

SIMULAÇÃO MOLECULAR DA ADSORÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO EM NANOTUBOS DE CARBONO

Aluno: Diogo de Jesus Medeiros
Orientador: André Silva Pimentel

Introdução

A detecção de níveis baixos de sulfeto de hidrogênio gasoso (H_2S) é de grande importância tecnológica em processos de engenharia, controle de qualidade de alimentos, química ambiental e geoquímica. Existem muitos problemas relacionados com seletividade, adsorção de H_2S gasoso dentro de equipamentos analíticos, a natureza corrosiva do H_2S e também a sensibilidade e a estabilidade do equipamento analítico adequado. Há uma extensa literatura sobre a análise de sulfetos em solução, especialmente usando métodos colorimétricos [1], mas esses métodos analíticos geralmente não são aplicáveis ao H_2S gasoso sem sua prévia absorção, que exclui análises “on-line” de sistemas de fluxo de gás. Métodos espectroscópicos “on-line”, sensores de estado sólido ou sensores eletroquímicos são altamente desejáveis em sistemas de fluxo [2]. Existem vários métodos para a medição de gases H_2S gasoso na literatura, incluindo cromatografia [3], espectrofotometria [4], resistores de óxidos metálicos semicondutores sensíveis a gases (MOS) [5], e eletrodos íon-específicos de sulfeto [6]. Esses métodos foram desenvolvidos originalmente para a determinação do sulfeto em ar poluído ou amostra de água e foram aplicados em amostras biológicas [7]. Cada um desses métodos parece ter um procedimento relativamente complexo e preciso e certamente necessita de grandes quantidades de amostras. Além disso, esses métodos são intrusivos e possuem modo de medição “off-line”. Estas complicações limitaram as aplicações destas abordagens.

Nanotubos de carbono (CNTs) podem ser utilizados em nanosensores para medir baixas concentrações e pequenas quantidades de H_2S [8]. Entretanto, a otimização de nanotubos de carbono em termos de tipos e configurações para a medição de H_2S vale a pena ser investigada. Infelizmente, é difícil estudar experimentalmente a adsorção de H_2S com relação aos tipos e configurações CNT devido à falta de viabilidade de separação e purificação de acordo com quiralidade e diâmetro. Simulações de dinâmica molecular clássica (DM) podem oferecer uma forma alternativa para a compreensão da adsorção de H_2S em diferentes tipos e configurações de nanotubos de carbono. A forma cilíndrica e a possibilidade de controlar o alinhamento, diâmetros e comprimentos de nanotubos de carbono os tornam particularmente adequados para uso como adsorventes sintonizáveis [9]. Adsorção em uma, duas ou três dimensões podem ser estudadas, alterando o diâmetro ou tamanho do CNT adsorvente [10].

O grande espaço vazio dentro dos CNTs oferece a possibilidade de ser aplicado para armazenamento de H_2S com grande capacidade. É sempre desejável desenvolver um novo material de armazenamento de alta capacidade, massa leve, e alta estabilidade. Nanotubos de carbono parecem ser uma alternativa definitiva para isso, uma vez que são quimicamente estáveis e têm densidade de massa baixa. A capacidade de armazenamento de H_2S em nanotubos de carbono ainda está longe de ser claramente entendida em abordagens teóricas e experimentais. O H_2S pode ser armazenado em nanotubos de carbono de parede única e

maços de nanotubos de carbono, onde as moléculas de H₂S são adsorvidas fisicamente nas superfícies interiores e exteriores dos nanotubos ou em espaços intersticiais entre os nanotubos de carbono. Além disso, os nanotubos de paredes múltiplas (MWNTs) apenas adsorvem moléculas de H₂S na superfície exterior. Entender os detalhes dos mecanismos de adsorção de H₂S em cada sítio, a capacidade máxima de armazenamento e a estabilidade estrutural de nanotubos de carbono enquanto armazenadores de H₂S são informações importantes para o desenvolvimento de um novo método de análise.

Neste trabalho, realizou-se um estudo sistemático da adsorção de H₂S e da capacidade de armazenamento em nanotubos de carbono utilizando simulações de dinâmica molecular clássica. Os nanotubos de carbono usados nas investigações são nanotubos *armchair* de uma única parede (SWNT) abertos e fechados, nanotubos *zigzag* de uma única parede abertos, nanotubos *armchair* de paredes múltiplas (MWNT) abertos, nanotubos *zigzag* de paredes múltiplas (MWNT) abertos e maços de nanotubos *armchair* de uma única parede abertos. Vários sítios de adsorção de H₂S no exterior das paredes dos tubos e nos espaços vazios dentro de nanotubos de carbono são identificados pelas simulações, enquanto os espaços entre tubos concêntricos não são capazes de adsorver H₂S. No caso dos nanotubos de uma única parede, a capacidade de adsorção aumenta com os diâmetros dos tubos até um limite de saturação, enquanto que no caso de MWNTs, esta capacidade aumenta pouco com o diâmetro do tubo.

Objetivos

O objetivo deste projeto é realizar simulações moleculares da adsorção de H₂S em SWNT utilizando métodos de dinâmica molecular clássica. As simulações moleculares serão realizadas com nanotubos de diferentes diâmetros, comprimentos e quiralidades. A adsorção de H₂S em nanotubos será simulada através da interação de um número crescente de moléculas de H₂S.

Metodologia

As simulações de dinâmica molecular clássica (DM) foram realizadas utilizando o pacote computacional GROMACS 4.5.3 [11] em caixas cúbicas de volume 9 x 9 x 9 nm (729 nm³) contendo cerca de 1300 moléculas de H₂S. O sistema a ser simulado foi colocado em um espaço de preenchimento da caixa, que é replicada periodicamente nas direções x, y e z. As parametrizações do modelo Single Point Charge (SPC) para o H₂S foram retiradas da literatura [12], para permitir a inclusão da molécula H₂S no campo de força OPLS-aa [13]. A caixa de H₂S foi previamente equilibrada com 100 ps de DM, a 300 K. Os algoritmos de minimização usados foram: método da descida mais íngreme com restrição de posição (PR) das moléculas de H₂S, seguido pelo método da descida mais íngreme sem restrição de posição, método dos gradientes conjugados, e finalmente, o método *quasi* Newton-Raphson, usando o algoritmo l-BFGS [14], até a energia atingir o valor de 1,00 kcal mol⁻¹ Å⁻¹. O sistema minimizado foi então submetido a simulações de MD em duas etapas utilizando um ensemble NVT com o esquema de escalonamento de velocidade para simular uma temperatura constante de 300 K ($\tau = 0,1$ ps) [15]. Inicialmente, realizou-se 500 ps de DM com PR para o nanotubo de carbono, a 300 K, a fim de assegurar um equilíbrio das moléculas de H₂S em torno do nanotubo. Posteriormente, foi realizada uma DM sem qualquer restrição de 30 ns, a 300 K, usando 2 fs de tempo de integração e um *cut off* de 10 Å para interações de longa distância que foram levadas em conta por meio da técnica de partículas de malha de Ewald (PME) [16]. O algoritmo LINCS [17] foi usado para corrigir os comprimentos das ligações após um passo sem restrições. Um total de 300 configurações foram obtidas durante

cada simulação. Nesta etapa, as listas de pares foram atualizadas a cada 300 passos. O programa VMD foi usado para analisar as estruturas geradas após a otimização e também para analisar cada passo da DM [18]. Os gráficos da variação da energia total, a distância, o desvio da raiz quadrada média (DRQM), foram gerados através do pacote computacional Grace [19]. Todas as análises foram realizadas utilizando as coordenadas gravadas em intervalos de 50 ps. A função de distribuição radial, o número médio de moléculas de H₂S dentro de uma distância r , e a área superficial acessível ao H₂S foram calculados usando o intervalo de 1-30 ns, que foi escolhido após análise do DRQM.

Resultados e Discussão

Antes de apresentar os resultados da DM, um resumo das estruturas CNT usadas nesta investigação é mostrado na Tabela 1. O número de vetores unitários (n) ao longo de duas direções na rede cristalina do grafeno utilizado para construir um nanotubo *armchair* (n, n) simulado variou de 5 a 20. Os nanotubos de carbono *armchair* fechados utilizados neste estudo foram de 5,5 6,6 e 10,10. Os nanotubos *armchair* de paredes múltiplas utilizados foram (10,10), (15,15), e (20,20). O número de vetores unitários (n) utilizados para construir um nanotubo *zigzag* aberto ($n, 0$) foi de 10, 20 e 40. Os nanotubos *zigzag* de paredes múltiplas e abertos utilizados foram (36,0), (27,0) e (36,0). Também foi simulado um maço de sete nanotubos *armchair* abertos (10,10). Alguns exemplos de tipo, diâmetro e alotropia de cada CNT são apresentados na Figura 1.

Para cada tipo de nanotubo citado acima, foram calculadas as constantes de adsorção (molécula área⁻¹) e a energia de adsorção entre H₂S e nanotubo (kJ mol⁻¹). Os principais resultados mostram que:

- 1) A alotropia do nanotubo influi muito pouco na interação H₂S-nanotubo e, portanto, a constante de adsorção independe do tipo do nanotubo.
- 2) Tanto a energia de interação quanto a constante de adsorção dependem diretamente do raio dos nanotubos. O aumento no raio provoca uma superfície do cilindro menos curvada, o que favorece a interação. Ambas as propriedades citadas tendem a um valor máximo, que acredita-se ser o valor observado para o grafeno, uma estrutura nanométrica em forma de “folha”, em que a organização dos carbonos é semelhante à dos nanotubos, embora esta seja plana. Deste modo, a curvatura para o grafeno é zero, representando assintoticamente a variação máxima da curvatura da superfície do nanotubo.
- 3) No caso de nanotubos de parede múltipla, como não há espaço suficiente para que o H₂S em questão adsorva entre duas paredes, as energias de interação H₂S-nanotubo para nanotubos de parede simples e de parede múltipla, com raios semelhantes, são semelhantes.
- 4) Maços de nanotubos possuem áreas em que o H₂S interage com duas superfícies de nanotubos de carbono, o que aumenta consideravelmente a energia de interação. A área superficial dos maços são relativamente grandes, e a constante de adsorção neste caso é uma boa aproximação para a constante observada para o grafeno.
- 5) A capacidade de adsorção dos nanotubos de carbono é consideravelmente satisfatória.

Conclusões

O estudo teórico permitiu mensurar propriedades relacionadas aos nanotubos de carbono previamente desconhecidas. Sugere-se explicações científicas para os fenômenos observados e pode-se calcular a energia de adsorção para o processo de adsorção de H₂S em diversos tipos de nanotubos de carbono, diferentes em tamanho, alotropia e quiralidade.

Referências

- [1] Lawrence, N. S.; Davis, J.; Compton, R. G. *Talanta* **2000**, 52, 771.
- [2] Davidson, J. M.; Pikramenou, Z; Ponce, A; Winpenny, R. E. P. *Anal. Chem.* **2009**, 81, 3669.
- [3] Shearer, R. L. *Anal. Chem.* **1992**, 64, 2192.
- [4] Shearer, R. L.; O'Neal, R.; Dee, L.; Rios, R.; Baker, M. D. *J. Chromatogr. Sci.* **1990**, 28, 24.
- [5] Williams, D. E. *Sens. Actuators, B.* **1999**, 57, 1.
- [6] Dennis, G. S.; Michael, A. P. *Anal. Biochem.* **2004**, 324, 269.
- [7] Wu, X. C.; Zhang, W.J.; Sammynaiken, R.; Wang, R.; Yang, Q. *IEEE Trans. on Nano.* **2006**, 5, 3.
- [8] Wu, X. C.; Zhang, W.J.; Sammynaiken, R.; Meng, Q. H.; Wu, D. Q.; Yang, Q.; Yang, W.; Zhang, E. M.; Wang Meas, R. *Sci. Technol* **2009**, 20, 105801.
- [9] Bandow, S.; Asaka, S.; Saito, Y.; Rao, A. M.; Grigorian, L.; Richter, E.; Eklund, P. C. *Phys. Rev. Lett.* **1998** 80, 3779;
- [10] Simonyan, V. V.; Johnson, J. K.; Kuznetsova, A.; and John T. Yates, Jr. *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 4180.
- [11] Hess, B.; Kutzner, C.; van der Spoel, D.; Lindahl, E. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, 4, 435.
- [12] Kamath, G.; Lubna, N.; Potoff, J. J.; *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, 124505.
- [13] Jorgensen, W. L.; Maxwell D. S.; Tirado-Rives, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118 11225.
- [14] Zhu, C.; Byrd, R. H.; Nosedal, J. *ACM Trans. Math. Softw.* **1997**, 23, 550.
- [15] Bussi, G.; Donadio, D.; Parrinello, M. *J. Chem. Phys.* **2007**, 126, 14101.
- [16] Darden, T.; Perera, L.; Li, L.; Pedersen, L. *Structure*, **1999**, 7, 55.
- [17] Hess, B.; Bekker, H.; Berendsen, H. J. C.; Fraaije, J. *J. Comput. Chem.* **1997**, 18, 1463.
- [18] Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K. *J. Mol. Graph.* **1996**, 14, 33.
- [19] Koradi R.; Billeter M.; Wuthrich K.; *J Mol Graph* **1996**, 14 , 51.

CNT	Quiralidade	D (nm)	σ (nm ²)
SWNT <i>armchair</i> aberto	(5,5)	0.678	25
	(6,6)	0.814	30
	(7,7)	0.949	36
	(8,8)	1.085	40.03
	(9,9)	1.221	45.39
	(10,10)	1.356	51.52
	(11,11)	1.492	57.6
	(12,12)	1.628	61.2
	(13,13)	1.763	65.16
	(14,14)	1.899	69.88
	(15,15)	2.034	74.15
	(16,16)	2.170	80.5
	(18,18)	2.441	86.9
	(19,19)	2.577	97
(20,20)	2.713	102	
SWNT <i>armchair</i> fechado	(5,5)	0.678	27.5
	(6,6)	0.814	31
	(10,10)	1.356	59
SWNT <i>zigzag</i> aberto	(10,0)	0.783	30
	(20,0)	1.566	53.35
	(40,0)	3.132	119.89
MWNT <i>armchair</i> aberto	(5,5)(10,10)	1.356	42.6
	(5,5)(10,10)(15,15)	2.034	54
	(5,5)(10,10)(15,15)(20,20)	2.713	77
MWNT <i>zigzag</i> aberto	(9,0)(18,0)	1.409	40.4
	(9,0)(18,0)(27,0)	2.114	67.96
	(9,0)(18,0)(27,0)(36,0)	2.819	86.5
Maço SWNT <i>armchair</i> aberto	(10,10)	1.356	231

Tabela 1. Tipo, quiralidade, diâmetro (D, nm) e área de superfície acessível (σ , nm²) de CNTs simuladas em 300 k. A área de superfície acessível (σ , nm²) é determinado após 30 ns de simulação a 300 K.

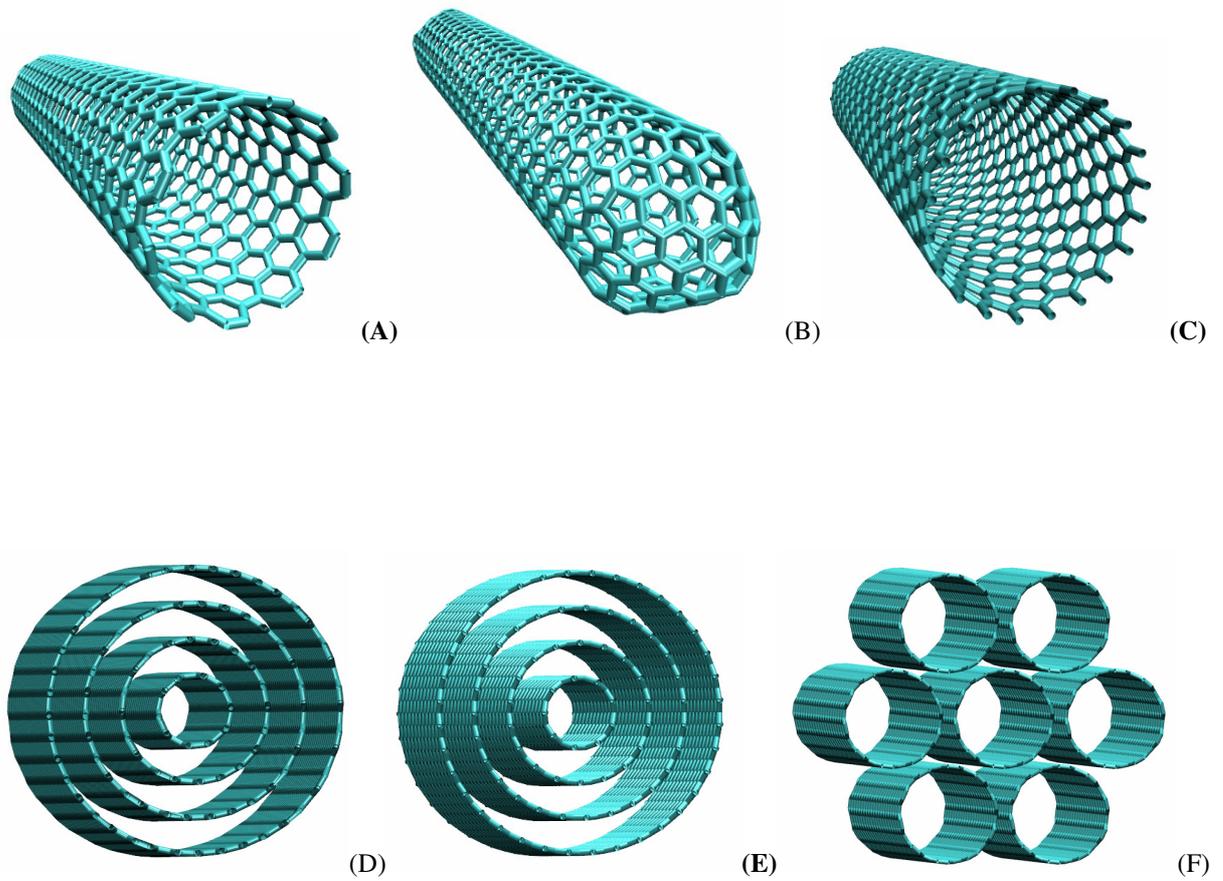


Figura 1. Ilustrações das estruturas dos nanotubos: *armchair* aberto (10,10) (A), *armchair* tampado(10,10) (B), *zigzag* aberto(20,0) (C), *armchair* aberto de paredes múltiplas (5,5),(10,10),(15,15),(20,20)(D), *zigzag* aberto de paredes múltiplas (9,0)(18,0)(27,0)(36,0) MWNT (E) e maço de sete nanotubos *armchair* abertos (10,10) (F).

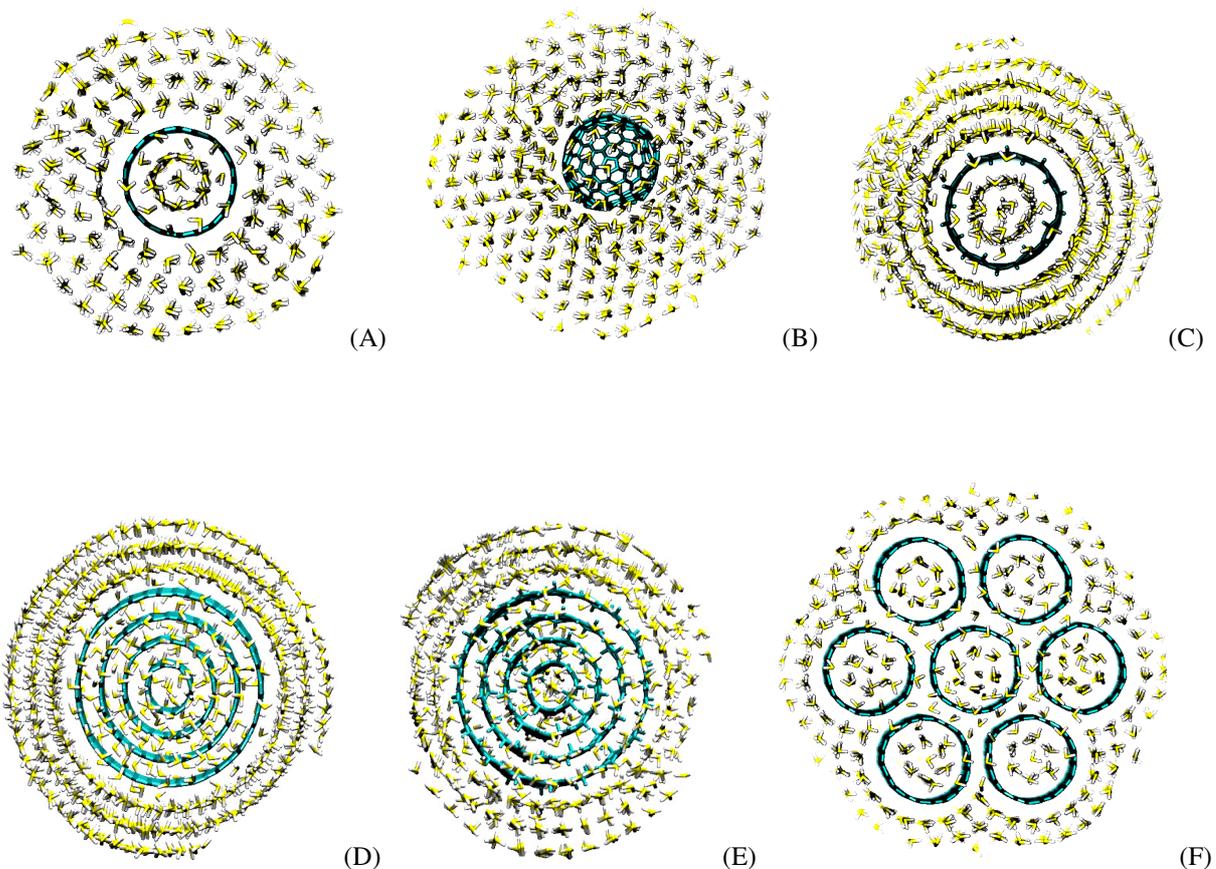


Figura 2. Exemplos de nanotubos de carbono com moléculas de H_2S adsorvidas internamente ou externamente, a 300K e 30 ns: *armchair* aberto (10,10) (A), *armchair* tampado(10,10) (B), *zigzag* aberto(20,0) (C), *armchair* aberto de paredes múltiplas (5,5),(10,10),(15,15),(20,20) (D), *zigzag* aberto de paredes múltiplas (9,0)(18,0)(27,0)(36,0) MWNT (E) e maço de sete nanotubos *armchair* abertos (10,10) (F).

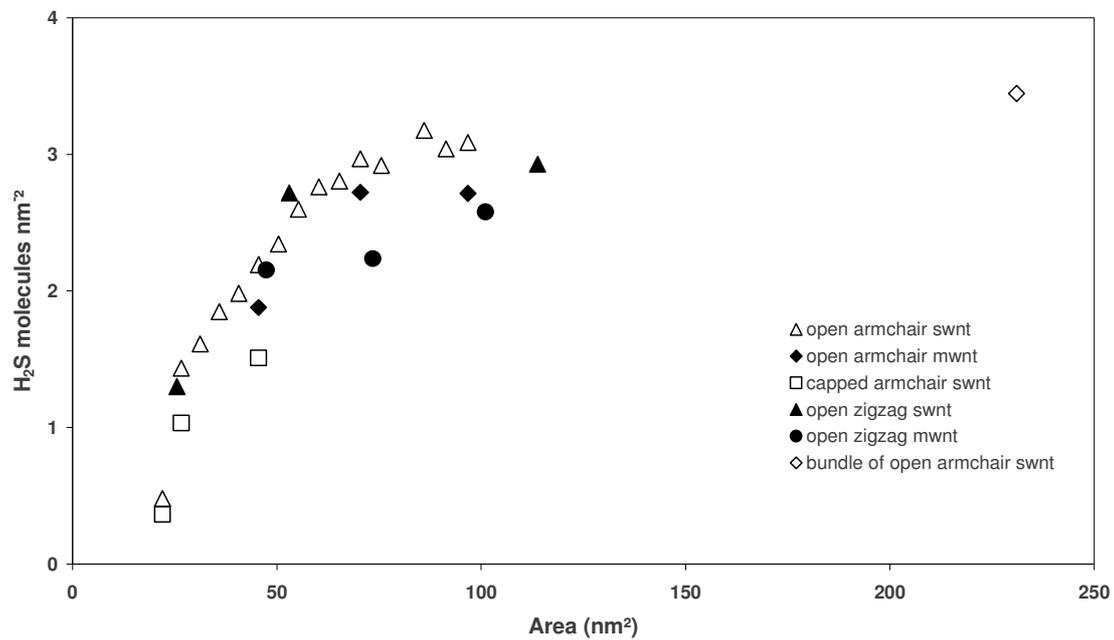


Figura 3. Adsorção de moléculas de H₂S em diferentes estruturas CNT depois de 30 ns de simulação em 300 K. A adsorção é caracterizada por moléculas de H₂S por unidade de área superficial acessível (moléculas de H₂S nm⁻²) contra a superfície acessível (nm²) das estruturas CNT.

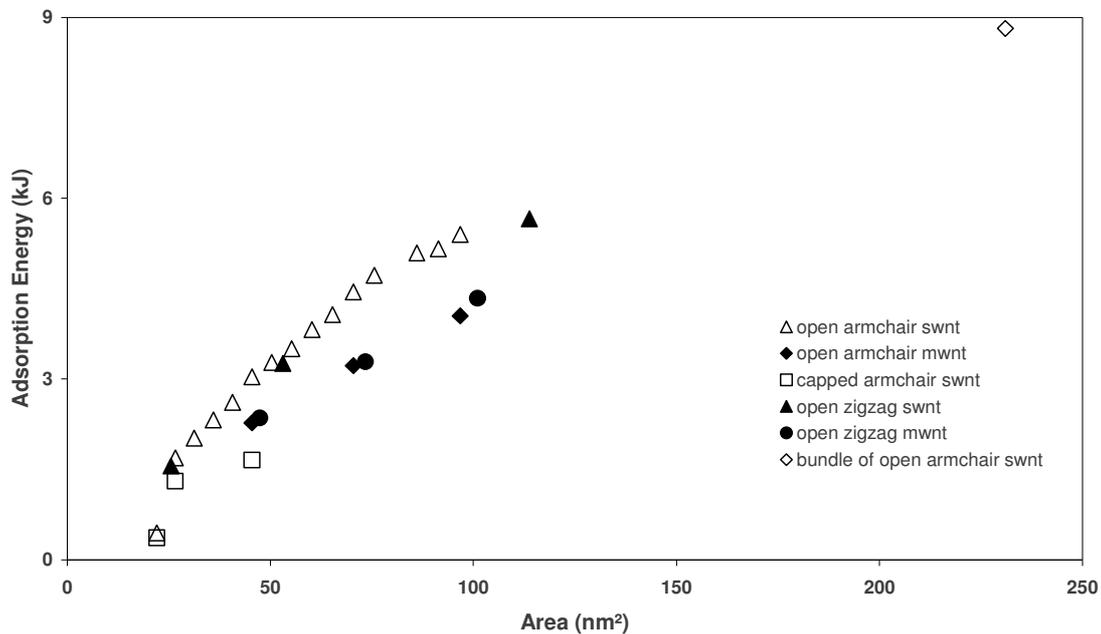


Figura 4. Adsorção de moléculas de H₂S em diferentes estruturas CNT depois de 30 ns de simulação em 300 K. A adsorção é caracterizada por moléculas de H₂S por unidade de área superficial acessível (moléculas de H₂S nm⁻²) contra a superfície acessível (nm²) das estruturas CNT.