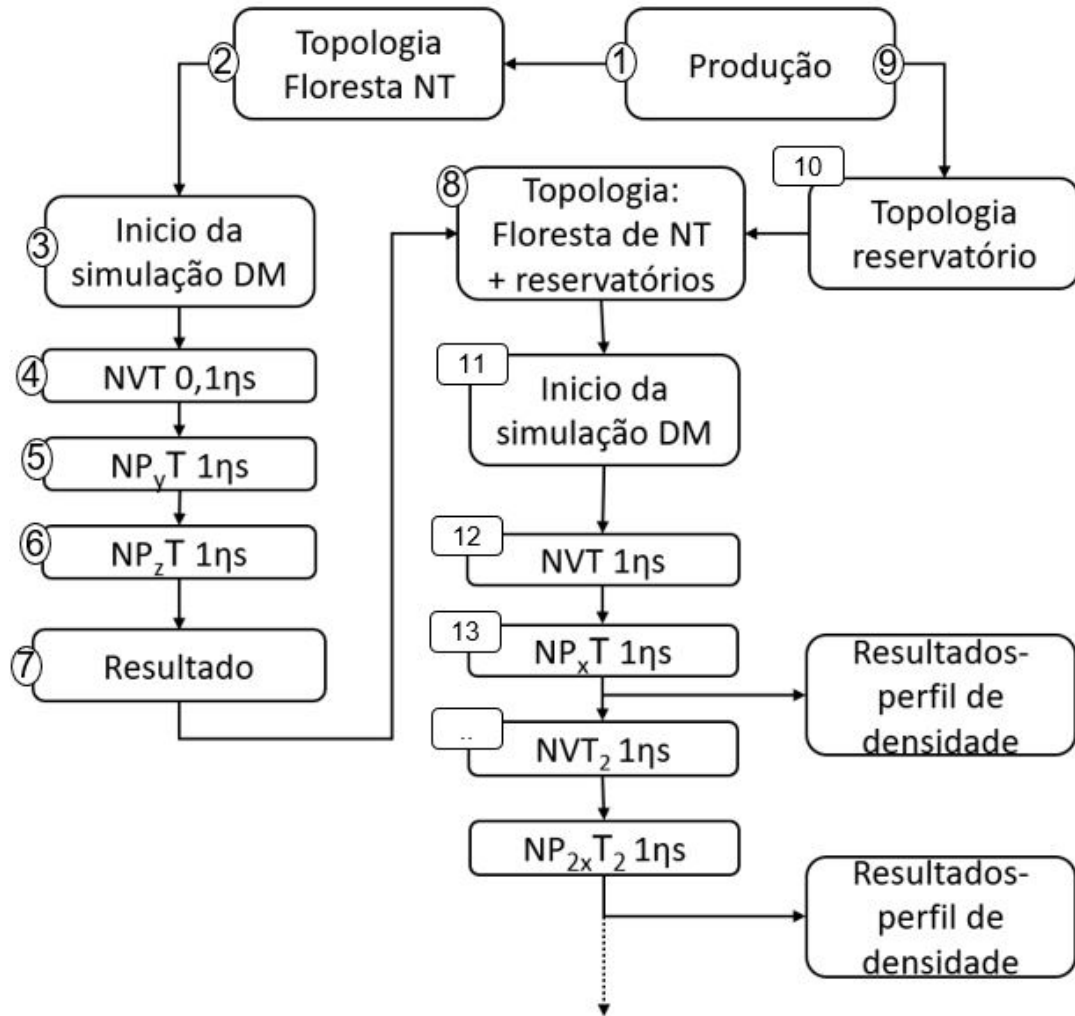
### 3 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

A implementação da dinâmica molecular foi realizada no *LAMMPS*, as topologias iniciais foram desenvolvidas no *ForTran* e a distribuição molecular no espaço pelo *Packmol*, no qual as interações foram descritas de acordo com o campo de força universal (Universal Force Field-UFF).

#### 3.1 CONFIGURAÇÃO INICIAL DO SISTEMA

Os passos para a simulação da dinâmica molecular podem ser resumidos, em fornecer inicialmente as condições do sistema, como o volume da simulação nas dimensões de cada eixo, e por fim, a topologia da geometria de referência da molécula descrita nos eixos *XYZ* e os devidos potenciais da molécula como descrito no *UFF*. Cada passo no tempo deve ser entre 1fs a 1os sendo  $10^{-15}s$  a  $10^{-17}s$ , respectivamente. A integração de cada passo no tempo resulta em um tempo de simulação de 1 a 10000ps, o volume da caixa pode ser considerado periódico e não periódico e o resultado de uma simulação pode ser dados de entrada de uma simulação seguinte como mostra o fluxograma da Figura (3).

Figura 3 – Fluxograma do programa.



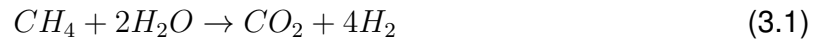
Fonte: Autoria própria (2021).

A partir da geometria de referência da molécula, pode-se adotar a distribuição das posições iniciais pelo modelo cúbico dentro do volume informado ou aderir uma distribuição estocástica, e as velocidades iniciais pela distribuição de Maxwell em função da temperatura (Equação (2.9)). O sistema pode ser fixado nos *ensemble* do tipo  $NPT$ ,  $NVT$ ,  $NVP$  ou  $VTP$  ligado o termostato de Nosé Hoover (NOSE, 1984), ou o barostato ou também selecionando moléculas por uma membrana, que saem do volume de controle, simulando um modelo de nanovazamento.

### 3.2 PERFIL DE CONCENTRAÇÃO E CAMADA LIMITE

Para obter o perfil de concentração e se haverá a formação de uma camada limite de uma das espécies por grau de afinidade com a parede do nanotubo afetando a seletividade, será analisado o equilíbrio da mistura. Como na reação de produção de hidrogênio

(Equação 3.1), não ocorre o consumo total do  $CH_4$ , sendo necessário processos de separação para realimentação no reator e desconsiderando a presença de vapor de água, logo que, a água é de fácil separação. A proporção molecular na simulação de  $H_2$ ,  $CO_2$  e  $CH_4$  serão de 1:1:1 respectivamente.



A simulação será feita em diferentes temperaturas e pressão, no *ensemble*  $NVT$  com o volume periódico. No equilíbrio, sendo alterado a *ensemble* para  $NPT$  e quando o sistema estiver novamente no equilíbrio, será analisado o perfil de concentração na fase do reservatório e na fase do nanoporo.

### 3.3 MODELO DO SISTEMA

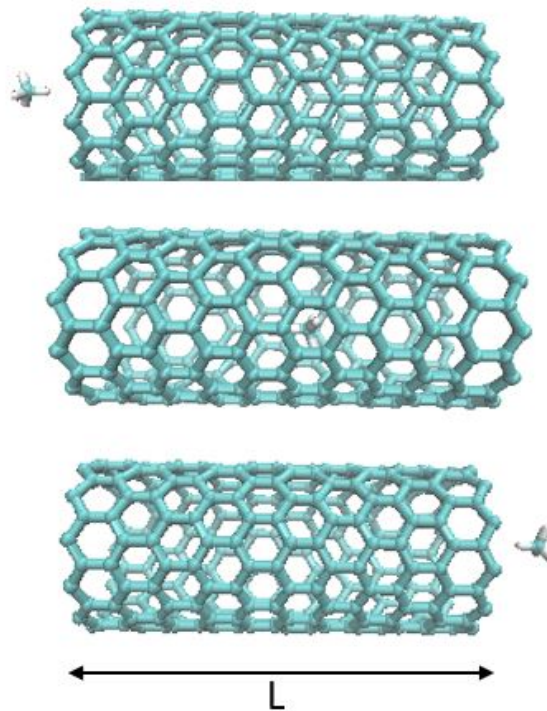
Para o estudo da seletividade em nanoporos por uma floresta de nanotubos de carbono, é centralizado a matriz de nanotubos no sistema com os nanoporos em contato com dois reservatórios, cada um em uma extremidade dos nanotubos.

A floresta de nanotubos é relaxada até o equilíbrio em um sistema canônico  $NPT$  e posteriormente  $NPT$ , por  $1\eta s$ . Com a floresta de nanotubo relaxada é colocado em contato com o reservatório contendo  $H_2$ ,  $CO_2$  e  $CH_4$ , que é organizado por um modelo estocástico a distribuição no espaço das moléculas do reservatório pelo programa *Packmol*, reduzindo o tempo de simulação até o equilíbrio.

Como os métodos de produção de nanotubos geram uma gama de tubos de diâmetros entre  $7\text{\AA}$  a  $12\text{\AA}$ , foi analisado pela simulação em  $DM$  o melhor diâmetro de nanotubo de carbono para o transporte de  $H_2$ ,  $CO_2$  e  $CH_4$ . Uma estratégia para obter um apontamento em termos de energia potencial do diâmetro mais indicado, é examinar as barreiras de energia conduzindo uma molécula pelo centro do tubo alinhada na vertical e horizontal, medindo-se assim a energia em cada ponto até o total transporte. Como o  $CH_4$  pode ser inscrito dentro de esfera a orientação não muda o potencial, sendo equivalente a energia do transporte na horizontal e vertical.

Neste contexto, optou-se pela implementação da simulação que descreve o potencial do transporte do  $H_2$ ,  $CO_2$  e  $CH_4$  pelo centro do nanotubos, pode ser calculado pela Equação(2.11) e analisou-se a variação do potencial conforme a molécula foi deslocada pelo centro do nanotubo, como mostra a Figuras(4).

Figura 4 – Frames do transporte do  $CH_4$  no início, meio e final pelo centro do nanotubo.



Fonte: Autoria própria (2020).

Em relação energética, se o potencial for positivo há uma barreira energética desfavorável ao transporte pelo centro do nanotubo, quando o potencial é negativo a energia é favorável ao transporte ao interior do nanotubo.

Para comparar os potenciais, pode-se fazer uma média ponto a ponto do potencial dos transportes na horizontal e vertical e averiguar qual será a barreira global do potencial e comparar com a barreira global, repetindo o processo para diferentes diâmetros (Equação(B.2)). Esse método é comparativo, foi apenas para uma indicação da faixa de diâmetro, para uma resposta mais precisa é indispensável realizar uma simulação de dinâmica molecular desse sistema. Em razão que, as moléculas também têm que vencer a barreira de entropia juntamente com a barreira de energia.

A partir de uma faixa de diâmetro mais estreita, foi realizado diversas simulações com o programa de dinâmica molecular *LAMMPS* para estudar as propriedades da seletividade em diferentes temperaturas.

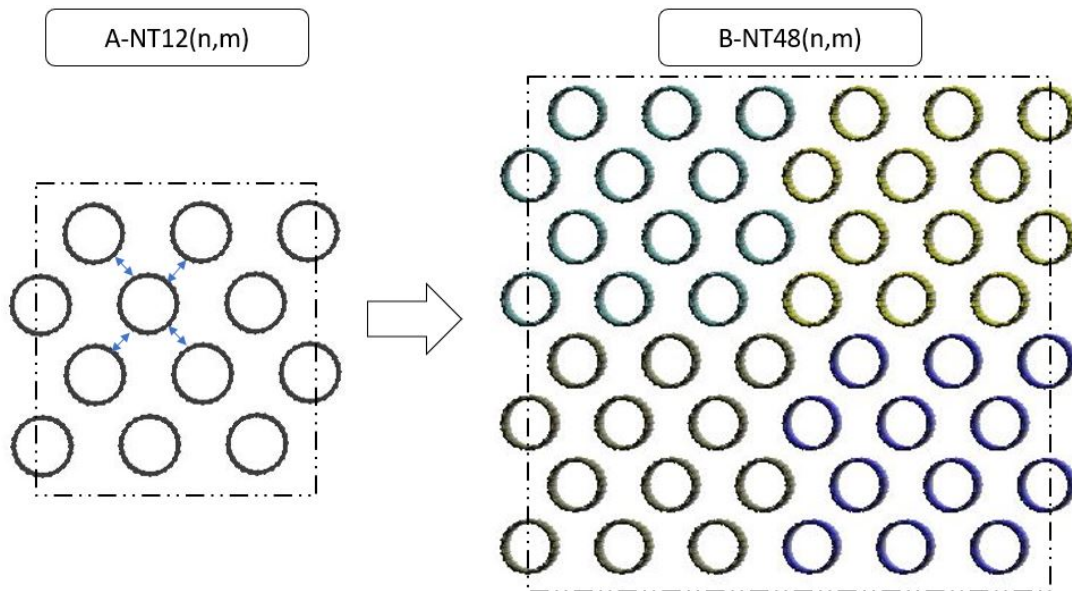
### 3.4 CONFIGURAÇÃO INICIAL DA FLORESTA DE NANOTUBOS

A abordagem escolhida para a simulação dos nanoporos de nanotubos é descrita por Zhu e Schulten (ZHU; SCHULTEN, 2003), e envolve o empacotamento dos nanotubos

juntos de forma que não haja espaço suficiente para as moléculas passarem entre os nanotubos.

Para o desenvolvimento desse modelo, organizou-se 12 nanotubos em uma única matriz formando uma peça, a qual é encaixada pelo sistema periódico de contorno (Figura 5 A). Porém, uma única matriz de nanotubos fornece uma ínfima superfície de contato dos nanoporos com o reservatório. Para analisar e reduzir esse efeito, continuar com um sistema inicial de contorno quadrático, é necessário multiplicar a matriz por 4 e acoplá-las à uma única floresta de nanotubos com 48 nanotubos (Figura 5 B). Essa alteração resulta em um aumento de 4x na superfície dos nanoporos.

Figura 5 – A: 1 matriz de nanotubos. B: 4 matriz A de nanotubos.



Fonte: Autoria própria (2021).

A nomenclatura elaborada para diferentes floresta de nanotubos neste trabalho, segue a estrutura RNTQ(n,m), na qual R é o número de repetições base do nanotubo, NT é a sigla para nanotubo, Q é a quantidade de nanotubos na floresta e (n,m) indicam a quiralidade do nanotubo.

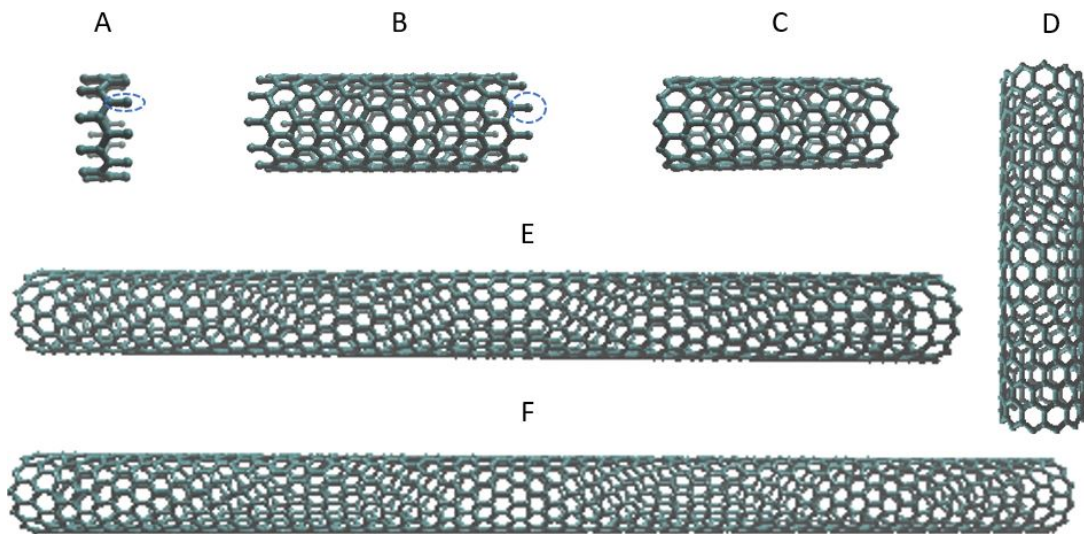
A distância inicial entre cada nanotubo é de  $3,8\text{\AA}$ , que é o mínimo da energia de interação entre cada par de nanotubos. Entretanto, em relação a minimização da energia global será dirigida pela simulação em DM, no conjunto canônico inicial em NVT em 300K e volume inicial respeitando a organização dos nanotubos. Em seguida, alterando o sistema canônico para NPT com a mesma temperatura e a pressão em 1atm por  $1\eta s$  com um espaçamento de tempo em  $0,5f_s$ , buscando o relaxamento e equilíbrio da floresta de nanotubos.



### 3.5 COMPRIMENTO DA FLORESTA DE NANOTUBOS

Para estudar o efeito do comprimento do nanotubos na seletividade de equilíbrio, foram desenvolvidos topologia para a simulação com 6 repetições base de nanotubos com 12 nanotubos ( $6R12NT(n,m)$ ), para o mesmo número de nanotubos porém com 10 repetições base ( $10R12NT(n,m)$ ) e para um floresta maior com 48 nanotubos com 25 e 30 repetições base ( $25R48NT(n,m)$  e  $30R48NT(n,m)$  respectivamente) (Figura 6).

Figura 6 – A: 1 repetição B: 6 repetições C,D, E e F: 6, 10, 25 e 30 repetições sem os C de bordas.



Fonte: Autoria própria (2021).

Nas bordas dos nanotubos optou-se por iniciar a simulação com todas as bordas abertas e com excentricidade nula. O último carbono de borda é removido para aumentar a saturação e deixar a borda modelada mais regular. É preferível não completar as valências nas bordas por simplicidade e a ausência de informação geométrica das bordas quebradas dos nanotubos (WENSELEERS et al., 2007). É viável realizar o truncamento na saturação no carbono de borda, para não ocasionar ruídos na mecânica molecular clássica, uma vez que as propriedades eletrônicas não são calculadas diretamente, mas sim incorporadas nos potenciais mecânicos (CARVALHO; SANTOS, 2010).

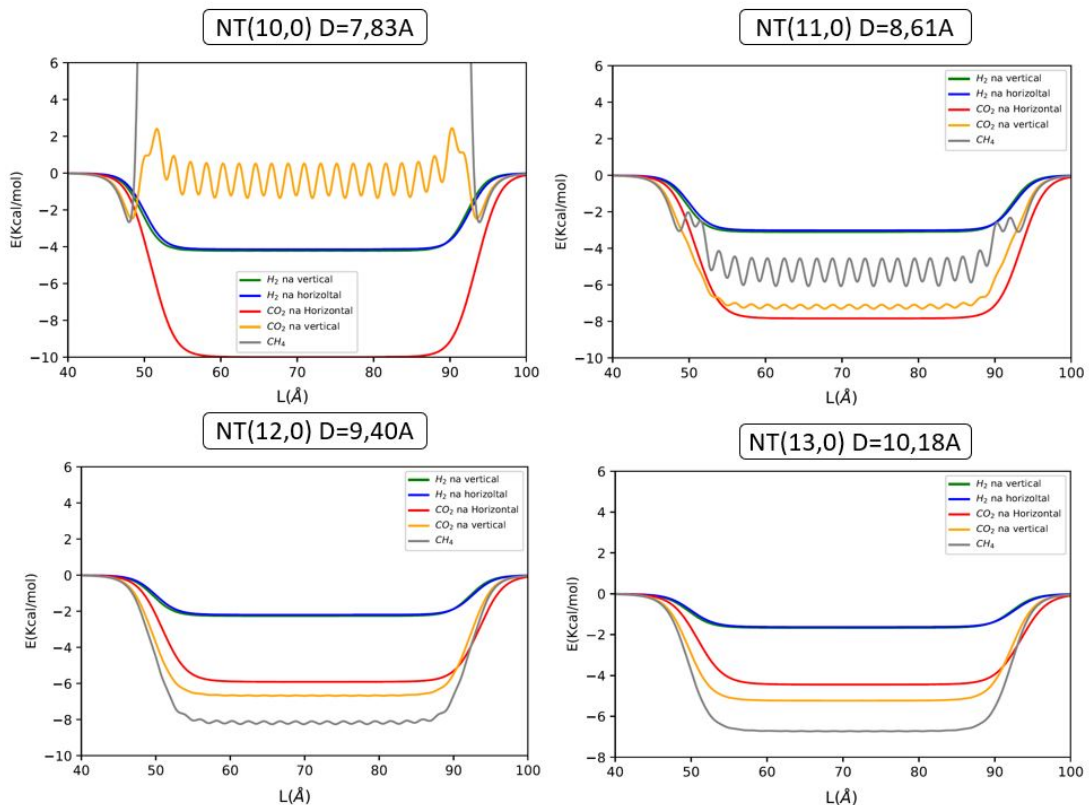
## 4 RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados do estudo, o desenvolvimento das simulações e estabilidade do sistema, análise de variáveis de projeto e controle como dimensionamento e temperatura.

### 4.1 BARREIRA DE POTENCIAL AO TRANSPORTE INTERNO PELO NANOTUBO

Para analisar a possibilidade de penetração do  $H_2$ ,  $CO_2$  e  $CH_4$  no nanotubo de carbono, descreveu-se o perfil do potencial ao transporte pelo centro do nanotubo com diferentes quiralidade e diâmetros (Figura 7). Para o NT(4,4) como praticamente toda a curva é maior que zero, o transporte não é favorável para dentro do tubo. Em relação aos outros NT, algumas orientações são favoráveis ao transporte. Especificamente para o NT(8,0), apenas o  $H_2$  tem um perfil de potencial favorável ao transporte ao interior do nanotubo, indicando a possibilidade do nanoporos funcionar como uma membrana seletiva a hidrogênio.

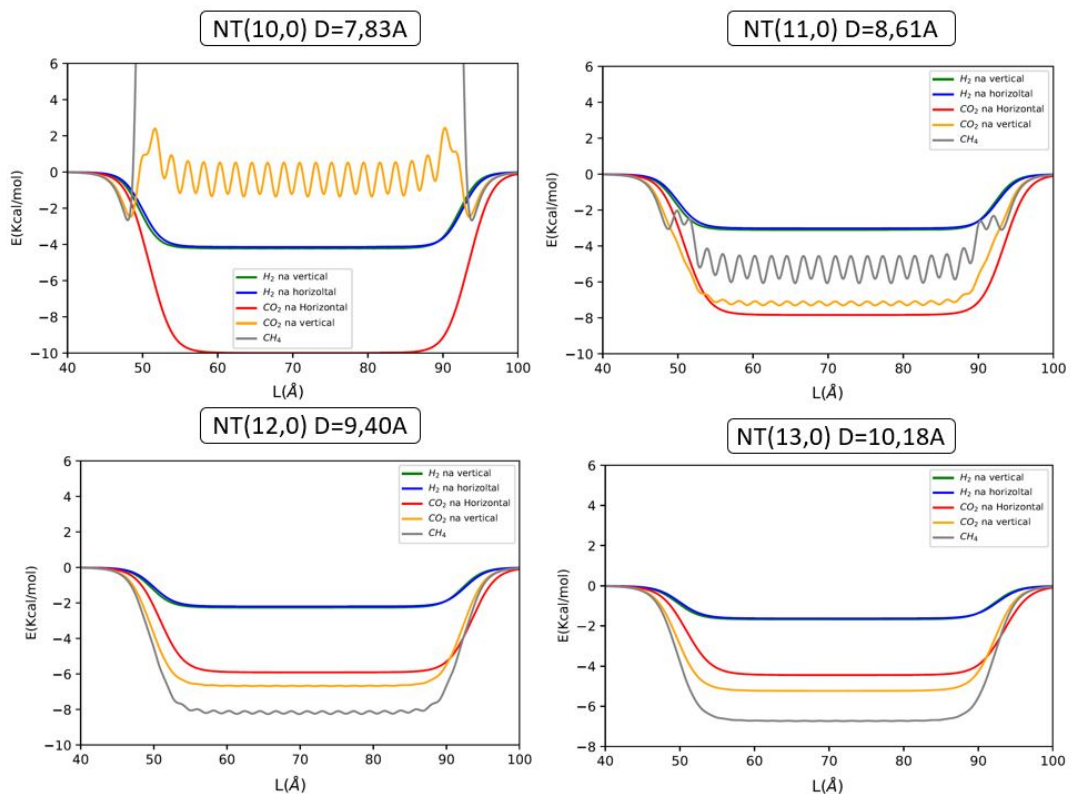
Figura 7 – Potencial do  $H_2$ ,  $CO_2$  e  $CH_4$  pelo NT de diferente quiralidade.



Fonte: Autoria própria (2021).

Com o objetivo, por entender a relevância dos parâmetros de operação pela seletividade, buscou-se um perfil de potencial que fosse favoráveis ao transporte das três substâncias, independente da orientação molecular. Estudando a Figura 8, o NT(11,0) apresenta potencial favorável para o transporte de todas as moléculas. Porém, quando comparado ao NT(12,0) o potencial é ainda mais favorável. Para o caso do NT(13,0), o potencial começa a aumentar, diminuindo a preferência ao transporte, pois conforme o diâmetro aumenta, a influência do potencial do centro do tubo é reduzida. Nota-se até um achatamento na frequência de oscilação na curva do potencial.

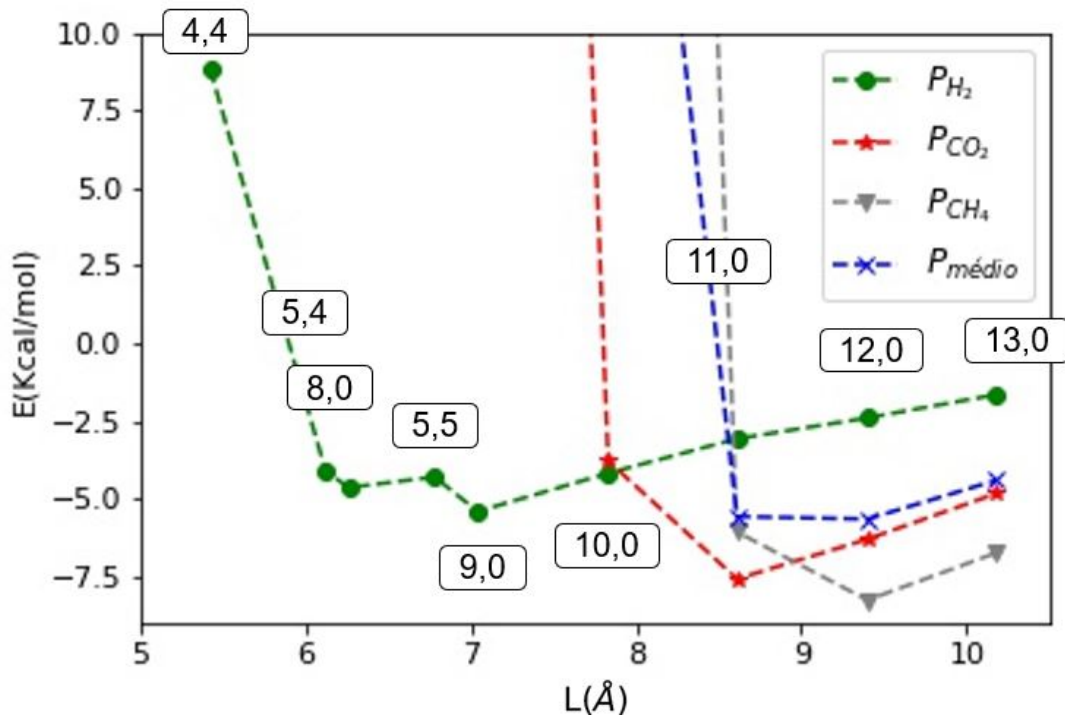
Figura 8 – Potencial do  $H_2$ ,  $CO_2$  e  $CH_4$  pelo NT de diferentes diâmetros.



Fonte: Autoria própria (2021).

Para definir qual diâmetro é o mais favorável ao transporte interno ao tubo, analisou-se o potencial global médio entre o máximo e o mínimo de cada orientação em função do diâmetro do nanotubo e a média global entre as moléculas (Figura 9). Dessa forma, o NT(12,0) com diâmetro de  $9,4\text{Å}$  é com o menor potencial médio, sendo assim o mais favorável ao transporte.

Figura 9 – Potencial médio do  $H_2$ ,  $CO_2$  e  $CH_4$  pelo NT de diferentes diâmetros.



Fonte: Autoria pr\u00f3pria (2021).

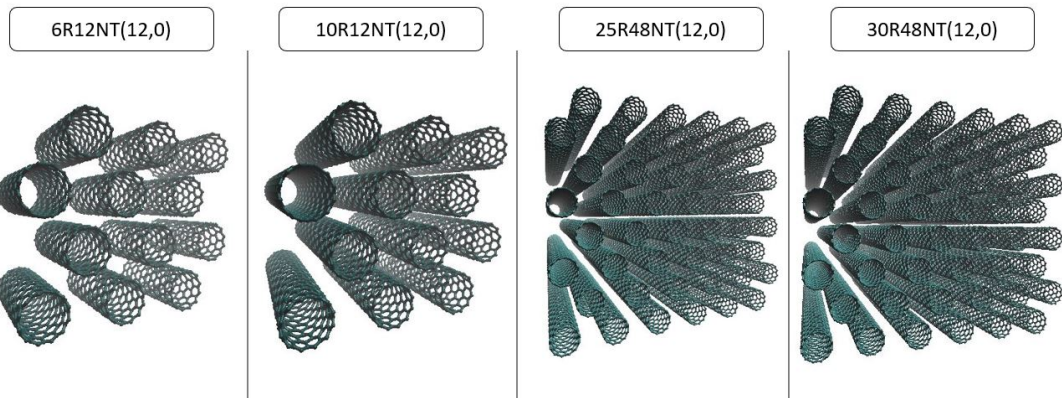
#### 4.2 FLORESTA DE NANOTUBO ZIGZAG (12, 0)

A segunda etapa \u00e9 constru\u00e7\u00e3o da floresta de nanotubos *zigzag* (12,0), seguindo o modelo de Zhu e Schulten. As dimens\u00f5es da floresta resultadas pelo modelo est\u00e3o apresentadas na Tabela 1, e o resultado do modelo da floresta ilustrado na Figura 10.

Tabela 1 – Dimens\u00e3o da floresta de nanotubo *zigzag* (12, 0) no incio da simula\u00e7\u00e3o.

$R_{NT}$	$N_C$	$L_x(\eta m)$	$L_y(\eta m)$	$L_z(\eta m)$	$A_{yz}(\eta m^2)$	$V(\eta m^3)$	$e$
6	3168	2,34	3,68	4,64	23,33	51,36	0,00
10	5472	4,03	3,64	4,63	23,33	91,11	0,00
25	56448	10,32	9,02	9,05	94,98	977,81	0,00
30	67968	12,36	9,02	9,09	94,98	1180,12	0,00

Figura 10 – Florestas de nanotubo *zigzag* (12, 0) modelada no início da simulação.



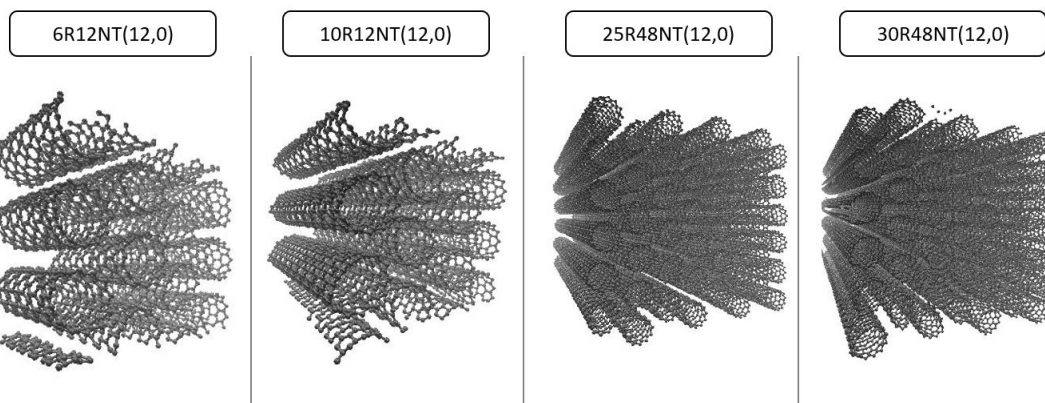
Fonte: Autoria própria (2021).

No equilíbrio dentro do sistema canônico  $NPT$ , a floresta de nanotubos *zigzag*(12,0) apresenta um volume reduzido em relação ao inicial devido ao empacotamento da matriz de nanotubos. Respectivo ao mesmo efeito, houve, uma mudança de excentricidade dos nanotubos. É apresentado na Tabela 2 a excentricidade média e o desvio para ( $\sigma_p$ ). Estes atributos causam eventuais mudanças na estrutura da área acessível do nanoporos, essas irregularidades ocasionam assimetria na floresta no qual, cada corte radial na matriz de nanotubos é diferente ao corte adjacente (Figura 11).

Tabela 2 – Dimensão da floresta de nanotubo *zigzag* (12, 0) no equilíbrio em 300K e 1atm.

$R_{NT}$	$N_C$	$L_x(\eta m)$	$L_y(\eta m)$	$L_z(\eta m)$	$A_{yz}(\eta m^2)$	$V(\eta m^3)$	$e$	$\sigma_p$
6	3168	2,34	3,68	4,64	17,07	39,99	0,84	0,12
10	5472	4,03	3,64	4,63	16,84	67,91	0,83	0,04
25	56448	10,32	9,02	9,05	81,61	842,28	0,82	0,28
30	67968	12,36	9,02	9,06	82,02	1013,40	0,84	0,34

Figura 11 – Floresta de nanotubo *zigzag* (12, 0) termalizada em 300K, 1 atm e contorno periódico.



Fonte: Autoria própria (2021).

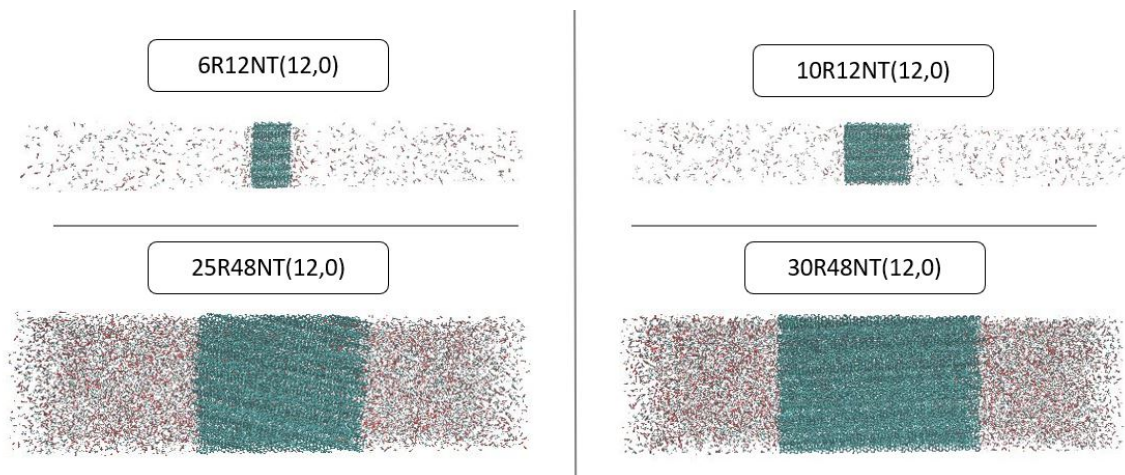
### 4.3 SELETIVIDADE EM FUNÇÃO DO COMPRIMENTO DA FLORESTA DE NT

Para a seletividade de equilíbrio em relação ao comprimento da floresta de nanotubos, relacionou-se 4 modelos de florestas no equilíbrio canônico  $NPT$  de 75atm e 300K. Em relação ao reservatório, para o modelo de matriz de nanotubos com 12 tubos, o número de moléculas foram de 266 para 1:1:1 de  $H_2$ ,  $CO_2$  e  $CH_4$  e para o modelo de 48 nanotubos foram 4800 também de 1:1:1 de  $H_2$ ,  $CO_2$  e  $CH_4$ .

A diferença no número de moléculas entre os dois modelos, advém da área resultante  $yz$  ( $A_{yz}$ ) na superfície da floresta. Neste caso o número de moléculas é diferente, mas a densidade dos reservatórios é igual, sendo válido assim a comparação entre os dois sistemas conforme Figura 12.

Em relação a pressão elevada de 75 atm, decorre devido ao tensor de pressão na direção  $x$  ser ortogonal a  $A_{yz}$ . Resultando que, para pressões inferiores e o número de moléculas constante o volume teria que ser maior deixando a relação comprimento do reservatório e da floresta desproporcionais, porém se fixar o volume constante o número de molecular teria que ser reduzido inviabilizando estatisticamente. Deste modo, optou-se em realizar as simulações em 75 atm equilibrando assim as influências descritas.

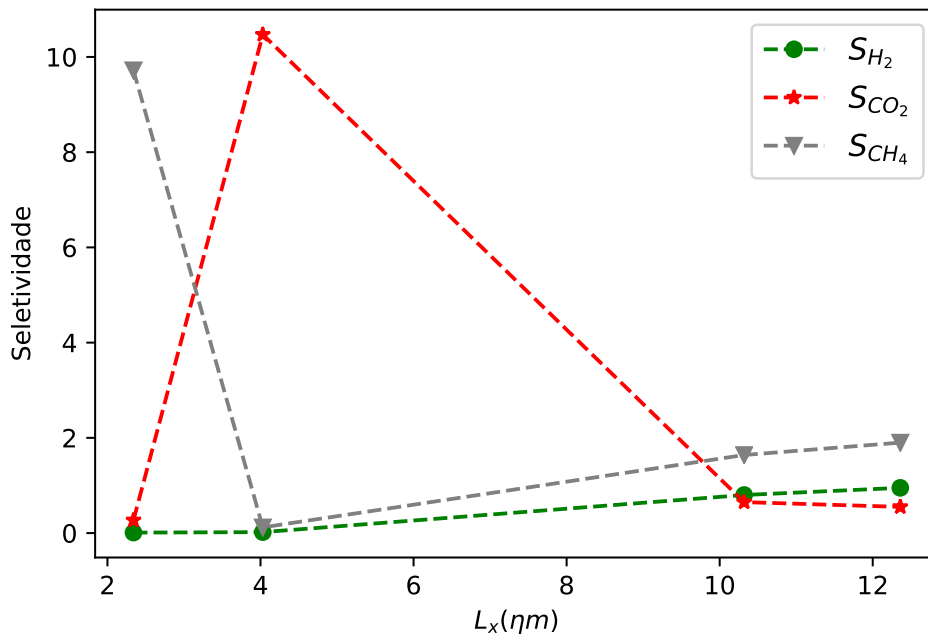
Figura 12 – Modelos dos sistemas de floresta de NT(12,0) e reservatorios com  $H_2$ ,  $CO_2$  e  $CH_4$ .



Fonte: Autoria própria (2021).

A seletividade de equilíbrio invertendo-se conforme aumentou-se o comprimento da floresta. Essa oscilação não é desejável para o estudo da seletividade em termos de temperatura e pressão. No sentido de minimizar a influência do comprimento da floresta na seletividade, preferiu-se realizar a próxima série de simulações com a matriz 30R40NT visto que, a seletividade apresentar uma tendência de estabilidade para o conjunto, com o comprimento maior que  $10\eta m$  (Figura 13).

Figura 13 – Seletividade por comprimento da floresta NT(12,0) em 75atm e 300k.



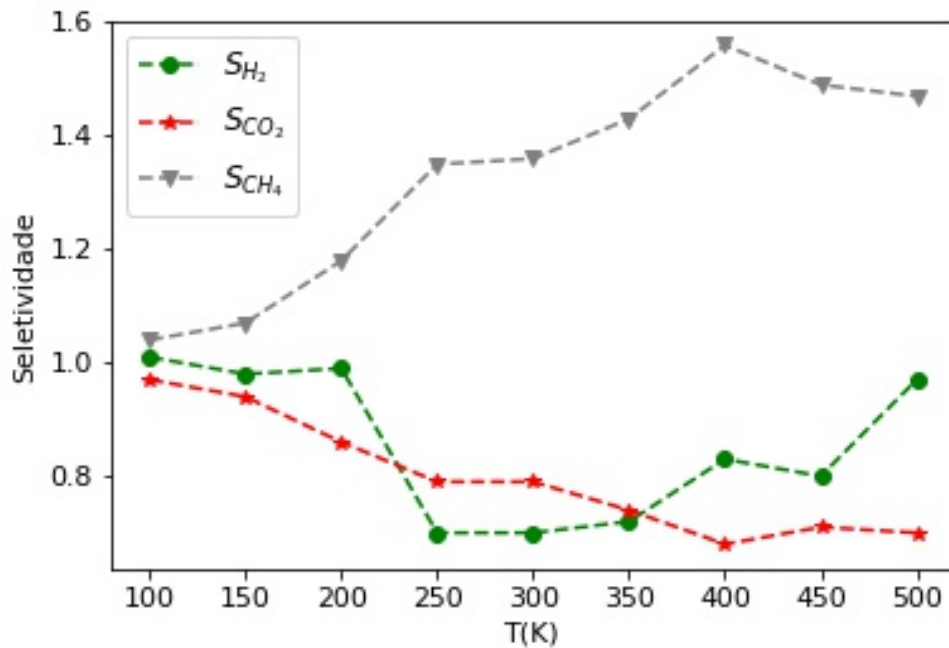
Fonte: Autoria própria (2021).

O sistema 30R48NT apresenta vantagem favorável, pela maior área disponível lateral  $A_{yz}$ , favorecendo as simulações em menores pressões sem grande impacto na relação comprimento da matriz de NT e reservatório. Há também uma maior estabilidade na floresta de nanotubos em conformidade a inércia de rotação. Além de ser um sistema maior, as flutuações das quantidades de moléculas dentro do nanoporo praticamente não refletem na seletividade.

#### 4.4 A SELETIVIDADE DE EQUILÍBRIO EM DIFERENTES TEMPERATURAS

A seletividade de equilíbrio apresenta uma forte ligação com a temperatura. Para temperaturas inferiores a 150K, a floresta de nanotubos atua com baixa diferenciação, como  $S_{H_2}$ ,  $S_{CO_2}$  e  $S_{CH_4}$  é próximo de 1 não há preferência entre a fase do reservatório e a fase interna do nanoporo. Entretanto, em relação a temperaturas superiores a 200K, há uma diferenciação entre as fases, sendo que para o  $S_{CH_4} > 1$  mostra uma preferência na fase interna do nanoporo e em relação ao  $S_{H_2}$  e  $S_{CO_2} < 1$  as moléculas preferem permanecer na fase do reservatório (Figura 14).

Figura 14 – Seletividade no equilíbrio em 1atm.



Fonte: Autoria própria (2021).

A diferenciação do  $CH_4$  em preferir a fase do nanoporo, indica possibilidade de aplicação da floresta de nanotubo(12,0) como uma membrana seletora de  $CH_4$ , custos de operações baixo, devido a diferenciação das fases pela seletividade estar na faixa das condições normais de temperatura e pressão (CNTP).

#### 4.5 COMPRESSÃO RADIAL FORÇADA NA FLORESTA DE NANOTUBOS(12,0)

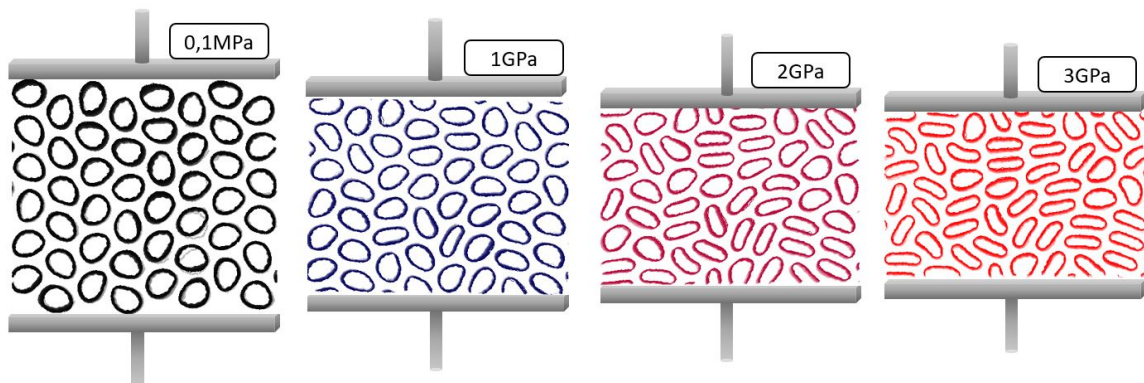
A compressão radial forçada na floresta de nanotubos(12,0) (30R48NT(12,0), Figura 11), se estendeu pelo plano  $A_{xz}$  até o relaxamento do sistema. As simulações de compressão apenas da floresta começaram a partir do equilíbrio em 300K e 1atm e se encerraram também no equilíbrio no sistema canônico  $NP_yT$ , onde se passaram  $1\eta_s$ , sendo  $P_y$  o tensor ortogonal ao plano  $x, z$ . As dimensão de equilíbrio estão apresentados na Tabela 3. A Figura 15 reflete um corte no plano  $y, z$ , e a projeção da deformação dos nanotubos(12,0) nas relativas forças de compressão.



Tabela 3 – Dimensão de equilíbrio da compressão radial forçada na floresta de nanotubos em 300K.

$P_y$	$L_x(\eta m)$	$L_y(\eta m)$	$L_z(\eta m)$	$A_{yz}(\eta m^2)$	$V(\eta m^3)$	$e$	$\sigma_p$
0,1MPa	12,36	9,02	9,06	82,02	1013,40	0,84	0,34
1GPa	12,36	7,18	9,06	64,84	801,37	0,89	0,29
2GPa	12,36	6,67	9,06	60,23	744,44	0,94	0,27
3GPa	12,36	6,42	9,06	57,97	716,54	0,96	0,21

Figura 15 – Compressão radial forçada na floresta de nanotubos em 300K.

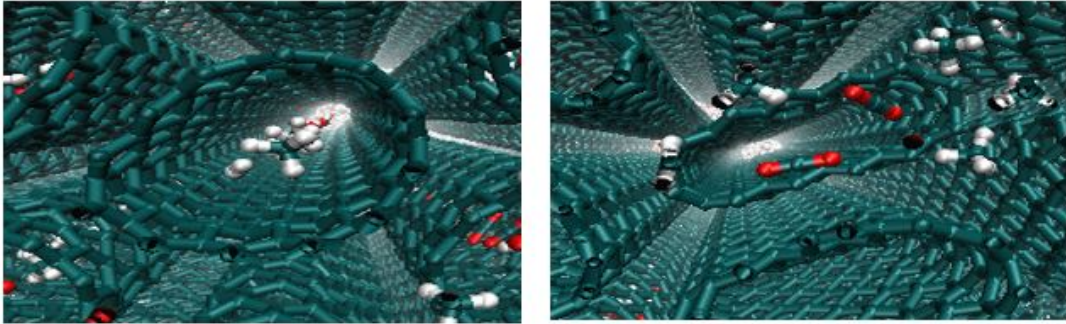


Fonte: Autoria própria (2021).

#### 4.6 A SELETIVIDADE DE EQUILÍBRIO EM DIFERENTES EXCENTRICIDADES NT(12,0)

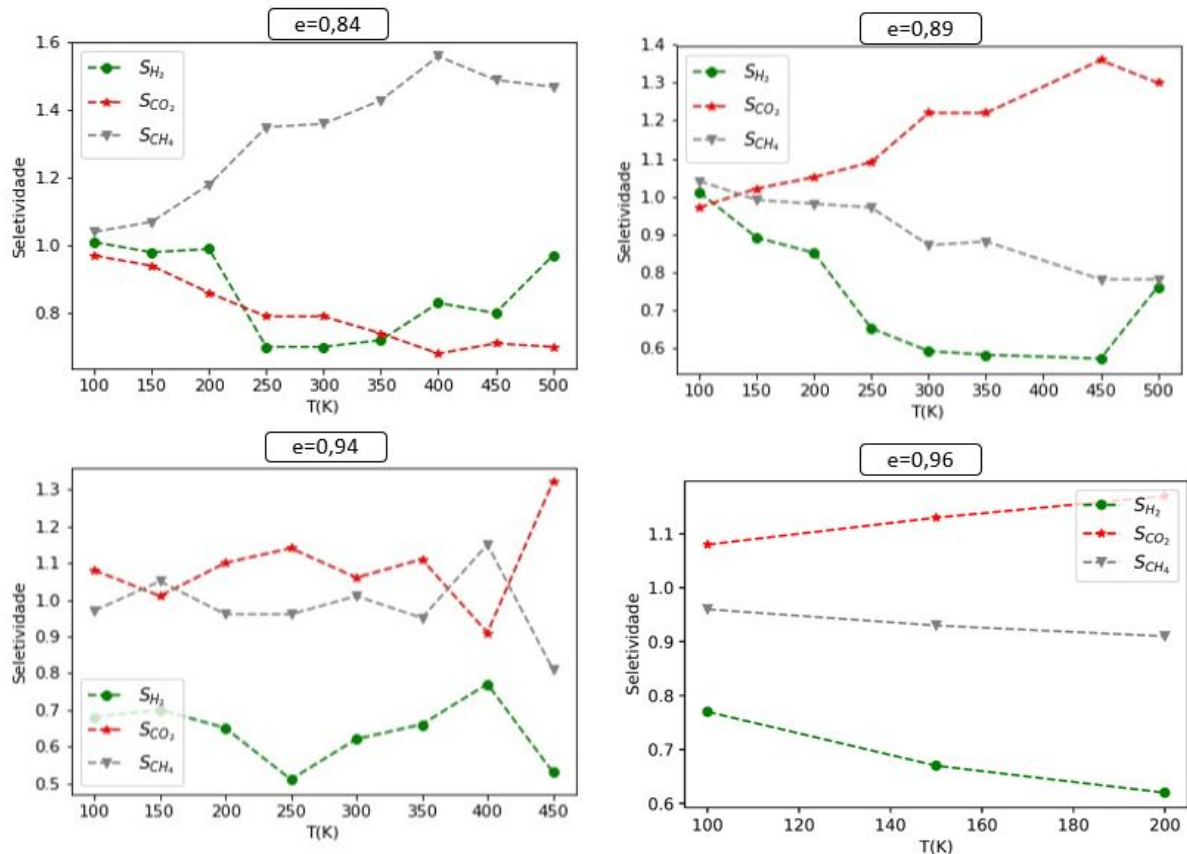
As florestas de nanotubo(12,0) sobre pressão radial geram deformação no nanoporo do nanotubo. Em termos a área ortogonal ao caminho do nanoporo, a deformação modifica a forma do nanoporo (Figura 15), aumentando a relevância da geometria da molécula em questão de seletividade. Em uma visão da mecânica estatística, o espaço de fase de moléculas lineares como o  $CO_2$  e o  $H_2$  é limitado ao espaço acessível sendo orientado com o eixo maior da excentricidade do nanotubo, enquanto para moléculas tridimensionais esféricas como  $CH_4$ , todo o espaço de fase fica mais estreito em conformidade ao transporte molecular para dentro do nanotubo (Figura 16).

Figura 16 – Nanoporo da floresta de nanotubo e moléculas orientadas na simulação.



Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 17 – Seletividade para diferentes excentricidade e temperatura a 1atm em  $P_x$ .



Fonte: Autoria própria (2021).

A seletividade apresenta uma inversão com a excentricidade do nanotubo. Para temperatura superiores a 150K e excentricidade de 0,89 intercorre a inversão de preferências em relação as fases do reservatório e do nanoporo, como  $S_{CO_2} > 1$  e  $S_{CH_4} < 1$  em comparação com a excentricidade de 0,84 (Figura 17). Mas manteve-se, a preferência do  $H_2$  na fase do reservatório  $S_{H_2} < 1$  e a baixa diferenciação entre as fase para temperatura de 100K.

Entretanto, para excentricidades de 0,94 houve uma baixa diferenciação entre as fases em relação ao  $CO_2$  e o  $CH_4$  pelas temperaturas simuladas. A forma dos nanoporos resultantes dessas excentricidades podem ter reduzido a faixa do espaço de fases acessíveis do  $CO_2$  e o  $CH_4$  para uma mesma possibilidade. Porém para o  $H_2$ , como é uma molécula leve, é induzido pela excentricidade a preferência da fase do reservatório devido a barreira do potencial, como  $S_{H_2} > 1$  em toda a faixa de temperatura simulada. Pode-se analisar a energia que cada molécula carrega, pelo cálculo da razão entre a energia de translação e a energia cinética total, indica um aproveitamento de 0,52 para o  $H_2$ , isso aponta uma maior suscetibilidade a mudança de movimento dessa molécula em comparação a 0,34 e 0,2 do  $CO_2$  e  $CH_4$  respectivamente. As moléculas mantiveram a mesma proporção da energia cinética de translação/energia cinética total para todos os casos, sendo uma propriedade quase intrínseca.

Para a excentricidade de 0,96 não houve estabilidade para temperaturas superiores de 200K. Essa instabilidade, podem surgir devido à alta pressão radial e com o aumento da temperatura ocorre também, o aumentou as forças de cisalhamento entre os tubos, desestruturando assim a floresta de nanotubos.

## 5 CONCLUSÃO

Buscou-se neste trabalho, compreender o mecanismo responsável pela seletividade de uma membrana baseada em uma floresta de nanotubos *zigzag* (12,0) conectado a dois reservatórios contendo  $H_2$ ,  $CO_2$  e  $CH_4$ .

Inicialmente, avaliou-se o perfil da barreira do potencial de interação ao transporte orientado de cada molécula pelo interior do nanotubo com diferentes diâmetros. Com o perfil do potencial do  $H_2$  e  $CO_2$  orientados na horizontal e vertical e  $CH_4$  alinhados no centro do tubo, revela se o transporte é favorável. Podendo haver preferência, como no caso do nanotubo *armchair*(8,0) apresenta uma alta seleção para o  $H_2$  comparado com o  $CO_2$  e  $CH_4$ . Porém, esse método despreza aspectos dinâmicos, assim se investigou a média global do perfil do potencial entre as diferentes orientações e se determinou que o diâmetro mais favorável ao transporte do  $H_2$ ,  $CO_2$  e  $CH_4$  é nanotubo *zigzag*(12,0), sendo utilizado como referência para estudar os efeitos termodinâmicos e a seletividade via dinâmica molecular.

A fim de obter a seletividade da floresta de nanotubos sem a influência do comprimento do nanotubo, mas com um comprimento reduzido para não impactar no tempo de simulação, estudou-se a seletividade em função da dimensão da floresta de nanotubos nas mesmas condições de operações. Assim, a partir de  $10\eta m$  há uma faixa linearidade, optamos pelo nanotubo *zigzag*(12,0) com 30 repetições e 48 tubos resultando em um comprimento de  $12,36\eta m$  e uma área acessível de  $82,02\eta m^2$ .

Examinou-se o comportamento e a conformação da floresta de nanotubo via dinâmica molecular. Propõe-se um mecanismo de comprimir radialmente a floresta de nanotubos, a partir de ferramentas termodinâmicas com o estado canônico  $NP_yT$ . A conformação da floresta em diferentes compressões radiais, causaram deformações nos nanoporos acessível dos nanotubos e mudança de excentricidade, impactando diretamente na seletividade da floresta.

Finalmente, investigou-se a seletividade da floresta de nanotubos em diferentes temperaturas e excentricidades média. Existe uma faixa ótima de operação em relação a temperatura e seletividade. A floresta de nanotubos com excentricidade 0,84 se destaca pela seleção nas condições normais de temperatura e pressão sendo em 300K e 1atm, verificou-se uma seleção favorável ao  $CH_4$ . Comparando com floresta comprimida com excêntrica de 0,89 há uma inversão na preferência, sendo a seletividade favorável ao  $CO_2$ . E no caso de excentricidade 0,94 a seletividade é favorável ao  $CO_2$  e  $CH_4$ , no entanto o  $H_2$  é parcialmente retido. E ressalta-se, a íntima ligação da seletividade com o perfil de potencial, indicando quando o transporte é favorável. De posse dessas variações na seletividade pela excentricidade, tem-se o indicativo da possibilidade de separação do  $H_2$ ,  $CO_2$  e  $CH_4$  em condições normais de temperatura e pressão, a partir da floresta de nanotubos *zigzag*(12,0) em multiestágio de excentricidade organizada conforme a separação

desejada. Um possível desenvolvimento futuro para este trabalho, seria a extensão dos cálculos de seletividade para diferentes concentrações de  $H_2$ ,  $CO_2$  e  $CH_4$ , com o objetivo em descrever o perfil de seletividade em multiestágio.

## REFERÊNCIAS

ARNOLD, M. S. et al. Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation. *Nature Nanotechnology*, v. 1, n. 1, p. 60–65, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nnano.2006.52>.

BERENDSEN, H. J. C. et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of Chemical Physics*, v. 81, n. 8, p. 3684–3690, 1984. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.448118>.

BOUL, P. et al. Reversible sidewall functionalization of buckytubes. *Chemical Physics Letters*, v. 310, n. 3, p. 367 – 372, 1999. ISSN 0009-2614. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261499007137>.

BRONIKOWSKI, M. J. et al. Gas-phase production of carbon single-walled nanotubes from carbon monoxide via the hipco process: A parametric study. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, v. 19, n. 4, p. 1800–1805, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1116/1.1380721>.

CARVALHO, E. J. F.; SANTOS, M. C. dos. Role of surfactants in carbon nanotubes density gradient separation. *ACS Nano*, v. 4, n. 2, p. 765–770, 2010. PMID: 20055484. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/nn901350s>.

CRUZ, F. E. Produção de hidrogênio em refinarias de petróleo: avaliação exergética e custo de produção. Dissertação (Mechanical Engineering of Energy and Fluids) — Escola Politécnica, <https://doi.org/10.11606/D.3.2010.tde-17082010-123008>, sep 2010.

FEYNMAN, R.; LEIGHTON, R.; SANDS, M. *Mainly mechanics, radiation, and heat*. Pearson/Addison-Wesley, 1963. (The Feynman Lectures on Physics). ISBN 9780805390469. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=UmHXnQEACAAJ>.

FRENKEL, D.; SMIT, B. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. Elsevier Science, 2001. (Computational science). ISBN 9780080519982. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=5qTzldS9ROIC>.

GOMULYA, W.; GAO, J.; LOI, M. A. Conjugated polymer-wrapped carbon nanotubes: physical properties and device applications. *The European Physical Journal B*, v. 86, n. 10, p. 404, Oct 2013. ISSN 1434-6036. Disponível em: <https://doi.org/10.1140/epjb/e201340707-9>.

GOMULYA, W.; GAO, J.; LOI, M. A. Conjugated polymer-wrapped carbon nanotubes: physical properties and device applications. *The European Physical*

Journal B, v. 86, n. 10, p. 404, Oct 2013. ISSN 1434-6036. Disponível em:  
<https://doi.org/10.1140/epjb/e201340707-9>.

HOCKNEY, R.; GOEL, S. P.; EASTWOOD, J. Quiet high resolution computer models of a plasma. *Journal of Computational Physics*, v. 14, p. 148–158, 1974.

IIJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, v. 354, n. 34, p. 56–58, 1991. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/354056a0>.

KORETSKY, M. *Engineering and Chemical Thermodynamics*, 2nd Edition. John Wiley & Sons, Incorporated, 2012. ISBN 9781118476819. Disponível em:  
<https://books.google.com.br/books?id=PUgcAAAAQBAJ>.

LUTZ, A. E. et al. Thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 28, n. 2, p. 159 – 167, 2003. ISSN 0360-3199. Disponível em:  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319902000538>.

MAYO, S. L.; OLAFSON, B. D.; GODDARD, W. A. Dreiding: a generic force field for molecular simulations. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 94, n. 26, p. 8897–8909, 1990. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/j100389a010>.

NOSE, S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of Chemical Physics*, v. 81, n. 1, p. 511–519, 1984. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.447334>.

NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004. ISSN 0036-8075. Disponível em:  
<https://science.sciencemag.org/content/306/5696/666>.

RAPPE, A. K. et al. Uff, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. *Journal of the American Chemical Society*, v. 114, n. 25, p. 10024–10035, 1992. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja00051a040>.

RAPPE, A. K.; GODDARD, W. A. Charge equilibration for molecular dynamics simulations. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 95, n. 8, p. 3358–3363, 1991. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/j100161a070>.

RATHER, S. ullah et al. Room temperature hydrogen uptake of carbon nanotubes promoted by silver metal catalyst. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 475, n. 1, p. L17 – L21, 2009. ISSN 0925-8388. Disponível em:  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838808012231>.

RINZLER, A. G. Sorting out carbon nanotube electronics. *Nature Nanotechnology*, v. 1, n. 1, p. 17–17, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nnano.2006.76>.

SANDLER, S. An Introduction to Applied Statistical Thermodynamics. Wiley, 2010. ISBN 9780470913475. Disponível em:  
<<https://books.google.com.br/books?id=6wtw2c5Cj0QC>>.

WALKER, J. Fundamentals of Physics Volume 2: University of Louisiana at Lafayette: Halliday/Resnick Department of Physics. John Wiley & Sons, Incorporated, 2007. (Fundamentals of Physics). ISBN 9780470894965. Disponível em:  
<<https://books.google.com.br/books?id=STw6GQAACAAJ>>.

WENSELEERS, W. et al. Effect of water filling on the electronic and vibrational resonances of carbon nanotubes: Characterizing tube opening by raman spectroscopy. Advanced Materials, v. 19, n. 17, p. 2274–2278, 2007. Disponível em:  
<<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.200700773>>.

YOUN, M. H. et al. Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol over ni/yal<sub>2</sub>o<sub>3</sub> catalysts: Effect of second metal addition. Journal of Power Sources, v. 156, n. 2, p. 1270 – 1274, 2006. Disponível em:  
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775306015783>>.

ZHU, F.; SCHULTEN, K. Water and proton conduction through carbon nanotubes as models for biological channels. Biophysical Journal, v. 85, n. 1, p. 236–244, 2003. ISSN 0006-3495. Disponível em:  
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0006349503744695>>.



## Apêndices A – INTERAÇÃO INTRAMOLECULAR UFF

O termo que envolve pares de átomos está relacionado com a ligação química,  $E_R$  (2.10), e consiste no alongamento da ligação e pode ser calculado de duas formas. A primeira, aproxima a ligação a uma mola e tem a forma do potencial de um oscilador harmônico (Equação A.1):

$$E_R = \frac{1}{2}K_{ij} (r - r_{ij})^2 \quad (\text{A.1})$$

A segunda forma é o potencial Morse, que melhora a aproximação harmônica descrevendo a tendência da energia de interação decrescendo a zero quando a distância cresce ao infinito, conforme a Equação (A.2):

$$E_R = D_{ij} [1 - e^{-\alpha_{ij} (r - r_{ij})}]^2 \quad (\text{A.2})$$

Onde  $K_{ij}$  é a constante de força em unidades de  $(\text{kcal} / \text{mol}) / \text{Å}^2$ ,  $r$  é a distância no espaço de fase entre os átomos ligados  $ij$ ,  $r_{ij}$  é o comprimento da ligação padrão ou natural em angstroms,  $D_{ij}$  é a energia de dissociação de ligação em  $(\text{kcal} / \text{mol})$  e  $\alpha$  é expresso pela Equação (A.3).

$$\alpha = \frac{K_{ij}}{2D_{ij}} \quad (\text{A.3})$$

Essa descrição é útil quando se deseja limitar a amplitude de oscilação em eventos com possíveis quebras de ligação. Os demais parâmetros  $K_{ij}$  e  $r_{ij}$  são discutidos abaixo, e a parametrização fornecida a seguir é para a descrição harmônica da ligação química.

Presume-se que o comprimento natural da ligação  $r_{ij}$  seja a soma dos raios de ligação única específicos do tipo de átomo, somado a uma correção da ordem das ligações, além de uma correção da eletronegatividade Equação (A.4).

$$r_{ij} = r_i + r_j + r_{BO} + r_{EN} \quad (\text{A.4})$$

Os efeitos estruturais na química surgiram comparando distâncias de ligação padrão (a partir de um somatório de raios covalentes) com distâncias experimentais de ligação. Essas estruturas eletrônicas incluem efeitos de eletronegatividade, ressonância, ligante metálico ligação pi, ligação pi de metal-ligante e influência trans. Na literatura a correlação para aproximar a contribuição desses efeitos é do “tipo Pauling”, e  $r_{BO}$  é usada para modificar os raios de ligação única de acordo com a Equação (A.5).

$$r_{BO} = -\lambda(r_i + r_j)\ln(n) \quad (\text{A.5})$$

Onde  $\lambda$  é a constante de proporcionalidade e  $n$  é o número de ligações.

A correção da eletronegatividade  $r_{EN}$  de "O'Keeffe e Brese" é calculada como segue:

$$r_{EN} = r_i r_j \frac{[\sqrt{\sigma_i} - \sqrt{\sigma_j}]^2}{(r_i \sigma_i + r_j \sigma_j)} \quad (A.6)$$

Onde  $\sigma$  são os poços de potenciais de Lennard-Jones LJ, que serão discutido com mais detalhes nas consideração das interações não ligadas, que são as interações intermoleculares.

As constantes da força de alongamento da ligação  $k_{ij}$ , são baseados em átomos e são obtidas a partir de uma generalização seguindo a regras de Badger (Equação (A.7)).

$$K_{ij} = 2G \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}^3} \quad (A.7)$$

Onde  $Z_i$  e  $Z_j$  são as cargas efetivas, a constante de proporcionalidade  $G$  em kcal/mol<sup>2</sup> de modo que  $r_{ij}$  esteja em Å e  $Z$  esteja em unidades de elétrons.

O termo seguinte da soma dos potenciais (Equação 2.10), está descrevendo a interação de três átomos, relacionando o ângulo formado entre três ligações a um átomo em comum. Se os átomos  $ijk$  estão ligados e considerando a notação para o átomo central sendo  $j$ , o potencial pode ser descrito em relação ao ângulo pela expansão simples de cosseno de Fourier, conforme a Equação (A.8).

$$E_\theta = K_{ijk} [1 + \cos(p\theta + \psi)] \quad (A.8)$$

Onde

$$p = \frac{\pi}{(\pi - \theta_0)} \quad (A.9)$$

$$\psi = \pi - p\theta_0 \quad (A.10)$$

Sendo  $\theta_0$  o ângulo mínimo de formação de ligação natural. Essa expansão descreve bem o comportamento oscilatório para grandes amplitudes, embora também seja possível descrever esse potencial em termos de outras expansões de cosseno ou em sua forma harmônica. Pela Equação (A.11), as constantes da força de flexão angular  $K_{ijk}$ , são geradas usando uma generalização angular também pela regra de Badger's.

$$K_{ijk} = \beta \frac{Z_i Z_k}{r_{ik}^5} r_{ij} r_{jk} [r_{ij} r_{jk} (1 - \cos^2(\theta_0)) - r_{ik}^2 \cos(\theta_0)] \quad (A.11)$$

Onde

$$r_{ik} = r_{ij}^2 + r_{jk}^2 - 2r_{ij} r_{jk} \cos(\theta_0) \quad (A.12)$$

Sendo as distâncias  $r_{ik}$  e  $r_{jk}$  definidas segundo a Equação (A.4) e  $\beta$  um parâmetro de frequência vibratória de flexão.

O termo relacionado a quartetos de átomos ligados entre si é o potencial de torção  $E_\varphi$ . Da Equação (2.10), os termos de torção para dois títulos  $ij$  e  $kl$  conectados através de uma ligação em comum  $jk$ , representa o potencial tridimensional da molecula, conhecido também como potencial diedral e é descrito com uma soma de cosseno pela expansão de Fourier em  $\varphi$  pela Equação (A.13).

$$E_\varphi = K_{ijkl} \sum_{n=0}^m C_n \cos(n\varphi_{ijkl}) \quad (\text{A.13})$$

Onde  $K_{ijkl}$  e os coeficientes  $C_n$  são determinados pela barreira rotacional  $V_\varphi$ , a periodicidade do potencial e o ângulo de equilíbrio. Para uma determinada ligação  $j-k$  central, todas as torções sobre essa ligação é considerada com cada barreira de torção sendo dividida pelo número de torções presentes nessa ligação  $j-k$  e  $\varphi_{ijkl}$  é o ângulo diadral que representa os planos que formam entre os átomos da molecula.

O potencial é descrito pela função periodicidades em mínimos de torção são descrito no campo de força DREIDING, com modificações nas barreiras torcionais  $V_\varphi$ , para levar em conta tendências. Com as modificação sendo  $C_0 = 1$ ,  $C_n = -\cos(n\varphi_0)$  e  $K_{ijkl} = 1/2V_\varphi$  resulta em um potencial  $E_\varphi$ , dado pela Equação (A.14):

$$E_\varphi = \frac{1}{2}V_\varphi[1 - \cos(n\varphi_0)\cos(n\varphi)] \quad (\text{A.14})$$

Em casos gerais, especificar que o par  $jk$  são centros  $sp^3$  e  $\varphi_0 = 0^\circ$  resulta em uma aproximação para  $V_\varphi = 1$  kcal/mol. Para outras especificações e detalhamentos sugere-se consultar a campo de força DREIDING.

Para o último termo da soma de potenciais para átomos ligados, existe o potencial de inversão  $E_\omega$ , quando o átomo  $i$  está ligado a outro três átomos  $jkl$ . Sendo descrito pela função cosseno de Fourier de um ou dois termos para a expansão em  $\omega$  pela Equação (A.15).

$$E_\omega = K_{ijkl} [C_0 + C_1 \sin(\omega_{ijkl}) + C_2 \cos(\omega_{ijkl})] \quad (\text{A.15})$$

Onde  $K_{ijkl}$  é a constante de força em (kcal / mol) e  $\omega_{ijkl}$  é o ângulo entre o eixo  $il$  e o plano  $ljk$ . Para um átomo  $i$  central, existem três eixos únicos ( $il$ ,  $ij$  e  $ik$ ): todos os três são considerados, com cada barreira de inversão sendo dividida pelo número de inversões presentes (três) sobre o centro  $i$ . O termo  $\cos(2\omega)$  produz um mínimo para  $\omega = 90^\circ$  e um máximo para  $\omega = 0^\circ$ . O termo  $\cos(\omega)$  produz um mínimo para  $\omega = 0^\circ$  e um máximo para  $\omega = 180^\circ$ . Combinações lineares desses termos podem descrever todos os casos intermediários.

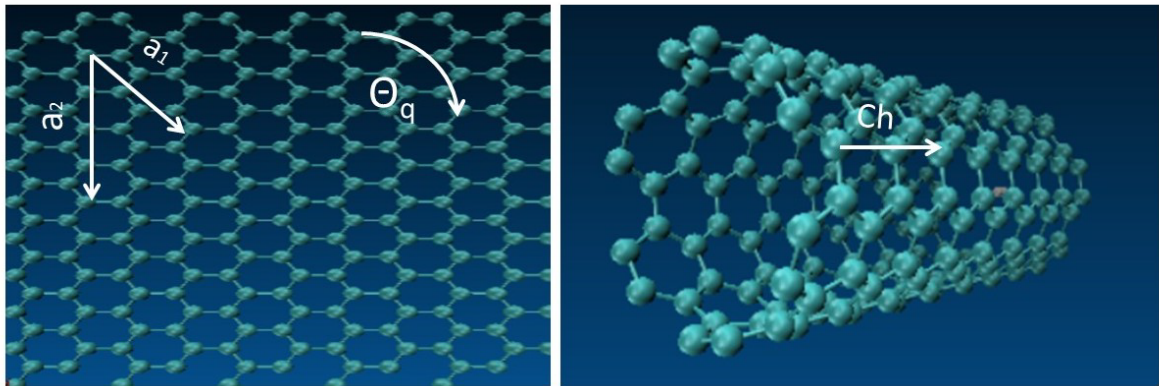
## Apêndices B – PROPRIEDADES GEOMÉTRICAS DOS NANOTUBOS

Os nanotubos podem ser entendidos como uma folha de grafeno, enrolada no formato de um cilindro. O vetor quiral ( $C_h$ ) é o vetor paralelo ao comprimento do cilindro na folha de grafeno (Equação (B.1)).

$$C_h = na_1 + ma_2 \quad (B.1)$$

Sendo  $n$  e  $m$  números inteiros e representam as coordenadas do vetor quiral (Figura (B.2)).

Figura 18 – Propriedades geométricas de um nanotubo de carbono.



Fonte: Autoria própria (2019).

As propriedades geométricas mais importantes de um nanotubo são seu diâmetro  $D$  e o ângulo quiral  $\theta_q$  (Equação (B.2 e B.3)).

$$D = \frac{|C_h|}{\pi} = \frac{\sqrt{3}a_{c-c}}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + mn} \quad (B.2)$$

$$\cos\theta_q = \sqrt{\frac{2n + m}{n^2 + m^2 + mn}} \quad (B.3)$$

Essas duas expressões desprezam distorções na rede gráfitica causadas pela curvatura. Com base no ângulo quiral, podemos estabelecer três grupos de nanotubos: zigzag( $n, 0$ ), armchair ( $n, n$ ) e os tubos quirais ( $n,m$ ), com  $m = 0$  e  $m = n$ .