

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

Aluno: Diogo de Jesus Medeiros
Orientador: André Silva Pimentel

Introdução

Os nanotubos de carbonos foram primeiramente produzidos como estruturas cilíndricas concêntricas. Nanotubos de parede simples (SWNT) foram subsequentemente produzidos através do uso de partículas metálicas catalíticas na vaporização de carbono. Foram também sintetizados pela decomposição catalítica de vapores orgânicos e pela vaporização a laser. Os SWNT tem tipicamente entre 1 e 2 nanômetros de diâmetro e alguns micrômetros de comprimento. Os SWNT se organizam na forma de “cordas”, que consistem em centenas de nanotubos alinhados formando uma rede triangular bidimensional, apresentando um espaçamento entre os nanotubos (gap de van de Waals) de aproximadamente 3.2Å. Os nanotubos precisam ter suas extremidades abertas para permitir a adsorção de gases, mas da forma como estes são produzidos, as extremidades são seladas por cúpulas hemisféricas de fulerenos contendo seis pentágonos, necessários para produzir o fechamento. As extremidades do tubo selado podem ser abertas pela oxidação das mesmas por serem mais suscetíveis a oxidação devido à tensão angular dos pentágonos presentes nas tampas. [1][2]

Objetivos

O objetivo deste projeto é realizar simulações moleculares da adsorção de sulfeto de hidrogênio (H₂S) em nanotubos de carbono utilizando métodos de dinâmica molecular clássica. As simulações moleculares serão realizadas com nanotubos de diferentes tipos, diâmetros, comprimentos e quiralidades. A adsorção de H₂S em nanotubos será simulada através da interação de milhares de moléculas de H₂S com os nanotubos de carbono.

Metodologia

Simulações de dinâmica molecular clássica [5] serão realizadas para investigar os diversos nanotubos de carbono embebidos em uma caixa cúbica de 9 nm x 9 nm x 9 nm (729 nm³) com ≈1300 moléculas de H₂S na temperatura de 300 K e pressão de 1 bar, utilizando o programa Gromacs 4.5.3. O sistema foi replicado periodicamente nas direções xyz. Os nanotubos de carbono serão descritos com um potencial de Morse, um ângulo de deformação harmônico, uma torsão harmônica e um potencial de Lennard-Jones. A molécula de H₂S será simulada com um modelo *single point charge* (SPC) semelhante ao da água para a inclusão do H₂S no campo de força OPLS-aa. A caixa foi previamente equilibrada usando uma dinâmica de 100 ps a 300 K. O sistema foi minimizado usando os algoritmos: *steepest descent* com restrição de posição das moléculas de H₂S, seguido por um *steepest descent* sem restrição de posição, gradiente conjugado, e finalmente, uma minimização utilizando o método *quasi* Newton-Raphson, com o algoritmo l-BFGS, até atingir uma energia de 1.00 Kcal mol⁻¹ Å⁻¹. O sistema minimizado foi então sujeito a simulação de dinâmica molecular em dois passos usando o ensemble NVT com um esquema de rescalonamento de velocidade para simular uma temperatura constante a 300 K ($\tau_T = 0.1$ ps). Inicialmente, foi realizada uma dinâmica de

500 ps a 300 K com restrição de posição para os nanotubos com o objetivo de assegurar um balanço das moléculas de H₂S em volta do nanotubo. Em seguida, foi realizada uma dinâmica de 30 ns a 300 K sem qualquer restrição, usando um tempo de integração de 2 fs e um limiar de 10 Å para as interações de longo alcance que foram levadas em conta com a técnica *particle mesh Ewald* (PME). O algoritmo LINCS foi usado para redefinir as ligações para os seus comprimentos corretos depois de uma atualização sem restrição. As interações eletrostáticas são calculadas utilizando o método de Ewald (PME). A interação nanotubo-H₂S é descrita pelo potencial de Lennard-Jones.

Resultados e Discussão

Foram realizadas dinâmicas para diversos tipos de nanotubos, entre eles nanotubos *armchair* abertos de parede simples e múltipla, nanotubos *armchair* de parede simples fechados por semi-fulerenos, nanotubos *zig-zag* de parede simples abertos e fechados, e pacotes de nanotubos. Para cada tipo de nanotubo citado, foram medidas as constantes de adsorção (moléculas área⁻¹) e a energia de interação entre o H₂S e o nanotubo (kJ). Os principais resultados mostram que a alotropia do nanotubo não influi nem na interação H₂S-nanotubo e, portanto, a constante de adsorção independe do tipo do nanotubo. Além disso, tanto a energia de interação quanto a constante de adsorção dependem diretamente dos raios dos nanotubos. O aumento no raio faz com a superfície do cilindro fique 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. No caso de nanotubos de parede múltipla, como não há espaço suficiente para que o H₂S adsorva entre duas paredes, as energias de interação H₂S-nanotubo são semelhantes para nanotubos de parede simples e de parede múltipla com raios similares. Pacotes de nanotubos possuem áreas em que o solvente interage com duas superfícies de carbonos, o que aumenta consideravelmente a energia de interação. A área superficial dos pacotes são relativamente grandes, e a constante de adsorção neste caso se aproxima do valor assintótico encontrado anteriormente. 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 para a adsorção de moléculas de H₂S. 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- Qinyu Wang and J. Karl Johnson **J. Chem. Phys.** 1999, 110, 577.
- 2- Vahan V. Simonyan, Phong Diep, and J. Karl Johnson **J. Chem. Phys.** 1999, 111, 9778.
- 3- A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune, and M. J. Heben, **Nature** 386, 377 1997.
- 4- Syed Mubeen, Ting Zhang, Nicha Chartuprayoon, Youngwoo Rheem, Ashok Mulchandani, Nosang V. Myung, and Marc A. Deshusses **Anal. Chem.** 2010, 82, 250.
- 5- Jian Zou, Baohua Ji, Xi-Qiao Feng, and Huajian Gao **Nano Letters** 2006, 6, 430.