

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Juliana Fischer da Silva Haddad

Reações de Adsorção e Formação de Vacâncias em Nanotubos de MoS₂

Juiz de Fora

2022

Juliana Fischer da Silva Haddad

Reações de Adsorção e Formação de Vacâncias em Nanotubos de MoS₂

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química.
Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Dr. Alexandre Amaral Leitão

Juiz de Fora

2022

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Haddad, Juliana Fischer da Silva.

Reações de Adsorção e Formação de Vacâncias em Nanotubos de MoS₂ / Juliana Fischer da Silva Haddad. -- 2022.
100 f.

Orientador: Alexandre Amaral Leitão

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química, 2022.

1. Nanotubos. 2. MoS₂. 3. Hidrodessulfurização. 4. Dinâmica Molecular. 5. DFT. I. Leitão, Alexandre Amaral, orient. II. Título.

Juliana Fischer da Silva Haddad

Reações de Adsorção e Formação de Vacâncias em Nanotubos de MoS₂

Tese apresentada ao
Programa de Pós-
Graduação em
Química
da Universidade
Federal de Juiz de
Fora como requisito
parcial à obtenção do
título de Doutora em
Química.

Aprovada em 05 de setembro de 2022.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Alexandre Amaral Leitão - Orientador
Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Heitor Avelino de Abreu
Universidade Federal de Minas Gerais

Prof. Dr. Ricardo Rodrigues de Oliveira Junior
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Benjamin Fragneaud
Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Luiz Antônio Sodré Costa
Universidade Federal de Juiz de Fora



Documento assinado eletronicamente por **Benjamin Fragneaud, Professor(a)**, em 05/09/2022, às 12:22, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Heitor Avelino de Abreu, Usuário Externo**, em 05/09/2022, às 12:22, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Ricardo Rodrigues de Oliveira Junior, Usuário Externo**, em 05/09/2022, às 12:22, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Luiz Antonio Sodre Costa, Professor(a)**, em 05/09/2022, às 12:22, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Alexandre Amaral Leitao, Professor(a)**, em 05/09/2022, às 12:26, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Ufjf (www2.ufjf.br/SEI) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **0926669** e o código CRC **948D5E3A**.

Dedico este trabalho a minha mãe e heroína Valéria, que nunca poupou esforços para a minha formação, e aos meus amados Vovó Maria e Vovô Sebastião (*in memoriam*), que me ensinaram sobre fé e amor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, que me concedeu a graça da vida e uma família maravilhosa que sempre zelou por mim e me incentivou aos estudos.

À minha mãe Ana Valéria, sem ela nada disso seria possível! Ela é a responsável por todas as minhas conquistas e a minha maior incentivadora. Sempre vibrou com as minhas vitórias e foi amparo e porto seguro quando a vida não se fez tão doce. Meu exemplo de garra, dedicação e benevolência. Muitas vezes abriu mão dos seus sonhos para que eu pudesse realizar os meus.

Aos meus queridos e amados vovô Maria e vovó Sebastião (*in memoriam*) que são a personificação das palavras amor e cuidado. Obrigada por todas as orações, por todos os terços rezados, por todo carinho dispensado a mim. Olhe por nós aí do céu, Vô! Essa vitória é nossa! Sua netinha será doutora!

Ao meu “filho de quatro patas” Flocos Luís, pelo carinho e amor incondicional! Sempre me recebendo com um rabinho abanando, fazendo qualquer dia difícil se tornar um dia bom!

Agradeço ao Prof. Dr. Alexandre A. Leitão pela oportunidade em fazer parte da sua equipe. Os seus ensinamentos foram muito importantes para o desenvolvimento deste trabalho e para o meu crescimento profissional.

Aos meus colegas do GFQSI: Larissa, Pedro, Carla F., Carla V., Bruna, Gustavo, Florence, Viviane, GP, Márcio, Monize, e Guillia pelas discussões ao longo desses anos.

Em especial à amiga Larissa, por todos os “perrengues” e risadas compartilhadas! E, principalmente, por ter cedido um DOMINGO para ler essa tese! Muito obrigada por tudo! A pós-graduação não seria a mesma sem você, hermana!

Ao meu amigo, professor e “orientador” Prof. Dr. Sérgio Tavares. Obrigada por todos os ensinamentos, pelas risadas e por ouvir meus áudios com dúvidas intermináveis! Você é um profissional e uma pessoa incrível, de uma generosidade e inteligência que são difíceis de descrever. Esse trabalho não teria se concretizado se não fosse você! Quando penso na profissional que quero me tornar, é você a minha maior inspiração! Muito obrigada!

Obrigada a todos os professores da UFJF que fizeram parte da construção da minha vida acadêmica, desde a graduação, e aos funcionários do Instituto de Ciências Exatas.

Agradeço também à Universidade Federal de Juiz de Fora, pela oportunidade do doutorado e estrutura física, que permitiram o desenvolvimento de todo o trabalho. A CAPES,

FAPEMIG, PETROBRAS pelo apoio financeiro e ao CENAPAD-SP pelos recursos computacionais.

Por fim, a todos que participaram dessa louca jornada comigo, direta ou indiretamente, o meu MUITO OBRIGADA!

“É preciso força para sonhar e perceber que a estrada vai além do que se vê.”
(Marcelo Camelo, Além Do Que Se Vê, Rio de Janeiro: Vevo: 2010. 4:30)

RESUMO

Devido às restrições ambientais cada vez mais severas, se torna necessário a eliminação de enxofre das matérias-primas do petróleo. Os nanotubos de MoS₂ possuem diversas aplicações, embora existam poucas informações sobre a aplicabilidade desses materiais em processos de hidrorrefino. Cálculos de DFT foram empregados para prever a energia de formação, energia livre de Gibbs e barreiras de energia da vacância de enxofre para nanotubos de MoS₂ puros e dopados com átomos de cobalto. A fim de obter mais informações sobre a acessibilidade dos sítios catalíticos, um grupo de pequenas moléculas organossulfuradas foi estudado por dinâmica molecular, baseada em campo de força, em que foi possível confirmar que essas espécies são capazes de entrar no canal dos nanotubos, atingindo assim uma possível vacância de enxofre. Cálculos DFT foram novamente realizados para estudar a interação entre as moléculas organossulfuradas e as vacâncias de enxofre, permitindo a observação de possíveis fenômenos de quimissorção. Os resultados computacionais demonstraram que a curvatura da monocamada de MoS₂, comparada à monocamada plana, favorece a formação da vacância de enxofre, bem como a interação entre as moléculas hóspedes estudadas e o sítio ativo.

Palavras-chave: Nanotubos. MoS₂. Hidrodessulfurização. Dinâmica Molecular. DFT.

ABSTRACT

Due to environmental restrictions that are increasingly severe, elimination of sulfur from petroleum feedstocks is necessary. MoS₂ NT have several applications, though there is little information about the applicability of these materials in hydrorefining processes. DFT calculations were employed to predict the formation energy, Gibbs free energy, and energy barriers of the sulfur vacancy for pristine and Co-doped MoS₂ nanotubes. In order to gain more insight about the accessibility of the catalytic sites, a group of small organosulfur molecules was studied by force-field-based molecular dynamics in which it was possible to confirm that these species are able to enter the nanotube channel, thus reaching a possible sulfur vacancy. DFT calculations were once again carried out to study the interaction between the guest organosulfur molecules and the sulfur vacancies, enabling the observation of possible chemisorption phenomena. The computational results demonstrated that the bending of the MoS₂ nanosheet, compared to the flat monolayer, favors formation of the sulfur vacancy as well as the interaction between the studied guest molecules and the active site.

Keywords: Nanotubes. MoS₂. Hydrodesulfurization. Molecular Dynamics. DFT.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	– Esquema da calcinação dos diferentes hidratos de alumina à α -alumina a partir de diferentes tratamentos térmicos e as diferentes aluminas de transição que se formam nesse processo.....	19
Figura 2	– Representações polimórficas do dissulfeto de molibdênio.....	20
Figura 3	– Representação dos tipos de borda existentes na estrutura de MoS ₂	21
Figura 4	– Possíveis formas de interação da fase ativa com o suportes.....	22
Figura 5	– Diferentes tipos de nanotubos: a) <i>Armchair</i> , b) <i>Zigzag</i> e c) Quirall	23
Figura 6	– Rede hexagonal com a representação do vetor chiral \vec{C}_h e a angulação deste com a direção do vetor \vec{a}_1 . O vetor de translação no plano, mostrado por \vec{T} . No topo da imagem apresentam-se ainda os vetores unitários \vec{a}_1 e \vec{a}_2 e os eixos cartesianos x e y. A área pontilhada corresponde à parte da folha que é enrolada para formar o nanotubo.	25
Figura 7	– Comparação entre as curvas de Potencial Harmônico e de Morse.....	46
Figura 8	– Ilustração de uma curva do potencial LJ.....	50
Figura 9	– Estruturas otimizadas para os nanotubos de MoS ₂ : a) Forma <i>zigzag</i> com vetor quiral (24 × 0), b) Forma <i>armchair</i> com vetor quiral (12 × 12), c) Forma <i>zigzag</i> com vetor quiral (12 × 0) e d) Forma <i>armchair</i> com vetor quiral (6 × 6).....	55

Figura 10	– Estruturas otimizadas por DFT para os NTs (a) sem dopante, b) dopado com um átomo de cobalto.....	56
Figura 11	– Representação das bordas do Nanotubo de MoS_x : (a) Borda de molibdênio passivada com enxofre. (b) Borda de enxofre.....	61
Figura 12	– Estruturas otimizadas com vacância de enxofre para os nanotubos de MoS_2 : (a) forma <i>armchair</i> (6×6) e vacância interna; (b) forma <i>armchair</i> (6×6) e vacância externa.....	65
Figura 13	– Estrutura otimizada para MoS_2 NT com vacâncias de enxofre: (a) $\text{NT}_{\text{vacância interna}}$, (b) $\text{NT}_{\text{vacância externa}}$, (c) $\text{NT-Co}_{\text{vacância interna}}$ e (d) $\text{NT-Co}_{\text{vacância externa}}$	67
Figura 14	– Cálculo do caminho de energia mínimo (MEP) para a formação de vacância de enxofre no NT.....	71
Figura 15	– Cálculo do caminho de energia mínimo (MEP) para a formação de vacância de enxofre no NTCo	72
Figura 16	– Cálculo do caminho de energia mínimo (MEP) para a formação de vacância de enxofre na monocamada de MoS_2	73
Figura 17	– Cálculo do caminho de energia mínima (MEP) para a formação de vacância de enxofre na monocamada de MoS_2 dopada com Co.....	74
Figura 18	– Polarização de spin para o NT-Co sem vacância.....	75
Figura 19	– Estruturas equilibradas para os sistemas fluido/nanotubo: (a) NT + etanotiol, (b) NT + dimetil sulfeto e (c) NT + tiofeno.....	77
Figura 20	– Função de distribuição radial entre o átomo de enxofre do nanotubo e os átomos de carbono e enxofre das seguintes moléculas: (a) Etanotiol, (b) dimetil sulfeto e (c) Tiofeno.....	79
Figura 21	– Histogramas. (a) Ângulos Mo-S-Mo; (b) Ângulos S-Mo-S; (c) Distâncias Mo-S.....	81
Figura 22	– Adsorção de moléculas nas estruturas: (a) Monocamada de MoS_2 /dimetil sulfeto; (b) Monocamada de MoS_2 /etanotiol; (c) Monocamada de	

	MoS ₂ /tiofeno; (d) Monocamada de MoS ₂ Co-dopada/dimetil sulfeto; (e) Monocamada de MoS ₂ Co-dopado/etanotiol e (f) Monocamada MoS ₂ Co-dopada/tiofeno.....	83
Figura 23	– Adsorção de moléculas nas estruturas: (a) NT _{vacância interna} /dimetil sulfeto, (b) NT _{vacância interna} /tiofeno, (c) NT-Co _{vacância} /dimetil sulfeto e (d) NT-Co _{vacância} /tiofeno.....	84
Figura 24	– Adsorção do etanotiol no NT: (a) NT _{vacância interna} /etanotiol(1), (b) NT _{vacância interna} /etanotiol (2) (leva a etano), (c) NTCo-dopado/etanotiol.....	87
Figura 25	– Caminho de energia mínimo calculado (MEP) para a formação de etano a partir de NT vacância interna/etanotiol.....	88
Figura 26	– Esquema completo de formação do etano: (I) formação da vacância de enxofre com liberação de H ₂ S; (II) adsorção do etanotiol; (III) formação do estado de transição (ET); (IV) formação do etano a partir do ET e (V) dessorção de etano. A soma da energia de todas as etapas é igual a -16,54 kcal mol ⁻¹ , que corresponde à variação de energia da formação do etano.....	89
Figura 27	– Gráficos de diferença de densidade de carga das adsorções no NT-Co defeituoso: (a) dimetil sulfeto; (b) tiofeno e (c) etanotiol	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros LJ e cargas parciais dos rótulos atômicos das estruturas do nanotubo e das moléculas	60
Tabela 2 - Variação de energia eletrônica para as estruturas com vacância de enxofre interna e externa	66
Tabela 3 - Vetores e distâncias entre os átomos de enxofre.....	68
Tabela 4 - Energia de Formação de vacância e Energia Livre de Gibbs	70
Tabela 5 - Energia de adsorção para as moléculas tiofeno, etanotiol e dimetil sulfeto adsorvidas nas estruturas com defeito de NT, NT-Co, MoS ₂ -Co e MoS ₂	85

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DFT	Teoria do Funcional da Densidade
GGA	Aproximação do Gradiente Generalizado,
NT	Nanotubo
HDT	Hidrotratamento
HDN	Hidrodesnitrogenação
HDO	Hidrodesoxigenação
HDS	Hidrodessulfurização
NEB	<i>Nudged Elastic Band</i>
CI-NEB	<i>Climbing Image Nudged Elastic Band</i>
DM	Dinâmica Molecular
MEP	<i>Minimum Energy Path</i>
LJ	Lennard-Jones

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	PETRÓLEO: PROCESSOS DE HIDROTRATAMENTO E HIDRODESSULFURIZAÇÃO.....	15
1.2	CATALISADORES PARA HDT.....	18
1.3	SULFETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO: MoS_2	19
1.4	NANOTUBOS DE SULFETO DE MOLIBDÊNIO.....	22
2	OBJETIVOS.....	27
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	28
3.1	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE.....	28
3.1.1	Potencial de Troca e Correlação.....	32
3.1.2	Teorema de Bloch.....	33
3.1.3	Aproximação do Pseudopotencial.....	35
3.1.4	Otimização de geometria pelo Método BFGS.....	36
3.1.5	Diferença de Densidade de Carga.....	36
3.1.6	Análise de Cargas de Bader.....	37
3.1.7	Análise Termodinâmica.....	39
3.1.8	Caminho de reação e o método NEB (<i>Nudged Elastic Band</i>).....	40
3.1.9	O método CI-NEB (<i>Climbing Image-Nudged Elastic Band</i>).....	43
3.3	DINÂMICA MOLECULAR	44
3.3.1	Interações ligadas: Termos de 2 corpos (estiramento).....	47
3.3.2	Interações Ligadas: Termos de 3 corpos (deformação).....	47
3.3.3	Interações Ligadas: Termos de 4 corpos (torção).....	48
3.3.4	Interações não ligadas.....	48
3.3.5	Termos Intermoleculares (Interações eletrostáticas).....	49
3.3.6	Interações de Van der Waals.....	50
3.3.7	Cálculo de Dinâmica Molecular (DM).....	52
3.3.8	Otimização e Equilibração do Sistema.....	53
4	METODOLOGIA ADOTADA.....	54
4.1	METODOLOGIA DFT.....	54
4.2	METODOLOGIA DINÂMICA.....	59
4.3	ENERGIA LIVRE DE GIBBS DA FORMAÇÃO DE VACÂNCIA DE	

	ENXOFRE.....	63
4.4	CÁLCULO DAS BARREIRAS DE REAÇÃO.....	64
5	RESULTADOS.....	65
5.1	ESTUDO DO PLANO BASAL E FORMAÇÃO DE VACÂNCIAS POR CÁLCULOS DFT.....	65
5.2	CÁLCULOS DE CAMINHO DE REAÇÃO.....	71
5.3	POLARIZAÇÃO DE SPIN.....	75
5.4	ESTUDOS DAS INTERAÇÕES NT/FLUIDOS POR DINÂMICA MOLECULAR.....	77
5.5	ADSORÇÕES POR SIMULAÇÃO VIA DFT.....	83
6	CONCLUSÃO.....	92
	REFERÊNCIAS	94
	APÊNDICE– ARTIGOS GERADOS DURANTE A TESE.....	100

1 INTRODUÇÃO

O petróleo ou óleo cru é uma mistura complexa de hidrocarbonetos encontrado em reservatórios naturais juntamente com gases, água e compostos inorgânicos. Além dessa mistura de hidrocarbonetos, o petróleo também contém, em proporções bem menores, outras substâncias ricas em heteroátomos (N, S e O) e metais pesados (V, Ni, Fe, etc.), conhecidas como contaminantes e consideradas um problema sério para as refinarias por se tornarem um empecilho para os processos de conversão aos quais várias correntes são submetidas (CHAGAS, 2013). Tais compostos (contaminantes) são responsáveis pelo caráter corrosivo das frações e também por prejudicarem a atividade dos catalisadores utilizados.

Para que se tenha o pleno aproveitamento do potencial de utilização do petróleo, torna-se mandatório um cuidadoso planejamento das operações industriais requeridas para o fracionamento das moléculas de interesse, ou para a transformação de moléculas de baixo valor de venda em outras de mercado mais vasto e rentável. A capacidade de lidar com a variabilidade da matéria-prima e, ainda assim, maximizar os rendimentos de derivados de maior valor agregado será determinante no resultado financeiro da refinaria.

1.1 PETRÓLEO: PROCESSOS DE HIDROTRATAMENTO E HIDRODESSULFURIZAÇÃO

Os diversos processos de refino que podem constituir em uma refinaria de petróleo são comumente classificados em função do tipo de transformação que agregam à corrente de entrada, consistindo nos seguintes grupos: processos de separação, de conversão e de tratamento. Alguns outros processos, chamados auxiliares, não agregam propriamente transformação ao petróleo ou às suas frações em si, mas são essenciais ao esquema de refino.

Os processos de tratamento são utilizados para melhorar a qualidade dos derivados. Esses, são de natureza química e embora seus objetivos não sejam provocar profundas modificações nas frações, têm como principal papel a eliminação dos contaminantes presentes e estabilização química do produto acabado. Em função das exigências ambientais de uma expressiva redução de contaminantes nos produtos, esses processos tornam-se imprescindíveis ao refino moderno.

As cargas contendo elementos químicos indesejáveis são encaminhadas para os processos de tratamento dentre os quais se destaca o hidrotreatamento (HDT). Esse processo

consiste no tratamento de frações de petróleo com hidrogênio, na presença de um catalisador, geralmente sulfetos de metais de transição suportados em óxidos, em presença de átomos promotores ou não, sob condições operacionais definidas em função do objetivo da etapa de refino (FERREIRA, 2013).

Além das adversidades relacionadas com o comprometimento da estrutura de reatores e com o envenenamento de catalisadores empregados no refino de petróleo, especificações cada vez mais rigorosas que visam controlar a emissão de gases como o óxido de enxofre na atmosfera, têm exigido um grande esforço por parte das refinarias para a redução principalmente do teor deste elemento. Os contaminantes sulfurados possuem importância especial, já que aparecem em vários tipos de petróleo e normalmente em proporções muito maiores que os demais. Além disso, os sulfurados causam problemas no transporte, manuseio e uso dos derivados em que estão presentes. Entre esses problemas estão a corrosão química nas tubulações de transporte de fluidos, a redução da eficiência dos catalisadores nas refinarias e a poluição ambiental.

O enxofre é removido no processo conhecido como hidrodessulfurização (HDS), no qual as moléculas organossulfuradas são adsorvidas em um catalisador e reagem com o hidrogênio, formando sulfeto de hidrogênio (H_2S) e o hidrocarboneto livre de heteroátomos. As reações de HDS são exotérmicas e irreversíveis, sendo que seu mecanismo envolve reações de hidrogenólise – quebra da ligação C-S – e de hidrogenação – saturação das duplas ligações (GIRGIS e GATES, 1996).

O HDT não diz respeito apenas a retirada de átomos de enxofre em frações de petróleo (HDS). Dependendo da natureza da carga, condições operacionais e tipo de catalisador utilizado nos processos, várias reações são possíveis além das reações de HDS, tais como: hidrogenação de olefinas (HO), hidredesoxigenação (HDO), hidredesnitrogenação (HDN) (PRINS, 2006), hidrogenação de aromáticos (HDA), hidredesmetalização (HDM) e hidrocraqueamento (HC). Os processos de purificação pelo uso de hidrogênio são aplicados à praticamente todos as frações de destilados e a eliminação dessas impurezas é requerida por diversos motivos, entre eles (ANTUNES, 2015):

- a) Proteger os catalisadores usados em muitos estágios consecutivos em processos de refino;
- b) Redução das emissões de NO_x e SO_x que podem aparecer na combustão de moléculas orgânicas;

- c) Promover a melhoria das propriedades finais dos produtos oriundos das refinarias (cor, cheiro, estabilidade, etc);
- d) Valorizar mais os destilados pesados.

Os processos mais relevantes estão descritos abaixo de forma mais específica:

- a) Remoção de enxofre, hidrodessulfurização (HDS): degradação em ácido sulfídrico e um hidrocarboneto ($C_aH_bS + cH_2 \rightarrow H_2S + C_aH_d$);
- b) Remoção de nitrogênio, hidrodessnitrogenação (HDN): degradação em amônia e um hidrocarboneto ($C_aH_bN + cH_2 \rightarrow NH_3 + C_aH_d$);
- c) Remoção de oxigênio, hidrodessoxigenação (HDO): degradação em água e um hidrocarboneto ($C_aH_bO + cH_2 \rightarrow H_2O + C_aH_d$).

O Quadro 1 apresenta os principais propósitos de processos de HDT encontrados em refinarias. Nestes processos ocorrem numerosas reações muitas vezes complexas, dependendo do tipo de carga e do catalisador empregado.

Quadro 1 – Principais propósitos de processos de HDT encontrados em refinarias

HDT	Fração tratada	Principal objetivo
HDS	Cargas de reforma catalítica Diesel Carga de FCC (Fluid Catalytic Cracking) Resíduos Cargas de reforma a vapor	- Evitar envenenamento catalítico - Alcançar especificações ambientais - Evitar liberação de SO_x durante a regeneração evitando a corrosão prematura dos equipamento - Alcançar as especificações das frações ou cargas a serem pré-tratadas antes de irem para FCC.
HID	Diesel Querosene, combustível de aviação Cargas de craqueamento	- Hidrogenação de aromáticos para melhorar o índice de cetano - Melhorar ponto de névoa (redução de aromáticos) - Aumento das razões parafina/olefina para aumento da estabilidade evitando a formação de goma.

HDN	Óleos lubrificantes, cargas de FCC e HC	- Evitar envenenamento dos sítios ácidos
HDM	Cargas de FCC e HC	- Evitar deposição metálica e craqueamento não seletivo.

Fonte: Adaptado de TOPSØE *et al.* (1996).

Atualmente, o grande desafio é conseguir um nível relativamente alto de remoção de enxofre sem que ocorra a perda da octanagem da gasolina (preservação dos compostos olefinicos) devido à hidrogenação (HID) simultânea que ocorre durante o processo de HDS. Dessa maneira, é interessante buscar catalisadores mais seletivos. Com isso, um grande esforço tem sido feito na pesquisa de novos catalisadores suportados que promovam o aumento da razão HDS/HID.

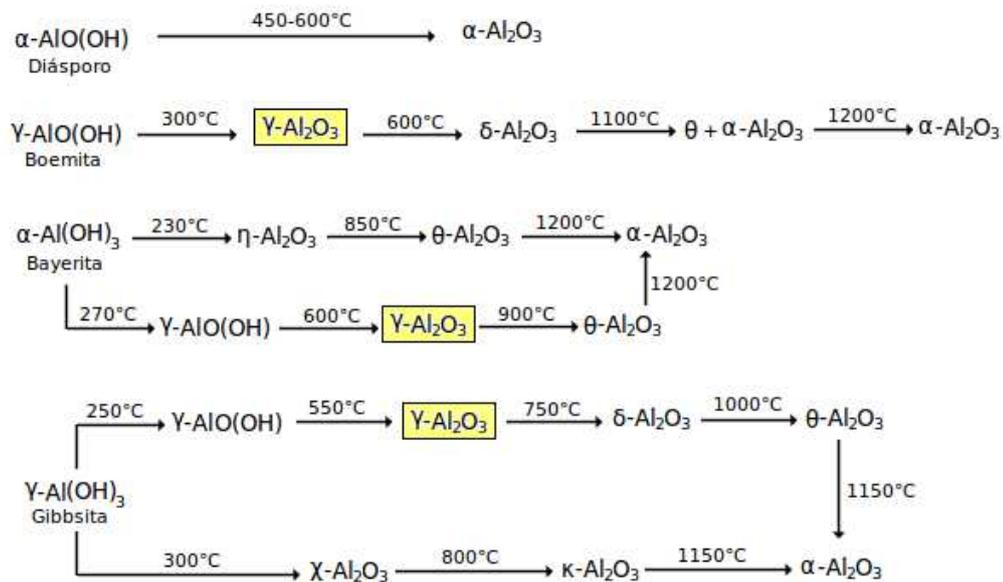
1.2 CATALISADORES PARA HDT

De modo geral, um catalisador para apresentar bom desempenho, deve possuir características tais como: alta área específica com diâmetro de poros e porosidade adequados, de forma a facilitar o acesso dos reagentes no interior do sólido; alta dispersão dos componentes ativos para maximizar a atividade catalítica; forma e resistência mecânica adequadas, de forma a proporcionar integridade física durante o seu uso e estabilidade química e térmica para assegurar um tempo de campanha economicamente viável. Os catalisadores de HDT mais comumente empregados são compostos por nanopartículas de sulfetos de metais de transição do grupo VI com destaque para o dissulfeto de molibdênio, MoS_2 . Estas nanopartículas podem ser promovidas por cobalto ou níquel, convencionalmente sendo denominadas fases $\text{Ni}(\text{Co})\text{MoS}$, e são normalmente suportadas em óxidos com grande área específica como a fase γ da alumina, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (RAYBAUD, 2001; ROCHA, 2007).

Apesar de possuir atividade catalítica na forma mássica (*bulk*), o MoS_2 geralmente é usado como fase ativa, como dito anteriormente, suportado em uma superfície com extensa área como suporte, geralmente óxidos, sendo a γ -alumina a mais utilizada. (DATYE, 1996; TOPSØE, 2011; SHIMADA, 2003). A γ -alumina é uma alumina de transição formada durante a calcinação dos hidratos de alumina, boehmita, bayerita e gibbsita, à α -alumina, alumina mais estável acima de 1.000°C , conforme mostrado na Figura 1. Essa estrutura apresenta grande área superficial específica e é amplamente utilizada como adsorvente, catalisador e/ou

suporte em vários processos industriais, principalmente na indústria petroquímica, na qual é o suporte mais utilizado para catalisadores do tipo Ni(Co)MoS no processo de HDT, conforme mencionado acima.

Figura 1 – Esquema da calcinação dos diferentes hidratos de alumina à α -alumina a partir de diferentes tratamentos térmicos e as diferentes aluminas de transição que se formam nesse processo



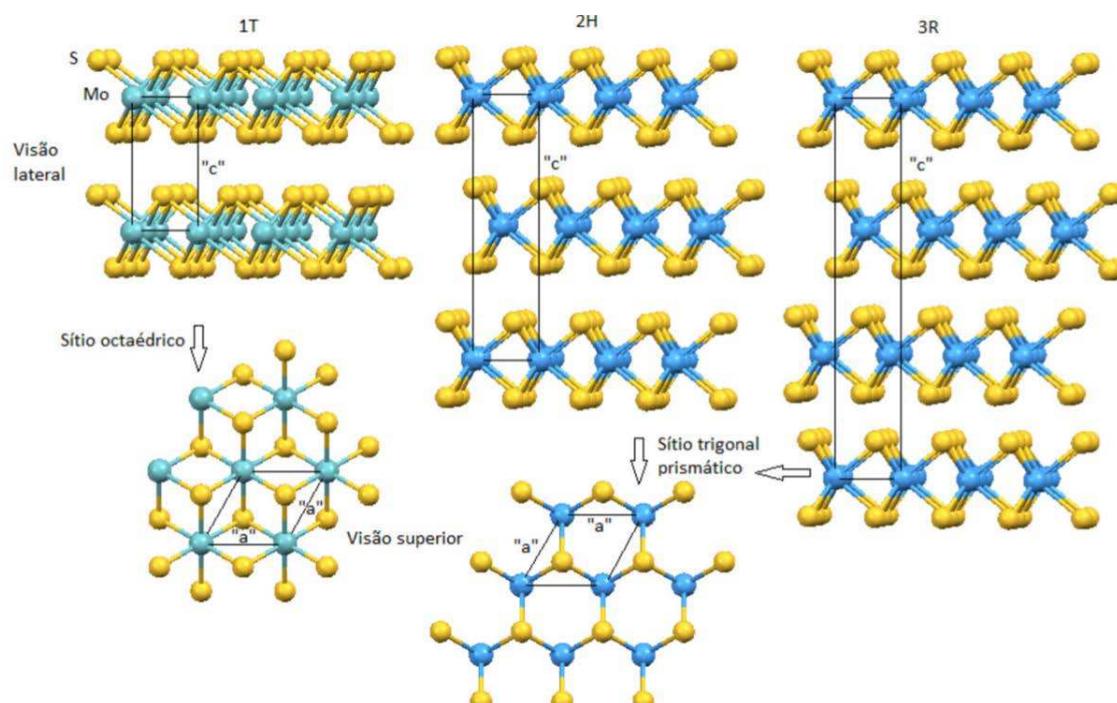
Fonte: Adaptado de CESTEROS *et al.* (1999).

1.3 SULFETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO: MoS_2

O MoS_2 pertence a uma classe de materiais conhecidos como compostos lamelares e ocorre em três formas polimórficas, 1T, 2H e 3R, como mostrado na Figura 2. A fase mais comum (2H) ocorre na natureza na forma de molibdenita. Nas fases 2H e 3R, os átomos de molibdênio estão ligados covalentemente a átomos de enxofre numa geometria trigonal prismática regular. Os prismas trigonais estão ligados entre si pelas arestas, produzindo unidades bidimensionais conhecidas como lamelas. Essas lamelas estão conectadas por forças fracas do tipo Van der Waals. Na fase 1T a forma ondulada se deve à distorção da esfera de coordenação octaédrica do centro metálico. A forma do politipo 1T não distorcida está representada na Figura 2 (WYPYCH, 2002; WYPYCH, 2014).

As propriedades dos polítipos são diferentes. A fase 1T é condutora enquanto que as fases 2H e 3R são diamagnéticas e semicondutoras. Além das três formas conhecidas, o dissulfeto de molibdênio se apresenta na forma amorfa, como nanotubos e esferas de dimensões nanoscópicas semelhantes as estruturas dos fulerenos. (TOPSØE, 1996; LAURITSEN, 2007).

Figura 2 – Representações polimórficas do dissulfeto de molibdênio



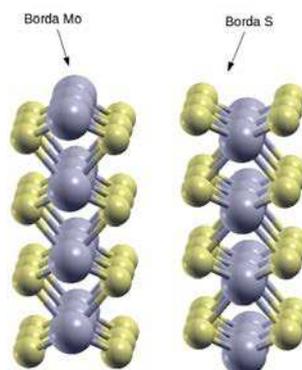
Nota: Os átomos de Mo são representados pela cor verde e azul e os átomos de S pela cor amarela.

Fonte: WYPYCH, 2014.

Esse material é bem descrito na literatura para as mais diferentes aplicações. Wypych (WYPYCH, 2002) reporta em sua revisão os detalhes de síntese, as aplicações, o uso em lubrificantes sólidos, em baterias, bem como a utilização com compostos de intercalação, dentre outros. Essa estrutura também já foi exaustivamente discutida na literatura através de simulação computacional na forma mássica. Ao utilizar a forma mássica, a superfície mais abordada em catálise devido à proporção de sítios ativos é a 100. Ao considerar a superfície

gerada, tem-se dois tipos de borda: borda de S e borda de Mo, como mostrado na Figura 3 (ANTUNES, 2015).

Figura 3 – Representação dos tipos de borda existentes na estrutura de MoS₂



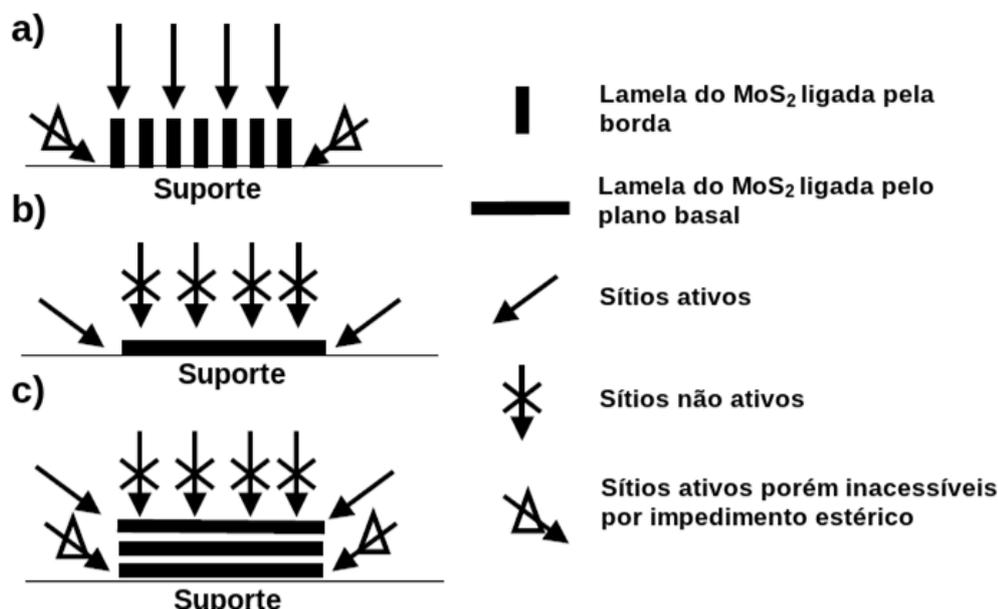
Nota: As cores são para Mo, cinza e S, amarelo.

Fonte: ANTUNES, 2015.

Para MoS₂ sem átomos promotores tem sido mostrado que apenas as bordas são ativas. Com a adição de promotores, existe hoje uma grande aceitação na literatura de que os átomos de cobalto ou níquel estão localizados nas bordas das nanoestruturas de MoS₂, formando uma nova fase ativa (estruturas Co–Mo–S e Ni–Mo–S) que seriam as responsáveis pelo aumento da atividade (TOPSØE, 1996; TOPSØE 2008; LAURITSEN, 2007). Considera-se que os sítios ativos para as reações de hidrotratamento estejam associados à formação de vacâncias de enxofre na superfície do catalisador. (CHORKENDORFF, 2003).

A atividade catalítica também depende da morfologia e da orientação dos *clusters* (ou, aglomerados) de MoS₂ ancorados no suporte. Os sítios ativos dos *clusters* ligados pela borda perpendicular no suporte possuem uma interação eletrônica mais fraca e um menor impedimento estérico do que os *clusters* ligados pelo plano basal. Paralelamente à isso, quanto menor é a interação dos sítios ativos com o suporte, melhor é a performance do catalisador na HDS. As formas de interação estão descritas segundo Shimada (SHIMADA, 2003) na Figura 4:

Figura 4 – Possíveis formas de interação da fase ativa com o suporte.



Fonte: Adaptado de SHIMADA, 2003.

Apesar da grande quantidade de novas informações adquiridas, a estrutura local e a função catalítica dos componentes da fase ativa, assim como o mecanismo de algumas reações, ainda não estão totalmente esclarecidos. Devido à falta de uma descrição estrutural detalhada desses materiais, relacionada ao fato de que diferentes fases podem estar presentes e que algumas são amorfas, cálculos DFT se mostram importantes para a melhor descrição de propriedades estruturais e eletrônicas, visando entender os processos presentes na HDS.

1.4 NANOTUBOS DE SULFETO DE MOLIBDÊNIO

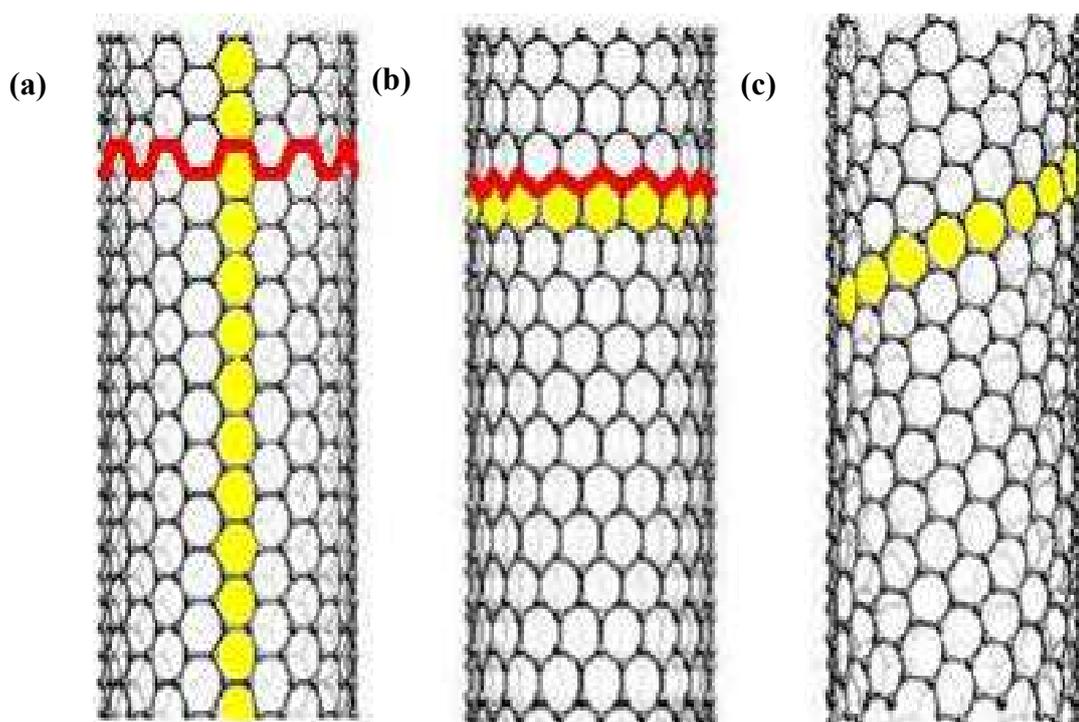
Como dito anteriormente, o MoS₂ é um material bem descrito na literatura para as mais diferentes aplicações. Tendo detalhes de síntese bem reportados, aplicações na área de catálise, uso em lubrificantes sólidos, em baterias, utilização com compostos de intercalação, dentre outros. Além de ser encontrado em sua forma lamelar e esfoliada, há também a possibilidade de sintetizá-los como nanotubos (TOMALA, 2017).

O MoS₂ como nanotubo é uma das nanoestruturas mais investigadas teórica e experimentalmente (TENNE, 2016; LI, 2018). Estudos experimentais encontraram uma série de propriedades dos nanotubos de MoS₂, permitindo várias aplicações importantes em

lubrificação (KAPLAN-ASHIRI, 2016; DALLAVALL, 2012), catálise (ZHUO, 2013), baterias de íon de lítio (STEPHENSON, 2014) e eletrônica (STROJNIK, 2014).

Quanto ao número de camadas, os nanotubos são classificados como tubos de paredes simples ou múltiplas, como mostrado na Figura 5. Dependendo da maneira que o *bulk* de MoS₂ é enrolado, o nanotubo pode assumir diferentes quiralidades, podendo ser classificados em termos de simetria como quiral e aquiral. Um tubo é dito aquiral quando posto em frente a um espelho e sua imagem pode ser sobreposta à original, caso contrário é classificado como quiral. Os nanotubos aquirais são divididos em duas classes (*armchair* e *zigzag*), dependendo da seção transversal, como mostrado nas Figuras 5 (a) e (b), respectivamente.

Figura 5: Diferentes tipos de nanotubos: (a) *Armchair*, (b) *Zigzag* e (c) Quiral



Fonte: Adaptado de ARAÚJO, 2016.

Assim como os nanotubos de carbono, os nanotubos de MoS₂, podem ser descritos em termos de dois índices inteiros ao longo dos vetores da rede primitiva bidimensional (2D). A célula unitária dos nanotubos é definida pelo vetor quiral (\vec{C}_h), aquele que define a direção de enrolamento da folha de sulfeto de molibdênio (ou seja, a circunferência do nanotubo), e pelo

vetor de translação (\vec{T}). O vetor quiral pode ser especificado por um par de números inteiros (n,m):

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n, m) \quad (\text{Equação 1})$$

onde \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores unitários da rede hexagonal conforme mostrado na Figura 6.

O vetor unitário, \vec{T} , é definido como o vetor unitário de um nanotubo unidimensional. Este é perpendicular ao vetor quiral, unindo o átomo de origem ao primeiro átomo cristalograficamente idêntico a ele (Figura 6), sendo escrito como:

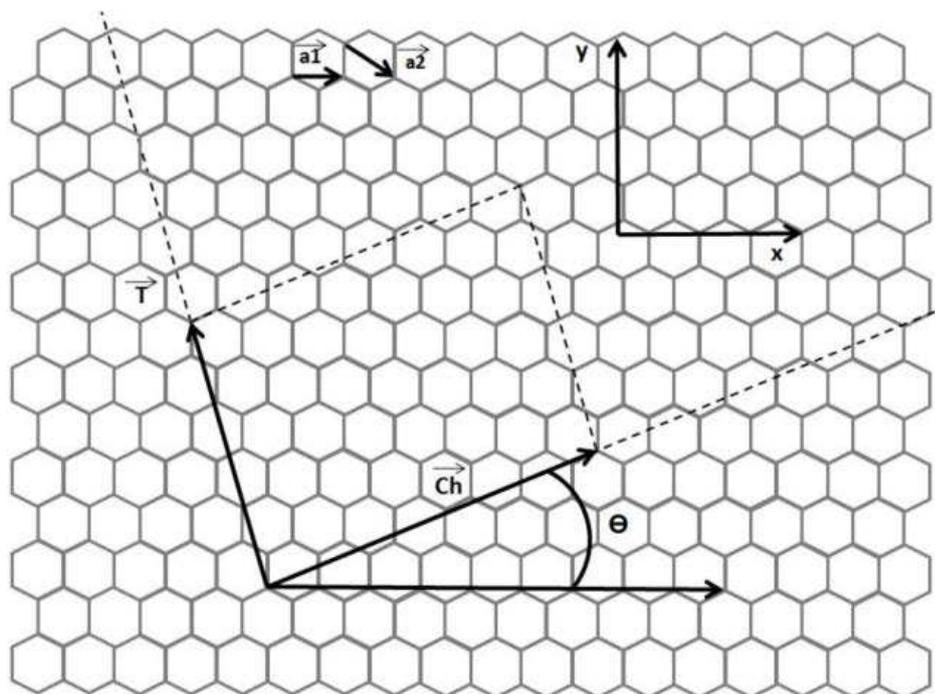
$$\vec{T} = t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2 \quad (\text{Equação 2})$$

Sendo assim, através do produto escalar entre os vetores \vec{C}_h e \vec{T} , $\vec{C}_h \cdot \vec{T} = 0$, e com base nas relações do vetor unitário e na Equação (2), os coeficientes t_1 e t_2 podem ser determinados em função de (n,m):

$$t_1 = (2m + n)/d_R \quad \text{e} \quad t_2 = -(2n + m)/d_R \quad (\text{Equações 3 e 4})$$

sendo d_R o máximo divisor comum entre $(2m + n)$ e $(2n + m)$.

Figura 6 – Rede hexagonal com a representação do vetor chiral \vec{C}_h e a angulação deste com a direção do vetor \vec{a}_1 . O vetor de translação no plano, mostrado por \vec{T} . No topo da imagem apresentam-se ainda os vetores unitários \vec{a}_1 e \vec{a}_2 e os eixos cartesianos x e y. A área pontilhada corresponde à parte da folha que é enrolada para formar o nanotubo



Fonte: Adaptado de ARAÚJO, 2016

Como já citado, é possível classificar os nanotubos com base na direção de enrolamento. O ângulo de quiralidade θ é medido em relação a direção *zigzag* a_1 . Dessa forma, como ilustrado na Figura 6, quando $\theta = 0^\circ$, o nanotubo é do tipo *zigzag*, quando $\theta = 30^\circ$, denomina-se *armchair*.

Referente as propriedades eletrônicas, diferentemente dos nanotubos de carbono que podem ser semicondutores ou metálicos, os nanotubos de MoS₂ são todos semicondutores, ou seja, apresentam um intervalo de energia entre as bandas de valência totalmente preenchida e a banda de condução vazia. Os nanotubos do tipo *armchair* apresentam *gap* de banda indireto. Por outro lado, os nanotubos *zigzag* apresentam um *gap* de banda direto e ajustável, sugerindo que eles possam vir a ser utilizados como dispositivos luminescentes (LI, 2014).

Os nanotubos de MoS₂ possuem diversas aplicações, entretanto, ainda faltam informações a respeito desses materiais nos processos de hidrorrefino. Sendo assim, esse trabalho visa o estudo estrutural, formação de defeitos, inserção de átomos promotores para o

estudo das aplicações destes materiais na adsorção de moléculas sulfuradas e nitrogenadas relevantes no processo de HDS.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo geral o estudo exploratório sobre a performance e viabilidade da utilização de nanotubos de MoS₂ como catalisadores de HDS de nafta e avaliar a formação de vacâncias de enxofre desses materiais, além de compará-los com monocamadas de MoS₂. Assim sendo, como objetivos específicos pretendem-se:

- a) Construir modelos para MoS₂ na forma de nanotubo, avaliando possíveis estruturas estáveis do material. Averiguar o tamanho do raio, defeitos e presença de promotores;
- b) Estudar a estabilidade do plano basal e da formação de sítios ativos no mesmo;
- c) Calcular a energia de formação, energia livre de Gibbs e as barreiras de energia para as reações de formação de vacância;
- d) Obter mais informações sobre a acessibilidade dos sítios catalíticos, através do estudo de pequenas moléculas organossulfuradas, tais como tiofeno, etanotiol e dimetil sulfeto, em contato com o nanotubo, por dinâmica molecular baseada em campo de força;
- e) Simular reações de adsorção das moléculas supracitadas e obter suas respectivas análises eletrônicas;
- f) Estudar a influência do átomo promotor cobalto nos estágios iniciais de HDS para as etapas iv e v;
- g) Fazer um comparativo entre a energética de formação de vacâncias e as adsorções entre MoS₂ na forma de nanotubo e como monocamada.

Com o conhecimento gerado nesse trabalho visa-se fornecer informações importantes para a literatura, uma vez que os modelos simulados são de difícil caracterização e através da simulação computacional torna-se possível prever propriedades importantes.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Para desenvolvimento desse trabalho foram utilizadas as metodologias da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), que se baseia na mecânica quântica para prever propriedades eletrônicas de compostos, e a Dinâmica Molecular (DM) onde o comportamento dinâmico de um sistema é simulado através da integração numérica das equações de movimento.

3.1 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) é um dos métodos de abordagem da mecânica quântica aplicada, principalmente, a cálculos teóricos nas áreas de química e física. Essa teoria demonstrou ser uma ferramenta poderosa para o cálculo de sistemas interagentes, permitindo o tratamento de estruturas com um grande número de átomos a partir da formulação de primeiros princípios (cálculos *ab initio*). Essa teoria se baseia no fato de que a energia do sistema pode ser escrita em termos da densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$ no ponto \vec{r} . Dos postulados da mecânica quântica, a equação de Schödinger descreve os estados estacionários dos elétrons em um sistema multieletrônico submetidos a um potencial conservativo e independente do tempo:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E_{Total}\psi(\vec{r}, \vec{R}) \text{ (Equação 5)}$$

onde \hat{H} é o operador hamiltoniano, E_{Total} é a energia total do sistema, $\psi(\vec{r}, \vec{R})$ é a função de onda do sistema e \vec{r} e \vec{R} representam as coordenadas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente (KOHN, 1965).

Os termos de \hat{H} que devem ser computados para a descrição exata, sem efeitos relativísticos, da estrutura eletrônica de uma molécula ou sólido são:

$$\begin{aligned} \hat{H} = \sum_i^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_i}^2 + \sum_i^P -\frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{R_i}^2 + \sum_{i,j}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_i^N \sum_j^P \frac{Z_j e^2}{|r_i - R_j|} + \sum_{i,j}^P \frac{Z_i Z_j e^2}{|R_i - R_j|} \\ = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{U}_{e-e} + \hat{U}_{n-e} + \hat{U}_{n-n} \end{aligned} \quad \text{(Equação 6)}$$

6)

onde m e M são a massa do elétron e do núcleo, e a carga fundamental do elétron, Z a carga do núcleo, $e\vec{r}_i e\vec{R}_i$ correspondem às coordenadas dos elétrons e núcleos, respectivamente. Os termos $\hat{T}_e, \hat{T}_n, \hat{U}_{e-e}, \hat{U}_{n-e}, \hat{U}_{n-n}$, são 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, respectivamente.

No entanto, a Equação (6) só possui solução analítica conhecida para poucos casos, todos relacionados a sistemas com um único elétron. Esta restrição advém do acoplamento das coordenadas dos diversos termos da energia potencial.

Para resolver essa equação, é preciso recorrer à aproximação de Born-Oppenheimer. A primeira aproximação trata da separação das coordenadas de núcleos e elétrons. Como a diferença de massas entre elétrons e núcleos é grande e as forças aplicadas nas partículas são as mesmas, pode-se dizer que os elétrons se reajustam instantaneamente após cada mínimo movimento dos núcleos. O resultado desta aproximação é a separação das coordenadas eletrônicas e nucleares da função de onda de muitos corpos (PAYNE, 1992). Embora a aproximação de Born-Oppenheimer simplifique o problema ao tratar as variáveis \vec{R} das Equações (5 e 6) como parâmetros, ainda é necessário recorrer a outras aproximações a fim de separar as coordenadas do termo da interação entre os elétrons.

Os elétrons são considerados os responsáveis pela energia cinética do sistema e estão sujeitos à energia potencial devido às interações elétron-elétron e a energia potencial externa, devido aos núcleos. Sendo assim, a energia cinética dos núcleos, \hat{T}_n , pode ser desprezada e a interação repulsiva entre os núcleos \hat{U}_{n-n} é constante, logo o hamiltoniano será dado por:

$$\hat{H} = \hat{H}_{el} + \hat{U}_{n-n} \text{ (Equação 7)}$$

onde o hamiltoniano eletrônico é:

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{U}_{e-e} + \hat{U}_{n-e} \text{ (Equação 8)}$$

Com essa consideração, o problema de um sistema de núcleos e elétrons é reduzido ao estudo de um conjunto de elétrons interagentes que se movem sob o efeito de um potencial externo, $\widehat{V}_{ext}(\vec{r})$, devido a presença dos núcleos fixos. Cabe, então, resolver a seguinte equação:

$$\widehat{H}_{el}\Psi(\vec{r}_e) = E_{el}\Psi(\vec{r}_e) \text{ (Equação 9)}$$

A aproximação de Born-Oppenheimer permitiu que um problema quântico de muitos corpos se tornasse mais simples que o original. No entanto, a solução exata do Hamiltoniano eletrônico ainda é impossível para sistemas polieletrônicos, devido ao termo de interação elétron-elétron que acopla as variáveis eletrônicas $\vec{r}_i\vec{r}_j$: Deve-se então introduzir novas aproximações a fim de possibilitar o tratamento de problemas de muitos elétrons acoplados.

Na DFT, todas as quantidades físicas de sistemas de muitos corpos podem ser consideradas como funcionais (ou seja, toda função cujo domínio é um espaço vetorial e a imagem é o corpo de escalares) da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, ao invés de considerar a função de onda total Ψ . Dessa maneira, a densidade eletrônica depende somente de três variáveis: as coordenadas espaciais de cada ponto, x, y e z, como mostra a equação a seguir:

$$\rho(\vec{r}) = N \int d\vec{r}_2 \int d\vec{r}_3 \dots \int d\vec{r}_N |\psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 \text{ (Equação 10)}$$

A base da DFT é um artigo publicado por Pierre Hohenberg e Walter Kohn (HOHENBERG, 1964), na qual foram demonstrados dois teoremas: o primeiro teorema afirma que: *Para qualquer sistema de partículas interagentes submetidas a um potencial externo $\widehat{V}_{ext}(\rho(\vec{r}))$, este potencial é determinado (exceto por uma constante) pela densidade de partículas $\rho_0(\vec{r})$ no estado fundamental ψ .* Em outras palavras, conhecendo-se a densidade eletrônica pode-se obter o potencial externo, além da função de onda eletrônica, onde todas as propriedades do sistema nesse estado podem ser extraídas. Neste sentido, se for conhecida a densidade eletrônica, qualquer propriedade do estado fundamental pode ser determinada como um funcional de $\rho(\vec{r})$.

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn trata do princípio variacional para a densidade eletrônica: *A energia do estado fundamental é também um funcional único de $\rho(\vec{r})$,*

e atinge o valor mínimo quando $\rho(\vec{r})$ é a verdadeira densidade eletrônica no estado fundamental do sistema. Este teorema indica que, embora exista um número infinito de possíveis densidades, apenas a densidade do estado fundamental pode minimizar a energia do sistema. Além disso, possibilita o uso do princípio variacional para encontrar a energia no estado fundamental. Para que a energia seja minimizada, ela deve satisfazer a equação variacional abaixo.

$$\frac{\partial E(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} = 0 \text{ (Equação 11)}$$

Assim, a expressão da energia como funcional da densidade é expressa por:

$$E(\rho(\vec{r})) = T_e(\rho(\vec{r})) + V_{ee}(\rho(\vec{r})) + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\rho(\vec{r})) d^3\vec{r} \text{ (Equação 12)}$$

sendo $T_e(\rho(\vec{r}))$ a contribuição cinética da densidade eletrônica, $V_{ee}(\rho(\vec{r}))$ correspondente à interação elétron-elétron e o terceiro termo $\int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\rho(\vec{r})) d^3\vec{r}$ devido a interação elétron-núcleo. Os dois primeiros termos correspondem a um funcional universal e, embora a DFT seja uma teoria exata, esse funcional continua desconhecido devido a complexidade do sistema de muitos corpos.

O tratamento prático da Equação (12) foi proposto por Kohn e Sham (KOHN, 1965), o qual demonstra a possibilidade de mapear o sistema de elétrons interagentes através de um conjunto de sistemas formados por um único corpo, ou seja, aproximação monoelétrica. Este novo sistema não interagente, denominado auxiliar ou de referência, apresenta uma densidade eletrônica equivalente àquela que seria obtida para um sistema de muitos corpos. Com esta aproximação, têm-se N equações de uma partícula e não mais uma equação de N partículas interagentes. Para isso os elétrons do sistema de referência foram imersos no potencial efetivo de Kohn-Sham. Como este é um sistema de elétrons não interagentes, eles obedecem a uma equação de Schrödinger, a equação de Kohn-Sham, muito semelhante à equação para o átomo de hidrogênio. A única diferença é que o potencial elétrico criado pelo núcleo do hidrogênio, $-ke^2/|\vec{r}|$, é substituído pelo potencial de Kohn-Sham, $V_{KS}(\vec{r})$. Escreve-se normalmente este funcional como a soma de três partes:

$$V_{KS}(\vec{r}) = V(\rho(\vec{r})) + V_{Hartree}(\rho(\vec{r})) + V_{xc}(\rho(\vec{r})) \text{ (Equação 13)}$$

O primeiro termo representa um potencial externo, que em uma molécula ou sólido é criado pelos núcleos atômicos. O segundo termo, potencial de Hartree, leva em consideração a interação eletrostática clássica entre os elétrons, isto é, a interação entre o elétron e a densidade média da carga de todos os elétrons do sistema. O último termo, denominado potencial de troca e correlação, inclui todos os termos não triviais da interação. É notório que o problema é encontrar boas aproximações para este último termo. As aproximações mais comuns para o estudo de sólidos são as aproximações do gradiente generalizado (GGA, Generalized Gradient Approximation), as quais envolvem o gradiente da densidade.

Com o potencial efetivo devido a muitos elétrons, é possível calcular a energia do sistema resolvendo a Equação (14), que tem o formato da equação para partículas independentes. A equação abaixo é conhecida como a equação de Kohn-Sham e deve ser resolvida iterativamente.

$$\left(\frac{-\hbar^2\nabla^2}{2m} + V_{KS}(\vec{r})\right)\Phi_i^{KS}(\vec{r}) = \varepsilon_i\Phi_i^{KS}(\vec{r}) \quad (\text{Equação 14})$$

Inicia-se o cálculo com uma densidade inicial e encontra-se a equação de Kohn-Sham, a qual é diagonalizada para a obtenção dos autovalores e uma nova densidade é encontrada. Desse modo, para estudos de otimização de geometria, a energia eletrônica total deve ser elucidada para que seja minimizada. A energia eletrônica total pode ser calculada através da seguinte equação:

$$E(\rho(\vec{r})) = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}d^3\vec{r}' + E_{xc}\rho(\vec{r}) - \int \rho(\vec{r})V_{ext}d^3\vec{r} \quad (\text{Equação 15})$$

Os termos do segundo membro da expressão correspondem respectivamente, a soma dos autoestados, a interação eletrostática entre os elétrons, a energia de correlação e troca e a interação do potencial externo com os elétrons do sistema. Essa expressão seria exata caso o funcional de troca e correlação fosse conhecido em termos da densidade eletrônica.

3.1.1 Potencial de Troca e Correlação

A Teoria do Funciona da Densidade possui muitas aproximações para o termo de potencial de troca e correlação $V_{xc}(\rho(\vec{r}))$. A mais simples é a aproximação da densidade local (LDA, Local Density Approximation), que consiste em admitir que a densidade varia lentamente nas proximidades de \vec{r} . (PERDEW, 1981) No entanto, em sistemas onde os elétrons interagem via interação de Coulomb e a densidade eletrônica é fortemente não uniforme, a aproximação LDA pode falhar (CAPELLE, 2002). Uma alternativa, então, é expressar E_{xc} não apenas em função da densidade de partículas, mas também em função do gradiente desta. Tal aproximação é conhecida como Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA, Generalized Gradient Approximation), que pode ser expressa de forma genérica por:

$$E_{xc}^{GGA}(\rho(\vec{r})) = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) F_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})) d^3(\vec{r}) \quad (\text{Equação 16})$$

Os diversos funcionais GGA existentes se diferenciam na escolha da função $f(\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r}))$. Atualmente, os GGAs mais utilizados para cálculos no estado sólido são o PBE e PW91 (PERDEW, 1996).

3.1.2 Teorema de Bloch

Os elétrons independentes das equações de Kohn-Sham (KOHN, 1965) foram tratados como elétrons de Bloch e o potencial efetivo de todos os sistemas e modelos estruturais estudados foram definidos como um potencial periódico, já que os sistemas abordados apresentam periodicidade. Os autoestados deste Hamiltoniano apresentam a forma de uma onda plana com a periodicidade da rede de Bravais e podem ser escritas segundo o teorema de Bloch.

Teorema: *Para um sólido periódico, as funções de onda do Hamiltoniano de um elétron podem ser representadas na forma de uma onda plana multiplicada por uma função que tenha a mesma periodicidade da rede , ou seja:*

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}} \quad (\text{Equação 17})$$

Onde \vec{r} é um vetor posição no espaço real, \vec{k} um vetor posição no espaço recíproco e n o índice de banda.

A Equação (17) é a função de onda de Bloch onde $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ é uma onda plana com vetor de onda \vec{k} e $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ é uma função com a mesma periodicidade da rede, $u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R})$. Em outras palavras, ao trasladarmos a função de onda por um vetor da rede \vec{R} , obtemos a própria função de onda multiplicada por uma fase $e^{i\vec{k}\vec{R}}$ produzindo $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$. Essa relação é conhecida como o *Teorema de Bloch* (ASHCROFT, 2011).

Assim, a onda plana $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ pode ser considerada como o auto-valor do operador de translação no espaço real e tais elétrons (independentes e submetidos a um potencial efetivo periódico) são chamados elétrons de Bloch. O vetor \vec{k} , que é uma combinação linear dos vetores da base do espaço recíproco, é chamado vetor de onda de Bloch e pode estar confinado à primeira zona de Brillouin (IBZ, do inglês *First Brillouin Zone*), pois qualquer outro vetor \vec{k} do espaço recíproco fora da IBZ pode ser escrito em termos de um vetor da rede recíproca \vec{G} . Os autovalores da equação 3.3.1, para um índice de banda n fixo, também são periódicos e os níveis de energia são descritos em termos de uma família de funções contínuas $\varepsilon_n(\vec{k}) = \varepsilon_n(\vec{k} + \vec{G})$. A informação contida nestas funções é chamada de estrutura de bandas do sólido (ALVIM, 2013).

Obedecendo a periodicidade, a função $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ pode ser representada por uma série discreta de Fourier em termos de componentes definidos no espaço recíproco restritos aos vetores $\vec{k} = \vec{G}$.

$$u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{n,G} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (\text{Equação 18})$$

A função de Bloch é então reescrita na forma:

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{n,(k+G)} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (\text{Equação 19})$$

onde $c_{n,(k+G)}$ é o coeficiente de uma onda plana com energia cinética $(\hbar^2/2m)(\vec{k} + \vec{G})^2$.

A Equação (19) mostra que, diferentemente da partícula livre no qual o momento linear do elétron é definido por $\hbar\vec{k}$, um elétron de Bloch tem o estado definido em princípio por uma combinação linear de infinitas ondas planas, cada uma com um momento linear definido por $\hbar(\vec{k} + \vec{G})$ (ASHCROFT, 2011). Portanto, cada elétron passa a ter o seu estado definido por uma banda que assume diferentes valores de energia para um número infinito de vetores \vec{k} dentro da IBZ e, para cada um destes vetores, a expansão da equação 3.12 está em

termos de um infinito conjunto de ondas planas. O conjunto de base de ondas planas pode ser truncado para incluir somente ondas planas que tenham energia cinética menor ou igual a uma energia particular, conhecida como energia de corte, E_{cut} (PAYNE, 1992).

3.1.3 Aproximação do Pseudopotencial

Os elétrons nos átomos podem ser classificados de duas formas: elétrons de caroço e elétrons de valência. A aproximação do pseudopotencial se baseia no fato de que os elétrons de caroço estão fortemente ligados e não participam na formação das ligações químicas; assim, as funções de onda que os representam praticamente não se alteram quando o átomo é colocado em diferentes ambientes químicos. Já os elétrons de valência, por sua vez, são os responsáveis pelas ligações químicas. Desta forma, substituir o forte potencial iônico e os elétrons de caroço por um pseudopotencial e utilizar as ondas planas na descrição apenas da camada mais externa que contém os elétrons de valência (PAYNE, 1992) é uma alternativa adequada.

Nesta aproximação os termos $v_H[\rho(\vec{r})]$ e $v_{xc}[\rho(\vec{r})]$ do potencial efetivo da equação de Kohn-Sham, $v_{ef}^{KS}[\rho(\vec{r})] = v_H[\rho(\vec{r})] + v_{xc}[\rho(\vec{r})] + v_{ext}[\rho(\vec{r})]$, são calculados apenas para a densidade de valência $\rho_v(\vec{r})$ e para incluir a contribuição do caroço basta substituir $v_{ext}[\rho(\vec{r})]$ por $v_{ext}^{PS}[\rho(\vec{r})]$. Com isso, o potencial efetivo da equação de Kohn-Sham fica dado por:

$$v_{ef}^{KS}(\vec{r}) = v_H[\rho_v(\vec{r})] + v_{xc}[\rho_v(\vec{r})] + v_{ext}^{PS}[\rho_v(\vec{r})] \text{ (Equação 20)}$$

$v_{ext}^{PS}(\vec{r})$ é obtido a partir do cálculo de um $v_{ef}^{PS}(\vec{r})$ para todos os elétrons. Para obter um pseudopotencial que representa apenas a região do caroço, possibilitando a sua transferência para ambientes diferentes do atômico, basta subtrair os termos $v_H[\rho_v^{at}(\vec{r})]$ e $v_{xc}[\rho_v^{at}(\vec{r})]$ ficando:

$$v_{ext}^{PS}(\vec{r}) = v_{ef}^{at}[\rho(\vec{r})] - v_{xc}[\rho_v^{at}(\vec{r})] - v_H^{at}[\rho_v(\vec{r})] \text{ (Equação 21)}$$

3.1.4 Otimização de geometria pelo Método BFGS

A otimização de geometria é uma ótima ferramenta para o estudo químico de sistemas realistas, devido à localização de um ponto de mínimo de energia da superfície de energia potencial mais próximo da configuração inicial. Essa localização pode ser feita explicitamente pelo gradiente de energia eletrônica total, o qual é igualado a zero.

O método de otimização de geometria BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) permite uma localização de um ponto de mínimo de energia através de uma direção de busca r_n .

O procedimento calcula a função de onda e a energia em uma geometria inicial e depois passa para uma nova pesquisa de geometria de menor energia. A configuração estrutural mais estável é obtida quando a maior componente do vetor força em todos os átomos for menor do que a tolerância pré-estabelecida (SBRACCIA, 2005).

3.1.5 Diferença de Densidade de Carga

A distribuição de densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ é uma propriedade classificada como local, definida para cada ponto no espaço determinado pelo vetor \vec{r} e está relacionada com a função de onda da seguinte forma:

$$\rho(\vec{r}) = e^2 \sum_{n\vec{k}} |\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})|^2 \text{ (Equação 22)}$$

onde e é a carga do elétron ($e = 1,6021733 \times 10^{-19}$ Coulombs), $|\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})|^2$ é a função de onda da n -ésima banda.

A transferência de carga é uma boa indicação qualitativa para as interações. Ligações covalentes e coordenadas podem gerar fortes diferenças na distribuição eletrônica. Já interações eletrostáticas podem induzir uma pequena modificação na distribuição eletrônica das espécies carregadas. A transferência de carga entre as moléculas estudadas e o nanotubo foi investigada através do cálculo da diferença de densidade de carga, $\Delta\rho_{(\text{diff})}$ num ponto r , tal como definido abaixo:

$$\Delta\rho_{(\text{diff})} = \rho_{(\text{NT/molécula})} - [\rho_{(\text{NT})} + \rho_{(\text{molécula})}] \text{ (Equação 23)}$$

onde $\rho_{(\text{NT/molécula})}$ é a densidade do sistema Nanotubo com vacância + molécula e $\rho_{(\text{NT})}$, $\rho_{(\text{molécula})}$ são as densidades de carga eletrônicas do nanotubo com vacância e a molécula, respectivamente.

Os estudos de diferença de densidade de carga eletrônica nesta tese foram feitos a partir de pós processamento dos cálculos de otimização de estruturas adsorvidas.

A diferença de densidade eletrônica $\Delta\rho_{(\text{diff})}$ foi calculada para um conjunto de pontos \vec{r} regularmente espaçados no espaço tridimensional da célula unitária. Todos os pontos onde $\rho_{\text{dif}}(\vec{r}) \geq 0,003 \text{ eV}/\text{Å}^3$ foram marcados com a cor vermelha e os pontos onde $\rho_{\text{dif}}(\vec{r}) \leq -0,003 \text{ eV}/\text{Å}^3$ foram marcados com a cor azul. Assim sendo, pode-se avaliar as modificações sofridas pela densidade eletrônica devidas ao processo de interação. Deve-se notar que, para ocorrer a subtração das densidades da Equação (23), todas as bases de cálculo devem ser as mesmas, ou seja, as mesmas energias de cortes e amostragem de pontos \vec{k} devem ser utilizadas para a construção de cada densidade.

3.1.6 Análise das cargas de Bader

A descrição de propriedades químico-quânticas através da condição de fragmentação molecular ou obtenção de sistemas subatômicos pode levar a critérios alternativos para resolução da Equação de Schrödinger. Nesse contexto, Bader (BADER, 1990) propôs um modelo de partição de cargas atômicas baseado na teoria AIM ("*Atoms in Molecules*"), que oferece uma maneira auto-consistente de particionamento molecular em termos da densidade eletrônica $\rho_{(\vec{r},x)}$ e do campo Laplaciano $\nabla^2\rho_{(\vec{r},x)}$. Estes parâmetros topológicos são determinados a partir da análise da Superfície de Fluxo Zero (ZFS) ou região espacial ligante que define o átomo em uma molécula em qualquer ponto da superfície de potencial (OLIVEIRA, 2007), conforme a equação (24):

$$\nabla\rho_{(\vec{r},x)} \cdot n_{(\vec{r})} = 0 \text{ (Equação 24)}$$

em que $n_{(\vec{r})}$ é um vetor unitário normal à superfície molecular. Desta maneira, a partir da descrição da densidade eletrônica pode-se calcular as cargas atômicas, conforme a Equação (25):

$$Q_B = Z_B - \int \rho_{(\vec{r},x)} d\tau \text{(Equação 25)}$$

Esta partição de carga mostra que a análise eletrônica populacional pode ser obtida através de uma integração numérica na densidade eletrônica total na região do espaço atribuída ao átomo. Assim, as cargas atômicas AIM dependem basicamente da densidade eletrônica total e do método usado, no nosso caso DFT, fato que torna este método bastante eficiente no estudo da ligação química, especialmente na descrição de mecanismos de reações orgânicas e na caracterização de ligações de hidrogênio intra e intermolecular (HENKELMAN, 2006; SANVILLE, 2007).

3.1.7 Análise Termodinâmica

A partir da termodinâmica estatística, é possível obter grandezas como a entalpia, a entropia e a energia livre de Gibbs das reações com os resultados calculados pela DFT. Uma vez obtidos os valores dessas grandezas, é possível calcular quais reações são favoráveis ou não, e qual termo dá a maior contribuição para a energia de Gibbs da reação, se é a entalpia ou a entropia. A energia livre de Gibbs, para um processo isotérmico, pode ser obtida pela equação (26).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{(Equação 25)}$$

A entalpia pode ser definida como: $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$. O segundo termo da entalpia é desprezível para sólidos, podendo assim igualar a variação de entalpia com a variação de energia interna. A energia interna pode ser particionada da seguinte forma para um sólido:

$$H(T) \approx U(T) = E_{\text{elec}} + E_{\text{vib}}(T) + E_{\text{ZPE}} \text{(Equação 26)}$$

E_{elec} , $E_{\text{vib}}(T)$ e E_{ZPE} são a energia eletrônica, a contribuição vibracional (em função da temperatura) para a energia e a energia de ponto zero, respectivamente. Essas equações, na aproximação harmônica, podem ser escritas da seguinte forma:

$$E_{\text{vib}}(T) = \sum_i^{3N-3} \frac{\hbar\omega_i}{\exp(\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}) - 1} \text{(Equação 27)}$$

$$E_{\text{ZPE}} = \sum_i^{3N-3} \frac{1}{2} \hbar\omega_i \text{(Equação 28)}$$

A contribuição harmônica entrópica é escrita da seguinte forma:

$$S_{\text{vib}}(T) = k_B \sum_i^{3N-3} \left[\frac{\hbar\omega_i}{k_B T} \cdot (\exp(\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}) - 1)^{-1} - \ln(1 - \exp(\frac{-\hbar\omega_i}{k_B T})) \right] \text{(Equação 29)}$$

Sendo k_B a constante de Boltzmann e $\hbar\omega_i$ é a energia vibracional do modo i . A estrutura eletrônica dos compostos estudados foi elucidada pela DFT e essa teoria possui uma maior confiabilidade para a determinação do estado fundamental. Logo, a função de partição eletrônica contabilizará somente a energia do estado fundamental, ou seja, será aproximado que a sua ocupação seja a total.

Para moléculas gasosas, outros graus de liberdade devem ser computados para a entalpia e a entropia. Para a energia interna, o teorema da equipartição pode ser utilizado: a contribuição de energia é igual $\frac{3}{2}RT$ para a translação e, RT ou $\frac{3}{2}RT$ para a contribuição rotacional, caso a molécula seja linear ou não, respectivamente. As contribuições entrópicas podem ser escritas como:

$$S_{\text{trans}}(T) = k_B \left\{ \ln \left[\left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{k_B T}{p} \right) \right] + \frac{5}{2} \right\} \text{(Equação 30)}$$

$$S_{\text{rot}}(T) = k_B \left\{ \ln \left[\frac{\sqrt{\pi I_A I_B I_C}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + \frac{3}{2} \right\} \text{(Equação 31)}$$

Sendo p a pressão do sistema, M a massa molecular, h é a constante de Planck, I_A , I_B , I_C são os momentos de inércia e σ é o número de simetria da molécula.

3.1.8 Caminho de reação e o Método NEB (*Nudged Elastic Band*)

O caminho de mais baixa energia, correspondente a um rearranjo de um grupo átomos de um estado inicial para um estado final, é chamado de caminho de menor energia (MEP –

do inglês *Minimum Energy Path*). As forças agindo nos átomos de qualquer ponto do caminho tem a mesma direção da tangente do caminho. O ponto mais alto do caminho corresponde ao estado de transição e, conseqüentemente, a diferença de energia desse ponto com o ponto do estado inicial é definida como a energia de ativação da reação ou a barreira de energia. Logo, o MEP oferece informações estruturais de um determinado processo e valores de energia de ativação, as quais são fundamentais para estudos cinéticos.

O método NEB se ocupa em encontrar o MEP entre os estados inicial e final pela determinação de uma sequência de réplicas ou imagens. Essas imagens são conectadas por uma mola virtual de constante k , formando assim uma representação discreta do caminho. Para a determinação das imagens no início do cálculo, uma interpolação linear da seguinte forma é utilizada:

$$R_i = R_0 + \frac{i}{N}(R_i - R_0) \text{ (Equação 32)}$$

O índice i determina as imagens do caminho e, obviamente, o índice 0 corresponde ao estado inicial. Tendo feita a interpolação, uma otimização é empregada para a obtenção de cada imagem do MEP.

Existem duas forças atuando nas imagens: uma força natural ou verdadeira e uma força que equivale a força atuante em um oscilador harmônico. A força natural atua na direção das imagens inicial e final, visto que todas as outras imagens não correspondem a pontos de mínimo. Essa força é o negativo do gradiente da energia do sistema em relação às posições atômicas.

$$F_i^t = -\nabla E(R_i) \text{ (Equação 33)}$$

A força mola corresponde ao negativo do gradiente de uma determinada energia do oscilador harmônico em relação às posições atômicas das imagens.

$$E_s = \frac{1}{2} \sum_i K_s (R_{(i+1)} - R_i)^2 \text{ (Equação 34)}$$

$$F_i^s = -\nabla E_s \text{ (Equação 35)}$$

A equação (34) é a energia do sistema oscilador harmônico, onde o termo K_s representa a constante de mola. A equação (35) representa a força da lei de Hooke.

A força total é a soma das equações (33) e (35) que pode ser escrita como:

$$F_i^{total} = F_i^s + F_i^t = K_s[(R_{(i+1)} - R_i) - (R_i - R_{(i-1)})] - \nabla E(R_i) \text{ (Equação 36)}$$

Nota-se pela equação (36) que a força total é dependente da constante de mola, mostrando que a escolha desse valor é extremamente importante para o cálculo de caminho de reação. Valores muito baixos de constante de mola podem resultar em baixos valores de energia de ativação, enquanto que valores muito altos superestimam a energia de ativação. Para contornar esse problema, as projeções de cada força podem ser analisadas separadamente. A componente paralela da força verdadeira subestima a barreira de energia, já a componente ortogonal da força mola superestima os valores de barreira (CASPERSEN, 2005). Descartando essas forças, temos que as componentes de força de interesse a serem minimizadas são iguais a:

$$F_i = F_i^{t,ortogonal} + F_i^{s,paralela} \text{ (Equação 37)}$$

O primeiro termo do segundo membro da equação 37 corresponde à componente perpendicular da força verdadeira e o segundo termo do segundo membro corresponde à componente paralela da força mola.

Essa decomposição das forças mola e verdadeira é chamada de *nudging*, e permite uma melhor convergência da fita (que é uma sequência de sistemas/ massas/pontos conectados por molas simulando osciladores harmônicos), ao MEP e uma melhor distribuição de imagens pelo caminho. Porém, essa decomposição só pode ser feita pela estimativa da tangente do caminho, como mostrada na equação 38.

$$\hat{\tau}_i = \frac{\vec{R}_{(i+1)} - \vec{R}_{(i-1)}}{|\vec{R}_{(i+1)} - \vec{R}_{(i-1)}|} \text{ (Equação 38)}$$

A bissetriz de dois vetores unitários também pode ser estimada para se encontrar a tangente.

$$\tau_i = \frac{\vec{R}_{(i)} - \vec{R}_{(i-1)}}{|\vec{R}_{(i)} - \vec{R}_{(i-1)}|} + \frac{\vec{R}_{(i+1)} - \vec{R}_{(i)}}{|\vec{R}_{(i+1)} - \vec{R}_{(i)}|} \text{(Equação 39)}$$

Para casos onde há grandes oscilações de energia entre as imagens, por exemplo para quebra de ligações covalentes, outras estimativas da tangente podem ser utilizadas. Dessa forma, a tangente é computada pelo comportamento da energia em cada imagem adjacente.

$$\hat{\tau}_i^P = \vec{R}_{(i+1)} - \vec{R}_{(i)} \text{ se } E_{i+1} > E_i > E_{i-1} \text{(Equação 40)}$$

$$\hat{\tau}_i^M = \vec{R}_{(i)} - \vec{R}_{(i-1)} \text{ se } E_{i+1} < E_i < E_{i-1} \text{(Equação 41)}$$

Se uma determinada imagem não obedecer a nenhum critério das equações (40) e (41), então essa corresponde a um mínimo ou a um máximo. Nesse caso, outras estimativas devem ser computadas.

$$\hat{\tau}_i^A = \hat{\tau}_i^P \Delta E_i^{max} + \hat{\tau}_i^M \Delta E_i^{min} \text{ se } E_{i+1} > E_{i-1} \text{(Equação 42)}$$

$$\hat{\tau}_i^A = \hat{\tau}_i^P \Delta E_i^{min} + \hat{\tau}_i^M \Delta E_i^{max} \text{ se } E_{i+1} < E_{i-1} \text{(Equação 43)}$$

Os deltas nas equações (42) e (43) representam as diferenças de energia entre a imagem i e suas adjacentes. Os índices *max* e *min* indicam as diferenças de energia de maior valor e de menor valor em módulo, respectivamente.

Com todas as informações descritas até agora, pode-se resumir o método NEB da seguinte forma. Primeiramente, duas geometrias (inicial e final) são inseridas no cálculo, as quais corresponderão aos reagentes e produtos da reação. Em seguida, as imagens do MEP (as que se encontram entre os reagentes e os produtos) são geradas por uma interpolação linear. Deve-se lembrar que essa etapa é geralmente bastante problemática dependendo do processo estudado, pois o método de interpolação pode apresentar algumas falhas à respeito do posicionamento dos átomos. Após a geração das imagens iniciais, as energias de cada estrutura são computadas e as tangentes são estimadas para o cálculo das forças. O algoritmo é então interrompido ao atingir os critérios de convergência previamente estipulados como, por exemplo, uma certa minimização de força adotada para as componentes verdadeiras ortogonais.

Vale notar que, até então, não há garantia nenhuma de que o estado de transição seja alcançado pelo método NEB, pois a componente paralela da força verdadeira não é otimizada. Dessa forma, ficaria impossível a obtenção dos valores de energia de ativação com precisão. Felizmente, uma pequena modificação no método NEB pode resolver este impasse.

3.1.9 O método CI-NEB (*Climbing Image-Nudged Elastic Band*)

O método NEB subestima o valor de energia de ativação, já que a imagem mais energética não é necessariamente um ponto de sela. O método CI-NEB pode solucionar esse problema aplicando uma convergência mais rigorosa na imagem de maior energia. Depois de identificada a imagem de maior energia, a força mola nesta imagem é desprezada e o negativo da componente paralela da força verdadeira é aplicada. Isso faz com que a imagem suba até o ponto de máximo ou de sela, por isso o nome do inglês *climbing image* (imagem ascendente).

3.3 DINÂMICA MOLECULAR

O método de simulação através da dinâmica molecular (DM) clássica permite calcular a dinâmica do sistema e as médias temporais das propriedades destes. Este método apresenta custo computacional bastante baixo em relação aos cálculos DFT, baseia-se nos conceitos de física clássica e apresenta forte dependência com parâmetros experimentais ou de cálculos quânticos (ALLEN, 2004).

Os cálculos de DM empregam as equações clássicas de movimento a partir do tratamento da energia potencial e por um campo de força (HALLYDAY, 2009). As equações de movimento de Newton são usadas para calcular a posição e a velocidade de todos os átomos a cada intervalo de tempo. A simulação de DM pode ser descrita para um sistema atômico simples pela Equação (44) e (45):

$$m \frac{d^2r}{dt^2} = \frac{-dV}{dr} \text{(Equação 44)}$$

$$F_i(t) = \frac{-\partial V(r_i)}{\partial \bar{r}_i} \text{(Equação 45)}$$

onde F_i é a força que atua sobre cada partícula do sistema em um instante de tempo t , e a_i é a aceleração do átomo i de massa m_i .

Um dos elementos fundamentais para o conhecimento das propriedades físicas do sistema é conhecer o campo de força entre as partículas a partir das equações do movimento. Uma vez definido o campo de força, é possível calcular as forças que atuam sobre cada átomo, calculando-se a primeira derivada da energia potencial em relação às posições desses átomos (Equação 46). Conhecendo-se a massa da partícula, esta equação gera diretamente a aceleração da partícula. As equações do movimento são integradas dentro de espaços de tempo pequenos, e para cada passo da simulação, as forças nos átomos são calculadas e combinadas com a posição e velocidade para gerar novas configurações de posições e velocidades. Integrando-se a aceleração, pode-se obter a velocidade, cuja integral, por sua vez, proporciona a mudança de posição do átomo. Com as novas posições e velocidades de cada partícula, obtêm-se as energias potencial e cinética do sistema. Aplicando-se sucessivamente esse procedimento, obtêm-se o que se denomina de “trajetória”, que nada mais é do que o conjunto de posições e velocidades de cada partícula ao longo do tempo (ALLEN, 2004).

Um dos métodos mais utilizados em dinâmica molecular para integrar as equações de movimento é o algoritmo de Verlet (VERLET, 1965), obtido através de duas expansões de Taylor, que utiliza as posições e acelerações dos átomos no tempo t e as posições do passo anterior, $r(t - \Delta t)$, para determinar as novas posições no tempo $t + \Delta t$, de acordo com as equações abaixo:

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + \Delta t v_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2m_i} f_i(t) - \frac{\Delta t^3}{3!} \ddot{r}_i(t) + \phi(\Delta t^4) \text{ (Equação 46)}$$

$$r_i(t - \Delta t) = r_i(t) - \Delta t v_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2m_i} f_i(t) - \frac{\Delta t^3}{3!} \ddot{r}_i(t) + \phi(\Delta t^4) \text{ (Equação 47)}$$

Somando as duas equações acima e reordenando os membros, temos:

$$r_i(t + \Delta t) = 2r_i(t) - r_i(t - \Delta t) + \frac{\Delta t^2}{m_i} f_i(t) + \phi(\Delta t^4) \text{ (Equação 48)}$$

$$v_i(t) = \frac{r_i(t+\Delta t) - r_i(t-\Delta t)}{2\Delta t} + \phi(\Delta t^3) \text{ (Equação 49)}$$

onde Δt é o “time step”.

A mecânica molecular é um dos métodos que, principalmente por razões de simplicidade computacional e eficiência, tem sido bastante utilizado para modelar estruturas moleculares e energias conformacionais na elucidação de problemas experimentais em vários ramos das ciências.

Na mecânica molecular, usamos o campo de força para calcular todas as forças intra e intermoleculares, contendo termos que descrevem as partes ligadas e não ligadas que estão atuando no sistema estudado, sendo que no caso desconsideramos os elétrons devido a sua massa ser consideravelmente menor que quando comparados aos núcleos, e com uma função, calculamos a energia mínima do sistema somente com os movimentos dos núcleos a fim de encontrar a melhor geometria do sistema. É usada, de uma maneira bem aceitável, uma expansão de Taylor da energia para expressar tais situações (ANDREW, 2001).

Conforme já citado, a determinação das forças de um sistema de N partículas é necessária para a obtenção de trajetórias por qualquer método de integração. Expressões matemáticas, que descrevem a dependência da energia em relação as coordenadas de um sistema de N partículas, são chamadas de campos de força.

Os campos de forças podem conter muitos termos, mas existem quatro principais que trabalham com quatro componentes que descrevem as forças intra e intermoleculares dentro do sistema. Os vários termos podem ser descritos como cargas em específicas coordenadas levando em consideração os comprimentos das ligações, ângulos, rotações das ligações e movimentos de átomos uns com os outros, onde energias são associadas com o desvio das ligações e ângulos das ligações, predizendo certas propriedades, sendo que para isso terá que ser parametrizado. O campo de força é uma forma funcional que pode ser usada para modelar uma simples molécula como um conjunto de átomos. Assim, existe uma função que descreve como a energia das cargas das ligações são rotacionadas e contem termos que descrevem as partes ligadas e não ligadas do sistema (COELHO, 1999):

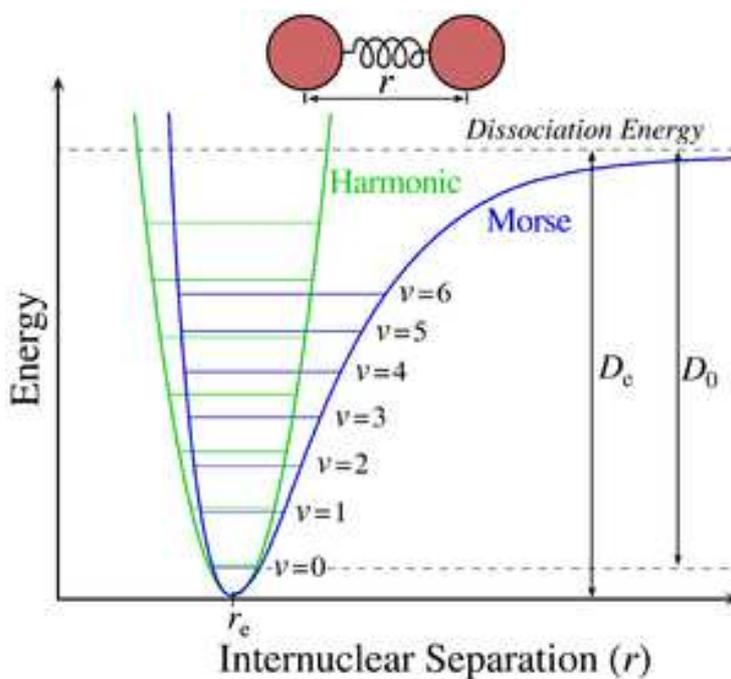
$$V(r^N) = \sum \frac{k_i}{2} (l_i - l_{i,0})^2 + \sum \frac{K_i}{2} (\theta_i - \theta_{i,0})^2 + \sum \frac{V_n}{2} (1 + \cos(mw - \gamma)) + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \text{ (Equação 50)}$$

Partindo-se da esquerda para a direita: $V(r^N)$ é o potencial de energia, dada pelas posições r das N partículas; o primeiro termo da equação após a igualdade representa a interação entre dois pares de átomos ligados, representado por um potencial harmônico, dando um acréscimo da energia quando o comprimento da ligação passa de $l_{i,0}$ para l_i ; o segundo termo representa o somatório de todas as valências angulares da molécula, usando um potencial harmônico em que os átomos A e B estão ligados com o átomo C; o terceiro termo é o potencial de torção, que modela como a energia muda rotacionando as ligações; o quarto termo são as ligações não ligadas, calculadas entre os pares i e j de todas as moléculas do sistema considerado

3.3.1 Interações ligadas: Termos de 2 corpos (estiramento)

A curva de energia potencial de uma ligação é dada pela Curva de Potencial de Morse, conforme pode ser visto na Figura 7.

Figura 7 – Comparação entre as curvas de Potencial Harmônico e de Morse



Fonte: SOMOZA, 2006.

O fundo da curva representa as distâncias que correspondem à ligação em moléculas

do estado fundamental, sendo uma boa aproximação para a descrição da parte inferior do poço de Potencial de Morse a lei de Hooke (potencial harmônico), em que a energia varia com o quadrado do deslocamento do comprimento da ligação de referência:

$$v(l) = k/2 (l - l_0)^2 \text{ (Equação 51)}$$

A precisão não é possível afastando-se do equilíbrio. Para modelar a curva de Morse com mais precisão, termos cúbicos podem ser incluídos.

3.3.2 Interações Ligadas: Termos de 3 corpos (deformação)

O desvio de ângulos de seus valores de referência também é descrito com frequência usando a lei de Hooke ou potencial harmônico. A contribuição de cada ângulo é caracterizada por uma constante de força e um valor de referência. Menos energia é necessária para deformar um ângulo de afastamento do equilíbrio do que para esticar ou comprimir uma ligação (ANDREW, 2001). Tal como acontece com os termos de estiramento de ligações, a precisão do campo de força pode ser melhorada pela incorporação de termos de ordem superior.

3.3.3 Interações Ligadas: Termos de 4 corpos (torção)

Os termos de torção são muitas vezes consideradas como graus "duro" de liberdade, em que altos valores de energia são necessárias para causar deformações significativas de seus valores de referência. A maior parte da variação na estrutura e energias relativas é devido a uma interação complexa entre a torção e as contribuições não ligadas. A existência de barreiras à rotação sobre ligações químicas é fundamental para a compreensão das propriedades estruturais de moléculas e análise conformacional. Muitos campos de força são utilizados para a modelagem de moléculas flexíveis, onde as grandes mudanças na conformação são devido a rotações em torno das ligações; a fim de simular esta, é essencial que o campo de força represente adequadamente os perfis de energia de tais alterações. Nem todos os campos de força da mecânica molecular usam potenciais de torção que são quase sempre expressos como uma expansão em série de cosseno. Uma forma funcional é:

$$v(w) = \sum_{n=0}^N \frac{V_n}{2} [1 + \cos(nw - \gamma)] \quad (\text{Equação 52})$$

onde w é o ângulo de torção.

3.3.4 Interações não ligadas

Moléculas independentes e os átomos interagem através de forças não ligadas, que também desempenham um papel importante na determinação da estrutura de espécies moleculares individuais. As interações não ligadas não dependem de uma relação de ligação específica entre átomos. Elas são interações "através do espaço" e são geralmente modeladas como uma função de alguma potência inversa da distância. Os termos não ligados em um campo de força são geralmente considerados em dois grupos, compreendendo um como interações eletrostáticas e o outro como van der Waals (ATKINS, 2005).

3.3.5 Termos Intermoleculares (Interações eletrostáticas)

Elementos eletronegativos atraem mais elétrons do que elementos menos eletronegativos, dando uma distribuição desigual da carga em uma molécula. Esta distribuição de carga pode ser representada de várias maneiras, uma abordagem comum é de um arranjo de cargas pontuais fracionadas ao longo da molécula. As cargas são restritas para os centros nucleares que são muitas vezes referidas como cargas atômicas parciais ou cargas atômicas líquidas. Estas cargas são inseridas para reproduzir as propriedades eletrostáticas da molécula.

Infelizmente, a carga atômica parcial não é uma quantidade experimentalmente observável e não podem ser calculada a partir da função de onda. Isso explica por que inúmeras maneiras de determinar cargas atômicas parciais têm sido propostas, e por que ainda há um debate considerável sobre o melhor método para extraí-las. Comparações indiretas dos vários métodos são possíveis, normalmente calculando as quantidades apropriadas do modelo de carga e, em seguida, comparando os resultados com valores experimentais ou mecânica quântica. Na literatura, os métodos de cargas são divididos em três categorias: cargas baseadas em orbitais, derivadas por potencial e baseadas na densidade eletrônica.

A interação eletrostática entre duas moléculas (ou entre partes diferentes da mesma molécula) pode ser calculada como uma soma de interações entre pares de

cargas pontuais, usando a lei de Coulomb:

$$V = \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \text{(Equação 53)}$$

onde N_A e N_B são os números de cargas pontuais; q_i e q_j são as cargas pontuais das moléculas.

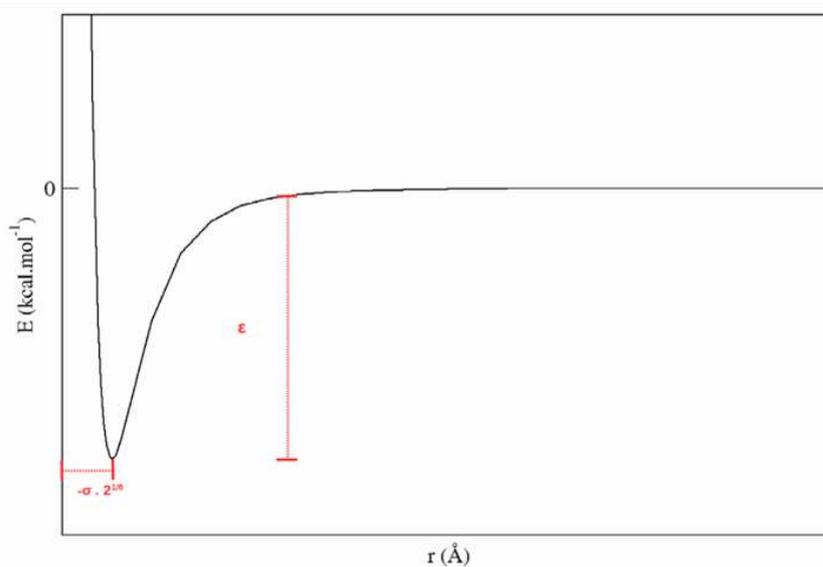
3.3.6 Interações de Van der Waals

A mais conhecida das funções potenciais de Van der Waals é a função de Lennard-Jones 12 – 6 que é usada para campos de forças que exigem uma maneira de modelar a curva do potencial interatômico com precisão, usando uma simples expressão empírica que pode ser rapidamente calculada e avaliada em consequência do grande número de interações de van der Waals entre os átomos de sistemas. Isto nos leva a seguinte formula para a interação entre dois átomos:

$$v(r) = 4\epsilon \left[\frac{(\sigma)^{12}}{r^{12}} - \frac{(\sigma)^6}{r^6} \right] \text{(Equação 54)}$$

O potencial de Lennard-Jones 12 – 6 possui uma parte atraente que varia como r^{-6} e uma parte repulsiva que varia em r^{-12} . Além disso, contém apenas dois parâmetros ajustáveis: a colisão diâmetro σ (a separação para as quais a energia é zero) e a profundidade do poço ϵ . Estes parâmetros são graficamente ilustrados na Figura 8.

Figura 8 – Ilustração de uma curva do potencial LJ



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Sistemas poliatômicos invariavelmente envolvem o cálculo de interações de van der Waals entre diferentes tipos de átomos. A determinação de parâmetros van der Waals pode ser uma tarefa difícil e o tempo do processo demorado e por isso é comum assumir que os parâmetros para as interações transversais podem ser obtidos a partir dos parâmetros dos átomos isolados usando regras de mistura. Nas regras mais comuns de mistura utilizada por Lorentz-Berthelot, o diâmetro de colisão σ_{AB} para a interação AB igual a média aritmética dos valores para as duas espécies puras, e a profundidade do poço ϵ_{AB} é dada como a média geométrica:

$$\sigma_{AB} = 1/2 (\sigma_{AA} + \sigma_{BB}) \text{ (Equação 55)}$$

$$\epsilon_{AB} = \sqrt{\epsilon_{AA}\epsilon_{BB}} \text{ (Equação 56)}$$

$$r_{AB} = R_{AA} + R_{BB} \text{ (Equação 57)}$$

onde r_{AB} é a separação com a mínima energia e R_{AA} e R_{BB} são parâmetros atômicos, igual a metade de r_{AA} e r_{BB} , respectivamente.

Felizmente, verifica-se que uma parte significativa dos efeitos de muitos corpos podem ser incorporadas a um modelo de pares, se devidamente parametrizado. Os potenciais pares mais comumente utilizados na modelagem molecular são, portanto, potenciais efetivos

par a par; eles não representam a verdadeira energia de interação entre duas partículas isoladas, mas são parametrizados para incluir efeitos de muitos corpos na energia dos pares.

3.3.7 Cálculo de Dinâmica Molecular (DM)

A implementação da simulação por DM segue cinco passos. O primeiro passo consiste na inicialização do sistema, onde é definido o posicionamento de cada um dos átomos, junto com a escolha do intervalo de tempo (*timestep*), que consiste na duração dos intervalos entre as avaliações do potencial, sendo que esse deve ser pequeno o suficiente para que a energia total do sistema seja conservada (CHOE, 2000). O segundo passo diz respeito ao cálculo da força exercida sobre cada um dos átomos presentes na simulação. No terceiro passo é efetuada a integração das equações de Newton, determinando novas posições e velocidades para cada átomo do sistema. O quarto passo é o incremento do tempo corrente. O quinto passo é responsável por verificar a condição de parada, sendo que enquanto a condição de parada não for atendida, os quatro últimos passos são repetidos (SABINO *et al.*, 2009).

Durante uma simulação por DM, usualmente, deseja-se manter constante algumas propriedades do sistema. Esse conjunto de configurações que visam manter as propriedades constantes durante simulação são chamadas de ensembles (ALLEN, 1989). Por padrão, o método da DM mantém o número de átomos N constante, sendo que esses encontram-se em uma “caixa” de simulação (supercélula). Nesse ambiente o volume V se mantém fixo, bem como a energia total E do sistema é conservada. Esse modelo é conhecido por ensemble microcanônico, ou NVE (número de átomos, volume e energia constantes). Em condições reais de experimentação normalmente é efetuado um controle de temperatura T e/ou pressão P . Dessa forma, o ideal é a utilização de um ensemble canônico NVT (número de átomos, volume e temperatura constantes) ou isotérmico-isobárico NPT (número de átomos, pressão e temperaturas constantes). Outro modelo que não é tão usual é o ensemble grand-canônico μVT cuja finalidade é manter o potencial químico μ , temperatura T e volume V constantes (BORTONILI, 2015). Para o controle de temperatura e da pressão podem ser utilizados métodos como o termostato de Nosé-Hoover (NOSÉ, 1984; HOOVER, 1985) ou Nosé-Poincaré (HOOVER, 1985).

3.3.8 Otimização e Equilibração do Sistema

O procedimento de inicialização do sistema consiste em atribuir a posição e velocidade inicial de cada um dos átomos do sistema. Para a atribuição das posições iniciais é conveniente defini-las conforme uma rede cristalina, evitando a sobreposição entre os átomos (NAMBA; SILVA; SILVA, 2008). Posteriormente é efetuada a otimização da geometria do sistema. Durante o procedimento de otimização ocorre o “relaxamento” da estrutura, visando encontrar um conjunto de coordenadas para cada átomo, que minimize a energia potencial do sistema (NAMBA; SILVA; SILVA, 2008). Os algoritmos de otimização mais conhecidos são: o método BFGS (Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno algorithm) (FLETCHER, 1987), o método dos gradientes conjugados (HESTENES; STIEFEL, 1952) e o método Newton-Raphson (FLETCHER, 2013). Tendo o sistema otimizado, se eleva a temperatura gradualmente, atribuindo as velocidades iniciais de todas os átomos, utilizando, por exemplo, a distribuição de Maxwell-Boltzmann (PECKHAM; MCNAUGHT, 1992). Os primeiros passos da DM são considerados um “período de equilíbrio”. Nessa etapa, as propriedades do sistema não seguem o padrão do ensemble definido (NAMBA; SILVA; SILVA, 2008). Tendo sido atingido o equilíbrio termodinâmico, inicia-se a etapa de produção. Nessa etapa são geradas as trajetórias da simulação, bem como inicia-se a análise das propriedades do sistema conforme interesse. Essa é caracterizada pela estabilidade das condições especificadas pelo ensemble.

4 METODOLOGIA ADOTADA

Para desenvolvimento desse trabalho foram utilizadas as metodologias de DFT e Dinâmica Molecular que serão discutidas nas próximas páginas.

4.1 METODOLOGIA ADOTADA PARA OS CÁLCULOS VIA DFT

A simulação foi desenvolvida com o pacote Quantum ESPRESSO (BARONI, 2001), que é um software livre distribuído sob a licença pública geral GNU GPL (General Public Licence), cujo programa principal permite calcular a energia total, densidade de carga e estrutura eletrônica de moléculas e sólidos com condições de contorno periódico. Este código é baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (HOHENBERG, 1964; KOHN, 1965), implementado também com o uso de pseudopotenciais e de funções de base de ondas planas. Pseudopotenciais do tipo *ultrasoft* Vanderbilt foram utilizados para descrever o núcleo e os elétrons internos (Vanderbilt, 1990). O efeito de troca e correlação foi incluído com um funcional de troca e correlação PBE, baseado na aproximação GGA. Para a inclusão das interações não-locais foi utilizado o método DFT-D2 (GRIMME, 2004, 2006).

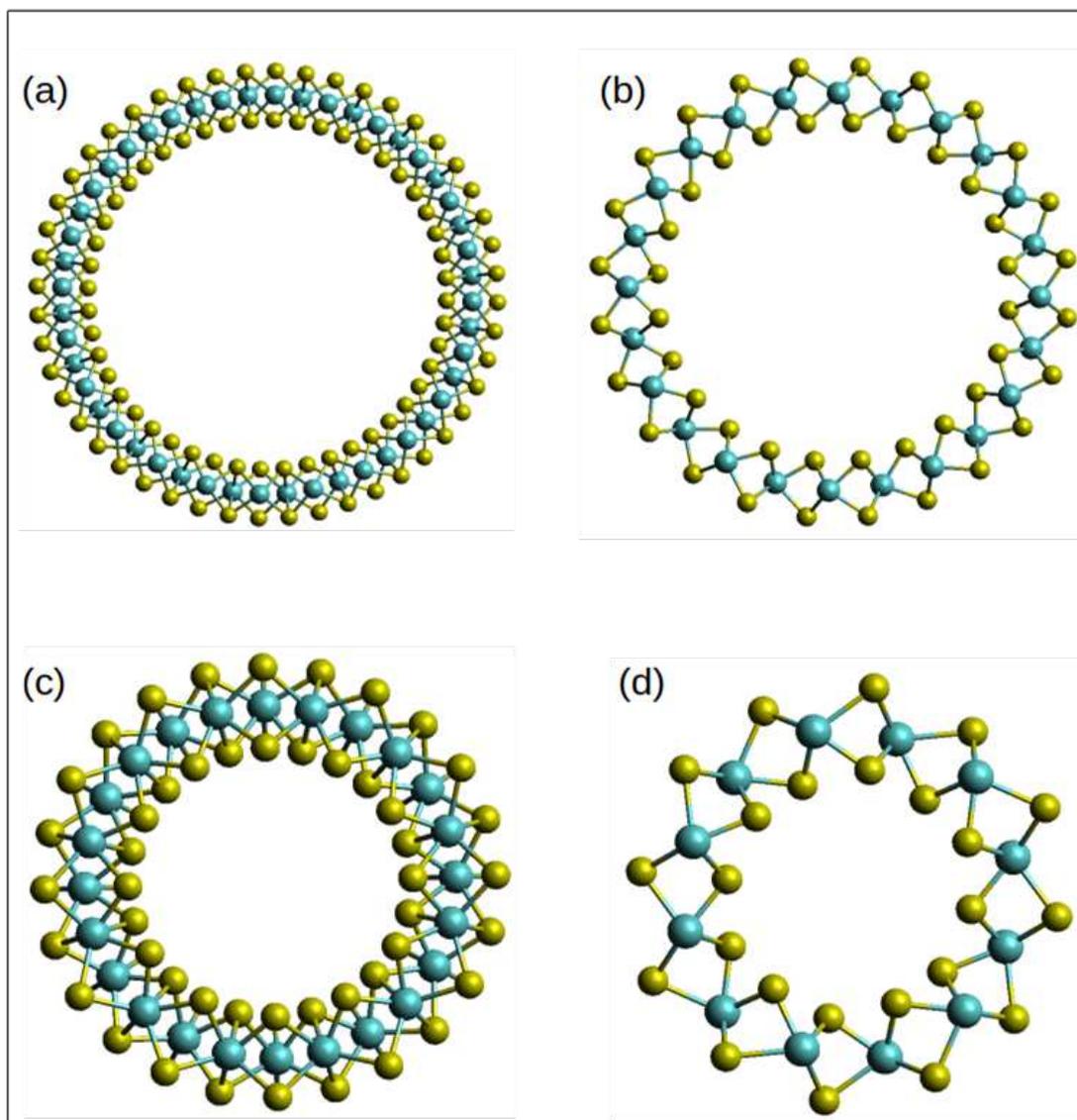
O conjunto de funções de base de ondas planas foi truncado para incluir somente ondas planas que tenham energia cinética menor que a energia de corte de 40 Ry, que foi determinada por cálculos de convergência da energia total. Todas as estruturas foram relaxadas até que todos os componentes da força fossem menores que 10^{-3} Ry/Bohr e a diferença de energia total fosse inferior a 10^{-4} Ry. A amostragem de pontos \vec{k} na Primeira Zona de Brillouin foi escolhida utilizando o critério de Monkhorst-Pack (MONKHORST, 1976). Como a amostragem varia de acordo com o tamanho da célula, esta foi determinada através de cálculos de convergência da energia eletrônica total em função da amostragem. Para a otimização das estruturas dos nanotubos o ponto $1 \times 1 \times 7$ se mostrou adequado. Para o estudo do doping e das adsorções, as otimizações de geometria foram realizadas no ponto Γ .

A função de suavização do tipo Marzari-Vanderbilt foi utilizada (MARZARI, 1999) com um alargamento de 0,02 Ry, para as ocupações eletrônicas de todas as estruturas que continham um átomo de cobalto.

Os modelos para os nanotubos foram construídos enrolando uma folha de monocamada de MoS₂ ao longo do vetor quiral escolhido. Assim como os nanotubos de

carbono, a quiralidade dos nanotubos de MoS₂ pode ser descrita em termo de dois vetores da rede primitiva bidimensional (2D). Sendo assim, a fim de realizar um primeiro estudo em relação ao diâmetro, quatro modelos foram construídos com os seguintes vetores de enrolamento: NT (12 × 0) e NT (24 × 0) (*zigzag*), NT (6 × 6) e NT (12 × 12) (*armchair*). O vetor de translação \vec{T} com um comprimento igual a $\sqrt{3}a$. Uma camada de vácuo de 12 Å foi aplicada ao longo dos eixos x e y , para eliminar as interações das imagens periódicas nessas direções. As estruturas otimizadas estão representadas na Figura 9 e indicam, que durante a otimização, os nanotubos não sofrem distorção. Sendo assim, optou-se por trabalhar com as estruturas *armchair* e *zigzag* com menores vetores de enrolamento, ou seja, (6 × 6) *armchair* e (12 × 0) *zigzag*.

Figura 9 – Estruturas otimizadas para os nanotubos de MoS₂: (a) Forma *zigzag* com vetor quiral (24×0), (b) Forma *armchair* com vetor quiral (12×12), (c) Forma *zigzag* com vetor quiral (12×0) e (d) Forma *armchair* com vetor quiral (6×6)

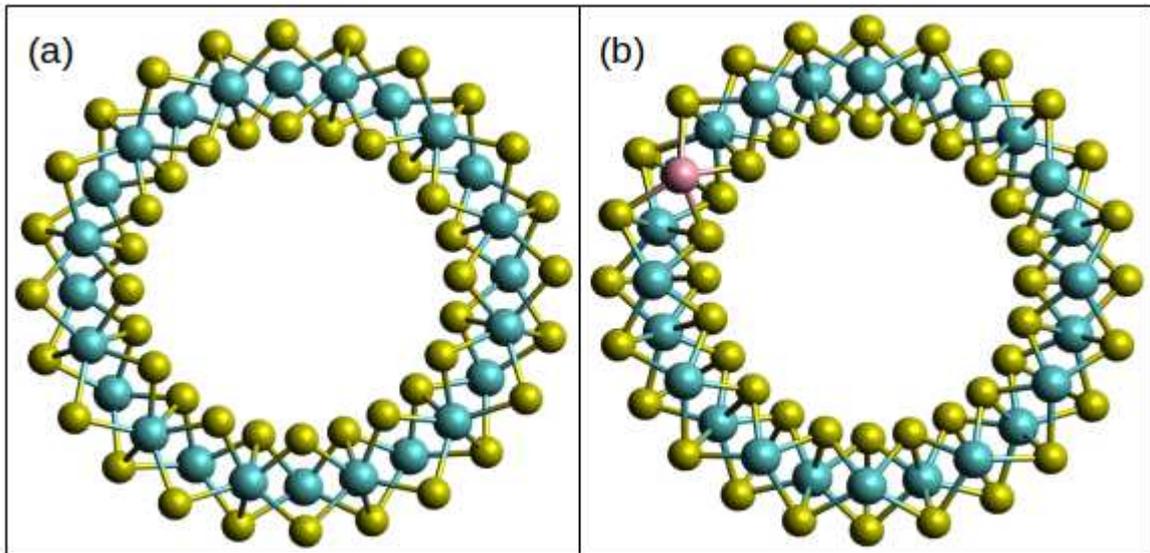


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Os diâmetros dos NT tipo *zigzag* (12×0) e *armchair* (6×6) apresentaram valores semelhantes. No entanto, escolheu-se o NT *zigzag* para o estudo do doping e adsorções em vez do *armchair* devido ao fato de que o primeiro é mais estável, sendo a diferença de energia total DFT igual $-6,69 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($-0,29 \text{ eV}$) por unidades de MoS₂, calculadas com o funcional PBE.

As estruturas otimizadas do NT são representadas nas Figuras 10 (a) e (b). A simulação da vacância de enxofre e das adsorções foram realizadas duplicando a estrutura do NT ao longo da direção translacional. O efeito do doping também foi estudado com a estrutura duplicada. Para melhor entendimento as estruturas serão mencionadas ao longo do texto como NT, para o NT *zigzag* 12×0 , e NT-Co para a estrutura dopada com um átomo de cobalto.

Figura 10 – Estruturas otimizadas por DFT para os NT: (a) sem dopante, b) dopado com um átomo de cobalto



Fonte: Elaborado pelo próprio autor. / Adaptado de HADDAD (2022).

Após a otimização de geometria das estruturas, a energia de formação de vacâncias de enxofre foram calculadas a partir da equação química abaixo:



onde NT simboliza o Nanotubo e \square representa a estrutura defeituosa com uma vacância de enxofre. A equação 58 foi utilizada para computar a energia de formação de vacância:

$$\Delta E_{vacância} = E_{H_2S} + E_{NT_{\square}} - E_{H_2} - E_{NT} \text{ (Equação 58)}$$

onde os termos do lado direito da equação denotam as energias totais DFT de todas as espécies químicas da Equação Química 1.

As moléculas de H₂ e H₂S foram otimizadas usando uma caixa de simulação cúbica de 20 Å e a energia total DFT do NT sem vacância, para esta equação, foi calculado com uma estrutura duplicada e com amostragem no ponto Γ .

Para efeito de comparação, a energia de formação de vacância foi calculada para a monocamada de MoS₂, a fim de verificar se a curvatura da monocamada favorece a remoção do átomo de enxofre do plano basal. A construção da monocamada de MoS₂ foi realizada gerando uma supercélula ortorrômbica de aproximadamente (12,61 Å x 11,04 Å). Uma camada de vácuo, com um espessura de 15 Å, foi inserida ao longo do eixo z para garantir a eliminação das interações entre as imagens periódicas desta direção. Os parâmetros DFT já mencionados foram os mesmos para as simulações da monocamada, exceto para a amostragem do ponto \vec{k} , já que todos os cálculos foram realizados no ponto Γ .

Após a simulação das vacâncias de enxofre no NT, foi realizado o estudo de adsorção de pequenas moléculas importantes no processo de hidrorrefino, a fim de analisar as interações das moléculas com a vacância de enxofre. Três moléculas foram escolhidas para simular o processo de HDS: etanotiol, dimetil sulfeto e tiofeno. As energias de adsorção foram estimadas utilizando a seguinte equação:

$$\Delta E_{ads} = E_{NT_{\square}/molécula} - E_{molécula} - E_{NT_{\square}} \text{ (Equação 59)}$$

onde $E_{NT_{\square}/molécula}$, $E_{molécula}$ e $E_{NT_{\square}}$ referem-se a energia total DFT da molécula adsorvida no NT, a molécula otimizada numa caixa cúbica de 20 Å e ao NT com vacância vazia, respectivamente.

A força de interação de cada adsorção também foi avaliada computando a energia de adsorção (ΔE_{ads}), calculando as energias totais do NT e das moléculas em um ponto único, ou seja, através de um cálculo *scf*. Este método exclui as contribuições de energia das distorções estruturais, impulsionadas pelo contato entre as moléculas adsorvidas e o NT. Em outras

palavras, esta abordagem de cálculo foi adotada para medir a reorganização estrutural envolvida durante a adsorção. Esta variação de energia será referida como a energia de interação ao longo do texto.

4.2 METODOLOGIA ADOTADA PARA OS CÁLCULOS VIA DINÂMICA MOLECULAR

Todas as simulações de Dinâmica Molecular foram realizadas usando o pacote LAMMPS (PLIMPTON, 1995). Condições de contorno periódicas (PBC) foram consideradas para todas as simulações. A temperatura e o estresse foram controlados usando um termostato e barostato do tipo Nosé-Hoover, com um parâmetro de amortecimento de 100 fs. As interações intermoleculares foram computadas como um somatório das contribuições do potencial de Coulomb e de Lennard- Jones (LJ) (equação 60), no formato 12-6, com parâmetros de interação cruzada calculados de acordo com a regra de mistura de Lorentz-Berthelot. As interações de coulomb foram tratadas de acordo com a técnica PPPM (Particle-Particle-Mesh) (HOCKNEY, 1966), com um raio de corte de 14 Å. Esse mesmo raio de corte também foi utilizado para a soma LJ.

$$U(r_{ij}) = \sum_{i \neq j} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (\text{Equação 60})$$

onde r_{ij} , ϵ_{ij} , σ_{ij} , q_i e q_j representam, respectivamente, a separação das partículas, a profundidade da curva de LJ, o tamanho da esfera de LJ e as cargas parciais.

As interações intermoleculares presentes nas moléculas estudadas (LJ e carga parcial) foram descritas pelo campo de força TraPPE-UA (LUBNA, 2005; NEERAJ RAI AND J. ILJA SIEPMANN, 2007), fitado especificamente para metanotiol, dimetildissulfeto e tiofeno. Para esse campo de força, utiliza-se a aproximação do átomo unido que considera as unidades metálicas, metilênicas e metínicas como uma única esfera de Lennard-Jones, ou seja, tratando-as como pseudoátomos. Átomos de hidrogênio ligados a heteroátomos, como enxofre, são representados explicitamente com uma carga pontual. A Tabela 2 apresenta todos os parâmetros LJ e as cargas parciais das moléculas estudadas.

As contribuições energéticas intramoleculares (estiramento de ligação, deformação angular e torção própria) foram contabilizadas pelos parâmetros do campo de força

DREIDING (MAYO, 1990). As contribuições energéticas dos estiramentos de ligação foram tratadas por funções harmônicas, segundo a Equação (61):

$$E_{estiramento} = \sum_{ligações} \frac{1}{2} \kappa_e (R_{ij} - R_{ij}^0)^2 \text{ (Equação 61)}$$

Nesse campo de força, a distância de equilíbrio R_{ij}^o é dada pela Equação (62), onde $\delta = 0,01 \text{ \AA}$.

$$R_{ij}^o = R_i^o + R_j^o - \delta \text{ (Equação 62)}$$

As contribuições energéticas de deformação angular também foram computadas por funções harmônicas, como mostrado pela Equação (63).

$$E_{ijk} = \sum_{\text{ângulos}} \frac{1}{2} C_{ijk} (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)^2 \text{ (Equação 63)}$$

O ângulo de equilíbrio é definido apenas pelo tipo de átomo central. A constante de força para todos os ângulos é dada por $C_{ijk} = 100 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}$ e é independente dos tipos de átomos do trio.

Os parâmetros de torção são baseados apenas na natureza da ligação central, seguindo a equação abaixo (Equação 64):

$$E_{ijkl} = \sum_{\text{diedros}} \frac{1}{2} V_{ijkl} [1 - d \cos(n\phi)] \text{ (Equação 64)}$$

A fim de estudar a interação nanotubo/fluido, utilizou-se um nanotubo com comprimento de 35 \AA e diâmetro igual a 18 \AA . A borda com átomos de molibdênio expostos foi passivada com átomos de enxofre, conforme mostrado na Figura 11. Cada átomo de molibdênio insaturado foi passivado com um único átomo de enxofre, que foi conectado a dois átomos de molibdênio vizinhos. Os parâmetros do campo de força (parâmetros intra e intermolecular) reportados por Sresht *et al.* (SRESHT, 2016) foram aplicados a passivação dos átomos de enxofre, mostrando uma bom acordo com a estrutura otimizada via DFT da superfície (100) de 2H-MoS_2 . (ANTUNES, 2015; RAYBAUD, 2007). A Tabela 1 apresenta

todos os parâmetros LJ e as cargas parciais do nanotubo. As interações cruzadas LJ entre nanotubo/nanotubo e nanotubo/fluido também foram contabilizadas pelas regras de mistura de Lorentz-Berthelot.

Tabela 1 – Parâmetros LJ e cargas parciais dos rótulos atômicos das estruturas do nanotubo e das moléculas

Molécula/Nanotubo	Átomo ou grupo	ϵ (kcal mol ⁻¹)	σ (Å)	Carga Parcial (e)
EtSH	S	0,46	3,620	-0,377
	H	0,00	0,000	0,206
	CH ₂	0,09	3,950	0,171
	CH ₃	0,19	3,750	0,00
Me ₂ S	S	0,39	3,580	-0,300
	CH ₃	0,19	3,750	0,150
Tiofeno	S	0,36	3,600	0,000
	CH	0,10	3,690	0,000
Nanotubo	Mo _{borda}	0,12	4,430	0,750
	Mo	0,12	4,430	0,500
	S	0,50	3,340	-0,250

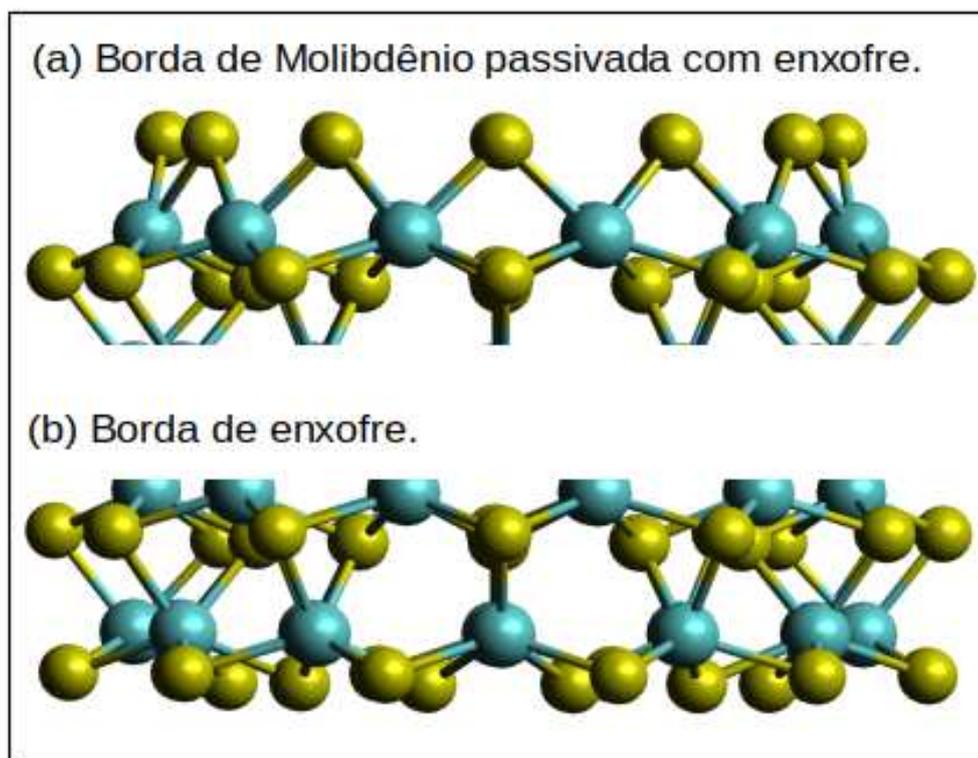
*Mo_{borda} representa o molibdênio na borda do NT, passivado com enxofre. A carga parcial deste átomo de Mo foi aumentada para manter a neutralidade de carga do NT.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Analisando os dados da Tabela 1, pode-se perceber que, para a molécula de etanotiol, o átomo de hidrogênio não possui valores de potencial LJ, ou seja, há interação puramente eletrostática com o sistema. Em contrapartida, o pseudoátomo metálico apresenta apenas valores de potencial LJ, não ocorrendo interação coulombiana. Esses fatores poderiam gerar uma instabilidade no cálculo, entretanto, o campo de força utilizado foi fitado de forma que

essa instabilidade não ocorresse. As interações entre a unidade metálica e o átomo de enxofre impedem a sobreposição entre os átomos.

Figura 11 – Representação das bordas do Nanotubo de MoS_x : (a) Borda de molibdênio passivada com enxofre e (b) Borda de enxofre



Os átomos são representados pelas seguintes cores: Mo verde e S amarela.

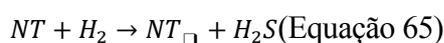
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Para a geração do reservatório com o fluido, uma caixa de simulação cúbica foi preenchida com 1000 moléculas. Uma simulação MD com duração de 50 ps no ensemble NPT ($P = 1 \text{ atm}$ e $T = 300 \text{ K}$) foi realizada a fim de equilibrar o sistema. Após a etapa de equilibração, uma outra simulação MD, alterando as dimensões do sistema, a $T = 300 \text{ K}$ com duração de 50 ps foi realizada para a unificação do fluido com o nanotubo, já que condições de contorno periódica foram usadas para todas as etapas. Obtendo-se o sistema de simulação unificado, uma etapa de equilibração foi feita no ensemble NPT ($P = 1 \text{ atm}$ e $T = 300 \text{ K}$), com duração de 1 ns e um *timestep* de 1 fs. A análise estatística foi feita com uma dinâmica

molecular também no ensemble NPT ($T = 300 \text{ K}$ e $P = 1 \text{ atm}$), com duração de 10 ns e um *timestep* de 1 fs.

4.3 ENERGIA LIVRE DE GIBBS DA FORMAÇÃO DE VACÂNCIA DE ENXOFRE

A variação de energia livre de Gibbs foi calculada para a seguinte reação química:



A energia livre de Gibbs de cada componente foi calculada à $320 \text{ }^{\circ}\text{C}$, usando $G = H - TS$. Por esta razão, tanto a entalpia (H) quanto a entropia (S) também foram calculadas neste valor de temperatura. No caso dos NT, apenas a energia eletrônica foi incluída no termo entálpico, enquanto a entropia foi considerada nula. Em outras palavras, a contribuição vibracional foi negligenciada, com base na aproximação proposta por Krebs *et al* (Krebs, 2008). Para a energia livre de Gibbs dos componentes do gás (H_2 e H_2S), as contribuições rotacionais e translacionais foram incluídas nos termos entálpico e entrópico. As equações abaixo resumem todas as contribuições para os NT (Equações 66 e 67) e os gases (Equações 68 e 69):

$$H_{NT} = E_{\text{eletrônica}} \text{ (Equação 66)}$$

$$S_{NT} = 0 \text{ (Equação 67)}$$

$$H_{\text{gás}} = E_{\text{eletrônica}} + E_{\text{rotacional}} + E_{\text{translacional}} + RT \text{ (Equação 68)}$$

$$S_{\text{gás}} = S_{\text{rotacional}} + S_{\text{translacional}} \text{ (Equação 69)}$$

O termo RT da Equação (68) surge da contribuição PV_{molar} da equação de entalpia ($H = U + PV_{\text{molar}}$). Na Equação (66), o termo PV_{molar} foi desprezado porque o volume molar dos gases são consideravelmente superiores aos dos NT.

4.4 CÁLCULO DAS BARREIRAS DE REAÇÃO

Os estados de transição ao longo do caminho de energia mínima (MEP) e as barreiras de energia do processo estudado foram obtidos usando o CI-NEB (*climbing image nudged elastic band*) (^aHENKELMAN, 2000; ^bHENKELMAN, 2000). Uma sequência de réplicas (ou imagens), composta por 7 imagens, é criada e cada uma delas é conectada aos vizinhos por uma mola “virtual”, de constante k . Com isso, forma-se uma representação discreta das imagens do caminho de reação, a partir da configuração do reagente (R) até a configuração do produto (P). A representação do caminho criada pelas imagens e as molas simulam uma fita elástica.

Na primeira etapa deste método, as imagens são geradas ao longo de uma linha reta por interpolação linear. Em seguida, um algoritmo de otimização é aplicado para relaxar as imagens para que a fita elástica convirja para o MEP. O critério de convergência foi baseado nos componentes vetoriais das forças atômicas perpendiculares ao caminho. Todas as imagens foram relaxadas até todos os seus componentes de força serem inferiores a $0,1 \text{ eV Bohr}^{-1}$.

5 RESULTADOS

Os resultados obtidos ao longo da pesquisa serão discutidos nos tópicos a seguir.

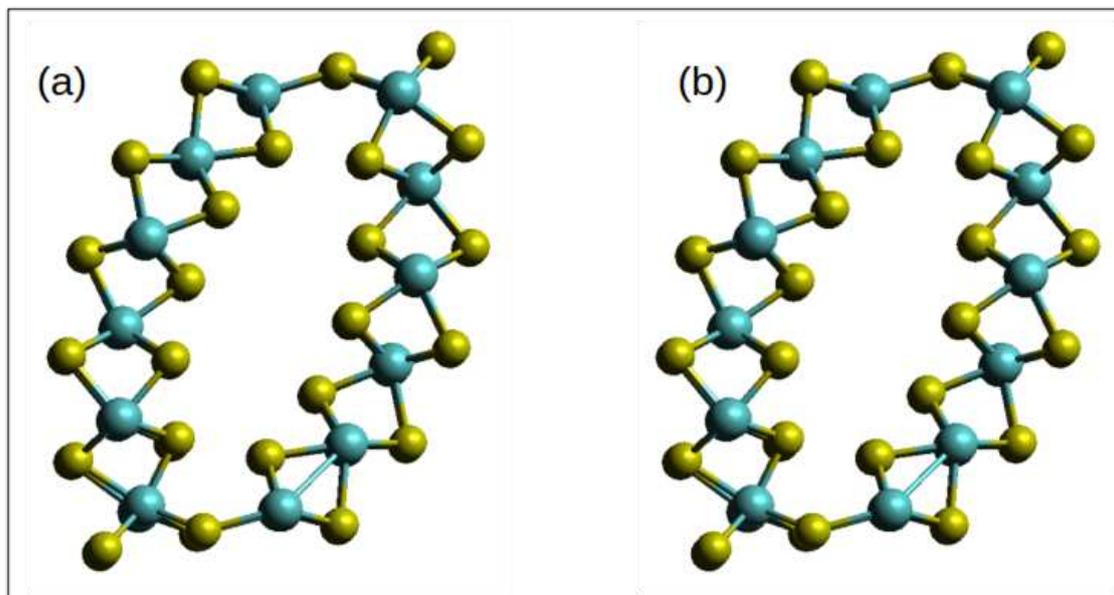
5.1 ESTUDO DO PLANO BASAL E FORMAÇÃO DE VACÂNCIAS POR CÁLCULOS DFT

Com as estruturas dos modelos de nanotubos de MoS₂ otimizadas via DFT, partiu-se para o estudo de formação de vacância de enxofre. Para isso, átomos de enxofre internos e externos foram removidos da estrutura e uma subsequente otimização de geometria foi realizada. Optou-se pelas estruturas com menores números de átomos, aquelas com vetores quirais iguais a 12×0 (*zigzag*) e 6×6 (*armchair*).

Para garantir que os ambientes vizinhos à vacância fossem os mesmos, realizou-se uma propagação das estruturas ao longo do vetor de translação dos tubos. O nanotubo com vetor quiral igual a 12×0 foi propagado duas vezes ao longo desse eixo, já o nanotubo com vetor quiral igual a 6×6 foi propagado quatro vezes. Os nanotubos do tipo *zigzag* apresentam um vetor de translação com módulo superior àquele do tipo *armchair*, sendo esse o motivo para um maior número de propagações.

A estrutura do tipo *armchair* sofreu uma grande distorção estrutural devido à retirada de um átomo de enxofre (Figura 12). Durante a otimização de geometria da estrutura com vacância interna, um átomo de enxofre da camada externa migra para o interior do nanotubo, formando uma vacância externa. Em outras palavras, as estruturas otimizadas de ambos os testes são equivalentes e percebe-se uma tendência do nanotubo em voltar para a forma mássica. Sendo assim, não é possível estabelecer uma preferência na formação de vacância, visto que as energias total de ambos os sítios de vacância (interna e externa) são bem similares (abaixo de 1 kcal mol^{-1}).

Figura 12 – Estruturas otimizadas com vacância de enxofre para os nanotubos de MoS₂: (a) forma *armchair* (6 × 6) e vacância interna; (b) forma *armchair* (6 × 6) e vacância externa



Nota: Os átomos de Mo são representados pela cor verde e os átomos de S pela cor amarela.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

O cálculo de energia eletrônica mostrou que, para a estrutura do tipo *zigzag*, a formação de vacância é favorecida na parte interna do nanotubo, conforme mostrado na Tabela 3. Essa informação sugere que esse tipo de material pode ter propriedades úteis na adsorção seletiva de moléculas, uma vez que, somente moléculas menores poderiam acessar a cavidade interna do nanotubo (NT). As estruturas otimizadas para a formação de vacâncias estão presentes na Figura 13.

Ao contrário do comportamento apresentado pelo NT (6 × 6), o NT (12 × 0) não sofreu distorção, o que indica que o diâmetro utilizado nos cálculos foi suficiente para a estabilidade da estrutura. Sendo assim, simulações de dopagem com cobalto como átomo promotor foram realizadas apenas para o NT (12 × 0). A estrutura *zigzag* (12 × 0) dopada com um átomo de cobalto será chamada ao longo do texto de NT-Co e a estrutura *zigzag* (12 × 0), sem o átomo promotor, será chamada de NT.

Analisando novamente a Figura 13 e os valores de energia descritos na Tabela 2, a retirada de um átomo de enxofre interno ou de um átomo externo, da estrutura dopada com um átomo de cobalto, levam para uma estrutura contendo a mesma geometria.

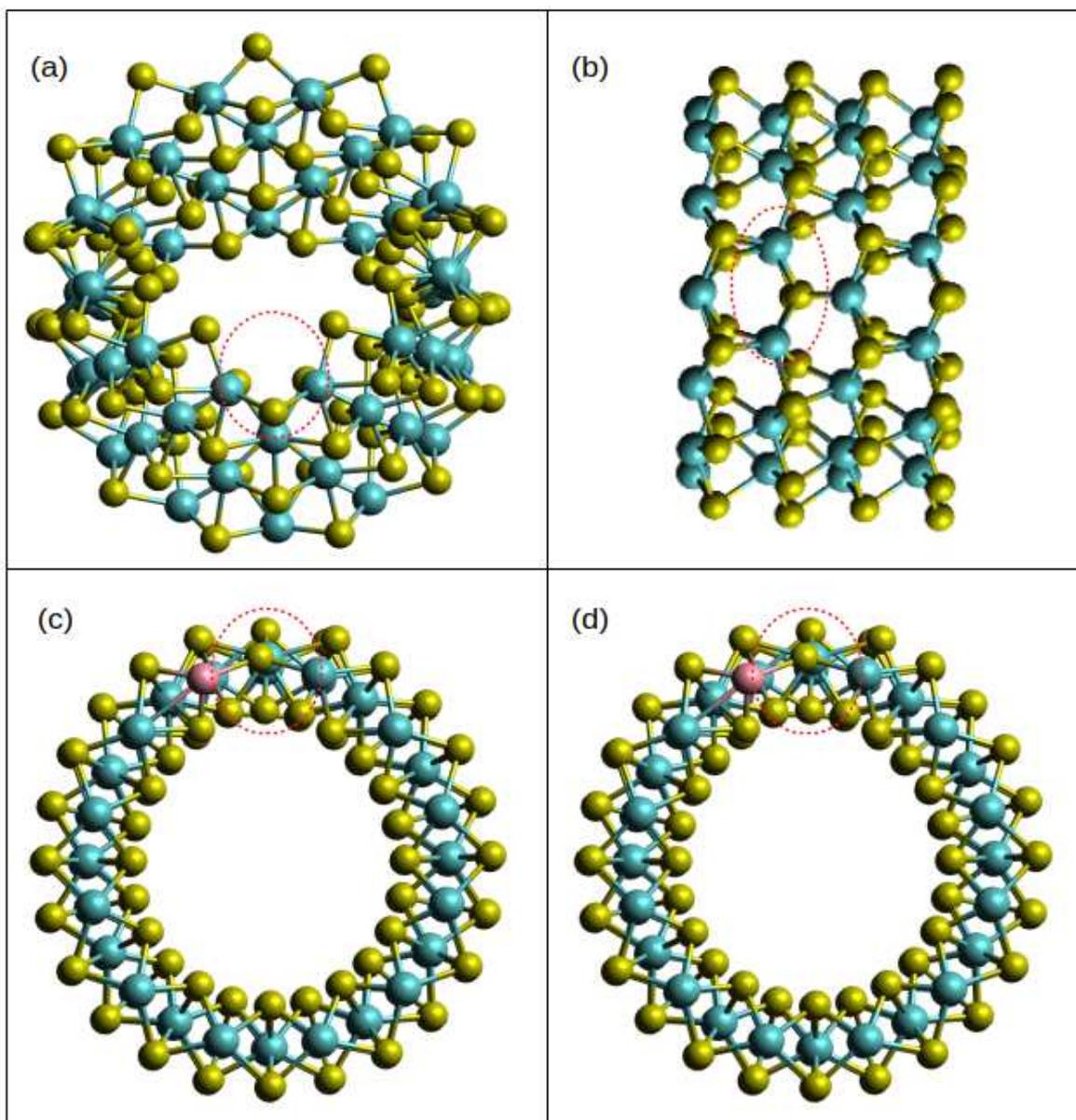
Tabela 2 – Variação de energia eletrônica para as estruturas com vacância de enxofre interna e externa

Estrutura	Energia (kcal mol ⁻¹)	Energia (eV)
NT (12 x 0) vacância interna	0,0	0,00
NT (12 x 0) vacância externa	37,8	1,64
NT (6 x 6) vacância externa	0,0	0,00
NT (6 x 6) vacância interna	0,1	0,00
NTCO vacância interna	0,1	0,00
NTCO vacância externa	0,0	0,00

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 13 – Estrutura otimizada para MoS₂ NT com vacâncias de enxofre:

(a) NT_{vacância interna}, (b) NT_{vacância externa}, (c) NT-Co_{vacância interna} e (d) NT-Co_{vacância externa}



Nota: Os átomos são representados pelas seguintes cores: Mo verde, S amarela e Co rosa.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor. / Adaptado de HADDAD (2022).

Após a formação de vacância, nas estruturas NT e NT-Co, não ocorreram mudanças significantes no vetor de translação e no diâmetro dos nanotubos. As distâncias entre os átomos de enxofre ao longo dos eixos x e y foram calculadas para estimar o diâmetro dos NT. Os valores mostram que os NT não sofrem nenhuma distorção, pois as diferenças entre os

diâmetros, medidos ao longo das direções x e y , estão abaixo de $0,7 \text{ \AA}$. Esses valores estão resumidos na Tabela 3.

Tabela 3 – Vetores e distâncias entre os átomos de enxofre^a

Estrutura	$ \vec{T} $	Distância S–S no eixo x (Å)	Distância S–S no eixo y (Å)	$ direçãox - direçãoy $ (Å)
NT	3,10	16,17	16,25	0,08
NT vacância interna	3,10	15,91	16,43	0,52
NT vacância externa	3,10	16,19	16,28	0,09
NTCo-dopado	3,11	16,03	16,38	0,35
NTCo-dopado vacância interna	3,11	15,90	16,52	0,62
NTCo-dopado vacância externa	3,11	15,90	16,52	0,62

^aO vetor de translação foi dividido por $\sqrt{3}$. A última coluna indica a diferença entre as distâncias S–S ao longo dos eixos x e y . Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Com as estruturas otimizadas, estudou-se a energética da reação de formação de vacância nos nanotubos, para a estrutura sem o átomo dopante e com o átomo de cobalto, seguindo a equação química 2 presente na metodologia e também descrita como:



onde NT simboliza o Nanotubo e \square representa a estrutura defeituosa com uma vacância de enxofre. A equação abaixo foi utilizada para computar a energia de formação de vacância:

$$\Delta E_{vacância} = E_{H_2S} + E_{NT_{\square}} - E_{H_2} - E_{NT} \text{ (Equação 58)}$$

onde os termos do lado direito da equação denotam as energias totais DFT de todas as espécies químicas da equação química 2.

A Tabela 4 apresenta as energias de formação de vacância. Esses valores de energias mostram que para o NT, sem átomo dopante, a vacância interna de enxofre é favorecida com uma diferença de energia de $39,24 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($1,70 \text{ eV}$) em relação a estrutura com vacância externa. Esta notável diferença de energia pode ser atribuída às distâncias mais próximas entre os átomos de enxofre internos do NT. Desse modo, a menor distância entre os átomos de enxofre dentro do canal é aproximadamente $3,00 \text{ \AA}$ e, fora do NT essa distância é de aproximadamente $3,45 \text{ \AA}$. Pode-se argumentar que a repulsão eletrostática entre os átomos de enxofre dentro do NT é maior, o que favorece a formação de vacâncias em termos de energia total. Esta característica sugere uma potencial capacidade seletiva para processos como HDS, que envolvem compostos de cadeias carbônicas lineares. Por outro lado, para o NT-Co, a remoção de ambos os átomos de enxofre (interno e externo) levam à mesma estrutura, tendo o mesmo valor de energia de formação de vacância.

No caso do NT sem cobalto, a energia de formação de vacância foi de $23,54 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($1,02 \text{ eV}$), sendo essa energia maior do que a calculada para a superfície de MoS_2 (1 0 – 1 0), que foi igual a $8,07 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($0,35 \text{ eV}$) (SHANG, 2019). Entretanto, essa energia é inferior à energia de formação de vacância calculada para a monocamada de MoS_2 ($57,80 \text{ kcal mol}^{-1}$), conforme pode ser visto na Tabela 5.

Para a estrutura dopada com um átomo de cobalto, foi encontrada uma energia de formação negativa de $-15,81 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($-0,68 \text{ eV}$), indicando que a formação de vacância de enxofre torna-se energeticamente espontânea quando incorpora-se um átomo de cobalto na estrutura do NT. Além disso, este valor também é menor do que o encontrado para a monocamada dopada com cobalto ($16,30 \text{ kcal mol}^{-1}$).

A variação da energia livre de Gibbs foi calculada à $320 \text{ }^\circ\text{C}$, a fim de verificar a espontaneidade da formação de vacância na temperatura normalmente utilizada em processos de HDS. Os valores encontrados podem ser observados na Tabela 5.

Tabela 4 – Energia de Formação de vacância e Energia Livre de Gibbs^a

Estrutura	Energia de formação de vacância (kcal mol ⁻¹)	Energia livre de Gibbs à 320 °C (kcal mol ⁻¹)
NT vacância interna	23,54	13,06
NT vacância externa	62,78	52,30
MoS ₂ monocamada	57,80	47,32
NT-Co vacância interna	-15,81	-26,29
NT-Co vacância externa	-15,81	-26,29
MoS ₂ -Co monocamada	16,30	5,83

^aA Energia Livre de Gibbs para os gases (H₂ e H₂S) foi calculada em 1 atm. Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

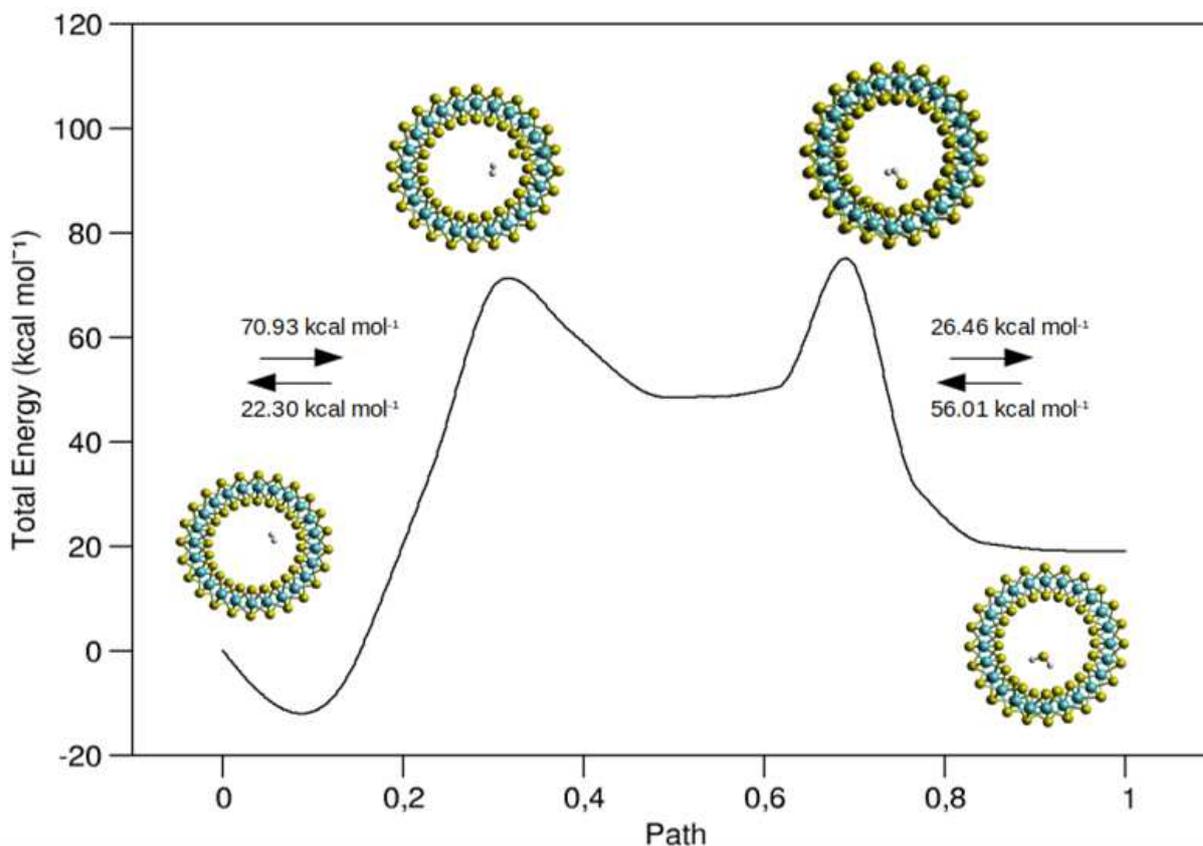
Como pode ser visto na Tabela 4, as variações das energias livre de Gibbs tornam-se menores após a dopagem com o átomo de cobalto, especialmente para o nanotubo, uma vez que, o valor passa a ser negativo na temperatura de 320 °C. Esses resultados sugerem que o enrolamento de uma monocamada de MoS₂, promove a formação de vacâncias de enxofre, gerando assim o sítio catalítico favorável para HDS.

5.2 CÁLCULOS DE CAMINHO DE REAÇÃO

Os caminhos de energia mínima para as reações de formação de vacância foram calculados para as estruturas dos nanotubos, com e sem o átomo de cobalto, e para as estruturas da monocamada de MoS₂, também com e sem o átomo dopante.

A formação de vacância de enxofre no NT foi caracterizada por duas barreiras de ativação, conforme pode ser visto na Figura 14. A primeira barreira consiste na formação de uma ligação S–S na parede interna do NT e a segunda está relacionada ao átomo de enxofre mais externo que se aproxima da molécula de H₂, formando H₂S. Os valores obtidos para as barreiras de energia das duas etapas foram 70,93 e 26,46 kcal mol⁻¹, respectivamente.

Figura 14 – Cálculo do caminho de energia mínimo (MEP) para a formação de vacância de enxofre no NT

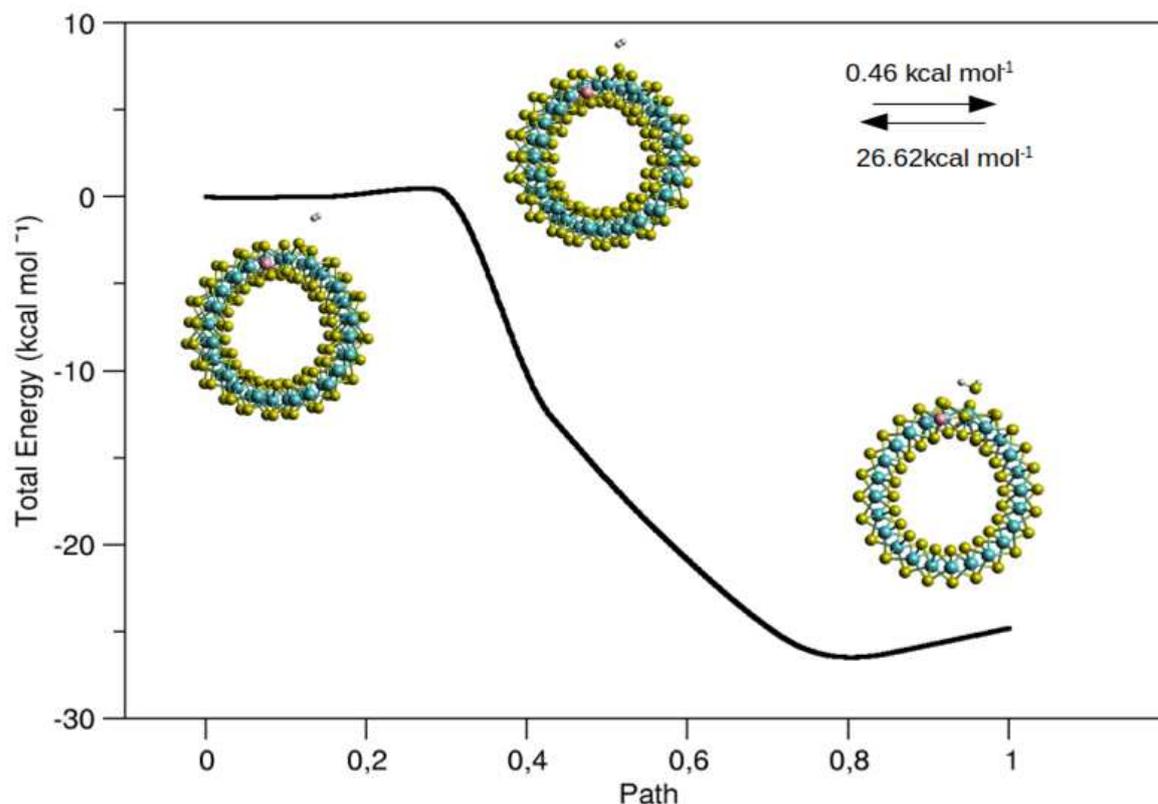


Nota: Os átomos são representados pelas seguintes cores: Mo verde, S amarela e H branca.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor. / Adaptado de HADDAD (2022).

No caso do estudo de vacância de enxofre no NT-Co, a formação da molécula de H_2S ocorre através de uma única etapa (Figura 15) e a barreira calculada está abaixo de $1,00 \text{ kcal mol}^{-1}$, o que está dentro do erro do método. Por esta razão, pode-se concluir que esta formação de vacância não é ativada, ou seja, para formar a vacância é necessário pouquíssima energia ($0,46 \text{ kcal mol}^{-1}$).

Figura 15 – Cálculo do caminho de energia mínimo (MEP) para a formação de vacância de enxofre no NTC_o

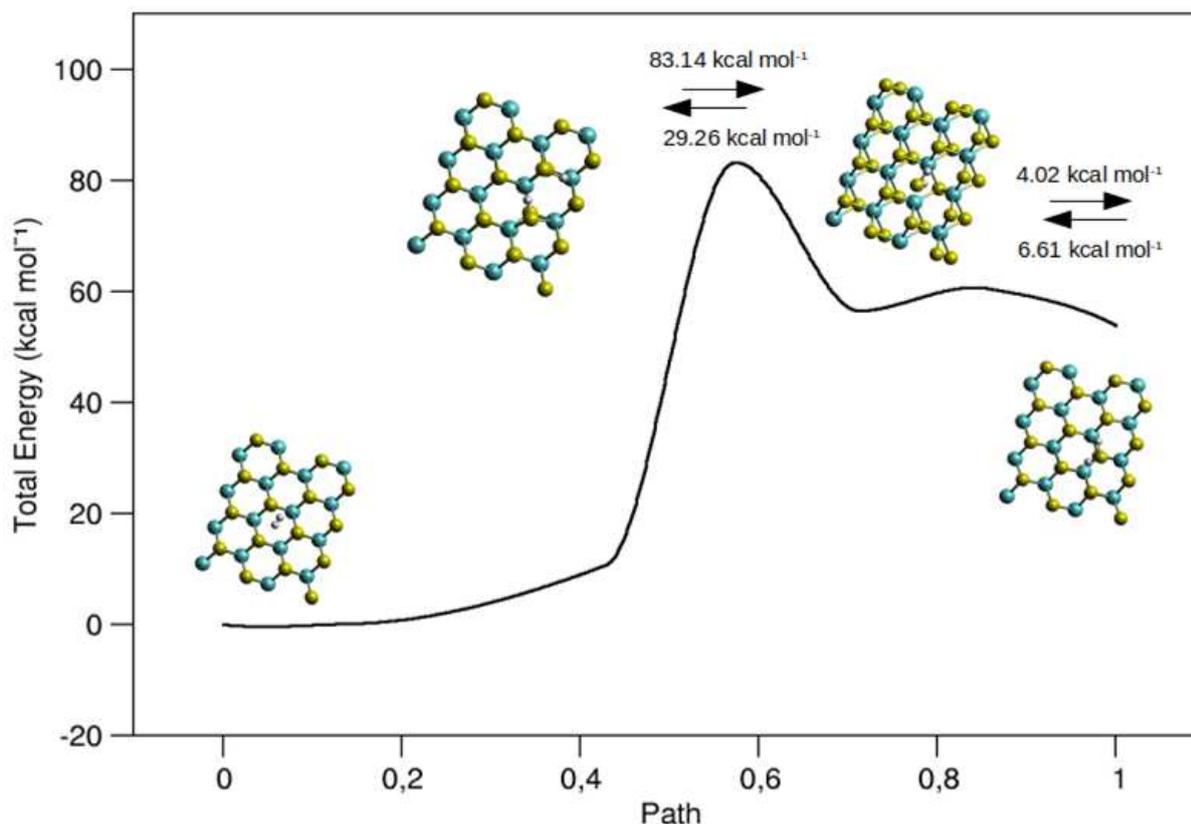


Nota: Os átomos são representados pelas seguintes cores: Mo verde, S amarela, Co rosa e H branca.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor. / Adaptado de HADDAD (2022).

A Figura 16 mostra as barreiras de energia para a monocamada de MoS₂, sem o átomo dopante. Inicialmente, a ligação da molécula de H₂ é quebrada formando um estado de transição com dois grupos –SH, seguida de uma subsequente migração de um átomo de hidrogênio mais próximo aos átomos de molibdênio. A barreira de energia para esse processo é igual a 83,14 kcal mol⁻¹. A segunda etapa é composta pela formação da molécula de H₂S na superfície, sendo a barreira de energia para esse processo igual a 4,02 kcal mol⁻¹.

Figura 16 – Cálculo do caminho de energia mínimo (MEP) para a formação de vacância de enxofre na monocamada de MoS₂

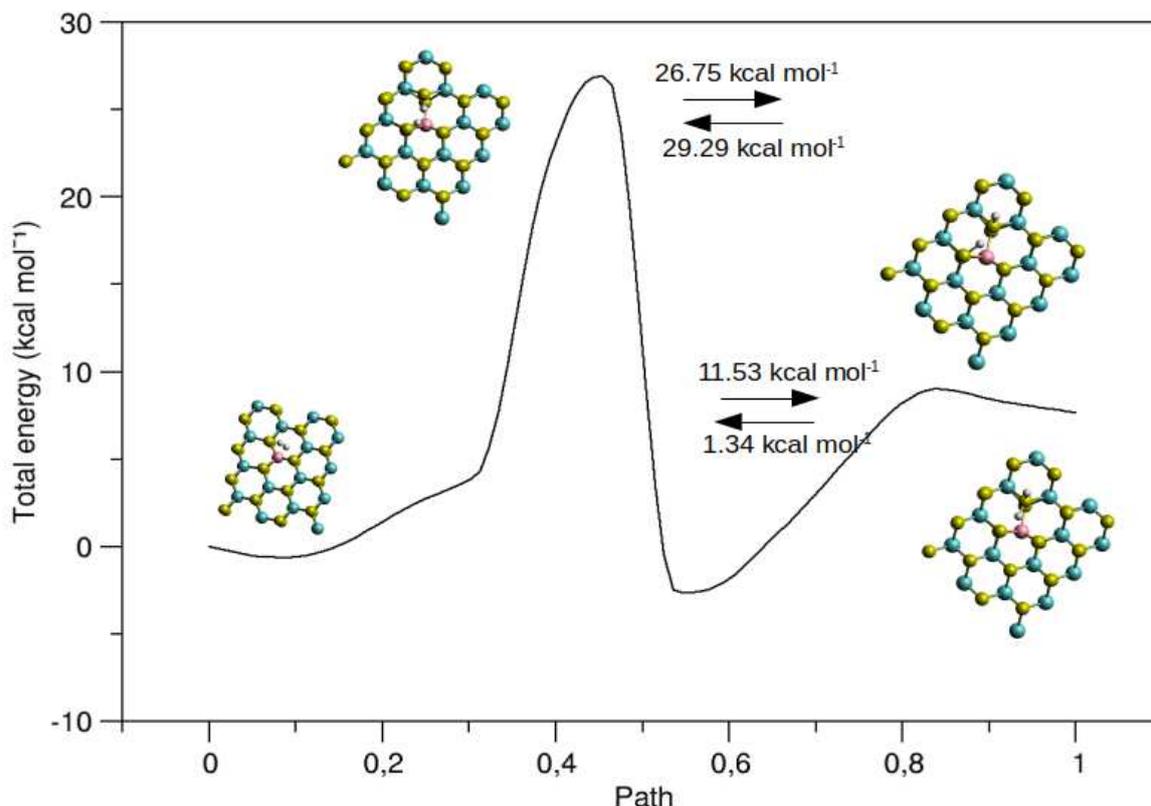


Nota: Os átomos são representados pelas seguintes cores: Mo verde, S amarela e H branca.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor. / Adaptado de HADDAD (2022).

Da mesma forma que ocorreu para a monocamada de MoS₂, a etapa inicial da formação de vacância de enxofre na monocamada de MoS₂ dopada com um átomo de cobalto (Figura 17) consiste na formação de dois grupos -SH na superfície. No entanto, o valor para a barreira de energia desse processo é 26,75 kcal mol⁻¹, sendo menor do que a barreira para a monocamada não dopada. A segunda etapa também corresponde à migração de um átomo de hidrogênio para um grupo -SH, finalmente, gerando uma molécula de H₂S. A barreira de energia desta última etapa foi de 11,53 kcal mol⁻¹. Vale ressaltar que o mínimo local correspondente aos grupos -SH, localizados na monocamada de MoS₂ dopada com Co, é o mais baixo ao longo do caminho. Isso indica que a monocamada dopada é mais adequada para processos de hidrogenação, uma vez que os sítios -SH estão mais bem estabilizados neste caso. As barreiras energéticas demonstram que a substituição do molibdênio por cobalto também diminui a energia de ativação da formação de vacância de enxofre.

Figura 17 – Cálculo do caminho de energia mínima (MEP) para a formação de vacância de enxofre na monocamada de MoS₂ dopada com Co



Nota: Os átomos são representados pelas seguintes cores: Mo verde, S amarela, Co rosa e H branca.

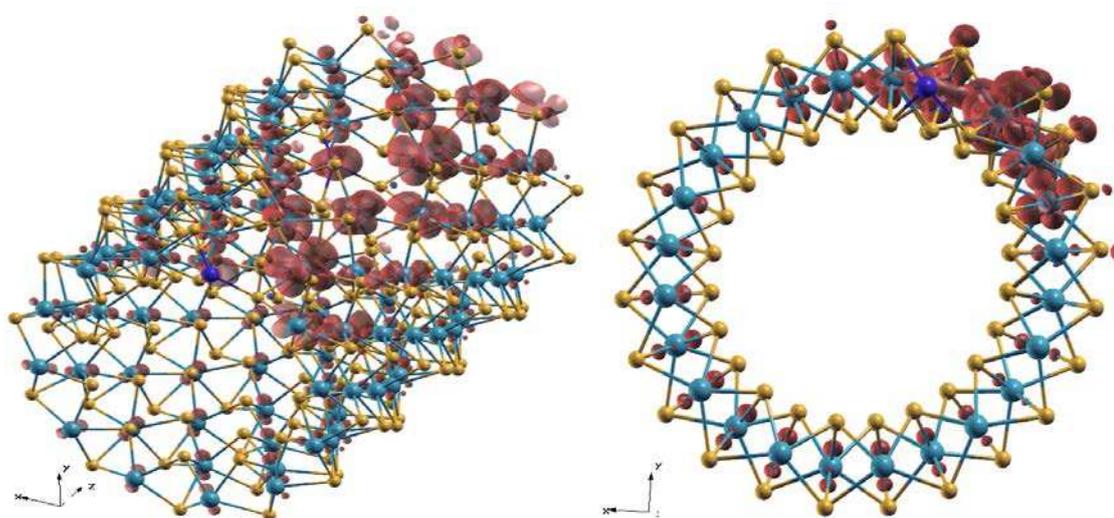
Fonte: Elaborado pelo próprio autor. / Adaptado de HADDAD (2022).

5.3 POLARIZAÇÃO DE SPIN

Sabe-se que o cobalto é um metal de transição situado no grupo 9 da tabela periódica dos elementos químicos e apresenta camada aberta, ou seja, pode possuir elétrons desemparelhados. A fim de levar em consideração esse fato no cálculo, precisa-se computar a polarização de spin, sendo definida pela diferença da densidade eletrônica *up* e *down* ($n_{up}(\vec{r}) - n_{down}(\vec{r})$). Para o cálculo com nanotubo dopado com cobalto sem vacância, encontramos uma magnetização total ($\int n_{up}(\vec{r}) - \int n_{down}(\vec{r}) d\vec{r}$) igual a $3,00 \mu_B$ e uma magnetização absoluta ($\int |n_{up}(\vec{r}) - n_{down}(\vec{r})| d\vec{r}$) igual a $3,94 \mu_B$. Entretanto, não foi esse comportamento observado quando

ocorre a formação de vacância. Ao retirarmos um átomo de enxofre da estrutura, a magnetização total passa ser $0,00 \mu_B$, assim como a magnetização absoluta. Esses valores também foram observados para a monocama dopada com um átomo de cobalto. O mapa da polarização de spin para a estrutura do tipo *zigzag* NT-Co sem vacância pode ser visto na Figura 18, onde o valor de isosuperfície foi de $0,001 \text{ Bohr Ry}^{-3}$.

Figura 18 – Diferença de densidade de spin para o NT-Co sem vacância



Nota: Os átomos são representados pelas seguintes cores: Mo azul claro, S amarela e Co azul escuro. O corte de isosuperfície de ambas as figuras é de $0,001 \text{ elétrons Bohr}^{-3}$. Lóbulos vermelhos representam a polarização de spin nos átomos do NT.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor. / Adaptado de HADDAD (2022).

Escolhemos medir quantitativamente a polarização de spin pela diferença de cargas de Bader *up* menos as cargas de Bader *down* (ou seja, a polarização de cargas de Bader). Percebe-se que a polarização de carga de Bader é vista tanto no átomo de cobalto ($0,29 e$) como nos átomos de molibdênio vizinhos ($0,25 e$), sendo a maior polarização ($0,63 e$) no átomo de molibdênio mais próximo ao átomo de cobalto. Em contraste, os átomos de enxofre não possuem valores significativos de polarização. A análise quantitativa e o mapa de polarização de spin (Figura 18) mostram que a polarização de spin está localizada perto da vacância de enxofre.

5.4 ESTUDOS DAS INTERAÇÕES NT/FLUIDOS POR DINÂMICA MOLECULAR

O estudo de formação de vacância mostrou que para o nanotubo sem o átomo promotor, a vacância interna é favorecida em relação a vacância externa. Por outro lado, para o nanotubo promovido com um átomo de cobalto, o teste de formação de vacância levou para a geração de um sítio intermediário na parede do tubo, permitindo tanto o acesso interno quanto externo das moléculas sulfuradas.

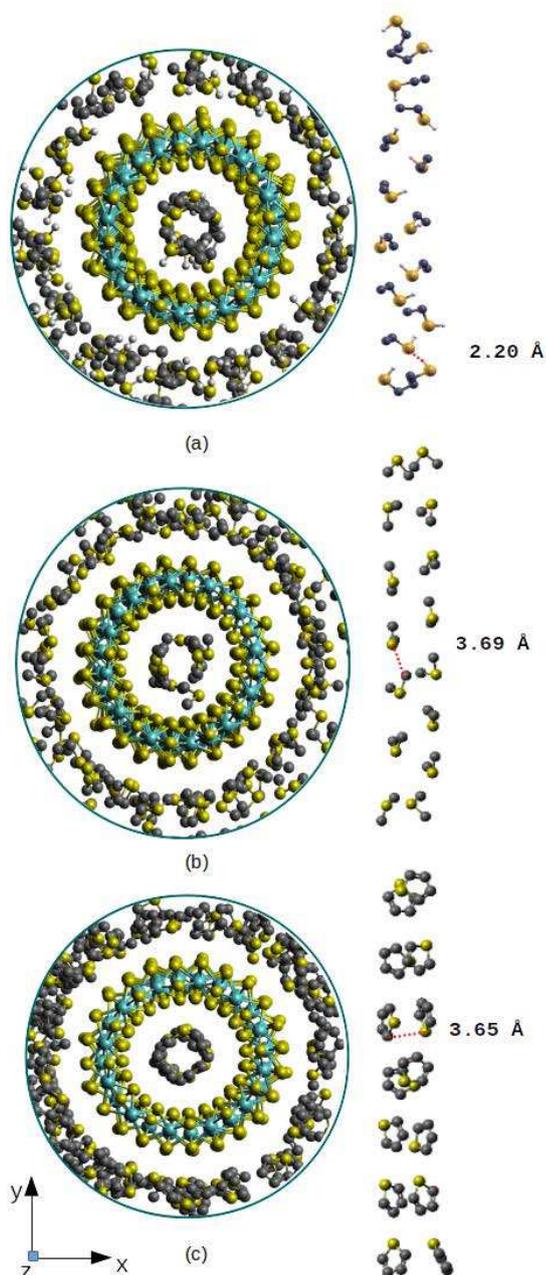
Por esta razão, antes do estudo da quimissorção de moléculas por meio de cálculos DFT, simulações de dinâmica molecular baseadas em campo de força foram realizadas para o NT em contato com os fluidos de etanotiol, dimetil sulfeto e tiofeno, a fim de confirmar se as moléculas são capazes de acessar os canais. O uso de uma estrutura não defeituosa (sem vacância) para as simulações DM é justificado porque os resultados estruturais indicaram que o diâmetro e a forma cilíndrica dos NT não são substancialmente afetados após a remoção de um átomo de enxofre.

Na Figura 19 podemos observar as estruturas equilibradas dos sistemas que compreendem o fluido/NT. Como pode ser visto, as moléculas são capazes de entrar no canal do NT e, além disso, apresentam um certo grau de ordem estrutural entre elas.

No caso do etanotiol (Figura 19 (a)), interações mais fortes entre as moléculas ($\sim 2,20$ Å) foram observadas em comparação com as outras moléculas estudadas (acima de $3,60$ Å). Este fato é facilmente explicado pela forte interação eletrostática intermolecular entre os átomos de hidrogênio com os átomos de enxofre das moléculas vizinhas.

Para o dimetil sulfeto, as distâncias características entre as moléculas dentro do canal foram de $3,69$ Å (Figura 19 (b)), sugerindo a presença de interações intermoleculares mais fracas. Em relação ao tiofeno (Figura 19 (c)), embora as distâncias intermoleculares sejam maiores em comparação com etanotiol, as moléculas foram dispostas de acordo com seus planos moleculares, ou seja, as moléculas adsorvidas foram orientadas paralelamente umas às outras.

Figura 19 – Estruturas equilibradas para os sistemas fluido/nanotubo: (a) NT + etanotiol, (b) NT + dimetil sulfeto e (c) NT + tiofeno



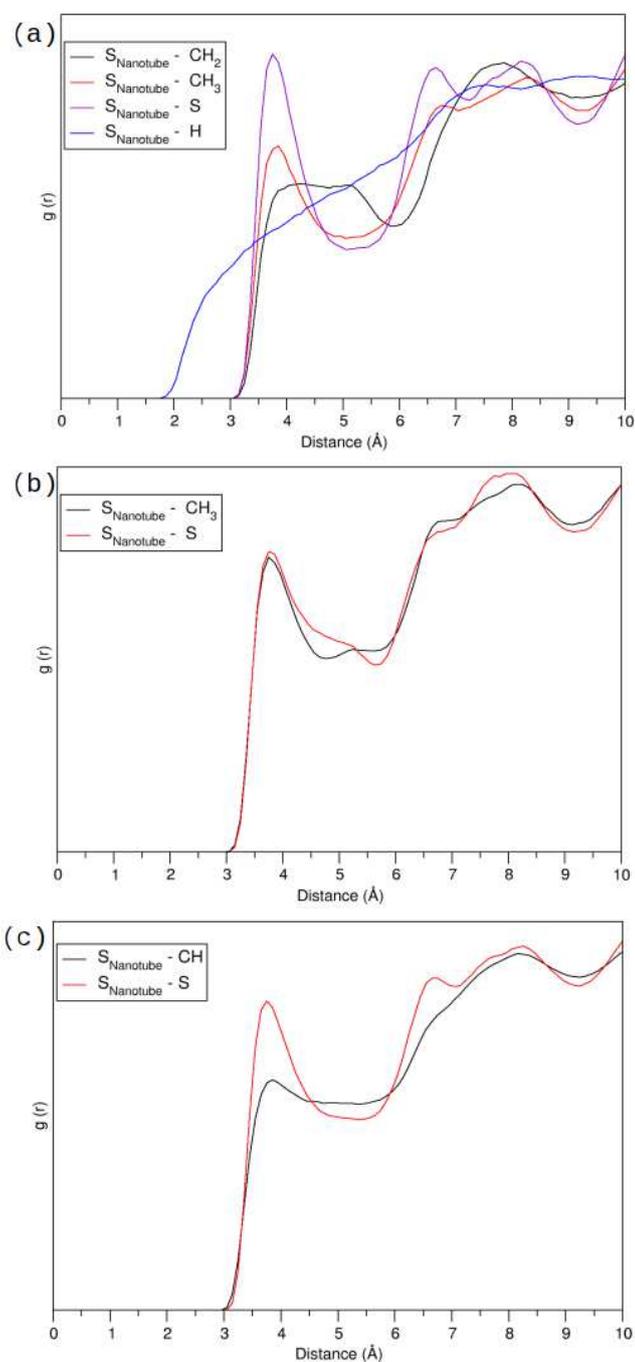
Nota: Os átomos são representados pelas seguintes cores: Mo verde, S amarela e C cinza.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor. / Adaptado de HADDAD (2022).

Analisando os gráficos de função de distribuição radial, percebe-se que para todos os casos estudados a interação molécula/nanotubo é de natureza fraca, uma vez que não há picos

agudos presentes nos gráficos. Há uma distância mínima entre o NT e o fluido, que pode ser observada de forma ilustrativa na Figura 19. Para a molécula de etanotiol (Figura 20 (a)), a menor distância ocorre em 1,8 Å (entre os átomos de H da molécula e de S do nanotubo) A distância característica entre os carbonos metílicos e metilênicos com o nanotubo foi próxima de 3,7 Å. As demais moléculas (Figura 20 (b) e (c)) apresentam um perfil da função de distribuição radial extremamente similar, sendo a distância mínima igual a aproximadamente 3,0 Å.

Figura 20 – Função de distribuição radial entre o átomo de enxofre do nanotubo e os átomos de carbono e enxofre das seguintes moléculas: (a) Etanotiol, (b) dimetil sulfeto e (c) Tiofeno

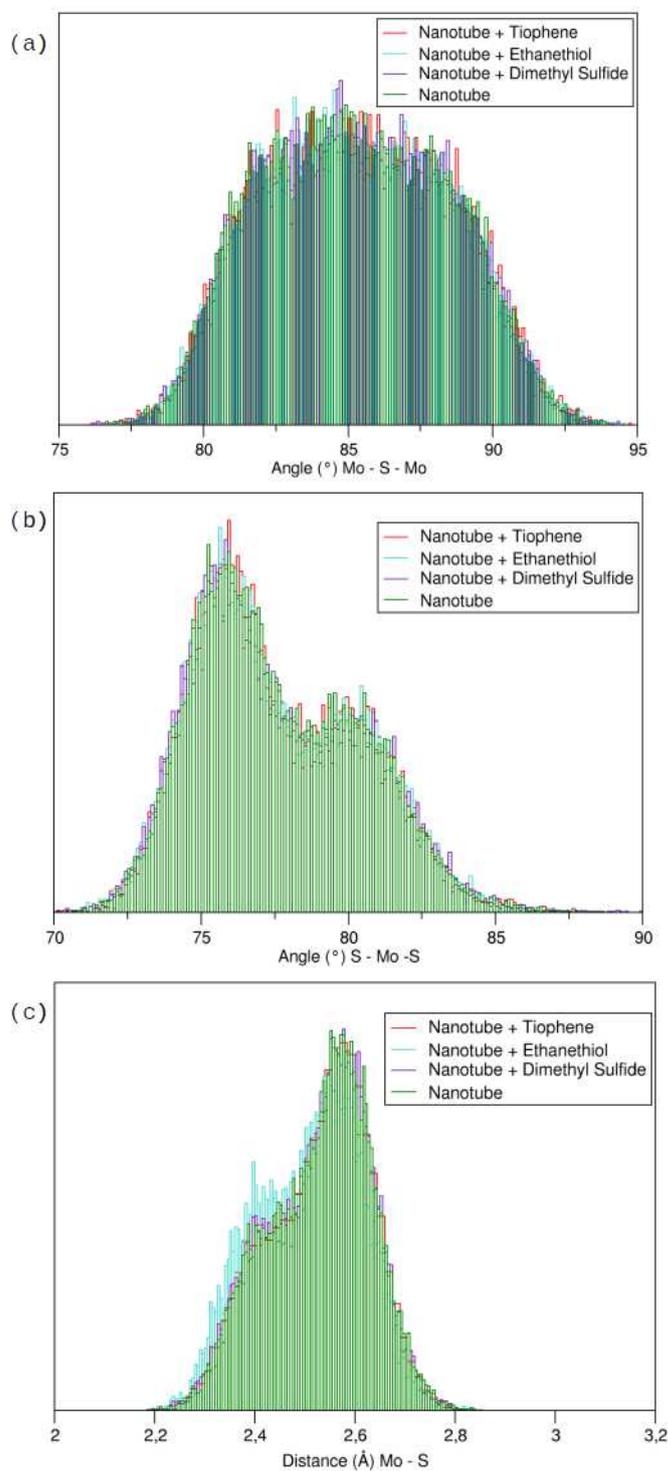


Fonte: Elaborado pelo próprio autor. / Adaptado de HADDAD (2022).

Alguns parâmetros estruturais como distância de ligação e ângulos do MoS_2 foram medidos para verificar se houve distorção do nanotubo quando em contato com o fluido.

Através dos histogramas presentes na Figura 21, percebe-se que não há distorção do tubo, uma vez que as distribuições de ligação e ângulo são semelhantes para o sistemas que compreendem o NT e o fluido, e o NT no vácuo. A distância média de ligação Mo-S, referente aos átomos de enxofre da borda, permanece igual a 2,4 Å e as demais distâncias de ligação Mo-S também apresentam o mesmo valor do nanotubo isolado no vácuo, igual a 2,7 Å (Figura 21 (c)). O mesmo comportamento é observado para os ângulos Mo-S-Mo e S-Mo-S, como pode ser visto nas Figuras 21 (a) e (b). Os ângulos Mo-S-Mo variam de 77,5 ° a 92,5 °, enquanto os ângulos S-Mo-S variam entre 72,5° e 85,0°.

Figura 21 – Histogramas. (a) Ângulos Mo-S-Mo; (b) Ângulos S-Mo-S; (c) Distâncias Mo-S



Fonte: Elaborado pelo próprio autor. / Adaptado de HADDAD (2022).

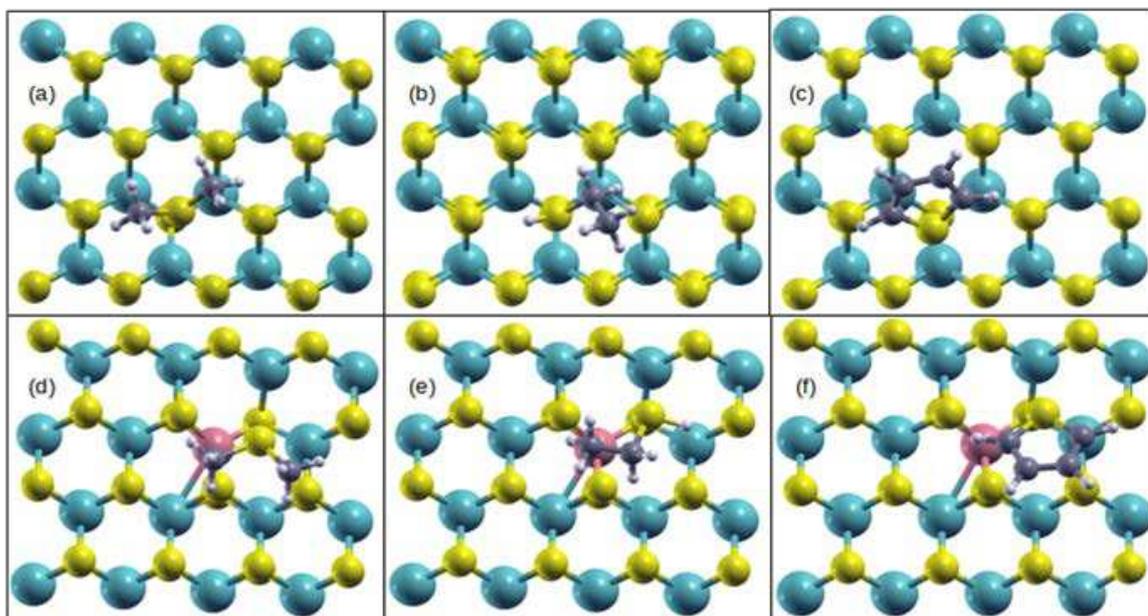
5.5 ADSORÇÕES POR SIMULAÇÃO VIA DFT

Após a conclusão de que as moléculas estudadas conseguem entrar nos canais do NT, suas adsorções foram simuladas através de cálculos DFT, a fim de determinar a força de interação entre as moléculas orgânicas e as vacâncias de enxofre. As simulações dos processos de adsorção foram realizadas para as estruturas dos NT, sem átomos dopantes e com o átomo de cobalto como promotor. Em ambos os casos, apenas a estrutura mais estável foi considerada para os cálculos DFT. Como já foi discutido anteriormente, para a estrutura sem o átomo de cobalto, a vacância de enxofre interna é energeticamente favorecida sobre a vacância externa. Quanto à estrutura dopada com um átomo de cobalto, uma vacância intermediária de enxofre foi formada, que permitiu a interação molécula/NT no exterior e no interior do NT. Assim, para esta última estrutura, foram testadas diferentes posições próximas a vacância. Esses testes foram realizados posicionando as moléculas dentro e fora do canal do NT. As estruturas otimizadas podem ser vistas nas Figuras 22 e 23 e a Tabela 6 -mostra as energias de adsorção para as estruturas mais estáveis. A energia de adsorção da molécula de etanotiol no NT com vacância e sem cobalto não foi incluído na Tabela 6 porque a molécula reagiu dentro do canal. Esta reação química será discutida separadamente dos outros casos em que as moléculas foram simplesmente adsorvidas.

Para efeito de comparação, o estudo de adsorção na monocamada de MoS₂ também foi realizado. Para todos os casos, as moléculas foram estabilizadas perto da vacância de enxofre. No caso da adsorção na monocamada sem átomo de cobalto, a distância entre os átomos de enxofre das moléculas e o átomo de molibdênio exposto do sítio de vacância foi de 4,07 Å, 4,21 Å e 4,49 Å para o dimetil sulfeto, etanotiol e tiofeno, respectivamente. Os átomos de hidrogênio (-CH₃, -CH₂ e -CH) das moléculas de dimetil sulfeto, etanotiol e tiofeno estavam próximos do átomos de enxofre da monocamada (Figuras 22 (a), (b) e (c)), com distâncias de aproximadamente 3,05 Å, 2,94 Å e 3,20 Å, respectivamente. No caso das adsorções na monocamada Co-dopada, as distâncias entre os átomos de enxofre das moléculas adsorvidas e o átomo de cobalto da vacância foram de 4,82 Å para dimetil sulfeto, 4,23 Å para etanotiol e 4,66 Å para tiofeno. As distâncias entre os átomos de enxofre e o átomo de molibdênio exposto (Figuras 22 (d), (e) e (f)) foram iguais 4,72 Å, 4,15 Å e 3,77 Å, enquanto os valores correspondentes às interações entre os átomos de hidrogênio (-CH₃, -CH₂ e -CH) e os átomos de enxofre da monocamada foram de 3,19 Å, 2,90 Å e 2,96 Å para dimetils ulfureto, etanotiol e tiofeno, respectivamente. Essas características estruturais são características de interações fracas entre as moléculas adsorvidas e

as monocamadas com vacância, que estão de acordo com as adsorções simuladas por DFT nas bordas reativas de MoS₂ (TODOROVA, 2007; RANGARAJAN, 2016).

Figura 22 – Adsorção de moléculas nas estruturas: (a) Monocamada de MoS₂/dimetil sulfeto; (b) Monocamada de MoS₂/etanotiol; (c) Monocamada de MoS₂/tiofeno; (d) Monocamada de MoS₂Co-dopada/dimetil sulfeto; (e) Monocamada de MoS₂Co-dopado/etanotiol e (f) Monocamada MoS₂Co-dopada/tiofeno



Nota: Os átomos são representados pelas seguintes cores: Mo verde, S amarela, Co rosa, C cinza e H branca.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor. / Adaptado de HADDAD (2022).

Para as adsorções no nanotubo, as moléculas dimetil sulfeto e tiofeno, ambas se estabilizaram no meio do canal do NT sem Co, as distâncias entre seus átomos de enxofre e o átomo de molibdênio exposto as vacância foram de 6,27 e 5,55 Å, respectivamente (Figuras 23 (a) e (b)). A distância entre os átomos de enxofre da parede interna do NT e os átomos de hidrogênio (–CH₂ e –CH) das moléculas de dimetil sulfeto e tiofeno, foram de 2,72 e 3,50 Å, respectivamente.

Para as adsorções no NT Co-dopado, ambas as moléculas foram estabilizadas preferencialmente fora do canal (Figuras 23 (c) e (d)). As distâncias entre o átomo de enxofre das moléculas e o átomo de cobalto do sítio da vacância foram 2,30 Å para dimetil sulfeto e

2,23 Å para o tiofeno, indicando que ambas as espécies estão quimicamente ligadas a parede do NT.

Figura 23 – Adsorção de moléculas nas estruturas: (a) NT_{vacância interna}/dimetil sulfeto, (b) NT_{vacância interna}//tiofeno, (c) NT-Co_{vacância}/dimetil sulfeto e (d) NT-Co_{vacância}/tiofeno



Nota: Os átomos são representados pelas seguintes cores: Mo verde, S amarela, Co rosa, C cinza e H branca. Fonte: Elaborado pelo próprio autor. / Adaptado de HADDAD (2022).

Embora as características estruturais apontem para uma interação mais forte entre as moléculas adsorvidas no NT-Co, em termos das energia de adsorção, as diferenças entre os valores das adsorções para as moléculas de dimetil sulfeto e tiofeno no NT-Co e no NT sem

dopagem, foram de apenas 1,38 e 0,87 kcal mol⁻¹ (aproximadamente 0,06 e 0,04 eV), respectivamente. Essa pequena diferença pode ser explicada pelas energias de formação de vacâncias do NT puro e do NT-Co. A inclusão de um átomo de Co no NT reduz a energia de formação de vacâncias, estabilizando a estrutura defeituosa. O mesmo não vale para o NT sem o átomo dopante, no qual a estrutura defeituosa é desestabilizada.

Para medir a força da interação entre as moléculas e o NT, as energias de interação foram calculadas para essas adsorções. Como pode ser observado na Tabela 5, as energias de interação calculadas para o NT sem Co, as quais variaram entre -14,00 e -11,00 kcal mol⁻¹, enquanto que aquelas computadas para o NT-Co foram inferiores a -26,00 kcal mol⁻¹. Esses valores demonstram que as interações entre o NT-Co e as moléculas adsorvidas são de fato mais fortes e as pequenas diferenças entre as energias de adsorção do tiofeno e do dimetil sulfeto são devido a estabilização da vacância na presença do átomo de cobalto. Vale ressaltar que a diferença entre a energia de adsorção e a energia de interação da estrutura relacionada ao dimetil sulfeto/NT-Co foi muito maior. Isso ocorre devido à quebra da ligação Co-S no NT após a adsorção da molécula de dimetil sulfeto próximo a vacância. A distância entre os átomos de cobalto e enxofre aumenta de 2,40 para 3,39 Å.

Tabela 5 – Energia de adsorção para as moléculas tiofeno, etanotiol e dimetil sulfeto adsorvidas nas estruturas com defeito de NT, NT-Co, MoS₂-Co e MoS₂

Estrutura	Energia de Adsorção (kcal mol ⁻¹)	Energia de interação (kcal mol ⁻¹)
NT _{vacância interna} /Dimetil Sulfeto	-10,73	-11,02
NT _{vacância interna} /Tiofeno	-13,28	-13,41
MoS ₂ _{monocamada} /Dimetil Sulfeto	-7,67	-7,77
MoS ₂ _{monocamada} /Tiofeno	-6,83	-6,91

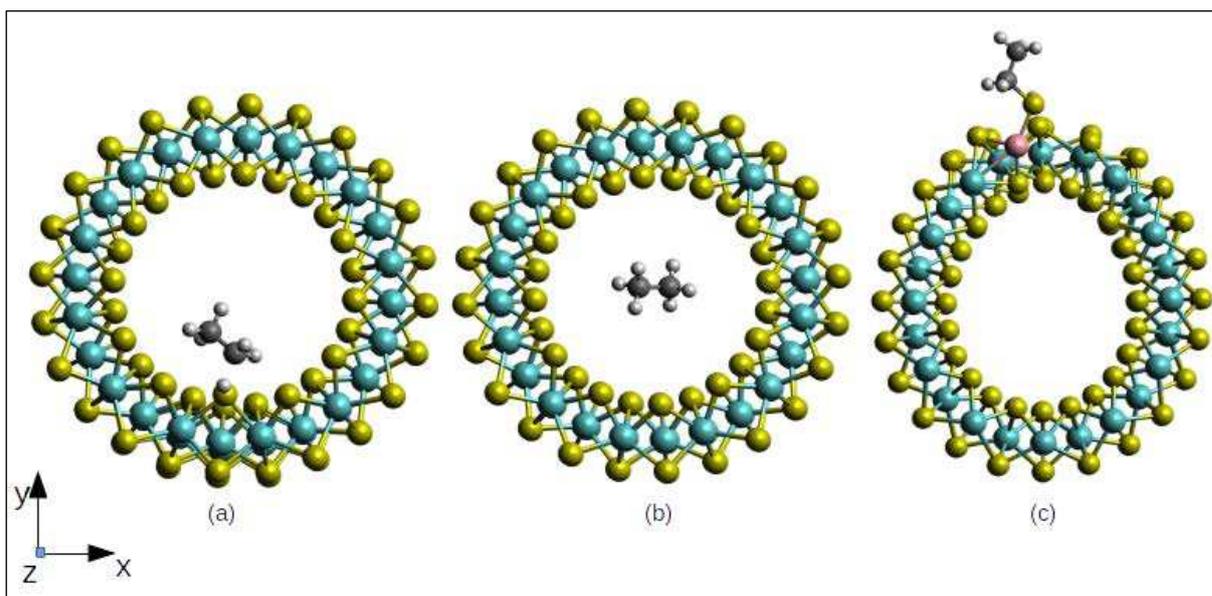
MoS ₂ monocamada/Etanotiol	-6,44	-6,60
NT-Co vacância interna/Dimetil Sulfeto	-9,35	-32,64
NT-Co vacância interna/Tiofeno	-12,41	-27,26
NT-Co vacância interna/Etanotiol	-26,46	-38,90
MoS ₂ - Co _{monocamada} /Dimetil Sulfeto	-6,28	-6,28
MoS ₂ - Co _{monocamada} /Tiofeno	-7,86	-7,80
MoS ₂ - Co _{monocamada} /Etanotiol	-7,57	-8,29

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Com relação à adsorção de etanotiol, para a estrutura com vacância e sem o átomo de cobalto, a molécula foi fortemente atraída para a vacância. Os átomos de enxofre e de hidrogênio do grupo tiol migraram para a vacância, restaurando a parede do NT. A distância entre o átomo de carbono metilênico e o átomo de enxofre foi de 1,95 Å. O átomo de hidrogênio, ligado ao átomo de enxofre agora ligado à parede do canal, ficou com uma maior distância em relação ao átomo de carbono metilênico (CH₂). A Figura 24 (a) ilustra o resultado final desta otimização geométrica. Uma vez que essa reação ocorreu, um segundo teste de otimização de geometria foi realizado girando o grupo -SH em direção ao grupo metilênico do átomo de carbono. A otimização da geometria levou à formação de etano, que se estabilizou no meio do canal, restaurando totalmente o NT (Figura 24 (b)). Esta última estrutura foi mais estável com uma diferença de energia de 85,39 kcal mol⁻¹

(aproximadamente 3,70 eV). Essas duas etapas mostram que o NT com vacância é capaz de levar a dessulfurização do etanotiol.

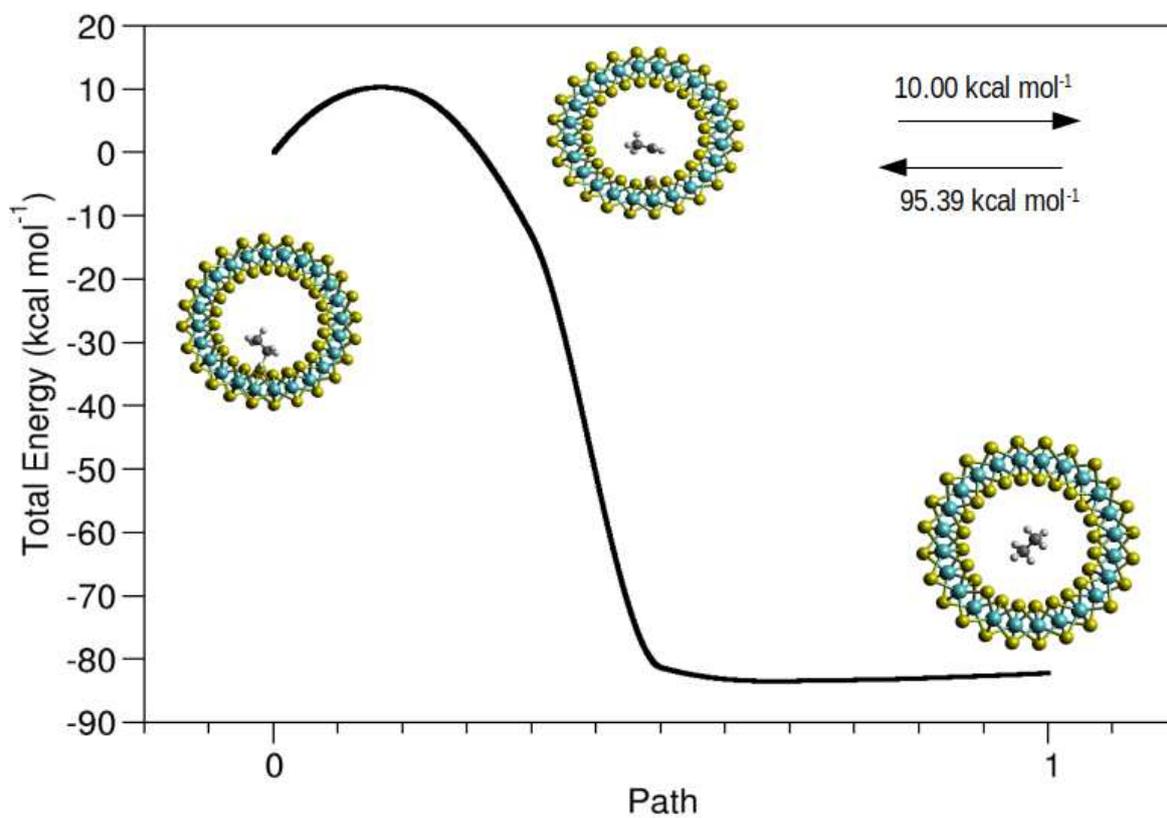
Figura 24 – Adsorção do etanotiol no NT: (a) NT_{Vacância interna}/etanotiol (1), (b) NT_{Vacância interna}/etanotiol (2) (leva a etano), (c) NT_{Co-dopado}/etanotiol



Nota: Os átomos são representados pelas seguintes cores: Mo verde, S amarela, Co rosa, C cinza e H branca. Fonte: Elaborado pelo próprio autor. / Adaptado de HADDAD (2022).

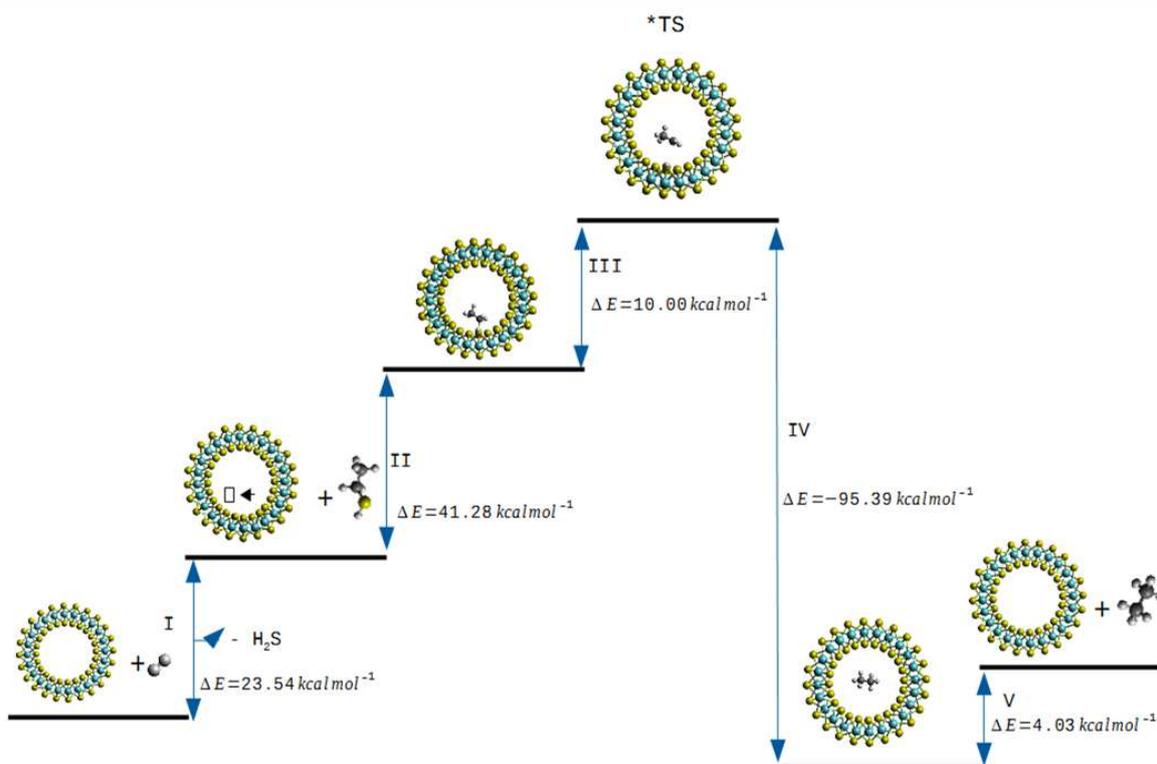
O caminho de menor energia para essa reação foi calculado pelo método CI-NEB (*climbing image nudged elastic band*) a fim de calcular a energia de ativação e o estado de transição. A Figura 25 descreve a barreira de energia desta reação, bem como as estruturas dos intermediários e o estado de transição. O valor calculado da barreira direta foi de 10,0 kcal mol⁻¹, enquanto a barreira inversa foi de 95,39 kcal mol⁻¹. Este resultado indica que uma vez que o átomo de hidrogênio do grupo –SH migra para a cadeia de carbono, o caminho inverso é improvável de acontecer devido à diferença significativa entre as barreiras energéticas. A Figura 26 mostra um esquema completo de formação de etano, a partir da formação de vacância de enxofre até a dessorção de etano.

Figura 25 – Caminho de energia mínimo calculado (MEP) para a formação de etano a partir de NT vacância interna/etanotiol



Nota: Os átomos são representados pelas seguintes cores: Mo verde, S amarela, C cinza e H branca. Fonte: Elaborado pelo próprio autor. / Adaptado de HADDAD (2022).

Figura 26 – Esquema completo de formação do etano: (I) formação da vacância de enxofre com liberação de H_2S ; (II) adsorção do etanotiol; (III) formação do estado de transição (ET): (IV) formação do etano a partir do ET e (V) dessorção de etano. A soma da energia de todas as etapas é igual a $-16,54 \text{ kcal mol}^{-1}$, que corresponde à variação de energia da formação do etano

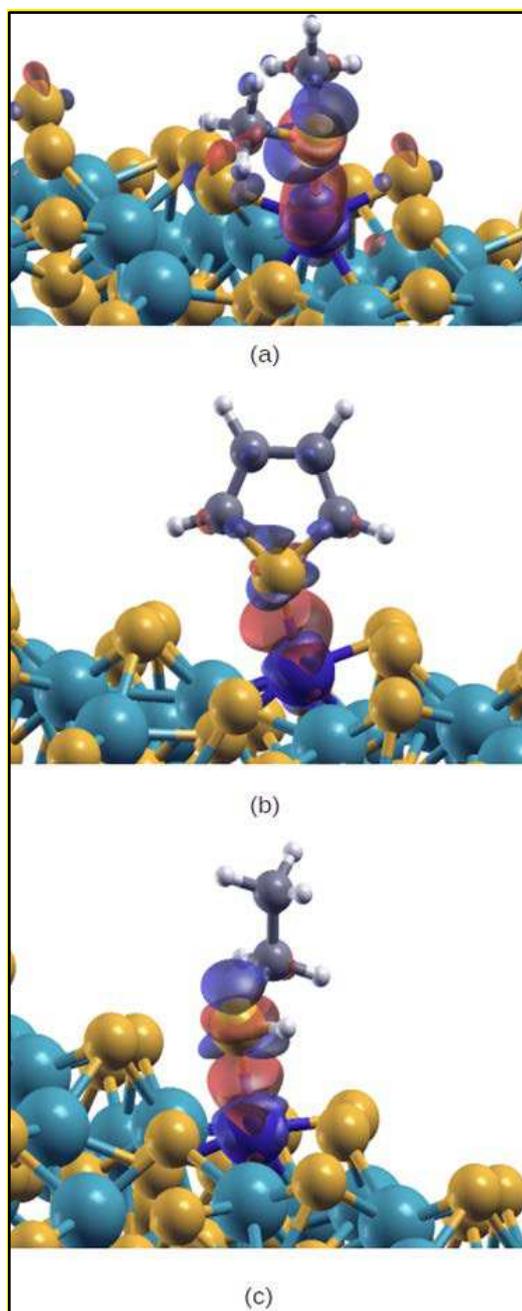


Nota: Os átomos são representados pelas seguintes cores: Mo verde, S amarela, C cinza e H branca. Fonte: Elaborado pelo próprio autor. / Adaptado de HADDAD (2022).

Em relação à adsorção de etanotiol no NT Co-dopado, a molécula adsorve-se de forma externa (Figura 24 (c)) na parede do nanotubo. A distância entre o átomo de enxofre da molécula ao átomo de cobalto do NT foi de $2,24 \text{ \AA}$, indicando que o etanotiol é quimicamente ligado à parede do NT. O valor de energia de adsorção foi de $-26,46 \text{ kcal mol}^{-1}$ (aproximadamente $-1,15 \text{ eV}$), que é muito menor do que os correspondentes a adsorção de dimetil sulfeto e tiofeno no NT Co-dopado. Esta característica pode ser explicada pela proximidade ($2,76 \text{ \AA}$) entre o átomo de hidrogênio do $-\text{SH}$ e o átomo de enxofre do NT, que auxilia na estabilização da adsorção. Sendo assim, a seguinte ordem de afinidade pode ser determinada para NT Co-dopados: etanotiol > tiofeno > sulfureto de dimetilo.

Gráficos de diferença de densidade de carga foram construídos para analisar a transferência de carga entre as moléculas adsorvidas e as estruturas do NT defeituosos (Figura 27). Em relação a diferença de carga no NT defeituoso sem Co com o dimetil sulfeto e tiofeno, apenas uma transferência de carga muito sutil pode ser detectada pelos mapas de diferença de densidade, com os *isovalues* abaixo de $10^{-3} e/\text{Bohr}^3$. Por esta razão, os gráficos não são mostrados. Essa informação indica que as interações eletrostáticas entre adsorvente e o NT defeituoso sem Co são muito fracas, ou seja, as contribuições de energia são compostas principalmente por interação de dispersão. Para o NT-Co defeituoso, uma considerável transferência de carga pode ser observadas para a adsorção de dimetil sulfeto, tiofeno e etanotiol (Figura 27 (a), (b) e (c)). Um excesso de densidade de carga pode ser visto na ligação Co-S (átomo de enxofre das moléculas adsorvidas) para os três cenários, enquanto um déficit de densidade de carga está localizado próximo ao átomo de enxofre das moléculas adsorvidas. Esses gráficos explicam a alta magnitude de energia de interação das adsorções no NT-Co.

Figura 27 – Gráficos de diferença de densidade de carga das adsorções no NT-Co defeituoso:
(a) dimetil sulfeto; (b) tiofeno e (c) etanotiol



Nota: Os átomos são representados pelas seguintes cores: Mo verde, S amarela, C cinza e H branca. O corte de isosuperfície de ambas as figuras é de 0,003 elétrons Bohr⁻³. Lóbulos vermelhos representam aumento da densidade de carga e lóbulos azuis representam a diminuição da densidade de carga. Fonte: Elaborado pelo próprio autor. / Adaptado de HADDAD (2022).

6 CONCLUSÃO

As simulações DFT mostraram que a vacância interna é favorecida para o NT não dopado com cobalto, enquanto para o NT-Co uma vacância intermediária é formada sendo essa reação energeticamente espontânea ($-15,81 \text{ kcal mol}^{-1}$ ou $-0,67 \text{ eV}$), enquanto para o NT sem dopante o mesmo comportamento não é observado ($23,54 \text{ kcal mol}^{-1}$ ou $1,02 \text{ eV}$). Portanto, a eficiência do átomo de cobalto como promotor na formação de vacâncias em NT de MoS_2 é comprovada por cálculos DFT. Além disso, a formação de vacâncias não leva a qualquer distorção geométrica significativa da estrutura. Além disso, uma comparação entre as energias de formação de vacância entre os NT e a estrutura da monocamada indicaram que a curvatura do plano MoS_2 favorece a remoção de um átomo de enxofre, tornando os NT de MoS_2 potenciais catalisadores reações que compõem os processos de HDS.

As simulações de Dinâmica Molecular (DM) baseadas em campo de força mostraram que as moléculas estudadas (etanotiol, dimetil sulfeto e tiofeno) são capazes de acessar o canal do NT, demonstrando que pequenas e moléculas lineares podem atingir os locais de vacância formados dentro do NT. No caso do NT-Co, as moléculas adsorvidas podem chegar a vacância de forma interna ou externa, uma vez que a remoção de um átomo de enxofre levou a uma grande reconstrução da geometria local, expondo os átomos de Mo e Co em ambos os lados da camada. Para o NT sem cobalto, onde a formação de vacância interna prevalece, as simulações DM foram importantes para demonstrar que as moléculas adsorvidas não foram capazes de atingir ao átomo de Mo exposto.

Após os estudos de DFT que abordaram a formação de vacância e da simulação de DM do NT em contato com os fluidos de etanotiol, dimetil sulfeto e tiofeno, uma nova investigação via DFT foi realizada para analisar a adsorção dessas moléculas nas estruturas defeituosas. Desse modo, os cálculos de DFT foram capazes de demonstrar que as moléculas adsorvidas no NT-Co interagiram fortemente com a vacância. Ao contrário, para o NT sem cobalto, as moléculas adsorvidas dentro do canal, exceto etanotiol, não foram fortemente atraídas para a vacância.

No caso do etanotiol adsorvido no NT sem cobalto, a primeira otimização de geometria mostrou que a molécula foi atraída para o átomo de Mo exposto, com o grupo tiol compensando a vacância. Uma subsequente otimização de geometria levou à formação de uma molécula de etano dentro do canal do NT, sendo essa estrutura mais do que a anterior.

As simulações computacionais realizadas nesse trabalho indicam uma potencial aplicação de NT de MoS₂, de pequeno diâmetro, para processos de HDS. Em especial para estruturas dopadas com cobalto, onde a interação entre as moléculas hóspedes e o sítio de vacância é altamente favorecida de forma externa ao canal do NT. Para o NT sem cobalto, os resultados sugerem que moléculas contendo grupos tiol são mais seletivas para processos de HDS do que moléculas aromáticas ou aquelas contendo heteroátomos. Vale ressaltar que o diâmetro NT e a concentração de vacâncias de enxofre e de átomos dopantes podem afetar o processo de adsorção das moléculas adsorventes na parede da estrutura. Portanto, os resultados aqui discutidos sugerem que cálculos adicionais devem ser realizados para se obter mais informações sobre as possíveis propriedades catalíticas HDS de NT de MoS₂ NT.

REFERÊNCIAS

ALLEN, D. J. T. M. P. **Computer Simulation of Liquids**. [S.l.]: Oxford University Press, 1989. ISBN 9780198556459.

ALLEN, M. P. **Introduction to molecular dynamics simulation. NIC Series, Computational Soft Matter: From Synthetic Polymers to Proteins** - Lecture Notes, John von Neumann Institute for Computing, v. 23, n. 1, p. 190–196, 2004.

ALVIM, R. S.; BORGES Jr, **Hidrólise de um composto organofosforado tipo-VX pela quimissorcao dissociativa na superfície de MgO(001), por cálculos ab initio; 2009**; Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, 2013.

ANDREW. **Molecular Modelling-PRINCIPLES AND APPLICATIONS**. [S.l.: s.n.], 2001.

ANTUNES, FLORENCE PEREIRA NOVAIS. **Determinação de propriedades e estruturas de catalisadores de sulfeto de molibdênio suportados em MgO por cálculos ab initio** Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, 2015.

ASHCROFT, N.W; MERMIN, N.D. **Solid State Physics**. Saunders College Publishing, Philadelphia, 2011.

ATKINS, P. **Princípios de Química**. Porto Alegre-RS: Bookman, 2005.

BADER, R. F. W. **Atoms in molecules: a quantum theory**. Oxford: Claredon Press, 458, 1990.

BARONI, S; DE GIRONCOLI, S; DAL CORSO, A; GIANNOZZI, P; **Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory**; Reviews of Modern Physics. v. 73, p. 515-562, 2001.

Berhault, G. **In New Materials for Catalytic Applications**; Parvulescu, V. I., Kemnitz, E., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2016; p 313–360.

CASPERSEN, K. J.; CARTER, E.A. **Finding transition states for crystalline solid–solid phase transformations**. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., v.102, n.19, p.6738-6743, 2005.

CAPELLE, K. **A Bird’s-Eye View of Density-Functional Theory**, resumo publicado na revista da Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica, Editora Livraria da Física, Juiz de Fora 2002.

CHAGAS, LUCIANO HONORATO. **Produção, Caracterização e Determinação de Propriedades Físico-Químicas de Catalisadores e Suportes Utilizados em Processos de Hidrotratamento**; Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, 2013.

CHORKENDORFF I., NIEMANTSYERDRIET J. W., **Concepts Of Modern Catalysis and Kinetics**. Ed. John Wiley Professional, Weinheim, 2003.

DALLAVALLE, M.; **Stability, Dynamics, and Lubrication of MoS₂ Platelets and Nanotubes**, M. Langmuir, 28, 7393, 2012

DATYE, A. K., SRINIVASAN, S., ALLARD, L. F., PEDEN, C. H. F., BRENNER, J. R., THOMPSON, L. T., **Oxide-supported MoS₂ catalysts of unusual morphology**; J. Catal. 158, 204, 1996.

FERREIRA, ARY RODRIGUES. **Estudo teórico da adsorção de Siloxanos sobre superfícies da gama-Alumina**; Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, 2013.

F., HANSEN, P. L., HYTOFT, G., EGEBERG, R. G., KNUDSEN, K. G., **The role of reaction pathways and support interactions in the development of high activity hydrotreating catalysts**; Catal. Today. 107–108 12–22, 2005.

GRIMME, S. **Accurate Description of van der Waals Complexes by Density Functional Theory including Empirical Corrections**. Journal of Computational Chemistry, 2004, 25, 1463-1473

GRIMME, S. **Semiempirical GGA-Type Density Functional constructed with a Long-Range Dispersion Correction**. Journal of Computational Chemistry, 2006, 27, 1787-1799.

HADDAD *et al.*, **Computational Studies of MoS₂ Nanotubes for Hydrodesulfurization**, ACS Appl. Nano Mater. 2022, 5, 2029–2037.

HALLIDAY, D. **Física I**. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

HANWELL, M. D.; CURTIS, D. E.; LONIE, D. C.; VANDERMEERSCH, T.; ZUREK, E.; HUTCHISON, G. R. **Avogadro: An Advanced Semantic Chemical Editor, Visualization, and Analysis Platform**. J Cheminform. 2012, 4, 17.

HENKELMAN, G.; AENALDSSON, A.; JÓNSSON, H. **A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density**. Comput. Mater. Sci; 36, 254-260, 2006.

HENKELMAN, G.; JÓNSSON, H.; **Improved Tangent Estimate in the Nudged Elastic Band Method for Finding Minimum Energy Paths and Saddle Points**. J. Chem. Phys. 2000, 113, 9978 – 9985.

HOHENBERG, P; KOHN, W. **Inhomogenous Eletron Gas**. Physical Review B. v. 136, n. 3B, p. b 864, 1964.

HOCKNEY, R. W.; EASTWOOD, J. W. **Particle-Particle-Particle-Mesh (P3M) Algorithms: Computer Simulation Using Particles**; CRC Press, 1988; pp 267–304.

HUMPHREY, W.; DALKE, A.; SCHULTEN, K. **VMD – Visual Molecular Dynamics**. J. Mol. Graphics 1996, 14, 33–38.

JOSHI, Y.; GHOSH, P.; VENKATARAMAN, P. S.; DELGASS, W. N.; THOMSON, K. T.; **Electronic Descriptors for the Adsorption Energies of Sulfur-Containing Molecules on Co/MoS₂, Using DFT Calculations**. J. Phys. Chem. C. 2009, 113, 9698–9709.

KAPLAN-ASHIRI, I.; TENNE, R. **J. Miner. Met. Mater. Soc.** 2016, 68, 151.

KOHN, W.; SHAM, L. **Self-consistent equations including exchange and correlation effects**. J. Physical Review. v. 140, n. 4A, p. a1133, 1965.

KOKALJ, A. **Computer Graphics and Graphical User Interfaces as Tools in Simulations of Matter at the Atomic Scale**. Comput. Mater. Sci. 2003, 28, 155–168.

KREBS, E.; SILVI, B.; DAUDIN, A.; RAYBAUD, P.; **A DFT Study of the Origin of the HDS/HydO Selectivity on Co(Ni)MoS Active Phases**. Journal of Catalysis 2008, 260 276–287.

LAURITSEN J V., KIBSGAARD J., HELVEG S., TOPSØE H., CLAUSEN B. S., LÆGSGAARD E., BESENBACHER F.; **Size-dependent structure of MoS₂ nanocrystals**. Nature Nanotechnology, 2, 53 – 58, 2007.

LI, W., ZHANG, G., GUO, M., ZHANG Y.W.; **Strain-tunable electronic and transport properties of MoS₂ nanotubes**, Nano Research , 7(4): 518–527, 2014

LENNARD-JONES, J. Young's modulus of single-walled nanotubes. IOP Science, Physical Society, v. 43, n. 5, p. 461, 1931 MORSE. **Diatomic molecules according to the wave mechanics. ii. Vibrational levels**. APS Journals Archive, American Physical Society, v. 34, n. 57, p. 1, 1929.

LI, S.; QI, W.; XIONG, S.; YU, D. **Thermal Conductivity of Single-Wall MoS₂ Nanotubes**. Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. 2018, 124,218.

LUBNA, N.; KAMATH, G.; POTOFF, J. J.; RAI, N.; SIEPMANN, J. I. **Transferable Potentials for Phase Equilibria. 8. United-Atom Description for Thiols, Sulfides, Disulfides, and Thiophene**. J. Phys. Chem. B 2005, 109, 24100–24107.

MAYO, S. L.; OLAFSON, B. D.; GODDARD, W. A. **DREIDING: a generic force field for molecular simulations**. J. Phys. Chem. 1990, 94, 8897–8909.

MARZARI, N., VANDERBILT, D., DE VITA, A., PAYNE, M.C. **Thermal contraction and disordering of the Al(110) surface**. Phys. Rev. Lett. 82, 1999, 3296–3299.

MONKHORST, H. J., PACK, J. D. **Special points for Brillouin-zone integrations**. Phys Rev B 13 (1976) 5188

NAMBA, A. M. *Dinâmica molecular: teoria e aplicações em planejamento de fármacos*.

Eclética Química, Ecl. Química, v. 33, n. 4, p. 208, 2008

NOVAIS ANTUNES, F. P.; VAISS, V. S.; TAVARES, S. R.; CHIARO, S. S.; SOUZA, W. F.; LEITÃO, A. A. **Vacancy Formation in MoS₂ supported on MgO: Electronic and Energetic Analysis**. Chem. Phys. Lett. 2015, 626, 55–62.

OLIVEIRA B. G.; de ARAÚJO R. C. M. U.; **Relação entre transferência de carga e as interações intermoleculares em complexos de hidrogênio heterocíclicos**; Quím. Nova, 30, 4, 2007.

PAYNE, M.C.; TETER, M.P.; ALLAN, D.C.; ARIAS, T.A.; JOANNOPOULOS, J.D. **Iterative minimization techniques for abinitio total-energy calculations - molecular-dynamics and conjugate gradients**. Rev. Mod. Phys., 64, 4, 1045-1097, 1992.

PEDERSON, M. R.; SINGH, D. J.; FIOLETTI, C.; **Atoms, molecules, solids and surfaces: applications of the generalized gradient approximations for exchange and correlation**. Physical Review B, 46, 6671-6687, 1992.

PERDEW, J.P.; ZUNGER, A. **Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems**. Phys. Rev. B, 23, 10, 5048-5079, 1981.

PERDEW, J. P.; CHEVARY, J. A.; VOSKO, S. H.; JACKSON, K. A.; PRINS, R., de BEER, V. H. J., SOMORJAI, G. A., **Structure and Function of the Catalyst and the Promoter in Co-Mo Hydrodesulphurization Catalysts**; Catalysis Reviews: Science and Engineering, 31, 1-41, 1989.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. **Generalized Gradient Approximation made simple**, Phys. Rev. Lett. 1996, 77, 3865

PLIMPTON, S. **Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics**. J. Comput. Phys. 1995, 117, 1–19.

RAI, N.; SIEPMANN, J. **Transferable Potentials for Phase Equilibria. Explicit Hydrogen Description of Benzene and Five-Membered and Six-Membered Heterocyclic Aromatic Compounds**. Journal of physical chemistry. B 2007, 111, 10790–9.

RAYBAUD, P. **Understanding and Predicting Improved Sulfide Catalysts: Insights from First Principles Modeling**. Applied Catalysis A: General 2007, 322, 76–91.

RAYBAUD, P.; HAFNER, J.; KRESSE, G.; TOULHOAT, H.; **Adsorption of Thiophene on the Catalytically Active Surface of MoS₂: An Ab Initio Local-Density-Functional Study**. Phys. Rev. Lett. 1998, 80, 1481 – 1484.

RAYBAUD, P.; DIGNE, M.; IFTIMIE, R.; WELLENS, W.; EUZEN, P.; TOULHOAT, H. **Ab initio study of the H₂-H₂S/MoS₂ Gas-Solid Interface: The nature of the catalytically active sites**. J. Catal; 189, 129-146, 2000.

RANGARAJAN, S; MAVRIKAKIS, M.; **DFT Insights into the Competitive Adsorption of**

Sulfur and Nitrogen-Containing Compounds and Hydrocarbons on Co-Promoted Molybdenum Sulfide Catalysts. *ACS Catal.* 2016, 6, 2904–2917.

SABINO, T. *et al.* **Simulation of Molecular Dynamics Using the Lennard-Jones Potential.** 2009. Material de Palestra (XII Encontro de Modelagem Computacional), (GCG – Group for Computer Graphics, Image and Vision).

SANVILLE, E.; KENNY, S. D.; SMITH R.; HENKELMAN, G. **An improved grid-based algorithm for Bader charge allocation.** *J. Comp. Chem.*; 28, 899-908, 2007.

SHANG, H.; WANG, T.; ZHANG, W. **Sulfur vacancy formation at different MoS₂ edges during hydrodesulfurization process: A DFT study.** *Chem. Eng. Sci.* 2019, 195, 208–217.

SRESHT, V.; GOVIND RAJAN, A.; BORDES, E.; STRANO, M. S.; PÁDUA, A. A.; BLANKSCHTEIN, D. **Quantitative Modeling of MoS₂ –Solvent Interfaces: Predicting Contact Angles and Exfoliation Performance using Molecular Dynamics.** *J. Phys. Chem. C* 2017, 121, 9022–9031.

SHIMADA, H.; **Morphology and orientation of MoS₂ clusters on Al₂O₃ and TiO₂ supports and their effect on catalytic performance,** *Catalysis Today*, 86, 17-29, 2003.

STEPHENSON, T.; LI, Z.; OLSEN, B.; MITLIN, D. *Energy Environ. Sci.* 2014, 7, 209.

STROJNIK, M.; KOVIC, A.; MRZEL, A.; BUH, J.; STRLE, J.; MIHAILOVIC, D. *AIP Adv.*, 2014, 4, 097.

TODOROVA, T.; PRINS, R.; WEBER, T.; **A Density Functional Theory Study of the Hydrogenolysis and Elimination Reactions of C₂H₅SH on the Catalytically Active (100) Edge of 2H-MoS₂.** *Journal of Catalysis* 2007, 246, 109-117.

TOPSØE, H., CLAUSEN, B. S., MASSOTH, F. E., **Hydrotreating Catalysis,** Springer- Verlag Berlin Heidelberg, New York, USA, 1996.

TOMALA, A. ET AL., *Tribology International* 2017, 110, 140.

TOPSOE H., BESENBACHER F., BRORSON M., CLAUSEN B.S., HELVEG S., HINNEMANN B., KIBSGAARD J., LAURITSEN J.V., MOSES P.G., NORSKOV J.K.; **Recent STM, DFT and HAADF-STEM studies of sulfide-based hydrotreating catalysis: Insight into mechanistic, structural and particle size effects;** *Catalysis Today*, 30, 1, 86-96, 2008.

TOPSØE, H., CLAUSEN, B. S., MASSOTH, F. E., **Hydrotreating Catalysis,** Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, USA, 1996.

TOPSØE, H. & CLAUSEN, B. S, **Active Sites and Support Effects in Hydrodesulfurization Catalysts,** *Applied Catalysis*, 25, 273-293, 1986.

TOPSOE N. Y., TOPSOE H., SORENSEN O., CLAUSEN B. S., CANDIA R.;

On the state of the Co-Mo-S model. Bull. Soc. Chim. Belg., 93, 727, 1984.

VANDERBILT, D. **Soft Self-Consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism**, Physical Review B; v. 41 n. 11 p. 7892-7895, 1990.

VERLET, L. Computer "experiments" on classical fluids. ii. equilibrium correlation functions. APS journals Archive, American Physical Society, v. 165, n. 1, p. 201, 1965.

ZHUO, S.; XU, Y.; ZHAO, W.; ZHANG, J.; ZHANG, B. **Hierarchical Nanosheet-Based MoS₂ Nanotubes Fabricated by an Anion-Exchange Reaction of MoO₃-Amine Hybrid Nanowires**; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 8602.

WYPYCH, F.; **Dissulfeto de molibdênio, um material multifuncional e surpreendente.** Quím. Nova, 25, 1, 2002.

APÊNDICE – Artigos gerados ao longo do doutoramento.

Computational Studies of MoS₂ Nanotubes for Hydrodesulfurization

Juliana F. S. Haddad, Sérgio R. Tavares,* Sandra S. X. Chiaro, Wladimir F. Souza, and Alexandre A. Leitão*

Cite This: *ACS Appl. Nano Mater.* 2022, 5, 2029–2037

Read Online

ACCESS |

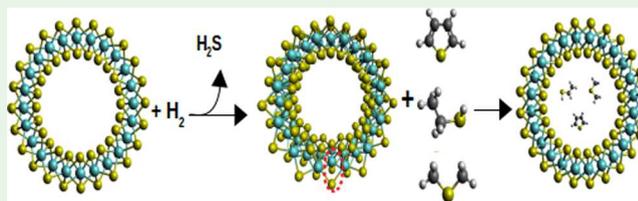
Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

ABSTRACT: Due to environmental restrictions that are increasingly severe, elimination of sulfur from petroleum feedstocks is necessary. MoS₂ NTs have several applications, though there is little information about the applicability of these materials in hydrorefining processes. DFT calculations were employed to predict the formation energy, Gibbs free energy, and energy barriers of the sulfur vacancy for pristine and Co-doped MoS₂ nanotubes. In order to gain more insight about the accessibility of the catalytic sites, a group of small organosulfur molecules was studied by force-field-based molecular dynamics in which it was possible to confirm that these species are able to enter the nanotube channel, thus reaching a possible sulfur vacancy. DFT calculations were once again carried out to study the interaction between the guest organosulfur molecules and the sulfur vacancies, enabling the observation of possible chemisorption phenomena. The computational results demonstrated that the bending of the MoS₂ nanosheet, compared to the flat monolayer, favors formation of the sulfur vacancy as well as the interaction between the studied guest molecules and the active site.

KEYWORDS: nanotubes, MoS₂, hydrodesulfurization, molecular dynamics, DFT



INTRODUCTION

The main hydrotreating process for sulfur removal from transport fuels is hydrodesulfurization (HDS) in which the organosulfur molecules are adsorbed on the catalyst and react with H₂, generating hydrogen sulfide (H₂S) as a byproduct. Most HDS catalysts are composed of nanoparticles of group VI transition metal sulfides with emphasis on the molybdenum disulfide (MoS₂). These catalysts may be promoted with cobalt or nickel atoms, conventionally called Ni(Co)MoS phases, and are normally supported on oxides with a large specific area such as γ -Al₂O₃.^{1,2}

MoS₂ belongs to a class of materials known as layered compounds and is a compound well described in the literature for its several applications.³ This material occurs in three polymorphic modifications: 1T, 3R, and 2H, the latter being the most stable. In the 2H and 3R phases, the Mo atom is hexacoordinated to six S atoms, adopting a trigonal prismatic geometry. In the case of the 1T phase, the Mo atoms are also bonded to six S atoms however, adopting a distorted octahedral geometry. The 1T \rightarrow 2H phase transition takes place after heating at a temperature of around 100 °C. MoS₂ can also be found in the exfoliated form, which has an indirect-to-direct gap transition from the bulk to the 2D material.⁴

In addition to these phases, it is also possible to synthesize MoS₂ nanotubes (NTs),³ which are some of the most investigated nanostructure architectures in the literature.^{5,6} Unlike carbon NTs that can have either semiconducting or metallic behavior, the MoS₂ NTs computationally explored hitherto have semiconductor characteristics.^{7–9} MoS₂ NTs can

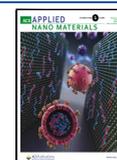
be labeled according to their chiral indexes ($m \times n$), which denote the roll-up vector of the tube. In terms of the electronic structure, armchair NTs ($m = n$) present an indirect gap, while zigzag NTs ($m = 0$) have an adjustable direct gap, suggesting that they may be employed as luminescent devices.⁷

Many experimental studies discovered a variety of technological applications for MoS₂ NTs, such as lubrication,^{5,10} catalysis,¹¹ Li⁺ batteries,¹² and optoelectronics.¹³ Nevertheless, there is little information in the literature about these materials as catalysts in hydrorefining processes.¹⁴ For this reason, the computational investigation detailed herein is focused on the formation of sulfur vacancies, generated from the reaction with H₂, which is of great importance for catalytic HDS processes. Furthermore, the inclusion of a promoter atom (Co in the case of HDS) was also explored for the computation of sulfur vacancy formation energies. A systematic investigation was performed as follows: (i) defect formation energies were computed for pristine and Co-doped NTs via DFT (density functional theory) calculations, and the location of the sulfur vacancy (inside and outside the tube channel) was determined, (ii) the adsorption of a group of small organo-

Received: November 7, 2021

Accepted: January 10, 2022

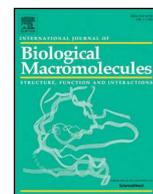
Published: January 21, 2022





Contents lists available at ScienceDirect

International Journal of Biological Macromolecules

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/ijbiomac>

Encapsulation of essential oils using cinnamic acid grafted chitosan nanogel: Preparation, characterization and antifungal activity

Stephanne Yonara Barbosa de Carvalho^a, Regiamara Ribeiro Almeida^a, Natália Aparecida Rocha Pinto^a, Caroline de Mayrinck^a, Sara Silveira Vieira^b, Juliana Fischer Haddad^c, Alexandre Amaral Leitão^c, Luiz Gustavo de L. Guimarães^{a,*}

^a Natural Science Department, Federal University of São João del-Rei, Brazil

^b Chemistry Department, Federal University of Minas Gerais, Brazil

^c Chemistry Department, Institute of Exact Sciences, Federal University of Juiz de Fora, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 17 June 2020

Received in revised form 22 October 2020

Accepted 30 October 2020

Available online xxx

Keywords:

Cinnamic acid grafted chitosan

Nanogel

Syzygium aromaticum

Cinnamomum ssp., Dermatophytosis

Microsporum canis

ABSTRACT

Chemical modifications in the chitosan structure may result in obtaining a new material with improved chemical properties, such as an ability to encapsulate lipophilic compounds. This study aimed to synthesize cinnamic acid grafted chitosan nanogel to encapsulate the essential oils of *Syzygium aromaticum* and *Cinnamomum ssp.*, in order to develop a material to be applied in the control of dermatophytosis caused by the fungus *Microsporum canis*. The cinnamic acid graft in chitosan was verified by the Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR), Solid State Nuclear Magnetic Resonance of the ¹³C Nucleus (¹³C SSNMR) and Thermal analysis coupled to mass spectrometry (TG-MS) techniques. The nanogel obtained showed affinity for the essential oils of *S. aromaticum* and *Cinnamomum*, with encapsulation efficiencies equal to 74% and 89%, respectively. When in an aqueous medium the nanogel with the encapsulated essential oils was able to form stable nanoparticles with average sizes of 176.0 ± 54.3 nm and 263.0 ± 81.4 nm. The cinnamic acid grafted chitosan nanogel showed antifungal activity in vitro against *M. canis*, inhibiting up to 53.96% of its mycelial growth. Complete inhibition of mycelial growth was achieved by the nanogel with encapsulated essential oils. The results found in this work demonstrated the development of a material with potential application in the control of dermatophytosis caused by the fungus *M. canis*.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Many studies have shown that nanomaterials can make a new way to treatment of many diseases, being able to improve stability, promoting controlled liberation or decreasing cytotoxicity of medicaments [1]. The chitosan (CS) stands out among biopolymers most used in biomedicine like administrative systems of medicaments [2]. It is the *N*-deacetylated derivative of chitin, a linear and semi-crystalline polysaccharide composed of units of glucosamine and *N*-acetyl-glucosamine joined by β -(1 → 4) glycosidic bonds. The CS is obtained by deacetylation of chitin and has the potential for different applications in view of some characteristics such as broad sources of production, biocompatibility, biodegradability, non-toxicity, non-antigenicity and antibacterial activity [3,4]. Due to these properties, studies have been carried out with CS showing great potential for applications in

biomedicine, agriculture, wastewater treatment, environmental protection, membranes, cosmetics and the food industry [5].

In addition to its biological properties, chemical modifications to its structure can be carried out through its reactive groups (amino and hydroxyl), introducing new properties and consequently increasing its application potential [6]. Among the compounds used to modify the structure of CS, different organic acids such as cinnamic acid (CA) and some of its derivatives have been an alternative, because in addition to being abundant in nature, they have numerous biological activities [7]. Modifications using CA derivatives, such as caffeic, *p*-coumaric and ferulic acids can promote CS affinity with lipophilic substances, such as essential oils (EOs), resulting in materials with antibacterial and antifungal properties [8–10].

The dermatophytosis is a disease caused by a group of pathogenic fungi called dermatophytes, which have affinity for keratin, affecting mainly keratinized structures, such as hair, nails and skin. Although not fatal, the most common clinical picture of dermatophytosis includes depigmentation, annular plaques, itching, hair and nail loss, inflammation, pustules, itching and flaking [11]. Among fungal infections, dermatophytoses are a serious public health problem, affecting 20 to

* Corresponding author. Natural Science Department, Campus Dom Bosco, Federal University of São João del-Rei, São João del-Rei, Minas Gerais 36301160, Brazil.

E-mail address: lguimaraes@ufsj.edu.br (L.G.L. Guimarães).



Full Length Article

Computational exploration of the anion exchange on the basal surface of layered double hydroxides by molecular dynamics



Sergio R. Tavares*, Juliana F.S. Haddad, Pedro Ivo R. Moraes, Alexandre A. Leitão

Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG CEP-36036-330, Brazil

ABSTRACT

The anion exchange between the adsorbed anions on the basal surface of Mg_2Al -layered double hydroxide and a guest anion (OH^-) was monitored by means of molecular dynamics. A bottom-up strategy was adopted in order to investigate this phenomenon. First, the structural features of the exfoliated forms in vacuum were analyzed. The distribution of the water molecules and anions (NO_3^- , Br^- , Cl^- , F^- and CO_3^{2-}) on the Mg_2Al layer could be elucidated. Afterwards, the size of the simulation systems was increased by bringing the exfoliated structures into contact with liquid water and by stacking adjacent Mg_2Al layers. The comparison between the dispersion of adsorbed anions throughout the liquid water indicated a strong affinity between CO_3^{2-}/Mg_2Al layer. Furthermore, no anion exchange between CO_3^{2-} and the guest OH^- was detected, suggesting that the hydroxyl anions only approach the available adsorption sites on the surface.

1. Introduction

Layered double hydroxides (LDH) are very good candidates for the removal of pollutants from water reservoir and analytical separation due to their great anion exchange capacity [1,2]. Several experimental and computational works in the literature were devoted to investigate the anion exchange capacity and to understand the thermodynamic features of this process [3–9]. However, a deep exploration of the kinetics of this process at the molecular level is still lacking.

The structure of LDHs is formed by the interconnection of octahedron units $M1(OH)_6^{4-}$ and $M2(OH)_6^{3-}$, M1 and M2 being a divalent and trivalent cation, respectively, generating a positively-charged 2D nanosheet. The net charge is compensated by the inclusion of anions, which are sandwiched by the nanosheets. Such structural arrangement allows the anion exchange from the galleries to the solvent environment. Furthermore, the more stable facet of the LDHs, the basal surface, is responsible for the anion exchange process as well, since the anions become much more exposed and separated on this surface. Thus, it is reasonable to imagine different behaviors of anion exchange mechanism in terms of surface and intercalated anions. As a matter of fact, experimental adsorption/desorption studies of Cr(VI) from chloride-intercalated LDHs support this assumption. Wang *et al.* suggested that this process occurs by at least two steps: anion replacement on the surfaces and anion diffusion out from the bulk [10].

DFT calculations were already employed to comprehend the energetic and thermodynamic features of the anion stabilization in these structures. Costa *et al.* demonstrated, by means of calculated thermodynamic potentials and charge density difference maps, that carbonate

is strongly stabilized in the interlayer region of LDH through the attractive interaction of charge dipoles [3]. Moraes *et al.* also studied the stabilization of phosphate anions intercalated in different LDH layers [11,12]. The preferred conformations and polytypes could be determined by the calculation of thermodynamic potentials, showing that the formation of a hydrogen bond network is important for the anion stabilization. All the theoretical results tend to point out that the nature of the hydrogen bonds located in the interlayer region and the inherent coulomb interaction between LDH layer/anion are the major factors to regulate the anion intercalation. Thus, it would be interesting to analyze these two factors when the LDH compound is in contact with a solvent.

As a first attempt to understand the anion exchange process step by step of LDHs, force field-based molecular dynamics (MD) are employed in this work to explore this process on the outer surfaces of the material. The basal facet of LDH was chosen for the initial study of the anion exchange mechanism, since the anions are more exposed in this scenario and the modelling of this surface is simple. The discussion of this paper is organized as follows: the structural features of the exfoliated forms of LDH are first detailed in the first section, followed by the results of the systems comprising the contact of liquid water with the monolayer structures and 3-layer slabs.

2. Computational details

2.1. MD parameters

All the MD simulations were performed using the LAMMPS package

* Corresponding author.

E-mail address: sergiorodriguestavares@ice.ufjf.br (S.R. Tavares).



Full length article

DFT simulations of dissociative chemisorption of sulfur-, nitrogen- and oxygen-containing molecules on mixed oxides with Mg, Al and Zn



Carla G. Fonseca^{a,*}, Bruna Nádia N. Silva^a, Juliana F.S. Haddad^a, Larissa L. Lima^a, Pedro Ivo R. Moraes^a, Viviane S. Vaiss^a, Florence P.N. Antunes^a, Wladimir F. Souza^b, Sandra S.X. Chiaro^b, Alexandre A. Leitão^{a,*}

^a Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG 36036-330, Brazil

^b PETROBRAS-CENPES, Rio de Janeiro, RJ 21941-915, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Mixed oxides
Doped-MgO(001)
Heterogeneous catalysis
Thermodynamic and kinetic analysis

ABSTRACT

In order to discuss the impact of the metal dopants insertion on the reactivity and catalytic activity of the MgO (001) surface in some important reaction mechanisms, *ab initio* calculations were performed to study the adsorption and dissociation reactions of the CH₃CH₂OH, CH₃OCH₃, CH₃CH₂SH, H₂S, CH₃SCH₃ and N(CH₃)₃ molecules on the MgO:Al(001) and MgO:Al,Zn(001) surfaces. The changes in the electronic and acid-basic properties were evaluated by Bader charge analysis and projected density of states (PDOS). The insertion of the dopants led to a decrease of the energy gap and an increase of the adsorption strength of the molecules on both surfaces compared to pure MgO. The rate constants and the activation energy at room temperature for dissociation reaction were also estimated. The results showed that both surfaces can be considered good catalysts for the dissociation of the H₂S and CH₃CH₂SH molecules and the MgO:Al(001) surface demonstrated to be better catalyst than the MgO:Al,Zn(001) surface for the ethanol dissociation. On the other hand, MgO:Al(001) and MgO:Al,Zn(001) surfaces were not effective for the heterolytic break of the S/O/N–CH₃ bonds.

1. Introduction

Mixed/metal oxides play an important role in chemical and petrochemical industries as catalyst support [1–3]. One important problem in petrochemical industry is the deactivation of catalysts by sulfur-containing molecules which are present as impurities in petroleum-derived feedstock. To minimize the negative effect of sulfur, millions of dollars are spent every year in order to develop catalysts more tolerant to sulfur poisoning and, support and catalysts which demonstrate high efficiency for the hydrodesulfurization (HDS) process [2,4,5]. Experimental data revealed that the catalyst support has an appreciable impact on the rate of olefin hydrogenation (HYD), hydrodesulfurization (HDS) yield and consequently the octane level of the treated gasoline [3]. Mixed oxides obtained by calcination of hydrotalcite-like compounds show high HDS/HYD selectivity and, in this sense, they demonstrate to be better support than the traditional γ -Al₂O₃ [3,5]. Hydrotreatment processes (HDT) can also be used to remove other contaminants such as nitrogen-, oxygen- and metals-containing molecules. Nitrogen compounds, such as sulfur-containing molecules, are also responsible for the poisoning of HDT catalysts [6]. Therefore, it is

important to know how nitrogen-containing molecules influence HDS and how they can be removed by hydrodenitrogenation (HDN) process.

The mixed oxides are also able to catalyze a variety of base-catalyzed reaction, such as aldol condensations [7], n-butanol and butadiene production [8,9] and methanolysis of soybean oil for Biodiesel production [10]. An alternative for the fossil fuels is the production of green fuels. Biodiesel is a promising non-toxic, free of sulfur and biodegradable renewable fuel and generally is obtained from methyl or ethyl esterification of free fatty acids (FFA) and transesterification of vegetable oils and animal fats with linear primary alcohols with short alkyl chains [11,12]. Ethanol stands out as an important industrial raw material, thus adsorbed and dissociated ethanol molecules in the metal oxide surfaces are very important for the study of the transesterification reaction in Biodiesel context and the production of commodities, such as n-butanol, butadiene and acetic acid, whose primary source is ethanol. The mechanisms proposals report that the ethanol molecules are adsorbed on the surface and their protons interact with the basic sites thus facilitating the formation of an alkoxide [9,13,14].

The structure of the mixed oxides presents low crystallinity, consequently, its structure is not well resolved. Thus, an alternative for

* Corresponding authors.

E-mail addresses: carla.grijo@ice.ufjf.br (C.G. Fonseca), alexandre.leitao@ufjf.edu.br (A.A. Leitão).

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.04.031>

Received 11 January 2019; Received in revised form 1 April 2019; Accepted 2 April 2019

Available online 11 April 2019

0169-4332/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.



Synthesis and characterization of dihydrocaffeic acid grafted chitosan nanogel for nanoencapsulation of *Matricaria recutita* essential oil

Ketheny G. Torres^a, Regiamara R. Almeida^a, Stephanie Y.B. de Carvalho^a, Juliana F. Haddad^b, Alexandre A. Leitão^b, Luiz Gustavo de L. Guimarães^{a,*}

^a Federal University of São João del-Rei, Natural Science Department, CEP 36301160 São João del-Rei MG, Brazil

^b Federal University of Juiz de Fora, Chemistry Department, Institute of Exact Sciences, CEP 36036-900 Juiz de Fora, MG, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Chitosan
Biopolymer
Nanoencapsulation
Antioxidant activity

ABSTRACT

In this work, we report the synthesis of a nanogel of chitosan bound to dihydrocaffeic acid (CS-DHCA) to be applied in the encapsulation of the essential oil of *Matricaria recutita*, to enable its use as an antioxidant. The results of ATR-FTIR and ¹³C SSNMR analysis showed that the nanogel synthesis was efficient. In an aqueous medium, the nanogel showed stability and an average particle size of 206.6 ± 65.1 nm. The material obtained presented an encapsulation capacity of 61.23% of the essential oil. The SEM analyses demonstrated the presence of essential oil inside the nanogel. The nanogel containing encapsulated essential oil showed a higher antioxidant capacity by the ABTS assays (109.42 ± 5.91 μM trolox/g nanogel) and FRAP (264.64 ± 3.57 mM of ferrous sulfate/g nanogel). With the synthesis of this nanogel, CS-DHCA was able to obtain a material capable of improving the applicability of *M. recutita* essential oil as an antioxidant.

1. Introduction

To produce systems that can be applied in the control and controlled release of active compounds, many researchers direct their attention to biomolecules that have functionalization capacity in their structures [1]. Among the available biomolecules, chitosan (CS) is known as a suitable natural polymer. The presence of the amino and hydroxyl groups in its structure makes it possible for several chemical modifications to occur. These changes allow the functionalization of its structure, obtaining biomaterials with the desired physicochemical characteristics for different applications [2–4].

The role of CS in the synthesis of different nanoparticles has been widely explored, mainly due to its various favorable characteristics. These include its biodegradability, biocompatibility, non-toxicity and therapeutic activities, such as antimicrobials, antioxidants and anticoagulants [5,6]. Among the various modification possibilities, mention may be made of the attachment of phenolic acids to the chitosan chain employing coupling agents. This reaction allows the production of new materials in different forms, such as nanogel [4].

Some cinnamic acid derivatives have been used to promote modifications in the CS structure to provide the ability for structural reorganization and improved physical properties resulting in nanogels capable of encapsulating essential oils. During synthesis, a covalent

bond is formed between the phenolic acid and the amino group of CS, through the use of coupling agents [7–9]. Dihydrocaffeic acid (DHCA), a metabolite of caffeic acid with potent antioxidant properties [10], shows favorable characteristics for the synthesis of CS nanogels. Owing to its chemical structure with a benzene ring with one side chain with two methylene group (–CH₂–CH₂–COOH), DHCA is able to interact with the hydrophobic constituents present in essential oils, enhance its antioxidant capacity and at the same time provides better water dispersion. The use of CS nanogel for the preservation of active substances in essential oils, as well as to facilitate their dispersion in aqueous media are of great importance for their applications [11,12].

Essential oils play an important role due to their therapeutic effects and innumerable biological activities, including analgesic, anti-inflammatory, antibiotic, antimicrobial and antioxidant, being effective for the control or treatment of various diseases [12,13]. Essential oils with antioxidant capacity are of interest in several areas, being classified as “Generally Recognized as Safe” (GRAS). These essential oils have the ability to retard oxidative reactions caused by excess free radicals and are considered as alternative preservatives in the food and pharmaceutical industries [14,15]. In addition, the ability of several of its constituents to inhibit the abnormal production of reactive species makes them promising in preventing many chronic diseases, including cancer, cardiovascular diseases, as well as various eye and neurological

* Corresponding author.

E-mail address: lguimaraes@ufsj.edu.br (L.G. de L. Guimarães).

<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101252>

Received 25 July 2019; Received in revised form 30 April 2020; Accepted 15 May 2020

2352-4928/ © 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.



Journal Name

ARTICLE TYPE

Cite this: DOI: 10.1039/xxxxxxxxxxxx

DFT calculations for structural prediction and applications of intercalated lamellar compounds

Sérgio R. Tavares, Viviane S. Vaiss, Florence P. Novais Antunes, Carla G. Fonseca, Inna M. Nangoi, Pedro Ivo R. Moraes, Carla V. Soares, Juliana F. S. Haddad, Larissa L. Lima, Bruna N. N. Silva, Alexandre A. Leitão*

Received Date

Accepted Date

DOI: 10.1039/xxxxxxxxxxxx

www.rsc.org/journalname

ABSTRACT

The intercalated layered materials are commonly built from structures complex enough to have large unit cells and, because of that, calculations of their electronic structures are very demanding in terms of memory, processing and time. Also, the versatility of these compounds enables the synthesis of a large number of derived materials difficult to characterize. Only in the last two decades, a combination of theoretical methodologies and advances in processing made density-functional theory (DFT) calculations quite interesting as an investigation tool for this family of materials. Since the intercalated layered or lamellar compounds correspond to a large group of important classes of materials and their experimental data were, and are still being, generated, only a small part of the data comes from electronic structure simulations. In this review, we have listed some relevant types of intercalated lamellar materials, the useful methodologies implemented in the standard suit of codes for DFT calculations and examples of the many applications of the calculations to the understanding of physical and chemical properties, to the planning of novel materials with desirable properties, and even to auxiliary the structural characterization, by simulating complex results from nuclear magnetic resonance, vibrational spectroscopy and powder x-ray diffraction. In addition to the properties simulated directly as observables, other quantities such as density of states, partial charges and electronic density difference, pro-

vide relevant information about the materials and their behavior under diverse physical and chemical conditions. The combination of the geometric, electronic and vibrational structures also leads to the simulations of thermodynamic potentials, entropy and phase diagrams in the solid state. This significant ensemble of research tools makes DFT calculations very compelling and useful to new insights and innovation developments for intercalated lamellar materials.

Introduction

Intercalation processes play an important role in the catalysis adsorption and material research field, given their capacity to preserve and, even, to enhance certain properties of the intercalated compounds and their inherent synthesis advantages. Various works have demonstrated that intercalated solids not only improve the chemical, photochemical and thermal stability of guest species but also tailor their controlled release^{1,2,3}. Furthermore, catalysts may become reusable by the intercalation in specific hosts, since their respective immobilized forms also presented this attribute⁴. Certain undesired aspects of the intercalated species may also be diminished or, even, vanish due to the host environment. For instance, the intercalation of dyes and UV absorbers molecules tends to reduce, respectively, their solubility and toxicity remarkably^{3,5,6}.

During the last decades, the layered materials were vastly utilized as hosts for the aforementioned applicabilities. These materials comprise two-dimensional structures formed by covalent bonds, while the interlayer interactions are generally driven by hydrogen bonds, Coulomb interactions and van der Waals forces.

Group of Physical Chemistry of Solids and Interfaces - GRQSI.

Departamento de Química-ICE.

Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG, 36036-330, Brazil.

** E-mail: alexandre.leitao@ufjf.edu.br*

This journal is © The Royal Society of Chemistry [year]

Journal Name, [year], [vol.], 1–14 | 1