



Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
de Recursos Naturais da Amazônia

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ**  
**INSTITUTO DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS**  
**NATURAIS DA AMAZÔNIA**

**JÚLIO CESAR NUNES AIRES**

**SENSORES DE NARCÓTICOS, GÁS NATURAL E SYNGÁS**  
**UTILIZANDO NANOTUBOS DE CARBONO SOB AÇÃO**  
**DE CAMPO ELÉTRICO EXTERNO**

BELÉM/PA-BRASIL

FEVEREIRO/2021

# **SENSORES DE NARCÓTICOS, GÁS NATURAL E SYNGÁS UTILIZANDO NANOTUBOS DE CARBONO SOB AÇÃO DE CAMPO ELÉTRICO EXTERNO**

Proposta de Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, ITEC, da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Maia de Jesus Chaves Neto

BELÉM/PA-BRASIL

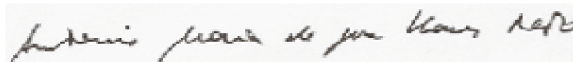
FEVEREIRO/2021

## “SENSORES DE NARCÓTICOS, GÁS NATURAL E SYNGÁS UTILIZANDO NANOTUBOS DE CARBONO SOB AÇÃO DE CAMPO ELÉTRICO EXTERNO”

**JÚLIO CÉSAR NUNES AIRES**

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA - PRODERNA/ITEC/UFPA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS.

Aprovada por:



---

Prof. Dr. Antonio Maia de Jesus Chaves Neto  
(Orientador – PRODERNA/ITEC/UFPA)



---

Prof. Dr. Raul Nunes de Carvalho Junior  
(Membro Interno – PRODERNA/ITEC/UFPA)



---

Prof. Dr. Marcos Benedito Caldas Costa  
(Membro externo Ao Programa – PPGE/UFPA)



---

Prof. Dr. Teodorico de Castro Ramalho  
(Membro Externo à Instituição - UFLA)



---

Prof. Dr. Abel Ferreira Gomes Neto  
(Membro Externo à Instituição - IFPA)

“É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas, mesmo expondo-se ao fracasso, do que alinhar-se com os pobres de espírito, que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem nem vitória, nem derrota.” (Theodore Roosevelt).

## **AGRADECIMENTO**

Primeiramente sou muito grato a Deus, meu eterno protetor, por me sustentar em todos os momentos de minha vida, pelas bênçãos alcançadas e, principalmente, pela realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Antonio Maia de Jesus Chaves Neto, pela orientação e por participar como membro desta banca do doutorado. Agradeço também por toda a orientação durante a graduação, pelos momentos, perdas e conquistas que me fizeram um profissional melhor.

Ao financiamento proveniente da Capes.

Aos Professores Drs. Teodorico Ramalho, Marcos Costa, Raul Junior e Abel Neto, por participarem da banca com observações e sugestões para a tese e pelo grande apoio.

Ao PRODERNA por todo o suporte e estrutura das quais me utilizei nestes quatro anos.

Ao professor Dr. Eduardo Braga, coordenador do PRODERNA pelo auxílio constante nos trâmites administrativos.

A senhora Syglea Vieira pelo auxílio em diversos trâmites.

A todos os integrantes e ex-integrantes do grupo do Laboratório de Preparação e Computação de Nanomateriais (LPCN) que me proporcionaram grandes aprendizados e debates sobre a ciência como um todo além de muitos momentos felizes em minha vida. Obrigado!

Resumo da Tese apresentada ao PRODERNA/UFGA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia (D.Eng.)

SENSORES DE NARCÓTICOS, GÁS NATURAL E SYNGÁS UTILIZANDO  
NANOTUBOS DE CARBONO SOB AÇÃO DE CAMPO ELÉTRICO EXTERNO

Júlio César Nunes Aires

Fevereiro/2021

Orientador: Antonio Maia Jesus Chaves Neto

Área de Concentração: Transformação de Recursos Naturais

Este trabalho apresenta uma análise da dinâmica molecular entre vários fármacos ilícitos: benzoilmetilecgonina, diacetilmorfina, 3,4 metilenodioximetanfetamina, D-Deoxefedrina, dietilamida do ácido lisérgico e, interagindo com uma seção de nanotubos de carbono a baixa temperatura inicial de simulação, correspondendo a  $10^{-3}$  K, e sob um campo elétrico uniforme, como um sistema de detecção de drogas. Além da análise do comportamento das moléculas de gás natural e do SYNGÁS interagindo com um nanotubo de carbono a uma temperatura inicial de simulação de 300K, com todos os sistemas sendo relaxados por 50 ps fora do nanotubo de carbono, descrevendo cada arranjo possível para captura, um campo elétrico externo constante foi então aplicado aos sistemas, longitudinalmente, ao longo do comprimento do nanotubo de carbono, promovendo um efeito evanescente, capaz de prende-los orbitando o nanotubo de carbono. Simulações para intensidades de campo elétrico dentro de uma faixa de  $10^{-5}$  a  $10^{-1}$  u.a. foram realizados, para verificação do comportamento dos fármacos, enquanto para as moléculas componentes do gás natural e SYNGÁS, uma faixa de  $10^{-8}$  a  $10^{-1}$  u.a foi adotada. Raios orbitais médios foram estimados, além de um número de propriedades termodinâmicas. Nossos resultados indicam que a combinação de um campo elétrico uniforme externo e interações de van der Waals em um nanotubo derivado de carbono é suficiente para criar um campo evanescente de potencial atrativo, apresentando-o como um sistema para a detecção de temperaturas e raios de fármacos.

Palavras-chave: drogas, gás natural, syngas, hidrogênio, nanotubo de carbono, campo elétrico, efeito evanescente, dinâmica molecular.

Abstract of Thesis presented to PRODERNA/UFPA as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of engineering (D.Eng.)

## NARCOTICS, NATURAL GAS, SYNGAS AND HYDROGEN SENSORS USING CARBON NANOTUBES UNDER EXTERNAL ELECTRIC FIELD ACTION

Júlio César Nunes Aires

Fevereiro/2021

Advisor: Antonio Maia Jesus Chaves Neto

Research Area: Transformation of Natural Resources

This work presents an analysis of the molecular dynamics between several illicit drugs: benzoylmethylecgonine, diacetylmorphine, 3,4 methylenedioxymethamphetamine, D-Deoxefedrine, lysergic acid diethylamide and, interacting with a section of carbon nanotubes at low initial temperature, corresponding to  $10^{-3}$  K, and under a uniform electric field, like a drug detection system. In addition to the analysis of the behavior of natural gas molecules and SYNGAS interacting with a carbon nanotube at an initial simulation temperature of 300K, with all systems being relaxed by 50 ps outside the carbon nanotube, describing each possible arrangement for capture; a constant external electric field was then applied to the systems, longitudinally, along the length of the carbon nanotube, promoting an evanescent effect, capable of trapping them orbiting the carbon nanotube. Simulations for electric field intensities within a range of  $10^{-5}$  to  $10^{-1}$  a.u. were performed, to verify the behavior of drugs, while for the molecules that comprise Natural Gas and SYNGAS, a range of  $10^{-8}$  to  $10^{-1}$  a.u. was adopted. Average orbital radii were estimated, in addition to a number of thermodynamic properties. Our results indicate that the combination of a uniform external electric field and van der Waals interactions in a carbon-derived nanotube is enough to create an evanescent field of attractive potential, modeling it as a system for the detection of temperature and drug rays .

**Keywords:** drugs, natural gas, syngas carbon nanotube, electric field, evanescence effect, molecular dynamics

## SUMÁRIO

<b>LISTAS DE FÍGURAS</b> .....	<b>VIII</b>
<b>LISTAS DE SIGLAS</b> .....	<b>IX</b>
<b>CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO</b> .....	<b>12</b>
1.1. NATUREZA DO PROBLEMA .....	12
1.2. OBJETIVOS .....	16
1.2.1. OBJETIVOS GERAIS .....	16
1.2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
<b>CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>17</b>
2.1. NANOTUBOS DE CARBONO .....	19
2.2. EFEITO EVANESCENTE.....	19
<b>CAPÍTULO 3: FUNDAMENTOS E TEORIA</b> .....	<b>23</b>
3.1. SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL .....	23
3.2. MECÂNICA MOLECULAR.....	23
3.3. DINÂMICA MOLECULAR.....	27
3.4. PROPRIEDADES TERMODINAMICAS .....	30
3.4.1. CAPACIDADE TÉRMICA MOLAR .....	30
3.4.2. VARIAÇÃO DA ENTROPIA MOLAR .....	31
3.4.3. ENERGIA MECÂNICA .....	31
3.4.4. ENERGIA CINÉTICA.....	31
<b>CAPÍTULO 4: METODOLOGIA</b> .....	<b>33</b>
4.1. METODOLOGIA DE PESQUISA .....	33
<b>CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>35</b>
5.1. SENSORES NARCÓTICOS .....	35
5.2. SENSORES GN E SYNGAS .....	38
5.3. SENSORES HIDROGÊNIO .....	43
<b>CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES</b> .....	<b>47</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>49</b>
<b>APÊNDICE A</b> Artigo publicado no Journal of Computational and Theoretical Nanoscience, Qualis B1, no Programa de Pós Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia (Proderna), durante o ano de 2018 .....	64
<b>APÊNDICE B:</b> Artigo publicado na Revista internacional Advanced Science, Engineering and Medicine, durante o ano de 2020.....	65



## LISTA DE FÍGURAS

- Fig. 1: Tipos de nanotubos de carbono: a) armchair, b) zigzag e c) chiral ..... Pag.17.
- Fig. 2: Folha de grafeno e *single wall nanotubes* (SWNT) ..... Pag.18.
- Fig. 3: a) Molécula de Metanfetamina orbitando o NC com efeito do campo elétrico  
b) Raio entre o NC e molécula de Metanfetamina ..... Pag.20.
- Fig. 4: Fármacos ilícitos estudados: a)Cocaína, b) Heroína, c) Ecstasy, d) Metanfetamina  
e e) LSD ..... Pag.21.
- Fig.5: NC com CE uniforme perpendicular fora a ele com rotação da molécula de butano  
no sentido horário devido ao efeito evanescente ..... Pag.21.
- Fig. 6: Estruturas moleculares majoritárias de GN: a) Metano, b) Etano, c) Propano,  
d) Butano, e) Syngas, f) CO e g) H<sub>2</sub> ..... Pag.22.
- Fig. 7: Fluxograma generalizado mecânica molecular ..... Pag.29.
- Fig. 8: Mecânica molecular ..... Pag.30.
- Fig. 9: Fluxograma generalizado Metodologia da pesquisa ..... Pag.34.
- Fig. 10: Temperatura *in situ* versus Tempo ..... Pag.35.
- Fig. 11: Variação de entropia molar *versus* CE ..... Pag.36.
- Fig. 12: Energia total *versus* CE ..... Pag.37.
- Fig. 13: Raio de giro *versus* CE ..... Pag.37.
- Fig. 14: Capacidade térmica *versus* tempo do CE em 10<sup>-5</sup> u.a. .... Pag.38.
- Fig. 15: Capacidade térmica *versus* CE, com tempo em 8ps ..... Pag.39.
- Fig. 16: Variação da Entropia *versus* CE ..... Pag.40.
- Fig. 17: Raio *versus* CE ..... Pag.41.

Fig. 18: Temperatura <i>in situ</i> versus CE .....	Pag.42.
Fig. 19: CE externo e uniforme aplicado sobre o sistema composto por uma secção de NC e moléculas de H <sub>2</sub> . a) Interno ao NC e b) exterior ao NC .....	Pag.43.
Fig. 20: Porcentagem de expulsão de moléculas externas <i>versus</i> CE paralelo ao nanotubo do tipo Armchair .....	Pag. 44.
Fig. 21: Porcentagem de expulsão moléculas externas <i>versus</i> CE perpendicular ao nanotubo do tipo armchair .....	Pag. 45.
Fig. 22: NC duplo interagindo com H <sub>2</sub> .....	Pág. 46.

## LISTA DE SIGLAS

*CE*: Campo Elétrico

*DM*: Dinâmica Molecular

*NC*: Nanotubo de Carbono

*E<sub>POT</sub>*: Energia Potencial

*E<sub>KIN</sub>*: Energia Cinética

*QC*: Química Computacional

*E<sub>LIG</sub>*: estiramento das ligações

*CF*: campo de força

*SWNT*: Single wall nanotube

*OPEP*: Organização dos Países exportadores de Petróleo

*CM*: Moléculas frias

*GN*: Gás Natural

*SYNGÁS*: Gás Sintetico

*MM*: Mecânica molecular

*E<sub>vdr</sub>*: Interação de Van Der Waals

*E<sub>LIG</sub>*: Deformação Angular

*E<sub>DIE</sub>*: Ligações Simples

*r<sub>0</sub>*: Comprimento de equilíbrio

*K<sub>r</sub>*: Constante de força de estiramento

*V<sub>N</sub>*: Barreira de Rotação

*θ<sub>0</sub>*: Ângulo natural da Ligação

*K<sub>θ</sub>*: Constante de força de deformação

*D<sub>s</sub>*: Variação de Entropia Molar

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1.NATUREZA DO PROBLEMA

Nas últimas décadas, tem havido um aumento no uso de drogas ilícitas.<sup>1,2</sup> Tal uso pode levar a uma série de problemas de saúde, como por exemplo, transtornos psiquiátricos, que podem levar o usuário a se tornar violento, tornando-se um perigo para os outros.<sup>3,4</sup> O uso de drogas ilícitas é uma preocupação global e o monitoramento e as intervenções eficazes estão em alta demanda para combater o abuso e o tráfico de drogas. Devido a isso, observou-se que ao longo dos anos o número de sistemas de sensores tem crescido muito, com o desenvolvimento de novos materiais e tecnologia cada vez mais eficientes.<sup>5,6</sup>

Paralelo a isso o uso de fontes de energia ambientalmente corretas que podem atender às necessidades globais de energia, vem crescendo gradativamente.<sup>7</sup> O cenário mundial atual, marcado por extrema dependência da produção e uso de energia fóssil,<sup>8</sup> e empreendimentos da cadeia energética com grande impacto no meio ambiente,<sup>9</sup> tem levado a sociedade industrial a redescobrir formas de geração de energia limpa<sup>10</sup>. Como a energia renovável ainda não é suficiente,<sup>11</sup> uma vez que, coletivamente, fornece apenas cerca de 7% das necessidades energéticas mundiais, de acordo com a Agência de Informação sobre Energia.<sup>12</sup> Isso significa que os combustíveis fósseis, juntamente com a energia nuclear, são uma fonte de energia não renovável, estão fornecendo 93% dos recursos energéticos mundiais.<sup>13</sup> Nos últimos anos, após ser visto como um combustível fóssil de segunda classe, o uso de gás natural (GN) tem crescido em demanda e utilidade. Isso porque tem se mostrado uma fonte de energia limpa e versátil, podendo substituir eletricidade em residências e empresas, óleo combustível no setor industrial, gasolina e diesel no setor de transportes e carvão para geração termelétrica de alta eficiência e menores impactos, devido à menor emissão de poluentes no processo de combustão, além de favorecer maior durabilidade aos equipamentos que os utilizam.<sup>14</sup> Diante de tantos benefícios, o GN ainda é pouco utilizado em todo o mundo. Com isso, o aumento do gás natural (a demanda de GN está ligada o maior consumo, mais postos de distribuição, gasodutos, entre outros).<sup>15</sup> Em maiores proporções de uso intensifica-se a necessidade de reduzir perdas e prevenir possíveis acidentes por meio da identificação de vazamentos.<sup>16</sup> Nesse contexto, a utilização de sensores para detectar vazamentos de forma mais prática,

rápida e precisa tornou-se imprescindível. O primeiro trecho desse trabalho apresenta um estudo sobre sensores de drogas e gás baseados em NC sob a ação de um campo elétrico (CE) externo para análise de diversas propriedades elétricas e térmicas.<sup>17</sup>

O GN é formado a partir da mistura de hidrocarbonetos, é composto principalmente de metano ( $\text{CH}_4$ ), etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ), butano ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ), que é formado por monóxido de carbono (CO) e gás hidrogênio ( $\text{H}_2$ )<sup>18</sup>. Esse processo ocorre por meio de bactérias anaeróbicas que decompõem a matéria orgânica<sup>19</sup>. Este material orgânico misturado no fundo do mar está gradualmente se enterrando com o tempo. Selado em ambiente livre de oxigênio e exposto a quantidades crescentes de calor e pressão.<sup>20</sup> Em sua forma pura, o GN é um gás incolor e inodoro<sup>21</sup> e pode ser encontrado na forma associada (gás convencional)<sup>22</sup>, ocorrendo geralmente em reservatórios . Profundo, associado ao petróleo bruto ou em reservatórios contendo pouco ou nenhum petróleo<sup>23</sup> e principalmente na forma não associada (gás seco),<sup>24</sup> é livre ou próximo a pequenas quantidades de petróleo em reservatórios de gás, incluindo gás de xisto, metano de leito de carvão e hidratos de metano.<sup>25</sup>

Ao contrário do gás convencional, que reside em reservatórios altamente porosos e permeáveis e pode ser facilmente utilizado.<sup>26</sup> O GN e também o Gás de Síntese (SYNGAS) possuem alta qualidade energética por suas propriedades físicas e químicas,<sup>27-28</sup> e são uma fonte de energia mais limpa e mais barata em comparação com outros combustíveis não renováveis. A GN e o SYNGAS têm sido objeto de muitas pesquisas e investimentos nos últimos anos.<sup>29</sup> A produção de SYNGAS por meio da gaseificação de resíduos surge como uma alternativa renovável e sustentável às formas tradicionais de obtenção de energia. Pode ser usado como combustível alternativo ou como insumo para o processo de produção de outros produtos, como amônia e metanol.<sup>30</sup> Até poucos anos atrás, a detecção de gás era aplicada empiricamente, com base na experiência do operador, para determinar pontos e localização de sensores.<sup>31</sup>

Na geração de energia elétrica, termelétricas e indústrias, a GN fica atrás apenas de petróleo e carvão, possui energia não renovável com riscos de sufocamento, incêndio e explosão; Acumula-se nas partes mais altas quando dentro de casa e gera monóxido de carbono altamente tóxico.<sup>32</sup> Quanto às vantagens, representa uma fonte de energia, Menos contaminante e não requer armazenamento e se dissipa rapidamente pela atmosfera e favorece o uso doméstico, produz uma combustão, mais limpa e proporciona

maior segurança em caso de vazamento produz combustão mais limpa com menor emissão de CO<sub>2</sub> e menor desmatamento pela substituição da lenha, facilitando o transporte e manuseio.<sup>33</sup> Além dessa aplicação como fonte de energia, também é utilizada como matéria-prima material na indústria petroquímica e como fertilizante sendo transformado em ureia, amônia e derivados. O nome vem de seu uso como intermediários na criação de SYNGAS<sup>34</sup> e para a produção de amônia ou metanol. SYNGAS é geralmente um produto de gaseificação e a principal aplicação é a geração de eletricidade. SYNGAS é um combustível e frequentemente usado como combustível de motor de combustão interna.<sup>35-36</sup> Ele tem menos da metade da densidade de energia do gás natural. A composição química do SYNGAS varia com base nas matérias-primas e processos. SYNGAS produzido pela gaseificação do carvão é geralmente uma mistura de 30 a 60% de monóxido de carbono, 25 a 30% de hidrogênio, 5 a 15% de dióxido de carbono e 0 a 5% de metano. Também contém menos quantidade de outros gases.<sup>37-38</sup> NCs são uma nova classe de materiais descoberta em 1991 e têm propriedades mecânicas, elétricas e térmicas extraordinárias.<sup>39-40</sup>

Portanto, é importante monitorar tais atividades a fim de atuar tanto como inibidor de vazamentos, que possam causar danos materiais e imateriais, quanto na intervenção do transporte de moléculas, a fim de combater o uso e o tráfico de drogas.<sup>41-42</sup> Tomando como exemplo sensores, trata-se de dispositivos que detectam ou medem grandezas químicas e físicas, como temperatura, pressão, som, e concentração. Os principais requisitos de um bom sensor são alta sensibilidade, resposta rápida, baixo custo, alto volume de produção e bom nível de confiabilidade.<sup>43-44</sup> Com o advento da nanotecnologia, essa nova geração de sensores tem o potencial de revolucionar a indústria de sensores. Devido às suas propriedades inerentes, como seu pequeno tamanho, forte resistência, alta condutividade elétrica e térmica e alto nível de especificidade.<sup>45-46</sup> Desta forma, novas pesquisas estão sendo desenvolvidas para melhorar os sensores de moléculas ilícitas. Como resultado, o número desses sistemas está sempre aumentando, com o desenvolvimento de novos materiais e tecnologias cada vez mais eficientes, como no caso do nanotubo de carbono (NC).<sup>47</sup>

Devido às suas propriedades diferenciadas, como sua boa condutividade na geometria armchair e ótima condução térmica, esses sensores estão se tornando cada vez mais seletivos, sensíveis e econômicos<sup>48</sup>, fazendo com que a detecção de moléculas ilícitas como heroína, cocaína e LSD, entre outras, seja mais rápida e eficiente. O

primeiro estudo a ser desenvolvido que encontrou uma relação entre os campos de pesquisa de átomos frios e tecnologia foi feito por Lene Hau e seu grupo de pesquisa,<sup>49</sup> conseguindo aprisionar átomos de Rubídio em uma NC, que tirada do ponto de vista do átomo, é enormemente longo e fino - a parede da NC criando um efeito único no átomo atraído. Nos últimos anos, isso aumentou o interesse em estudar as interações de átomos frios e NC;<sup>50</sup> com o surgimento dessa nova tecnologia, átomos e moléculas podem ser armazenados a temperaturas de até 1 mili-Kelvin. Em vista disso, o estudo de átomos e moléculas neutras pode ser realizado com mais detalhes.<sup>51-52</sup>

Neste trabalho, optou-se por um NC de 86,65 Å de comprimento e 12,06 Å de diâmetro, do tipo armchair, por possuir propriedades de um condutor elétrico, produzindo maiores correntes elétricas induzidas por um CE.<sup>53-54</sup> À luz deste, adicionamos um campo elétrico (CE) paralelo ao NC, onde é observado um efeito evanescente no qual as moléculas são atraídas pela parede do NC e giram em torno dele (Figura 1).

Além disso, na Figura 4, demonstramos as moléculas utilizadas no estudo sobre o efeito evanescente usando as drogas farmacéuticas benzoilmetilecgonina (cocaína), diacetilmorfina (heroína), 3,4-metilenodioximetanfetamina (extasy), D-desoxefedrina (metanfetamina) e dietilamida do ácido lisérgico (LSD), uma vez que estes são os fármacos considerados mais prejudiciais à saúde humana, com altos níveis de dependência, mortalidade e outros problemas sendo causados por estes em todo o mundo.<sup>55</sup>

Usamos a dinâmica molecular<sup>56</sup> (MD) para estudar seus sistemas variando a FE. As seguintes propriedades físicas foram calculadas: energia total (ETOT), temperatura in situ, variação da entropia molar e o raio de spin entre a NC e o centro de massa da molécula.

Nesta tese utilizamos o Capítulo 1, para fazer a introdução deste trabalho mostrando uma breve explanação sobre a natureza dos problemas sócio-econômicos que vieram a motivar o estudo. No Capítulo 2 foi feito uma revisão bibliográfica, visando demonstrar alguns trabalhos de grande relevância na area, bem como o histórico de publicações que nos colocou nessa etapa de conhecimento sobre sensores de drogas e gases. No Capítulo 3, foram discutidos aspectos teóricos fundamentais, que serviram de embasamento para o estudo, tais como a mecânica e dinâmica molecular, bem como sobre o método semi-empírico. Nos Apêndices mostraremos os artigos publicados no

decorrer desta tese, sendo o artigo principal intitulado *Carbon Nanotube Under an External Uniform Electric Field Using Molecular Dynamics Acting as Drugs Sensor*, aceito em uma revista internacional intitulada *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, impact factor 1,666 e Qualis Capes B1. Já no Apêndice B apresentaremos o artigo aceito na revista *Advanced Science, Engineering and Medicine*, durante o ano de 2020.

## **1.2. OBJETIVOS**

### **1.2.1. OBJETIVO GERAL**

Realizar estudo da DM de 5 (cinco) narcóticos e 7 (sete) moléculas componentes do GN e Syngas, usando como força motriz de aprisionamento, campos elétricos externos e longitudinais com intensidades de  $10^{-8}$  u.a. até  $10^{-1}$  u.a., em ambos os NCs.

### **1.2.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS**

- a. Avaliar a energia cinética das moléculas das 12 (doze) moléculas componentes do estudo.
- b. Avaliar a entropia das 12 (doze) moléculas componentes do estudo.
- c. Avaliar o processo de aprisionamento do  $H_2$ , em NC, a partir do percentual de moléculas expelidas, sob ação de CEs.
- d. Determinar os CEs de melhor desempenho dos 5 (cinco) íons de narcóticos e das 7 (sete) moléculas que compõem GN e Syngas.



## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. NANO TUBOS DE CARBONO

Nas últimas décadas o estudo do carbono tem se mostrado bastante promissor, devido ao elemento ser altamente versátil, suas diversas conformações podem gerar inúmeros materiais com excelente capacidade de utilização tecnológico e industrial, entre estas diversas conformações os nanotubos<sup>57-58</sup> ganham um destaque maior, essa estrutura carbônica formada por uma folha de grafeno enrolada em forma tubular, pode apresentar características diferentes à medida que se faz variar suas propriedades estruturais, tais como a conformação de suas cadeias ou mesmo o seu diâmetro. Como mostra a Figura 1.

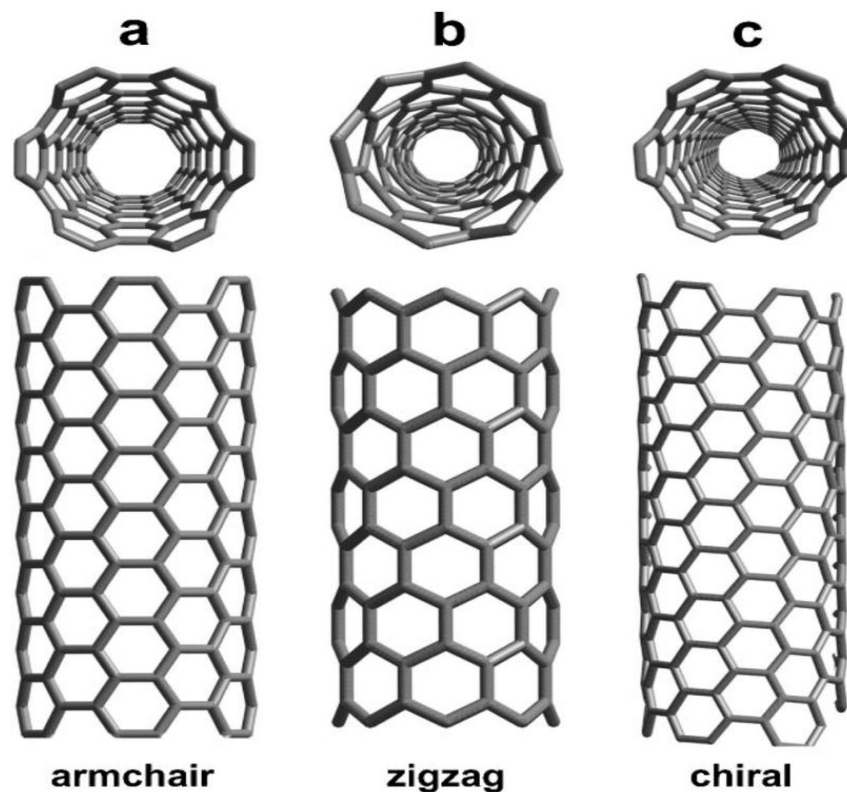


Figura 1: Tipos de nanotubos de carbono: a) armchair, b) zigzag e c) chiral.

Fonte: de M. Terrones, "Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes," Annual Review of Materials Research.

O aumento do conhecimento a respeito da gama de potencialidades destes materiais aumentou o interesse científico e industrial, que passou a investir mais capital, tempo e mão de obra em diversas tecnologias derivadas do mesmo, principalmente aquelas que unem boa condução elétrica e resistência mecânica<sup>59-62</sup> dentre estas se destacam os diodos emissores de luz,<sup>63</sup> displays,<sup>64-65</sup> fotodetectores,<sup>66</sup> transistores,<sup>67-72</sup>

nanofibras e compósitos ultrarresistentes<sup>73-76</sup> e finalmente os sensores de gases<sup>77-85</sup> tão úteis em diversos ramos de produção.

Os *single wall nanotubes* (SWNTs), Figura 2, são nanotubos de parede única que quando dispostos na conformação poltrona, ou *armchair*, podem ser de extrema utilidade industrial, pois apresentam propriedade elétricas tais como a condução de corrente elétrica a temperatura ambiente,<sup>86</sup> além disso, alguns desses nanotubos podem apresentar propriedades supercondutoras quando expostos a temperaturas da ordem de  $0,55\text{ K}$ .

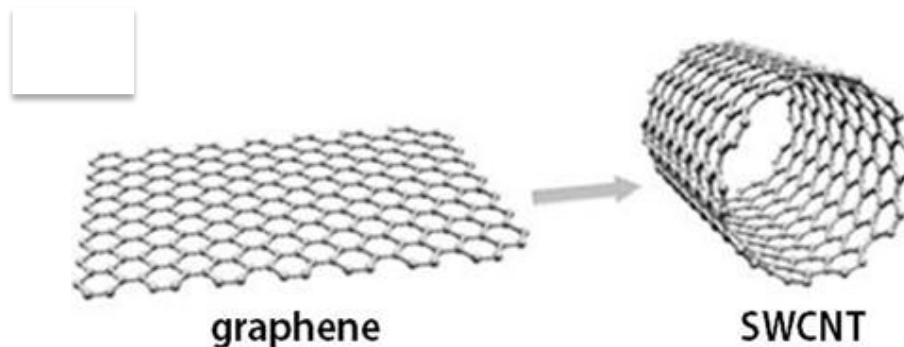


Figura 2: Folha de grafeno e *single wall nanotubes* (SWNT).

Fonte: Retirada e adaptada de Nanostructures: a platform for brain repair and augmentation, R. Vidu *et al*, Syst. Neurosci., junho, 2014.

A observação de fenômenos detectados apenas quando os corpos estão imersos em baixas temperaturas permitiu historicamente novas descobertas,<sup>87-89</sup> entre estas se destacam alguns átomos e moléculas têm propriedades interessantes em baixas temperaturas  $90^{43}$  na gama de  $10^{-3}\text{ K}$ , ou perto de zero absoluto. Este fato tem impulsionado a busca por novas técnicas de resfriamento que consigam obter temperaturas cada vez mais baixas,<sup>91-92</sup> as quais proporcionem a utilização de sensores, sejam eles para captura de átomos ou moléculas frias ou de outra natureza.<sup>93</sup> No entanto, existem algumas dificuldades no manuseamento destes materiais, especialmente na sua etapa de captura. Devido a esta dificuldade, muitos estudos têm procurado desenvolver e os métodos de captura de átomos<sup>94-95</sup> submetidos a estas condições, tais elementos são chamados de moléculas frias (CM). Vários métodos, incluindo a captura óptica, magnética e captura de nanotubos de carbono *armchair*.<sup>96-100</sup> Entre esses métodos, a terceira técnica usando NC ainda é

uma área de pesquisa submetido e um estudo de campo de pesquisa em crescimento. Este método de capturar através da emissão de ondas eletromagnéticas dentro do *NC*, que em última análise, geram um potencial externo atraente para atrair até mesmo átomos neutros.

## 2.2. EFEITO EVANESCENTE

Outra técnica que vem chamando bastante atenção é a utilização de um feixe de laser capaz de movimentar moléculas neutras, tendo como origem observações de Rayleigh, onde o mesmo descreveu um fenômeno em que partículas se movimentavam ao serem expostas a comprimentos de onda muito altos, com relação aos seus próprios comprimentos de onda.<sup>101</sup>

Meia década depois Ashkin<sup>102</sup> iniciou a realização de experimentos em partículas micrométricas imersas em líquidos e gases, seus estudos produziram novos insights sobre a natureza da pressão de radiação e levaram à descoberta de poços de potencial ópticos estáveis que sozinhos foram capazes de aprisionar tais corpos. Nestes estudos foram utilizados feixes de um laser contínuo. A hipótese de que acelerações e armadilhas similares seriam possíveis com átomos e moléculas usando luz laser sintonizada em transições ópticas específicas.

No entanto, um sério problema em estudar pressão de radiação no laboratório eram os efeitos obscurecedores das forças térmicas causadas por gradientes de temperatura do meio que envolve o objeto que são denominadas forças radiométricas. 'Quando os gradientes são causados pela luz, e toda a partícula move-se, o efeito é chamado de fotoforese.'<sup>103</sup>

Visando a solução do problema supracitado um método de captura, resfriamento e manipulação estável de átomos em uma onda contínua é proposta usando forças de pressão de radiação de ressonância. O uso de feixes de laser altamente focados e injeção de feixe atômico proporcionou uma armadilha muito profunda para confinar átomos ou gases a temperaturas de  $10^{-6}$  K. A nova geometria de armadilha proporciona confinamento estável, amortecimento óptico e meios para manipulação óptica de átomos aprisionados.<sup>104</sup>

A captura óptica de partículas dielétricas por uma armadilha de força de gradiente de feixe único foi demonstrada por Ashkin e colaboradores<sup>105</sup>. Isso confirma o conceito de uma leve pressão negativa devido à força do gradiente. Na armadilha foi observada a

faixa de tamanho de partículas entre 10 e 25 nm imersas em água. O uso da nova armadilha amplia o intervalo de tamanho de partículas macroscópicas acessíveis ao aprisionamento óptico e manipulação, bem no regime de tamanho de Rayleigh. A aplicação deste princípio de armadilha para captura de átomos é considerada.

Eles também abrem um novo regime de tamanho para o aprisionamento óptico, abrangendo macromoléculas, colóides, pequenos aerossóis e, possivelmente, partículas biológicas. Os resultados são relevantes para as propostas de aprisionamento e resfriamento de átomos pela pressão de radiação de ressonância.

Tais estudos serviram como base para uma gama de armadilhas feitas visando o aprisionamento e movimentação de partículas de diversos tamanhos e o prosseguimento dos estudos sobre o fenômeno que mais tarde se nomeou como pinça ótica, que em seguida foi estendido a átomos neutros por Steven Chu, utilizando com correção conceitos e técnicas a respeito da condensação de Bose-Einstein.<sup>106-107</sup>

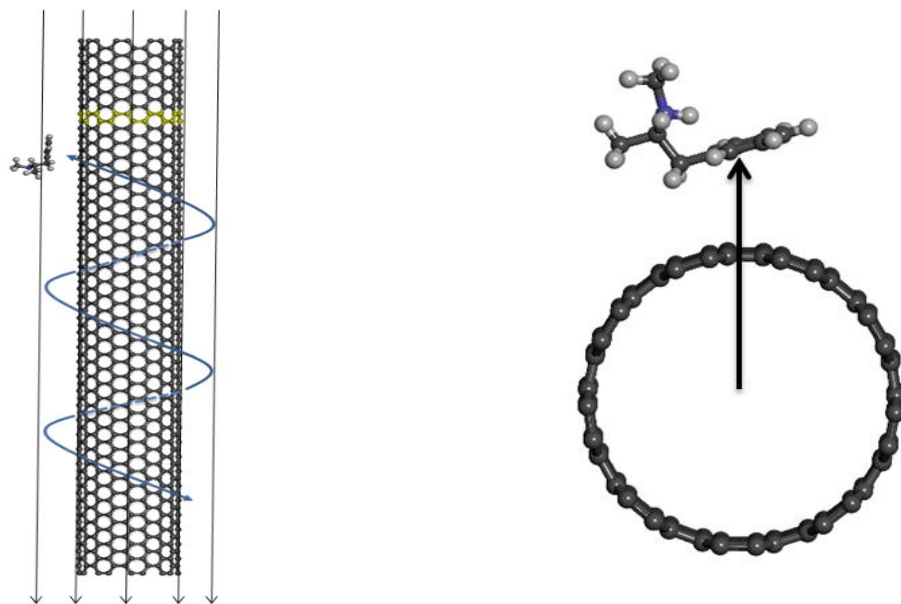


Figure 3: Nanotubo de carbono armchair com campo elétrico uniforme sendo aplicado paralelo com a molécula de metamfetamina e b) raio entre e o nanotubo e a molécula de metamfetamina. Fonte: o autor.

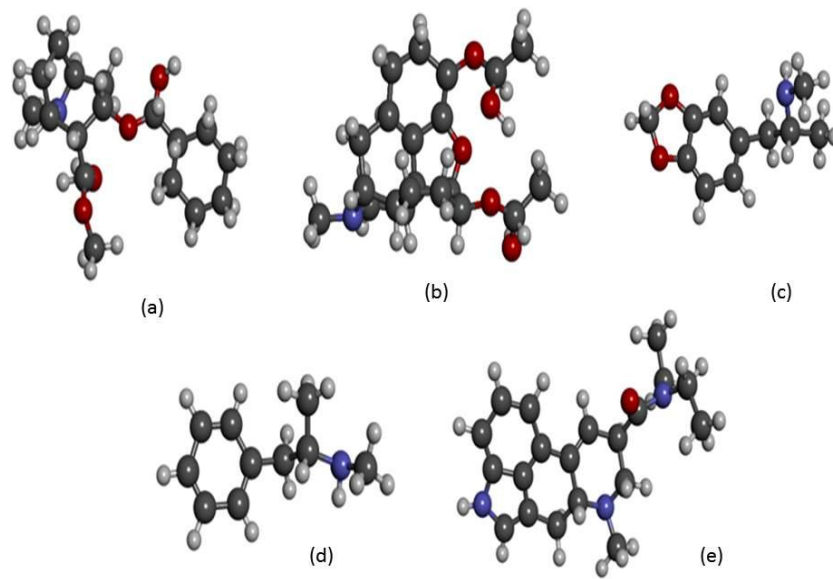


Figura 4: Moléculas de a) cocaína, b) heroína, c) ecstasy, d) metamphetamine e e) LSD. Fonte: o autor.

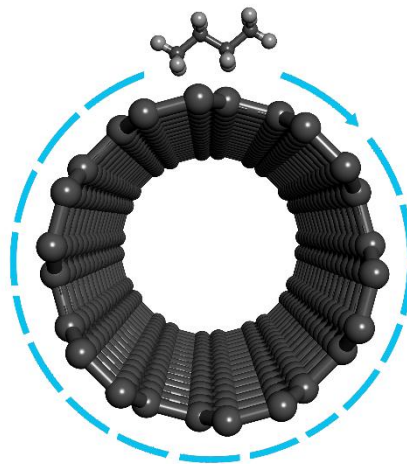


Figura 5: NC com campo elétrico uniforme perpendicular fora a ele com rotação da molécula de butano no sentido horário devido ao efeito evanescente. Fonte: o autor.

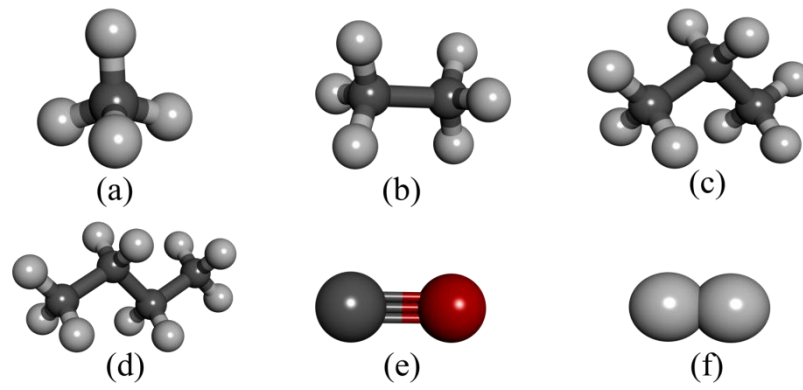


Figura 6: Estruturas moleculares majoritárias de GN: a) metano; b) etano; c) propano d) butano; e SYNGAS: e) CO e f) H<sub>2</sub>. Fonte: o autor.

### 3. FUNDAMENTOS E TEORIA

#### 3.1 SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS

A simulação computacional é uma importante ferramenta para o desenvolvimento da nanotecnologia e avanço progressivo.<sup>108</sup> Desde o século passado ela tem sido implementada em diferentes áreas do conhecimento científico utilizando imensas variedades de métodos e paradigmas nos vários campos científicos.<sup>109</sup>

A realização de modificações nas condições de um sistema físico ou pequenas variações em sua estrutura tornou-se uma tarefa possível tendo em vista o grande avanço computacional e essa mudança ou variação, conduz a simulação para um estágio mais amplo, sendo possível identificar novos fenômenos a partir de uma modelagem computacional.<sup>110</sup> Portanto, estudos teóricos de sistemas físicos ou químicos podem ser desenvolvidos e compreendidos com bases em simulações por computadores e para certificar a veracidade da simulação computacional o mesmo sistema é desenvolvido no campo experimental de modo a comparar os resultados teóricos com o experimental.<sup>111</sup>

#### 3.2. Mecânica Molecular

O objetivo principal da mecânica molecular (*MM*) em processo de otimização das posições das partículas é de conduzir o somatório de forças agentes nas partículas. Dentro desse estudo se entende como sistema de partículas, um sistema de moléculas em que cada partícula apresenta um átomo. Outro fato de importância é que a *MM* tem um papel relevante na procura da geometria molecular, de sistema que contém muitos átomos, devido a sua simplicidade no uso de seus métodos<sup>112</sup>. É interessante enfatizar que a aproximação de Bohr e Oppenheimer representa a descrição mais simples do método empregado em *MM* uma vez que essa aproximação leva em conta que o movimento dos núcleos é mais lento que o movimento dos elétrons, trazendo como consequência, uma dependência da energia total do sistema como uma função exclusiva e explícita da posição de seus átomos<sup>113</sup>.

Neste caso, considera-se que a energia total, em termos de potencial nuclear é função das posições e é denominada de campo de força (*CF*). O campo de força é uma ferramenta muito relevante em *MM* para que se tenha um sistema bem descritível, tendo ótima geometria, é preciso que o *CF* esteja adequado com o tipo de problema que se

deseja tratar. Caso contrário, não se terá uma boa geometria do sistema e o problema, uma vez indescritível, não se enquadra dentro da otimização que se pretende para estudar o comportamento do sistema em termos de *MM*. O *CF* é formado por termos harmônicos para átomos ligados e termos de van der Waals e de Coulomb para átomos não ligados.

As grandezas físicas expressas na forma clássica em *MM* são válidas em relação a um sistema de referência inercial, assim sendo, em todas as simulações deve ser respeitado esse critério, pois nesse contexto crucial, pode-se expressar a energia total do sistema do ponto de vista de sua conservação e o campo de força pode ser escrito como menos gradiente do potencial. Caso contrário, sendo o referencial acelerado, o princípio de conservação da energia não permanece válido e não se pode mais expressar o *CF* como menos gradiente da energia potencial. Outro critério que deve ser cumprido é que o sistema molecular a ser otimizado deve estar em equilíbrio dinâmico. Isto é, a força resultante do sistema deve tender para zero. Para completar o processo de *MM* é necessário um método de comparação entre os passos de otimização. Cada passo está relacionado com um pequeno movimento do átomo, em geral na direção do ponto de equilíbrio, devido à ação do potencial. Para aperfeiçoar um sistema de muitos átomos, constitui um trabalho árduo devido às mudanças espaciais que devem ser realizadas nos átomos para novos cálculos de energia total até encontrar um valor mínimo entre as possíveis configurações. Para contornar esse trabalho, usa-se como recurso o método do gradiente conjugado. Além desse método, há outros métodos matemáticos de minimização com o intuito de utilizar o critério de convergência para a expressão de energia total. O *Hyperchem 7.5* é um software de computação química com várias ferramentas e utilização simples. Com base nele é possível calcular a geometria molecular, energias, forças de interações, variação de entropia molar, velocidade e também calcular e exibir a densidade de carga, de spin, carga atômica, momento de dipolos elétricos e potencial eletrostático. Os orbitais moleculares mais importantes, que contribuem significativamente na interpretação, visualização e nos resultados químicos, são calculados e mostrados graficamente.

A mecânica molecular<sup>114</sup> é uma aproximação utilizada para calcular as energias de sistemas moleculares utilizando função de energia empírica que tenta descrever as ligações covalentes através de potencial tipo ‘mola’ entre átomos ligados. Já os átomos não ligados são descritos através de potencial tipo van der Waals e eletrostático. A ideia fundamental da mecânica molecular é de que as ligações têm comprimentos e ângulos



naturais e que o sistema molecular tende comumente as contribuições à energia potencial do sistema molecular, que incluem termos ligantes associados ao estiramento das ligações ( $E_{LIG}$ ), as deformações angulares ( $E_{ANG}$ ) e as rotações internas em torno das ligações simples ( $E_{DIE}$ ); e termos não ligantes, associados às interações de van der Waals ( $E_{vdw}$ ) e eletrostáticas ( $E_{ELE}$ ). A soma de todos esses termos constitui a energia total ( $E_{TOT}$ ) do sistema que deve ser avaliada de maneira a fornecer uma estrutura molecular de mínima energia:

$$E_{TOT} = E_{LIG} + E_{ANG} + E_{DIE} + E_{VDW} + E_{ELE} . \quad (3)$$

A função energia potencial que descreve as interações entre um conjunto de átomos especificados por seu campo de força varia de acordo com o método de *MM* escolhido. Cada método possui um campo de força parametrizado especificamente para determinado tipo de molécula o que implica em diferentes funções potenciais analíticas, diferentes formas de representar os átomos e diferentes conjuntos de parâmetros ajustáveis.

O estiramento da ligação é a deformação da ligação em relação ao seu comprimento de equilíbrio  $r_0$ , sendo  $K_r$  a constante de força de estiramento.

$$E_{LIG} = \sum_{lig} k_r (r - r_0)^2 . \quad (3.1)$$

A deformação do ângulo é a energia potencial de deformação angular da ligação em relação a um ângulo natural da ligação,  $\theta_0$ , sendo  $K_\theta$  a constante de força de deformação.

$$E_{ANG} = \sum_{\text{âng}} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 . \quad (3.2)$$

As rotações internas em torno das ligações simples é o potencial de torção ( $E_{DIE}$ ) está associado ao fato dos ângulos diedrais possuírem uma simetria preferencial e terem um mínimo de energia para conformações do tipo *cis*, *trans*, *guache*, etc.

$$E_{DIE} = \sum_{DIE} \frac{V_N}{2} [1 + \cos (n\phi - \phi_0)] . \quad (3.3)$$

Para  $n=1$  e  $\phi_0=0$ , tem-se a situação onde a energia é mínima para a conformação *trans* e tem uma barreira de rotação  $V_N$  para a maior energia da conformação *cis*.

A Interação de van der Waals é a energia potencial associada aos átomos não ligados:

$$E_{vdw} = \sum_{i,j \in vdw} \left[ \frac{A_{ij}}{R_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{R_{ij}^6} \right], \quad (3.4)$$

onde  $A_{ij}$  e  $B_{ij}$  são parâmetros que controlam a profundidade e a posição do poço de energia potencial para o par de átomos não ligados e podem ser obtidos através de medidas de polarizabilidade elétrica de carga ou através de dados cristalográficos. As interações não ligantes usualmente incluem uma repulsão de troca quando os átomos estão muito próximos e uma atração de longo alcance vinda de forças e dispersão. O primeiro termo que descreve esses dois tipos de interação é chamado atração de van der Waals. A atração de van der Waals é de curto alcance e tende rapidamente a zero quando os átomos não ligados são afastados. A repulsão ocorre quando a distância entre os átomos torna-se ligeiramente menor que os seus raios de contato. O termo que descreve a interação atrativo-repulsiva deve promover uma transição suave entre esses dois regimes. Este termo é geralmente descrito por um potencial do tipo Lenard-Jones.

A interação eletrostática é a energia potencial associada às interações eletrostáticas:

$$E_{ELE} = \sum_{i,j,j \neq i} \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}}, \quad (3.5)$$

onde  $q_i$  e  $q_j$  são as cargas pontuais de átomos não ligados separados por uma distância  $r_{ij}$ , em um meio com constante dielétrica  $\epsilon$ . Esse potencial descreve a interação monopolo-monopolo das cargas atômicas  $q_i$  e  $q_j$  separadas por uma distância  $r_{ij}$ . Outros tipos de interações eletrostáticas como o dipolo-dipolo e íon-dipolo também são empregados em alguns campos de força. A constante dielétrica  $\epsilon$  é usualmente tomada como um valor constante entre 1.0 e 5.0 e em alguns tipos de cálculos ela pode assumir valores que variem com a distância. Em adição aos potenciais descritos anteriormente, frequentemente existem termos cruzados que combinam diferentes interações, como, por exemplo, o estiramento da ligação com a distorção angular. Também alguns campos de força possuem um termo específico para as ligações de hidrogênio (pontes de hidrogênio). Geralmente este termo é dado por um potencial da forma

$$E_H = \sum_{ij \in \text{pont-H}} \frac{C_{ij}}{R_{ij}^{12}} - \frac{D_{ij}}{R_{ij}^{10}}. \quad (3.6)$$

Esta função potencial é particularmente importante para moléculas onde as pontes de hidrogênio são fundamentais na estabilização do sistema, como no caso das moléculas de DNA. Todos os parâmetros que aparecem nos componentes do raio-X), e uma vez ajustado assume-se que parâmetros correspondentes e constantes de força possam ser transferidos para moléculas similares. A otimização de energia constitui, na

prática, em determinar as regiões de mínima energia de uma superfície de potencial multidimensional descrita pelas variáveis da Equação 3.2. Isso é feito minimizando a expressão para a energia total do sistema molecular.

A maioria das superfícies de energia potencial é extremamente complexa, apresentando vários mínimos locais, e a complexidade aumenta com o aumento do número de graus de liberdade do sistema molecular. Por esse motivo a convergência dos cálculos de otimização de energia não significa necessariamente que um mínimo de energia global foi encontrado. Para a obtenção de uma geometria de mínima energia muitas vezes é necessário se fazer uma análise extensiva das ligações flexíveis presentes na molécula. Isso é feito através de uma busca conformacional onde se varia a conformação molecular enquanto se monitora a energia. Outra técnica que pode ser utilizada para explorar o espaço conformacional de uma molécula é a dinâmica molecular<sup>63</sup>. A característica básica da dinâmica molecular é o cálculo da trajetória da molécula. As forças que atuam sobre os átomos são calculadas através da primeira derivada da energia potencial com respeito às posições atômicas. Aplicando-se as equações de movimento de Newton, estas forças podem ser usadas para calcular como a evolução das posições atômicas com o tempo, o que dá origem a uma trajetória dinâmica que representa uma série de conformações moleculares que evoluem com o tempo.

Com os métodos de *MM*, podem-se estudar moléculas na fase condensada, macromoléculas, morfologia cristalina e de interfaces orgânicas e inorgânicas e outros sistemas em que as propriedades de interesse não sejam extremamente dependentes dos efeitos quânticos. A grande popularidade dos métodos de *MM* vem do fato deles poderem ser empregados no estudo de sistemas moleculares relativamente grandes, ou seja, centenas de átomos com um custo computacional razoável. Além disso, esses métodos permitem a análise da composição das energias do sistema.

### **3.3. Dinâmica Molecular**

Dinâmica Molecular (DM) é uma técnica computacional que fundamenta-se nos princípios da mecânica clássica e tem o intuito de ajudar na compreensão das propriedades de um conjunto de moléculas, como estrutura e interações microscópicas, as quais não seriam possível ser descritas por outros métodos. Neste contexto, age como uma ponte relacionando a escala microscópica com o tempo do mundo microscópico.

Além da junção entre o campo teórico e o experimental <sup>105</sup> A simulação de DM consiste na solução numérica da equação de movimento:

$$F = ma \quad , \quad (3.7)$$

$$F = -grad V \quad , \quad (3.8)$$

onde  $V$  é a somatória de todo o potencial das forças envolvidas.

Onde  $F$  é a força atuando sobre cada átomo do conjunto de moléculas no instante  $t$ ; e  $a$  é a aceleração átomo de massa  $m$ . Estando definido o campo de força, calcula-se a derivada de primeira ordem da energia potencial em relação as coordenadas desses átomos:

A integração da Equação (3.7) em relação a  $t$  fornece primeiramente as velocidades e posteriormente as novas posições dos átomos e estes cálculos realizados sucessivamente geram uma trajetória. Nas simulações de DM, estas integrais são obtidas por métodos de cálculo numérico, sendo estes denominados de algoritmos integradores, nestes métodos a integração é dividida em pequenos intervalos de tempo  $\Delta t$ , a qual permitem simular os movimentos de maior frequência do sistema como vibrações das ligações <sup>116</sup>.

As dinâmicas moleculares podem ser divididas em clássicas (DMC) e quânticas (DMQ). O que difere esses métodos são as equações que regem o movimento dos átomos do sistema. As DMC consistem na resolução numérica das equações de movimento da mecânica clássica (2a Lei de Newton) e as DMQ consistem na resolução numérica de simplificações da equação de Schrödinger. A DMC realiza a simulação com detalhes de átomos, sem contemplar fenômenos de reações químicas, enquanto a DMQ realiza a simulação a nível de elétrons, podendo simular reações químicas entre as partículas do sistema <sup>117</sup>. Para o estudo de configurações de sistemas de partículas, ainda existem as Simulações de Monte Carlo. Porém, por se basearem somente em propriedades termodinâmicas e na distribuição de Boltzmann para as configurações do sistema, não se leva em consideração a evolução temporal do mesmo. Sua aplicabilidade se resume em contextos nos quais apenas as configurações mais prováveis são buscadas <sup>118</sup>. As forças que atuam em cada átomo do sistema podem ser obtidas pela derivação de um conjunto

de equações da energia potencial do sistema, sendo essa última dependente apenas da estrutura espacial do sistema molecular. As etapas para o cálculo das trajetórias das partículas do sistema.

A Figura 7 de maneira geral mostra o cálculo da trajetória, partindo de uma estrutura inicial calculam-se as forças agindo sobre cada átomo, a partir desta obtêm-se as acelerações, velocidades e novas posições por meio da solução da Equação 3.3.2, e então avança um passo.

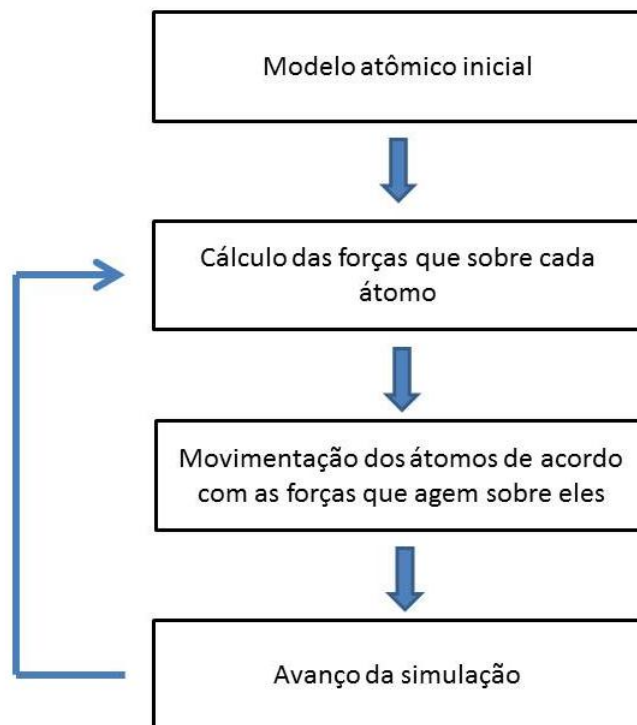


Figura 7: Fluxograma generalizado mostrando as etapas de cálculo da dinâmica molecular em cada passo durante a simulação. **Fonte:** Adaptado de Durrant e McCammon, DURRANT, J. D.; MCCAMMON, J. A. Molecular dynamics simulations and drug discovery. *BMC biology*, v. 9, n. 1, p. 71, jan. 2011. ISSN 1741-7007

As simulações de sistemas na DM de forma geral são divididas em: a) Minimização, b) Termalização-Equilíbrio e c) Produção. A minimização tem como efeito a remoção de possíveis tensões existentes na configuração inicial. A termalização e equilíbrio tem como objetivo obter uma conformação favorável a uma determinada pressão e temperatura e a produção busca estados acessíveis termicamente <sup>119</sup>.



Figura 8: Efeito de cada etapa da MD sobre a energia e seu objetivo principal. **Fonte:** Adaptado de SIANI, P. Simulação por Dinâmica Molecular Modelagem e Aplicações em Terapia Fotodinâmica

A DM também é conhecida por produzir melhores resultados de energias médias, porém tem no seu custo computacional o seu maior impeditivo. O desenvolvimento tecnológico vem reduzindo esta barreira <sup>120</sup>

### 3.4. PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

A termodinâmica estuda as relações entre calor, temperatura, trabalho e energia. A termodinâmica tenta descrever matematicamente essas mudanças e prever as condições de equilíbrio do sistema. De maneira simplificada podemos dizer que as propriedades termodinâmicas intensivas independem da massa da substância e por conseguinte as extensivas dependem da massa., estas podendo ser representadas em função da massa ou do número de mols.

#### 3.4.1. CAPACIDADE TÉRMICA MOLAR

A capacidade térmica molar uma quantidade física mensurável que caracteriza a capacidade de um corpo para armazenar calor, devido às mudanças na temperatura. É definido como a taxa de mudança de temperatura. No Sistema Internacional de Unidades, a capacidade de calor é expressa em unidades de *Joules* por *Kelvin*. Ela é chamada uma grandeza “extensa” porque é sensível ao tamanho do objeto (por exemplo, uma banheira de água tem uma maior capacidade de calor do que um copo de água). A capacidade térmica molar de um corpo é a razão entre a taxa de variação da energia total de um corpo ou sistema pela variação de temperatura local que o corpo passa entre os dois estados inicial e final.

$$C = \frac{\Delta E_{TOT}}{\Delta T_{INSITU}} \quad (3.9)$$

### 3.4.2. VARIAÇÃO DE ENTROPIA MOLAR

A variação de entropia molar ( $\Delta S$ ) que ocorrem quando um sistema fechado muda de um estado inicial bem definido para outro, igualmente bem definido, através de um processo reversível, é definida por:

$$\Delta S = \frac{\Delta E_{TOT}}{T_{INSITU}} \quad (3.10)$$

onde  $T_{INSITU}$  é a temperatura medida no local. A variação de entropia molar depende somente do estado do sistema. A variação de entropia molar entre os estado inicial e final é sempre a mesma para qualquer processo que faça o sistema sair do estado inicial e chegar ao estado final.

A eficiência é a razão entre:

$$E_{EFF} = \frac{E_{KIN}}{E_{TOT}} \quad (3.11)$$

sendo  $E_{KIN}$  a energia útil e  $E_{TOT}$  a energia total do sistema.

### 3.4.3. ENERGIA MECÂNICA

A energia mecânica total ( $E_{TOT}$ ) de um sistema é a soma da energia potencial com a energia cinética. Para obtenção da energia total, entende-se esta como uma soma algébrica de todas as energias existentes no sistema, *i.e.*:

$$E_{TOT} = E_{KIN} + E_{POT} \quad (3.12)$$

A energia cinética ( $E_{KIN}$ ) é calculada por:

$$E_{KIN} = mv^2/2 \quad (3.13)$$

onde  $m$  e  $v$  são a massa e a velocidade do corpo, respectivamente.

### 3.4.4. ENERGIA CINÉTICA

Para avaliar a razão da energia cinética e temperatura absoluta no local é muito útil usar a expressão:

$$E_{KIN} = k_P T_{IN\ SITU} . \quad (3.14)$$

Esta expressão nos mostra que a razão  $k_P$  tem valor característico de acordo com o sistema estudado ou simulado.  $E_{KIN}$  representa a energia cinética do sistema e  $T_{IN\ SITU}$  é a temperatura local em que o sistema se encontra. A Equação (3.4.4) esclarece que a razão da energia cinética de um sistema pela temperatura local, em que o sistema apresenta aquela energia, podendo ser uma constante, ou uma função do tempo ou da temperatura dependendo do sistema a ser estudado.

Se não houver dissipação de energia durante o movimento de um determinado sistema de partículas, diz-se que o sistema é ideal. Se há dissipação de energia o sistema é considerado dissipativo ou não ideal. Para esse último caso, a energia dissipada ( $E_{DIS}$ ) pode ser calculada com base na expressão:

$$E_{DIS} = E_{TOT} - E_{KIN} - E_{POT} . \quad (3.15)$$

Para obter as interações de força entre átomos e moléculas, introduz-se a bem conhecida força de van de Waals<sup>64</sup>. O físico holandês Johannes Diderik van der Waals, vencedor do prêmio Nobel de Física de 1910 por seu trabalho sobre a equação de estado de gases e líquido. Ele propôs a equação de estado para o caso de gases reais:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) (V-b) = RT . \quad (3.16)$$

Note-se que a equação de van der Waals (3.4.4.2) mantém a sua validade até mesmo nos estados em que a fase gasosa e a fase líquida estão em equilíbrio<sup>65</sup>. Ele interpretou a constante  $b$  como o volume ocupado pelos átomos: em gases rarefeitos este volume pode ser desprezado. A constante  $a$  estava associada a uma força atrativa entre dois átomos. Van der Waals sugeriu, mais tarde, um potencial de interação da forma

$$V(\mathbf{r}) = - \frac{A}{r} e^{-Br} , \quad (3.17)$$

onde  $A$  e  $B$  são constantes. Mais tarde ainda Willem Hendrik Keesom obteve o potencial

$$V(\mathbf{r}) = - \frac{p_1^2 p_2^2}{3kTr^6} , \quad (3.18)$$

para duas moléculas polares, i.e, com dipolos elétricos permanentes, com módulos de dipolos elétricos  $p_1$  e  $p_2$ .



## Capítulo 4

### Metodologia

Uma vez definida a hipótese da estrutura carbônica a ser utilizada, optou-se pelo uso de NC's, em seguida houve a busca pela melhor formação do NC, onde se verificou que devido as suas características de material condutor a estrutura do tipo armchair foi o escolhido, posteriormente houve a necessidade de definição das dimensões do NC utilizado, haja vista a necessidade de aliar custo computacional com a devida semelhança dos processos encontrados na natureza, posteriormente necessitou-se constituir a faixa de CE que exibiria os melhores resultados, onde se fixou os valores de  $10^{-5}$  a  $10^{-1}$  u.a. com simulações na casa dos pico segundos (ps).

O NC tipo armchair foi projetado com Avogadro<sup>121</sup>, que é um editor molecular projetado para utilização multiplataforma em Química computacional, Modelagem molecular, Bioinformática, Ciência dos materiais e áreas afins e otimizada nos softwares Hyperchem 7.5<sup>122</sup>, um ambiente de modelagem molecular sofisticado, Unindo visualização e animação 3D com cálculos químicos quânticos, mecânica molecular e dinâmica, para obter sua conformação mais estável usando o método Polak-Ribiere, este método é eficiente em funções que se aproximem da forma quadrática, desde que a função, a ser minimizada, seja derivável duas vezes e que a inversa da matriz Hessiana exista e seja definida positiva, garantindo assim sua convergência.<sup>123</sup>

É dito um método de primeira ordem por utilizar o gradiente da função a ser minimizada, ou seja, a primeira derivada da mesma, mas não derivadas de maior ordem. Os métodos de primeira ordem são considerados neste trabalho por sua eficiência e por requererem bem menos memória computacional que outros métodos existentes, características essas importantes na resolução de problemas de muitas variáveis.

Em conjunto com um gradiente conjugado de 0,01 kcal / (Å.mol), O Método dos Gradientes é utilizado quando a matriz  $A$  é simétrica definida positiva O método CG clássico é um método de direções conjugadas que utiliza a ortogonalidade dos resíduos gerados pelo algoritmo para determinar os parâmetros necessários para a convergência<sup>124</sup> Estes possuem sua estratégia baseada no modelo geral de otimização utilizado no algoritmo padrão e do gradiente, mas escolhem a outra direção de busca, que o torna mais eficiente, utilizando informações de segunda ordem, cuja técnica utiliza informações sobre a derivada segunda da função. É projetado para exigir menos cálculos que o

método de Newton e apresentar taxas de convergência maiores que as do método do gradiente. Após a otimização no vácuo, o NC obteve uma energia de 4131,69 kcal / mol. A NC tem 1296 átomos de carbono, sendo de 86,64 Å de comprimento e 12,06 Å de diâmetro. As moléculas de cocaína, heroína, ecstasy, metanfetamina e LSD foram adicionadas a uma distância não muito aproximada, de modo que não houve repulsão entre o NC e as moléculas, com o centro do nanotubo sendo usado como ponto de referência, a fim de medir o raio entre ele e o centro de massa da molécula, como mostra a Figura 9.

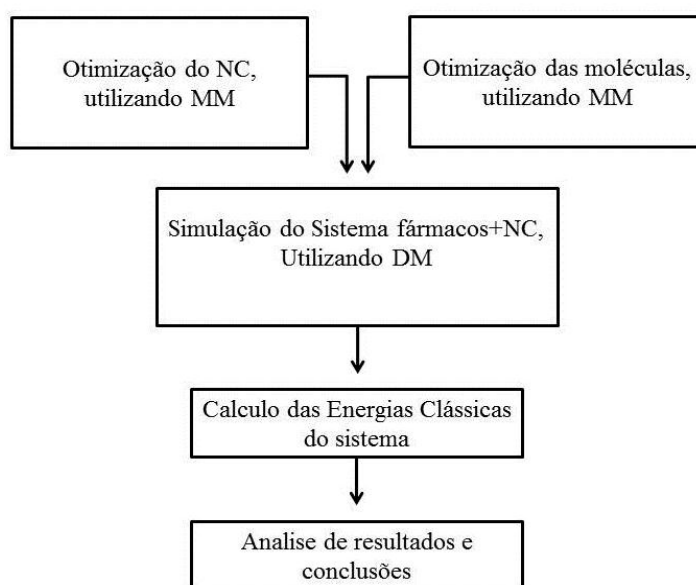


Figura 9: Fluxograma genérico da metodologia utilizada durante estudo. Fonte: o autor.

Um CE de  $10^{-5}$  u.a. a  $10^{-1}$  u.a. foi utilizado paralelamente à estrutura da NC, conforme Figura 1; a simulação de MD foi realizada com o software Hyperchem 7.5, de acordo com a metodologia proposta por W. Guo e Neto<sup>125-128</sup>, sendo o NC extremamente longa e fina em relação às moléculas e com o seu final aberto. As ETOT foram geradas pelo trabalho mecânico da força de van de Waals. Inicialmente, esse sistema recebia energia através do EF, que foi transformado em trabalho e calor. Todas as moléculas de cocaína, heroína, ecstasy, metanfetamina e LSD foram colocadas próximas à NC, tendo uma distância inicial entre seus centros de massa e a NC.

## 5. Capítulo

### Resultados e discussões

#### 5.1. Sensor de drogas: Cocaina, LSD, Heroína, Ecstasy e Metanfetamina

A Figura 10 apresenta a temperatura *in situ* versus tempo nela foi realizada a simulação de DM das cinco moléculas para o campo de modulo igual a  $10^{-5}$  u.a. Onde se obteve que as moléculas de Ecstasy e LSD demonstram a menor variação de temperatura, com valores aproximados de 150 a 190K e 110 a 150K, respectivamente. Com aumento gradativo para as outras três moléculas, com a cocaine apresentando valores que variam de 150 a 210K, a heroína com valores que vão de 160 a 240K, finalizando com a metanfetamina que apresentou valores que vão de 120 a 210K. Outra informação importante diz respeito a média das temperaturas de cada molécula no período supracitado, onde a heroína apresentou os maiores valores, seguida pela cocaína, ecstasy, metanfetamina e LSD, respectivamente.

A partir das informações da temperatura *in situ* versus tempo, é possível inferir que a molécula de heroína tem o valor mais alto (220K), seguida por Cocaína (190K), Ecstasy (180K), Metanfetamina (170K) e LSD (130K), respectivamente. Aos 16 ps praticamente, todas essas temperaturas *in situ* estavam aumentando simultaneamente. Assim, este é um momento ideal para ser utilizado como ponto de referência.

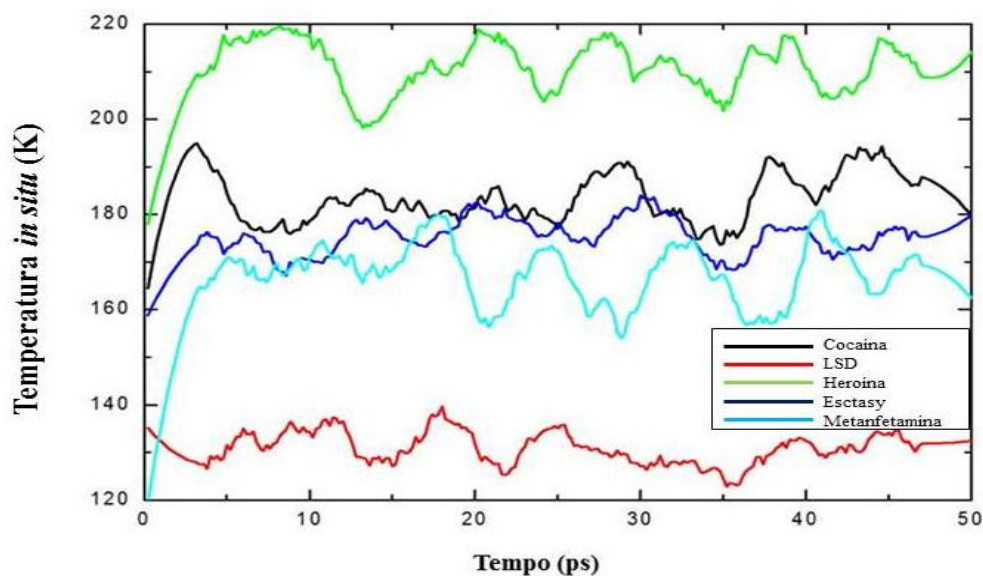


Figura 10: Temperatura *in situ* versus tempo. Fonte: o autor.

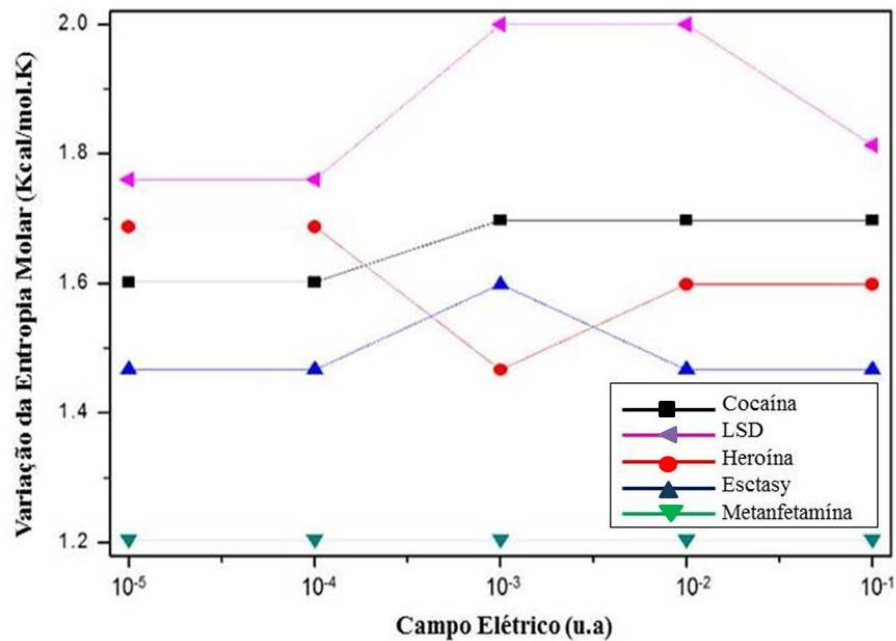


Figura 11: Variação de entropia molar versus campo elétrico. Fonte: o autor.

A Figura 11 apresenta a variação da entropia molar *versus* a CE uniforme, onde foi possível observar que as cinco moléculas estudadas possuíam valores constantes quando expostas a CE de módulo entre  $10^{-5}$  u.a. e  $10^{-4}$  u.a. A molécula de LSD tinha 1,76 kcal / (mol K); Heroína, 1,69 kcal / (mol K); Cocaína, 1,60 kcal / (mol K); e finalmente, o ecstasy apresentou 1,48 kcal / (mol.K). A metanfetamina apresentou um valor constante de 1,2 kcal / (mol K) para todos esses CE.

A capacidade calorífica molar não se alterou com CE externa na faixa de  $10^{-5}$  u.a a  $10^{-1}$  u.a. para a temperatura de 1mK e tempo de 16 ps. Foi encontrado 390 cal/(mol K) para metanfetamina, 405 cal/(mol K) para LSD, 413 cal/(mol K) para cocaína, 424 cal/(mol K) para ecstasy e 426 cal/(mol K) para a heroína foram obtidos. Essa grandeza física pode ser utilizada em um sensor de drogas bem definido.

A Figura 12 mostra a energia total ETOT, variando com um CE de  $10^{-5}$  u.a. até  $10^{-1}$  u.a., onde se pode notar que o ETOT de Heroína (45 kcal/mol) e Ecstasy (43 kcal / mol) são constantes. ETOT aumenta junto com a CE para metanfetamina e cocaína. O LSD tem um valor constante de 30 kcal/mol com um CE de  $10^{-5}$  u.a. para  $10^{-3}$  u.a. Diminui de  $10^{-3}$  u.a. a  $10^{-2}$  u.a.

A Figura 13 apresenta o raio de giro em relação a um Campo elétrico aos 16 ps, onde as cinco moléculas estudadas apresentaram mudanças em suas posições em relação ao centro do nanotubo, quando expostas a CE em módulos menores que  $10^{-3}$  u.a. Para valores acima desta intensidade o CE, todas as moléculas apresentaram valores constantes, e LSD apresentou um raio maior, com um valor de 10,7 Å, seguido por Heroína com 10,4 Å, Ecstasy com 10,19 Å, metanfetamina com 9,9 Å e Cocaína com 9,78 Å

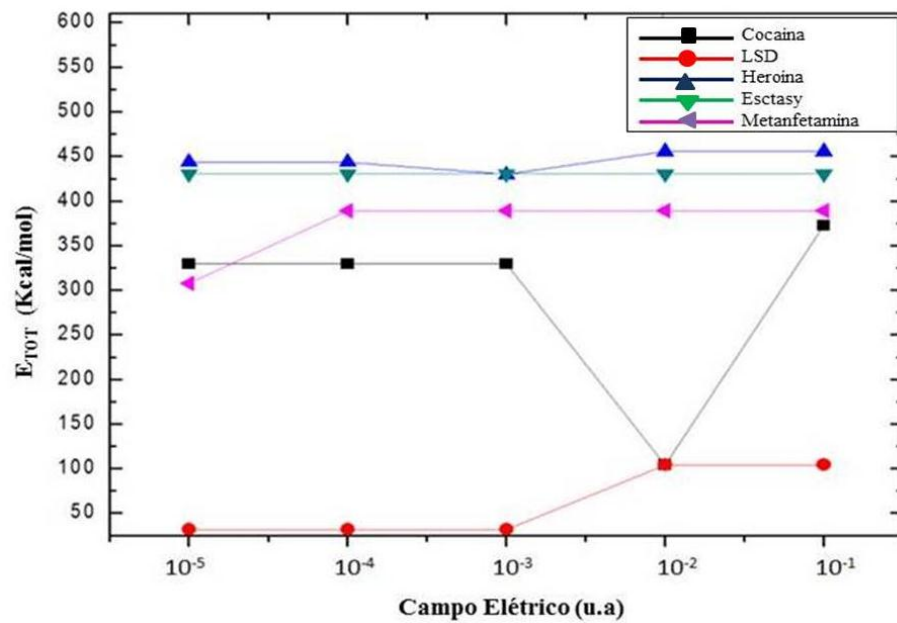


Figura 12: Energia total *versus* campo elétrico. Fonte: o autor.

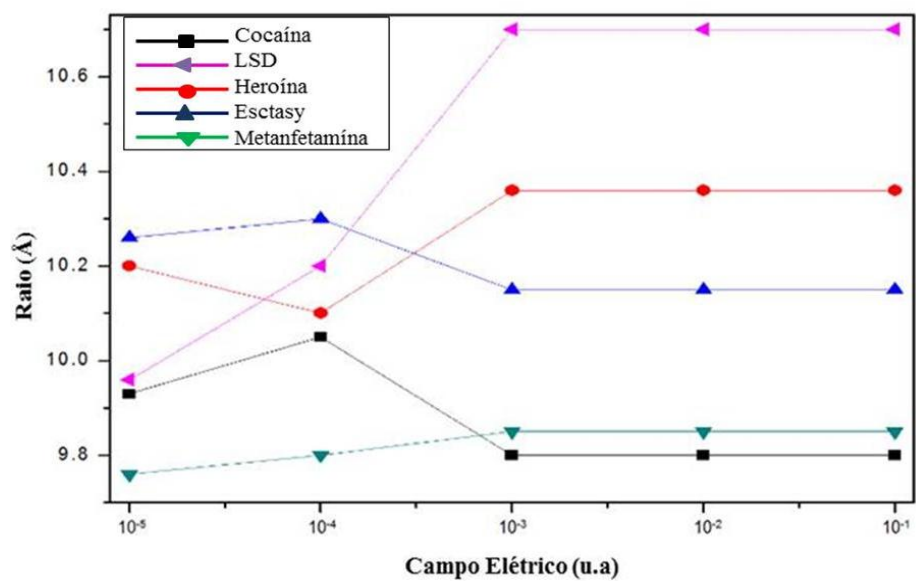


Figura 13: Raio de giro *versus* campo elétrico. Fonte: o autor.

## 5.2. Sensores de gases: Propano, Metano, Etano, Butano, Hidrogênio e CO.

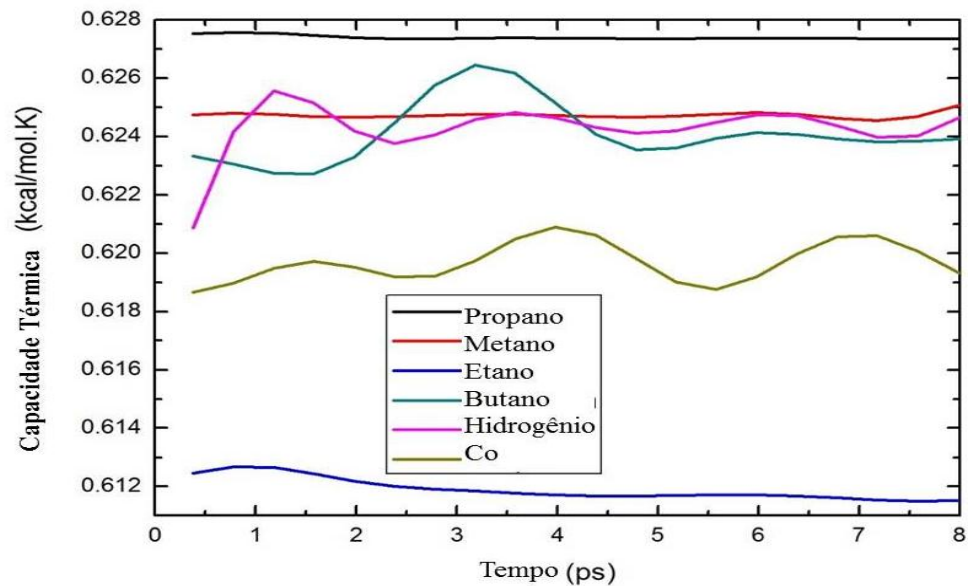


Figure 14: Capacidade térmica versus tempo para campo elétrico de  $10^{-5}$  u.a. Fonte: o autor.

Explica que a temperatura junto com o comportamento das moléculas tende a variar ligeiramente dentro do intervalo de tempo mostrado após 8 ps. Assim, o tempo de 8ps será escolhido para o tempo de coleta de dados. Cada sistema foi submetido à influência de um campo elétrico uniforme paralelo ao NC. Na Figura 3, escolhemos o campo de  $10^{-5}$  u.a. para mostrar que a temperatura obteve um valor praticamente uniforme além do efeito térmico sobre a temperatura inicial nas simulações gerando o efeito evanescente. Os dados sugerem que apenas a ação do campo elétrico é suficiente para gerar o potencial atrativo evanescente e este sistema pode ser utilizado como um sensor capaz de selecionar átomos. A temperatura do sistema em escala absoluta tende a variar pouco, mostrando que tende a uma temperatura constante mesmo com o movimento contínuo da molécula do gás butano.

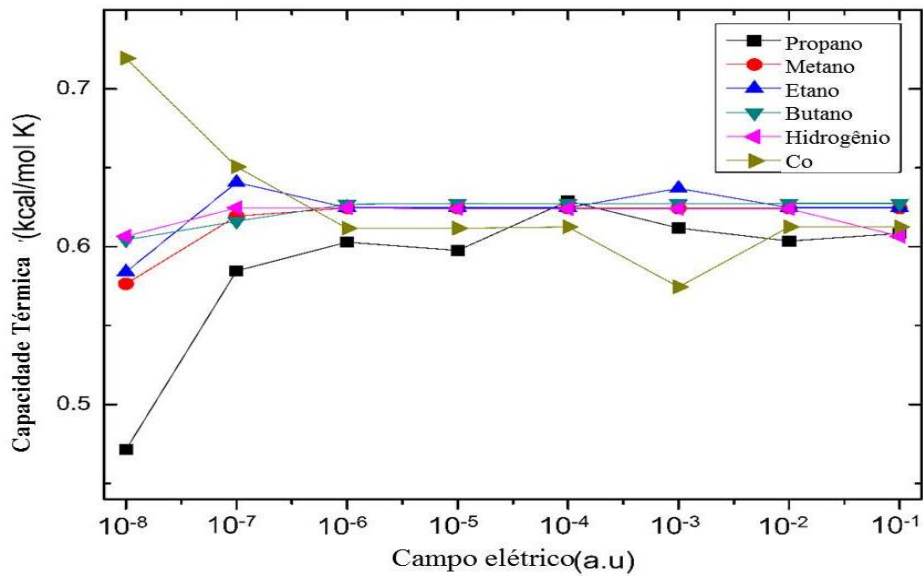


Figura 15: Capacidade térmica versus campo elétrico, para o tempo de 8ps. Fonte: o autor.

Observamos o comportamento da capacidade térmica das moléculas variando com o campo elétrico no tempo de 8ps, a capacidade de aquecimento é uma propriedade extensa da matéria, ou seja, é proporcional ao tamanho do sistema. A capacidade térmica, que geralmente não é constante. Porém, também depende das variáveis de estado do sistema, pois no caso do nosso experimento a temperatura e a pressão permaneceram constantes, a capacidade térmica obedeceu a essa frequência. Assim, foi possível realizar diferentes medidas obtendo comportamento linear. As propriedades térmicas do NC estão diretamente relacionadas à sua estrutura única e pequenas dimensões. Por causa dessas propriedades, os nanotubos podem se provar um material ideal para o estudo da física em nanoescala. Começamos a explorar as propriedades térmicas dos nanotubos junto com o campo elétrico e as moléculas de NC e SYNGAS. A capacidade térmica medida mostra apenas um comportamento equivalente e subsequentemente linear.

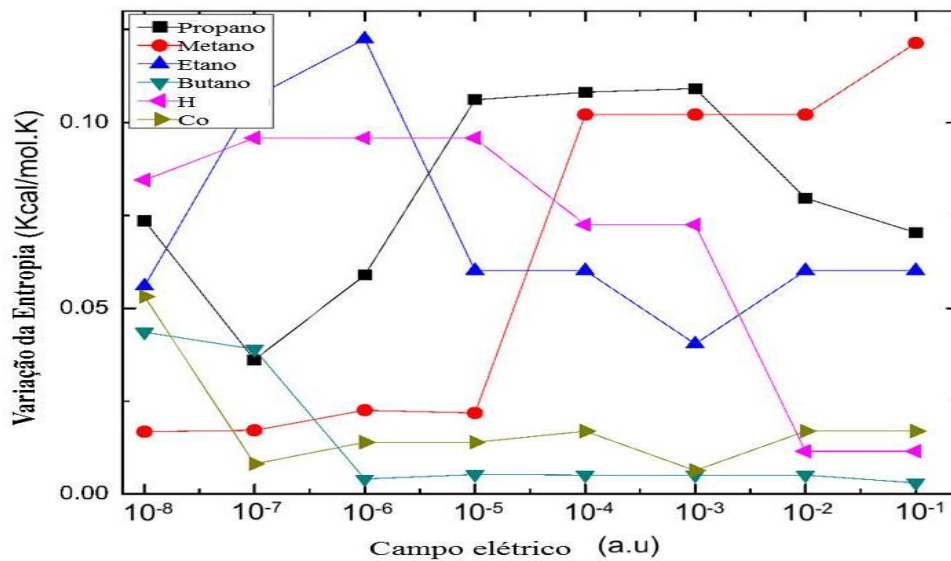


Figura 16: Variação da entropia versus campo elétrico. Fonte: o autor.

Observamos que, como a entropia depende estritamente do estado da temperatura inicial e final do sistema da molécula NC no tempo de 8ps, foi utilizada a temperatura constante de 300K. Para o tempo de 8ps, temos uma desordem de movimentos vibracionais, rotacionais e translacionais para algumas moléculas dentro de um intervalo de  $10^{-7}$  e  $10^{-3}$  u.a., e para outros valores de campo elétrico, tanto o gás natural quanto o SYNGAS tendem a obter conduta linear. Podemos inferir que quanto maior o movimento molecular do sistema, maior o número de microestados possíveis e maior a entropia, no presente experimento as moléculas obtiveram valores de entropia variados permitindo a análise desse comportamento. Quanto mais rápido as moléculas se movem, maior sua energia cinética. Para tal sistema havia uma grande variedade de energia devido a muitas interações e choques entre os átomos da molécula e o NC, tendendo a se tornar constante ao longo do tempo. Moléculas polares como CO e H<sub>2</sub> apolar e os hidrocarbonetos CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> quando expostos a um CE externo ganham um momento dipolar induzido por movimento frequente, que é proporcional ao campo elétrico externo causando uma deformação momentânea em seu sistema eletrônico nuvem. Isso pode ocorrer não apenas por causa dos movimentos dos elétrons, mas também por causa da colisão das moléculas, a força de atração que é gerada pelo efeito evanescente. Ao aplicar um campo elétrico a um estado em que as moléculas não têm agregação e, portanto, têm um alto grau de liberdade de movimento. Por esse motivo, apresentam um distúrbio alto, como visto.



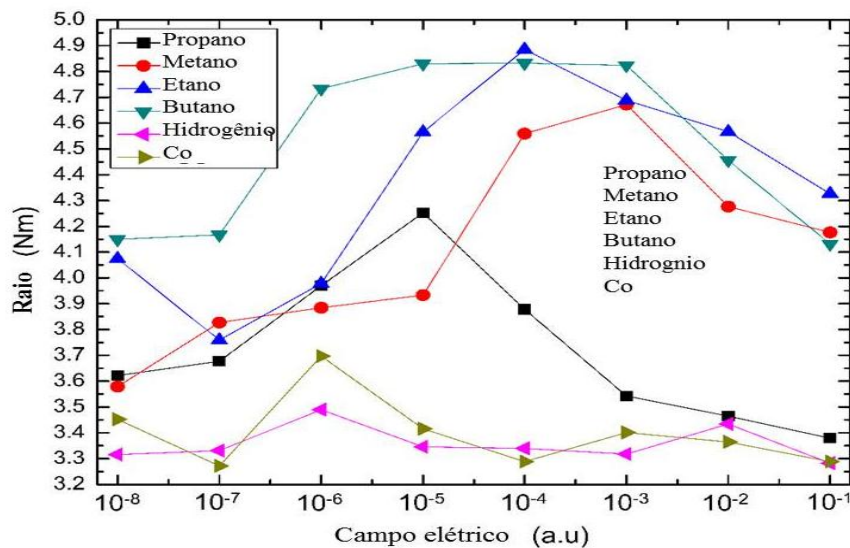


Figura 17: Raio versus Campo elétrico. Fonte: o autor.

Analisamos os diferentes valores de raio medidos após a simulação com diferentes campos elétricos no tempo de 8ps e deve-se notar que existe uma variação para todos os valores de CE. Isso porque as moléculas que compõem o sistema químico em questão podem sofrer vários tipos de movimento molecular, incluindo translação, rotação e vibração devido à sua interação com o NC e variação do campo elétrico, também é possível observar que o campo de  $10^{-5}$  u.a. pode inferir valores particulares de distância de raio para cada molécula, visando assim contribuir para o entendimento das interações das diferentes moléculas que ocorrem na superfície do NC. O comportamento excepcional das moléculas GN e SYNGAS perto do NC ocorre melhor devido a  $10^{-5}$  u.a. exposição ao campo elétrico. Estruturas porosas como o NC são excelentes adsorventes e as forças ali presentes promovem uma intensificação das interações eletrostática e de van der Waals. Nossos resultados indicam que um campo elétrico externo uniforme e interações de van der Waals em um NC são suficientes para criar um campo evanescente de potencial atrativo, apresentando-o como um sistema prático de detecção de GN e SYNGAS por meio de temperatura e raios. das moléculas. A atração de van der Waals é de curto alcance e rapidamente tende a zero quando os átomos não vinculantes são separados. A repulsão ocorre quando a distância entre os átomos torna-se ligeiramente menor do que seus raios de contato. Devido ao CE, a molécula de baixa temperatura gira em órbita sobre o NC enquanto aumenta o valor de CE que permite a variação do raio da órbita dos átomos, Podendo prever qual molécula está interagindo com o sistema.

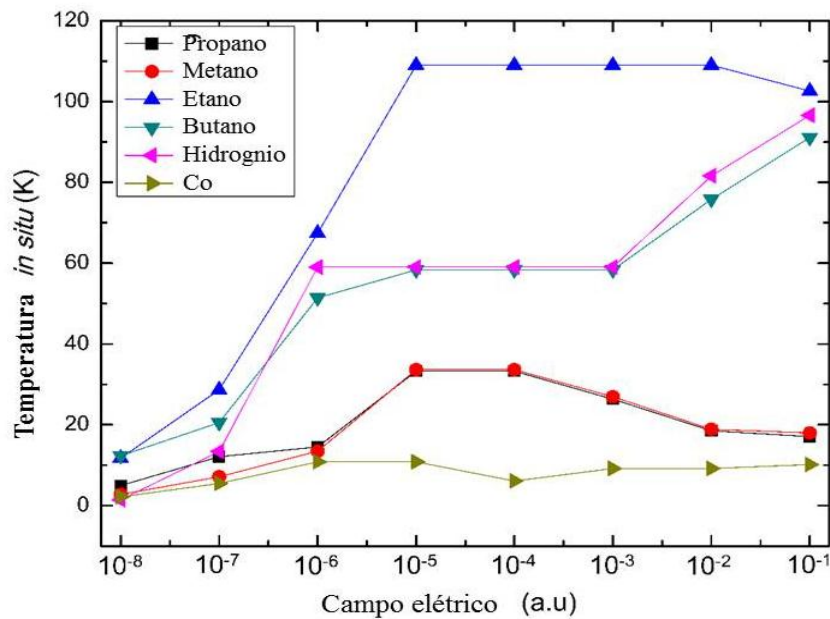


Figura 18: Temperatura *in situ* versus campo elétrico. Fonte: o autor.

As simulações para intensidades de CE dentro de uma faixa de  $10^{-8}$  a  $10^{-1}$  u.a. no tempo de 8ps. Os raios orbitais médios e as propriedades termodinâmicas foram estimados. Entre elas está a temperatura *in situ*, que é a média da velocidade média de movimento das moléculas em um sistema em um determinado momento. A temperatura é um parâmetro muito importante, pois influencia os resultados. As interações intermoleculares estão intimamente relacionadas às propriedades termodinâmicas de líquidos, sólidos e gases. Portanto, a compreensão de tais propriedades intermoleculares é extremamente importante para compreender o comportamento de sistemas químicos a nível molecular. O movimento de translação das moléculas em torno do nanotubo que fazia a temperatura subir e atingir certa quantidade de K ela sofreu redução parcial, logo depois tornou-se constante. É interessante notar que a molécula de CO se aproxima de um comportamento linear e isso porque moléculas polares como o CO tendem a se alinhar com o CE e quanto menor a temperatura, maior esse alinhamento. Espera-se que todos os elétrons livres sejam acelerados enquanto esse campo dura, dando origem a uma corrente elétrica que aumenta com o tempo. No entanto, isso não ocorre, a corrente elétrica atinge um valor constante no instante em que o campo é aplicado, indicando que existem forças que se opõem a este campo como visto no gráfico.

### 5.3. Expulsão de gás Hidrogênio de nanotubes

Muitas técnicas e estudos surgem com propostas promissoras na busca por alternativas, dentre elas a utilização de gás Hidrogênio ( $H_2$ ) para produção de energia, considerando que este material apresenta bons resultados e é extremamente abundante na atmosfera terrestre. Entretanto, dificuldades ainda são encontradas na manipulação do gás  $H_2$ , como a eficácia do armazenamento e sua liberação.<sup>130</sup> Com a intenção de corrigir um dos principais problemas desta tecnologia, alguns estudos têm sido realizados buscando formas de armazenar  $H_2$ . Todavia, já existem materiais adequados para o armazenamento e manipulação do gás como os NC<sup>131</sup>.

Vale lembrar que o hidrogênio não é uma fonte de energia, ele funciona como uma bateria que armazena a energia e libera na forma de calor, assim temos automóveis elétricos não poluidores. Desta forma, é o combustível que tem maior energia por unidade de peso, o que resulta numa geração de energia não poluente e com maior eficiência.<sup>132</sup> O objetivo deste trabalho é caracterizar o comportamento e expulsão das moléculas de gás  $H_2$  às proximidades de NC quando expostos a CE externos ou internos de intensidade constante e a temperatura ambiente, utilizando dinâmica molecular, e assim estabelecer algumas propriedades termodinâmicas

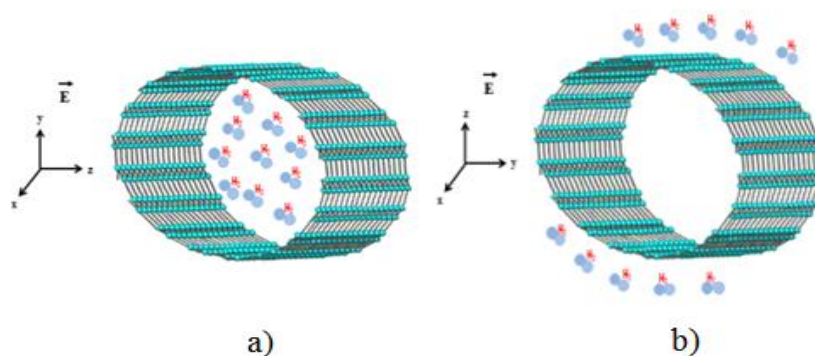


Figura 19: Campo elétrico externo e uniforme aplicado sobre o sistema composto por NC e moléculas de  $H_2$ . Foram realizadas simulações com o campo elétrico aplicado longitudinalmente ao NC e perpendicular a ele, tal que as moléculas de  $H_2$  estiveram: a) dentro do NC e no seu b) exterior. Fonte: o autor.

### Nanotubo Armchair

Nas simulações foi observado o comportamento das moléculas de  $H_2$  as proximidades do NC, quanto expostos a diversos módulos diferentes de CE uniforme, nelas foram supostos um número crescente de átomos, com os seguintes valores 5, 10 e 15. Conforme o gráfico evidencia o percentual de moléculas expelidas sofre variação até o CE de  $10^{-3}$  u.a. Tendo para os valores de  $10^{-2}$  u.a. e  $10^{-1}$  u.a. demonstrando maior estabilidade, indicando um valor de saturação.

Dito isso, inferimos que o percentual de moléculas expulsas diminui com o aumento da intensidade do CE, a partir de  $10^{-3}$  u.a, isso ocorre por conta da relação entre CE e Campo magnético gerado pelo NC, na direção perpendicular ao mesmo. Tal resultado indica um maior aprisionamento das moléculas de  $H_2$  ao NC, evidenciando uma barreira de potencial referente ao efeito de campo evanescente, o qual tende conter o movimento das moléculas de  $H_2$  e aprisiona-las junto ao nanotubo conforme a intensidade de campo elétrico é aumentada tem se que as moléculas de  $H_2$  tendem a ficar aprisionadas e sua energia cinética tende a diminuir. A partir disso é possível manipular as moléculas conforme a necessidade.

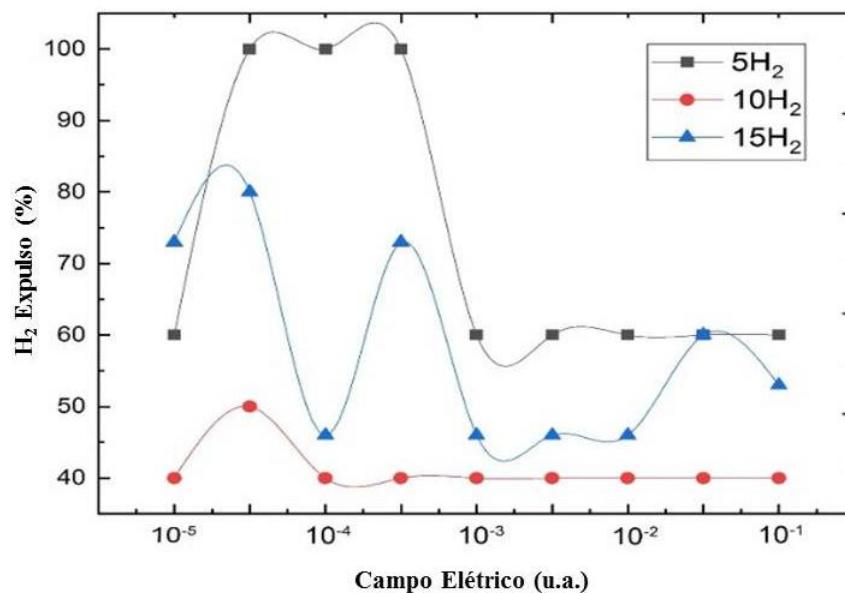


Figura 20: Porcentagem de expulsão de moléculas externas versus campo elétrico paralelo ao NC do tipo armchair. Fonte: o autor.

A figura 20 demonstra o comportamento das moléculas de  $H_2$  depositadas no interior do NC, quando expostas a CE uniformes com módulos que variam de  $10^{-5}$  u.a. a  $10^{-1}$  u.a. sendo variado o número de moléculas depositadas em cada simulação, embora seja notada uma pequena variação na porcentagem de partículas expelidas, é possível observar que este número diminui gradativamente, a medida que aumenta o módulo do CE. Com isso podemos notar que as moléculas inseridas na parte interna do NC quando expostas a um CE perpendicular tendem a ser aprisionadas devido a força elétrica de van der Waals que surge dentro do NC, as quais manifestam-se como interações eletrostáticas nos momentos de elétricos. Estas forças são responsáveis por numerosas interações de diversas magnitudes inter atômicas.

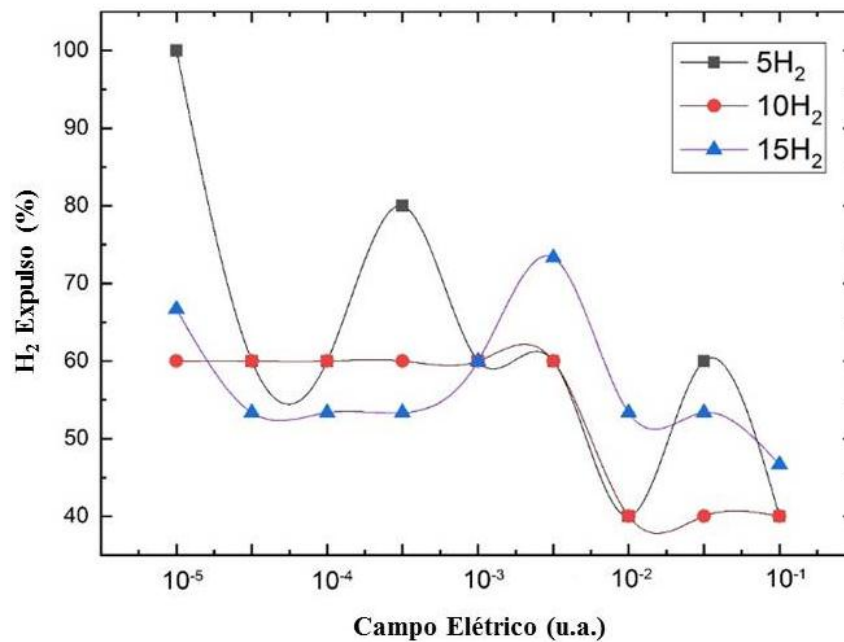


Figura 21: Porcentagem de expulsão moléculas externas expulsas versus campo elétrico perpendicular ao NC do tipo armchair. Fonte: o autor.

A Figura 22 mostra o aparelhamento de dois NC's com raio de  $6,15 \text{ \AA}$ , distantes  $D=2,366 R_{NC}$  entre si, e uma molécula de gás hidrogênio se comportando semelhante a um elétron compartilhado por dois átomos de hidrogênio a uma determinada distância, a fim de determinar diversas propriedades termodinâmicas do sistema, a partir destas simulações foi possível verificar as distâncias mínimas e máximas para qual a molécula de  $H_2$  é confinada e orbita entre os NC's e em volta dos mesmos, obtendo RM variando entre  $8,86 \text{ \AA}$  a  $9,25 \text{ \AA}$ , este fato demonstra que para tais distâncias a molécula de  $H_2$  interpreta

o sistema como um par de armadilhas, e além destes limiares, como individuais. Com tais simulações também foi possível aferir a distância ótima entre os  $NC$ 's para qual a molécula de  $H_2$  faz a trajetória mais estável possível, para  $NC$ 's

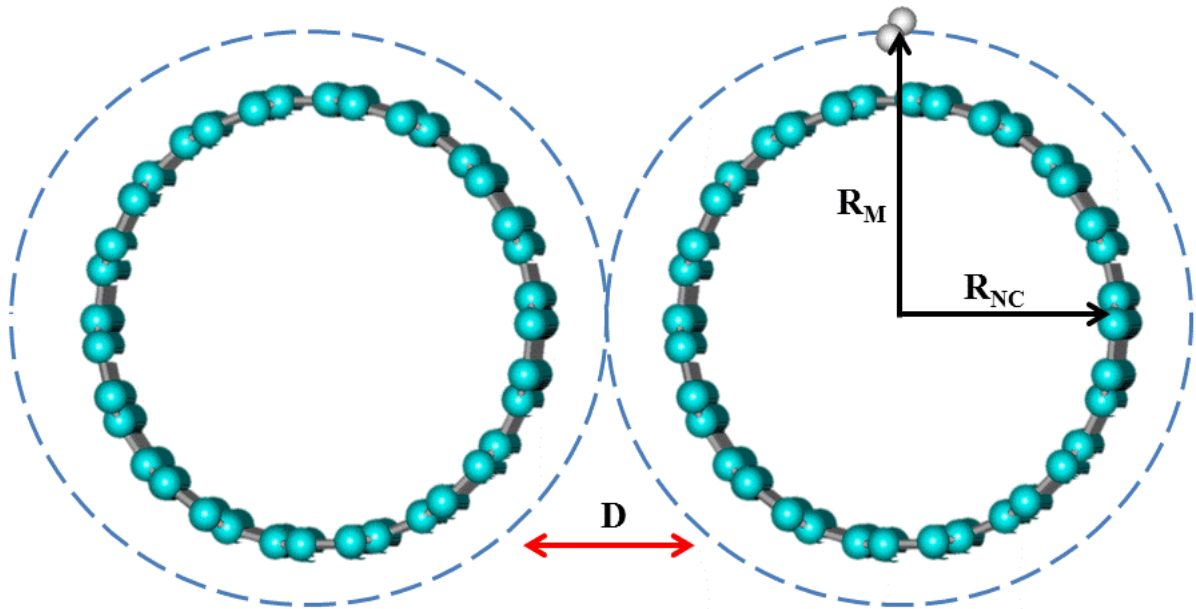


Figura 22: NC duplo interagindo com molécula de  $H_2$

Fonte: o autor.

## Capítulo 6

### Conclusão e considerações finais

Após utilizar o método *DM* para simular o comportamento das moléculas de narcóticos como Cocaína, Heroína, Ecstasy, Metanfetamina e LSD as proximidades do NC, para diferentes valores de intensidade de *CE*, foi possível observar o atrelamento das mesmas ao *NC*, com variações em propriedades termodinâmicas tais como *Temperatura*,  $E_{tot}$ , Variação da Entropia Molar e Capacidade Calorífica Molar. Este estudo demonstrou que as propriedades termodinâmicas na interação entre uma *CE* uniformemente aplicada longitudinalmente e cinco tipos de fármacos utilizados como narcóticos, em estreita proximidade em torno de um *NC*, geraram um efeito evanescente. Ficou provado que a inclusão de uma *CE* por si só é suficiente para gerar o potencial atrativo de um efeito evanescente. Também foi demonstrado como as moléculas que se movem perto da *NC* podem ser capturadas por campos evanescentes gerados pela *NC*. A capacidade térmica do molar permanece constante sob uma *CE* externa na faixa de  $10^{-5}$  u.a. para  $10^{-1}$  u.a., permitindo assim que seja utilizado para encontrar estas drogas como um sensor para a temperatura interna de 1 mK. Nossos dados mostraram que a ação de *CE* em conjunto com as forças de van der Waals proveniente do *NC* é suficiente para gerar o potencial atrativo. Este sistema demonstra potencial para ser usado como um eficiente sensor para detecção de moléculas de fármacos como Cocaína, Heroína, Ecstasy, Metanfetamina e LSD, quando estes são expostos a *CE* com direção longitudinal ao *NC*. Com isso é possível inferir que este sistema pode ser usado como um sensor seletivo eficiente e simples para moléculas usando temperaturas *in situ* e capacidade de calor mola com facilidade. No caso do raio de giro necessitará de um microscópio eletrônico.

As estratégias descritas neste artigo aumentam consideravelmente a capacidade de fornecer uma descrição qualitativa dos principais tipos de interações intermoleculares que atuam em sistemas químicos e mostram como a compreensão de tais interações pode auxiliar na racionalização de várias propriedades para analisá-las e esses requisitos de combinação podem ser alcançáveis. Além da revisão geral das tecnologias convencionais e não convencionais de tratamento e síntese de gás natural, neste artigo, destacamos os principais processos considerados na indústria, juntamente com a elaboração de suas vantagens e desvantagens sob várias perspectivas. Com a metodologia utilizada foi possível obter bons resultados durante a análise da interação de *NC* e das moléculas de

GN e SYNGAS para obter possíveis meios para a criação de um sensor desses gases. A aplicação de campos elétricos uniformes e paralelos ao NC os alinha com pequenas oscilações tornando-os estacionários ao longo do tempo e, portanto, podem ser usados para transportar as moléculas. A análise do MD do sistema NC, SYNGAS e NG inferiu que, analisando as propriedades em conjunto, podemos obter dados característicos para cada molécula. Após utilizar o método DM para simular o comportamento do gás natural e das moléculas de SYNGAS próximas ao NC, para diferentes valores de intensidade de EC, foi possível observar sua interação com o NC, com variações nas propriedades até determinado valor que aponta campos de saturação para este sistema. As mudanças de temperatura das moléculas, a variação do raio e entropia quando analisadas em conjunto, pode-se inferir que a técnica apresentada neste trabalho parece ser muito eficaz no que diz respeito à captura de  $H_2$  e que tal processo ocorre devido ao efeito de um atrativo potencial evanescente. Nossos dados mostraram que a ação do campo elétrico em conjunto com as forças de van der Waals do NC é suficiente para gerar potencial atrativo. Este sistema demonstra o potencial de ser usado como um analisador ou sensor eficiente para detectar NG e SYNGAS quando expostos a campos elétricos direcionados longitudinalmente.



## Referências

1. Rolles, S. and Measham, F., 'Questioning the method and utility of ranking drug harms in drug policy', *Internacional Journal of Drug Policy*, v. 22, pp. 243–246, 2011.
2. Rehm, J., Lachenmeierand, D. W. and Room, R., 'Why does society accept a higher risk for alcohol than for other voluntary or involuntary risks?', *BMC Medicine*, v. 12, pp. 189-194, 2014.
3. Musshoff, F., Lachenmeier, D. W. and Madea, B., 'Designer drugs: analytical and biological aspects', *Forensic Science Internacional*, v. 133, pp. 118–124, 2003.
4. Van Amsterdam, J., Opperhuizen, A., Koeter M. and van den Brink, W., 'European rating of drug harms', *Internacional Journal of Drug Policy*, v. 29(6), pp. 655-60, 2015.
5. King, L. A. and Moffat, A. C., 'A possible index of fatal drug toxicity in humans', *Medicine, Science and the Law*, v. 23, pp. 193–198, 1983.
6. Modesto-Lowe, V., Brooks, D. and Petry N., 'Methadone deaths: risk factors in pain and addicted populations', *Journal of General Internal Medicine*, v. 25, pp. 305–309, 2010.
7. Lijima, S., 'Synthesis of Carbon Nanotubes', *Nature*, v. 354(1), pp. 56-58, 1991.
8. Mohan, D., Pittman, C. U. and Steele, P. H., 'Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-Oil A Critical Review', *Energy Fuels*, v. 20(3), pp. 848-889, 2006.
9. Faramawy, S., Zaki, T., and Sakr, A. A.E., 'Natural gas origin, composition, and processing: A review', *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 34(1), pp. 34-54, 2016.

10. Economides, M. J. and Wood, D. A., 'A Review and Outlook for the Global LNG Trade', *Journal of Natural Gas Science & Engineering. Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 9(1), pp. 16–27, 2009.
11. Liu, Q., Chen, B., Wang, et al., 'Carbon nanotubes as molecular transporters for walled plant cells', *Nano letters*, v. 9(1). pp. 1007–1010, 2009.
12. Wang, X., Shan, M., Liu X. et al., 'High-Performance Polybenzimidazole Membranes for Helium Extraction from Natural Gas', *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 11(22), pp. 20098-20103, 2018.
13. Cheng, Y., Wang, Z. and Zhao, D., 'Mixed Matrix Membranes for Natural Gas Upgrading: Current Status and Opportunities', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 57(12), pp. 4139-4169, 2018.
14. Wang, R., Zhang, Y., Xie, X., Song, Q., Liu, P., Liu, Y. and Zhang, X. 'Hydrogen-bonded polyamide 6/Zr-MOF mixed matrix membranes for efficient natural gas dehydration', *Fuel*, v. 285, 119161, 2021.
15. He, C. and You, F., 'Shale Gas Processing Integrated with Ethylene Production: Novel Process Designs, Exergy Analysis, and Techno-Economic Analysis', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 53 (28), pp. 11442-11459, 2014.
16. Carey, R., Gomezplata, A. and Sarich, A., 'An overview into submarine CO<sub>2</sub> scrubber development'. *Ocean Engineering*, v. 10(4), pp. 227–233, 1983.
17. Landry, M.P. and Mitter, N., 'How nanocarriers delivering cargos in plants can change the GMO landscape', *Nature Nanotechnology*, v. 14, pp. 512–514, 2019.
18. Dillon, A., Jones, K., Bekkedahl, T. et al., 'Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes', *Nature*, v. 386. pp. 377–379, 1997.
19. Slobodian P., Pertegás S. L. and Riha P. et al., 'Glass fiber/epoxy composites with integrated layer of carbon nanotubes for deformation detection', *Composites Science and Technology*, v. 156(1), pp. 61-69, 2018.

20. Cohce, M. K., Dincer, I. and Rosen, M. A., 'Energy and exergy analyses of a biomass-based hydrogen production system', *Bioresource Technology*, v. 102(18), pp. 8466-8474, 2011.
21. Douwe, J. B., Klaus, F. R., Kerstin, F. et al., 'Theory and simulations of water flow through carbon nanotubes: prospects and pitfalls', *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 23(18), pp. 18410-18420, 2011.
22. Vuletic, V., Hansch, T. W. and Zimmermann, C., 'Steep magnetic trap for ultra cold atoms'. *Europhysics Letters*, v. 36(5), pp. 349-354, 1996.
23. Masouleh, R. H., Foroutan, M., 'Wrapping Carbon Nanotubes and Carbon Nanotube Bundles by Epoxide Resin: The Effects of Radius of Nanotube and Length of Resin', *American Scientific Publishers*, v. 6(5), pp. 501-507, 2014.
24. Neto, A. H. C. and Vingre, G., 'Carbon nanotube and ordinary nanowire track as molecular motor under temperature effect', *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, v. 5(3), pp. 311-313, 2008.
25. Neto A. H. C., Guinea, F., Peres, N. M. R. et al., 'The Electronic Properties of Graphene', *Reviews of Modern Physics*, v. 81(1), pp. 109-162, 2009.
26. Ferreira, N. S., Neto, A. M. J. C. and Mota, G. V. S., 'Infrared Theoretical Spectra of Triolein Obtained by Density Functional Theory from a Conformational Search for Low-Energy Conformers by the Monte Carlo Method', *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, v. 11(11), pp. 2313-2317, 2019.
27. Felix, E.P. and Cardoso A.A., 'Atmospheric ammonia: Sources, transformation, sinks, and methods of analysis', *Química Nova*, v. 27(1), pp. 123-130, 2004.
28. Zhou, J., Masutani, S.M., Ishimura, D.M et al., 'Release of fuel-bond nitrogen during biomass gasification', *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 39 (3), pp. 626-634, 2000.

29. Arciniegas, L. S. M., Corredor, F. R. et al., 'Getting syngas from san fernando oil asphaltenes gasification'. *Ciencia, Tecnologia y Futuro*, v. 3(5), pp. 189-202, 2009.
30. Andriotes, A.N., Menon, M., Srivastava, D. et al., 'Ballistic switching and rectification in single wall carbon nanotube Y junctions', *Applied Physics Letters*, v. 89(13), pp. 266-268, 2001.
31. Ferreira, N. S.; Neto, A. M. J. C. and Mota, G. V. S., 'Carbon nanotube and iron circle as molecular motor controlled by visible light', *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, v. 4(4), pp. 745-748, 2014.
32. Del Nero, J. and Neto, A. M. J. C., 'Carbon nanotubes as gun and molecular motor', *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, v. 4(3), pp. 606-610, 2007.
33. van der Werf, G.R., Morton, D. C., DeFries, R. S. et al, 'CO<sub>2</sub> emissions from forest loss', *Nature Geoscience*, v. 2(11). pp. 737–738, 2009.
34. Rosen, M. A., 'Energy and exergy analysis of electrolytic hydrogen production', *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 20(7), pp. 547 – 553, 1995.
35. Ribeiro, B., Botelho, E. C. and Costa, M. L., 'Study of the electrical and thermal properties of nanostructured poly (phenylene sulfide) reinforced with carbon nanotubes', *Polymers, São Carlos*, v. 25(1), pp. 94-100, 2015.
36. Treacy M. M. J., Ebbesen T. W. & J. M. 'Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes', *Gibson Nature*, v. 381, pp. 678–680, 1996.
37. Santos E. C., Neto A. F., Maneschy C. E. et al, 'A Molecular Dynamics of cold neutral atoms captured by carbon nanotube under electric field and thermal effect as a selective atoms sensor', *Jornal of Nanoscience Nanotechnology*, v. 15(5), pp. 3677-80, 2015.

38. Beychok, M.R., *Process and environmental technology for producing SNG and liquid fuels*, U.S. EPA report EPA-660/2-75-011, 1975.
39. 'Syngas Cogeneration / Combined Heat & Power', *Clarke Energy*, 2016.
40. Mick, Jason (3 March 2010). 'Why Let it go to Waste? Enerkem Leaps Ahead With Trash-to-Gas Plans', *DailyTech*, 2016.
41. Baowan, D., Cox, B. J. and Hill, J. M., 'Mathematical modeling of interaction energies between nanoscale objects: A review of nanotechnology applications', *Journal of Molecular Modeling*, v. 18, pp. 549, 2012.
42. Jardine, C., Hrudey, S., Shortreed, J., et al., 'Toxicol Environ Health B Crit Rev.', *Journal of Toxicology and Environmental Health*, v. 6, pp. 569-720, 2003.
43. Neto, A. M. J. C. and Mota, G. V. S., 'Carbon nanotube and iron circle as molecular motor under temperature effect', *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, v. 5, pp. 314-316, 2008.
44. Zhang, W. D., Shen, L., Phang, I. Y. and Liu T. X., 'Carbon Nanotubes Reinforced Nylon-6 Composite Prepared by Simple Melt-Compounding', *Macromolecule*, v. 37, pp. 256-259, 2004.
45. Fam, D. W. H., Palaniappan, A., Tok, A. I. Y., et al, 'A review on technological aspects influencing commercialization of carbon nanotube sensors', *Sensors & Actuators, B: Chemical*, v. 157, pp. 1-7, 2011.

46. Hogan, J. M., Johnson, D. M. S., Dickerson, S., et al, 'An atomic gravitational wave interferometric sensor in low earth orbit (AGIS-LEO)', *General Relativity and Gravitation*, v. 43, pp. 1953-2009, 2011.
47. Chelmecka, E., Pasterny, K., Kupka, T. and Stobinski, L. Stobinski, 'Density functional theory studies of OH-modified open-ended single-wall zigzag carbon nanotubes (SWCNTs)', *Journal of Molecular Structure: Theochem*, v. 948, pp. 93-98, 2010.
48. Sinder, M. Sinder, 'Drugs and development: The global impact of drug use and trafficking on social and economic development', *Internacional Journal of Drug Policy*, v. 19, pp. 467-478, 2008.
49. Goodsell, A., Ristroph, T., Golovchenko, J. A. and Vestergaard, Hau H. L., 'Field Ionization of Cold Atoms near the Wall of a Single Carbon Nanotube', *Physical Review Letters*, v. 104, pp. 133002-133005, 2010.
50. Patterson, R., Vohra, Y. K., Weir, S. T., and Akella, J., 'Single-Wall Carbon Nanotubes under High Pressures to 62 GPa Studied Using Designer Diamond Anvils', *Journal for Nanoscience and Nanotechnology*. v. 1, pp. 143-147, 2001.
51. Chu, S., 'Laser Manipulation of Atoms and Particles', *Science*, v. 253, pp. 861-866, 1991.
52. Phillips, W. D., 'Laser-cooling and trapping neutral atoms', *Annales de Physique*, v. 10, pp. 717-732, 1985.
53. Mintmire, J. W. and White, C. T., 'Universal Density of States for Carbon Nanotubes', *Physical Review Letters*, v. 81, pp. 2506-2509, 1998.
54. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G. and Saito, R., 'Physics of carbon nanotubes', *Carbon*, v. 33, pp. 883-891, 1995.

55. Sunshine, I., 'Mandatory drug testing in the United States', *Forensic Science International*, v. 63, pp. 1-7, 1993.
56. Cruz, J. N., Costa, J. F. S., Khayat, A. S., Kuca, K., Barros, C. A. L., and Neto, A. M. J. C., 'Molecular Dynamics Simulation and Binding Free Energy Studies of Novel Leads Belonging to the Benzofuran Class Inhibitors of Mycobacterium tuberculosis Polyketide Synthase 13', *Journal of Biomolecular Structure & Dynamics*, v. 37, pp. 1-28, 2018
57. Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., Smalley, R. E., 'C60 Buckminsterfullerene', *Nature*, v. 318, pp. 162-163, 1985.
58. Iijima, S., 'Helical Microtubules of graphitic Carbon', *Nature*, v. 354, pp. 56-58, 1991.
59. Zhang, W. D., Shen, L., Phang, I. Y. and Liu, T. X., 'Carbon Nanotubes Reinforced Nylon-6 Composite Prepared by Simple Melt-Compounding', *Macromolecules*, v. 37(2), pp. 256-259, 2004.
60. Fyta, M., Mathioudakis, C., Remediakis, I. N. and Kelires, P. C., 'Carbon-based nanostructured composite films: Elastic, mechanical and optoelectronic properties derived from computer simulations', *Surface and Coatings Technology*, v. 206(4), pp. 696-702, 2011.
61. Coleman, J. N., Khan, U., Blua, W. J. and Gun'ko, Y. K., 'Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites', *Carbon*, v. 44 (9), pp. 1624-1652, 2006.
62. Shokrieh, M., Rafiee, R., 'A review of the mechanical properties of isolated carbon nanotubes and carbon nanotube composites', *Mechanics of Composite Materials*, v. 46 (2), pp. 155-172, 2010.
63. Bansal, M., Srivastava, R., Lal, C., Kamalasanan, M. N. and Tanwar, L. S., 'Carbon nanotube-based organic light emitting diodes', *Nanoscale*, v. 1(3), pp. 317-330, 2009.

64. Yukui, L., Changchun, Z. and Xinghui, L., 'Field emission display with carbon nanotubes cathode: prepared by a screen-printing process', *Diamond and Related Materials*, v. 11(11), pp. 1845-1847, 2002.
65. Huang, B.-R., Lin, T.-C., Chu, J. P. and Chen, Y.C., 'Long-term stability of a horizontally-aligned carbon nanotube field emission cathode coated with a metallic glass thin film', *Carbon*, v. 50(4), pp. 1619-1624, 2012.
66. Liu, S., Ye, J., Cao, Y., Shen, Q., Liu, Z., Qi, L., Guo, X., 'Tunable hybrid photodetectors with superhigh responsivity', *Small*, v. 5(21), pp. 2371-2376, 2009.
67. Cao, J., Nyffeler, C., Lister, K., Ionescu, A. M., 'Resist-assisted assembly of singlewalled carbon nanotube devices with nanoscale precision', *Carbon*, v. 50(5), pp. 1720-1726, 2012.
68. Wang, C., Zhang, J., Ryu, K., Badmaev, A., DE Arco, L. G. and Zhou, C., 'Wafer-Scale Fabrication of Separated Carbon Nanotube Thin-Film Transistors for Display applications', *Nano Letters*, v. 9(12), pp. 4285-4291, 2009.
69. Engel, M., Small, J. P., Steiner, M. et al, 'Thin Film Nanotube Transistors Based on Self-Assembled, Aligned, Semiconducting Carbon Nanotube Arrays, Avouris', *P. Acs Nano*, v. 2(12), pp. 2445-2452, 2008.
70. Wind, S. J., Radosavljevic, M., Appenzeller, J. and Avouris, P., 'Transistor structures for the study of scaling in carbon nanotubes', *Journal of Vacuum Science & Technology B*, v. 21(6), pp. 2856-2859, 2003.
71. Cui, T. H., Xue, W. A., 'A thin-film transistor based acetylcholine sensor using selfassembled carbon nanotubes and SiO<sub>2</sub> nanoparticles', *Sensors and Actuators B Chemical*, v. 134(2), pp. 981-987, 2008.
72. Lu, J., Liu, Q. H., Yu, L. L. et al., 'AllMetallic High-Performance Field Effect Transistor Based on Telescoping Carbon Nanotubes: An ab Initio Study', *Journal of Physical Chemistry C*, v. 115(14), pp. 6933-6938, 2011.



73. Repetto, P., Dussoni, S., Gatti, F. et al., 'Fabrication of field effect transistor based on carbon nanotubes', *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section a-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment*, v. 520(3), pp. 599-601, 2004.
74. Thostenson, E. T. and Chou, T. W., 'Carbon nanotube networks: sensing of distributed strain and damage for life prediction and self healing', *Advanced Materials*, v. 18(21), pp. 2837-2841, 2006.
75. Liu, Phang, I. Y., Shen, L., Chow, S. Y. and Zhang, W. D., 'Morphology and Mechanical Properties of Multiwalled Carbon Nanotubes Reinforced Nylon-6 Composites', *Macromolecules*, v. 37(19), pp. 7214-7222, 2004.
76. Thostenson, E. T. and Chou, T. W., 'Aligned multi-walled carbon nanotube-reinforced composites: processing and mechanical characterization', *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 35(16), pp. 77-80, 2002.
77. Muñoz, E., Suh, D. S., Collins, S., Selvidge, M., Dalton, A. B., Kim, B.G., Razal, J. M., Ussery, G., Rinzler, A. G. and Martínez, M. T., 'Highly Conducting Carbon Nanotube/Polyethyleneimine Composite Fibers', *Advanced Materials*, v. 17(8), pp. 1064-1067, 2005.
78. Peng H., Jain M., Peterson D. E., Zhu Y. and Jia, Q., 'Composite Carbon Nanotube/Silica Fibers with Improved Mechanical Strengths and Electrical Conductivities', *Small*, v. 4(11), pp. 1964-1967, 2008.
79. Chopra, S., Mcguire, K., Gothard, N., Rao et al., 'Selective gas detection using a carbon nanotube sensor', *Applied Physics Letters*, v. 83(11), pp. 2280-2282, 2003.
80. Ueda, T., Norimatsu, H., Bhuiyan, M. M. H., Ikegami, T. and Ebihara, K., 'NO sensing property of carbon nanotube based thin film gas sensors prepared by chemical vapor deposition techniques', *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers*, v. 45(10B), pp. 8393-8397, 2006.

81. Dai, H. J., Pengfei, Q. F., Vermesh, O., Grecu, M., Javey, A. Wang, O., Peng, S. and Cho, K. J., 'Toward Large Arrays of Multiplex Functionalized Carbon Nanotube Sensors for Highly Sensitive and Selective Molecular Detection', *Nano Letters*, v. 3(3), pp. 347- 351, 2003.
82. Li, J., Lu, Y. J., Ye, Q., Cinke, M., Han, J. and Meyyappan, M., 'Carbon nanotube sensors for gas and organic vapor detection', *Nano Letters*, v. 3(7), pp. 929-933, 2003.
83. Cava, C. E., Salvatierra, R. V., Alves, D. C. B. et al, 'Self-assembled films of multi-wall carbon nanotubes used in gas sensors to increase the sensitivity limit for oxygen detection', *Carbon*, v. 50(5), pp. 1953-1958, 2012.
84. Lee, J. H., Nguyen, V. H. and Kim, H. R., 'The Enhanced Gas Sensing Characteristics of La(2)O(3)-Doped SnO(2) by the Addition of Multi Wall Carbon Nanotubes', *Sensor Letters*, v. 9(1), pp. 283-287, 2011.
85. Kuaffman, D. R., Star, A., 'Carbon Nanotube Gas and Vapor Sensors', *Angewandte Chemie International Edition*, v. 47(35), pp. 6550-6570, 2008.
86. Fam, D. W. H., Palaniappan, A., Tok, A. I. Y., Liedberg, B., Moochhala, S. M. A., 'A review on technological aspects influencing commercialization of carbon nanotube sensors', *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 157(1), pp. 1-7, 2011.
87. Saito, R., Fujita, M., Dresselhuas, G., Dresselhuas, M. S., 'Electronic structure of chiral graphene tubules', *Applied Physics Letters*, v. 60(18), pp. 2204- 2206, 1992.
88. Osheroff, Q. D., Richardson, R. C. and Lee D. M., 'Evidence for a New Phase of Solid He<sup>3</sup>', *Physical review letters*, v. 28(14), pp. 885- 888, 1972.
89. Chu, S., Bjorkholm, J. E., Ashkin A. and Cable A., 'Experimental Observation of Optically Trapped Atoms', *Physical review letters*, v. 57(3), pp. 314-317, 1986.

90. Davis, K.B., Mewes, M.O., Andrews, M. R., van Druten, N. J., Durfee, D. S., Kurn, D. M. and Ketterle, W., ‘Bose-Einstein Condensation in a Gas of Sodium Atoms’, *Physical review letters*, v. 75(22), pp. 3969- 3674 , 1995.
91. Chu, S., ‘The manipulation of neutral particles’, *Reviews of Modern Physics*, v. 70, pp. 685-706, 1998.
92. Kovachy, T., Hogan, J. M., Sugarbaker, A., Dickerson, S. M., Donnelly, Chris Overstreet, C. A., Kasevich M. A., ‘Matter wave lensing to picokelvin temperatures’, *Physical Review Letters*, v. 114(14), pp. 143004, 2015.
93. Friebel, S., D’andrea, C. ,Walz, J., Weitz, M., Hansch, T. W., ‘CO<sub>2</sub>-laser optical lattice with cold rubidium atoms’, *Physical Review*, v. 57(1), pp. R20-R23, 1998.
94. Sinha, N., Ma, J. and Yeow, J. T. W., ‘Carbon Nanotube-Based Sensors’, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 6(3), pp. 573-590, 2006.
95. Chu, T. A., Nga, D. T., Thao, T. T., Thanhgo V., ‘Trapping cold atoms by a carbon nanotube’, Viet N. A. *Modern Physics Letters B*, v. 25, pp. 979-985, 2011.
96. Goodsell, A., Ristroph, T., Golovchenko, J. A. and Hua, L.V., ‘Detection and quantized conductance of neutral atoms near a charged carbon nanotube’, *Physical Review Letters*, v. 104(94), pp. 66102 –66104, 2005.
97. Chelmecka, E., Pasterny, K., Kupka, T. and Stobinski, L., ‘DFT studies of COOH tipfunctionalized zigzag and armchair single wall carbon nanotubes’, *Journal of Molecular Structure: Theochem*, v. 18, pp. 2241-2246, 2012.
98. Huiyao, W. and Scott, X M., ‘Nanoindentation-induced disappearance of a room-temperature coulomb blockade in single-walled carbon nanotubes’, *Small*, v. 2(1), pp. 59-61, 2006.
99. Patterson, J.R., Catledge, S.A., Vohra, Y.K., Akella, J., Weir, S.T., ‘Electrical and mechanical properties of C<sub>70</sub> fullerene and graphite under

- high pressures studied using designer diamond anvils', *Physical Review Letters*, v. 85, pp. 5364-5367, 2000.
100. Sinnott, S. B., 'Chemical Functionalization of Carbon Nanotubes', *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 2(2), pp. 113-123, 2002.
  101. 'Theoretical Investigations on the Light Scattering of Spheres. XVI. Range of Practical Validity of the Rayleigh Theory', *Journal of Chemical Physics*, v. 42, pp. 1609-1615, 1965.
  102. Chu, S., Bjorkholm, J. E., Ashkin A. and Cable A., 'Experimental Observation of Optically Trapped Atoms', *Physical Review Letters*, v. 57(3), pp. 314-317, 1986.
  103. Ashkin A., 'Acceleration and Trapping of particles by Radiation Pressure', *Physical review letters*, v. 24, pp. 156-159, 1978.
  104. Ashkin A., 'Trapping Atoms by Resonance Radiation', *Physical Review Letters*, v. 40, pp. 729-732, 1978.
  105. Ashkin A., Dziedzic J. M., Bjorkholm J. E. and Chu S., 'Observation of a single-beam gradient force optical trap for dielectric particles', *Optics Letters*, v. 11(5), pp. 288-290, 1986.
  106. Davis, K.B., Mewes, M.O., Andrews, M. R., van Druten, N. J., Durfee, D. S., Kurn, D. M. and Ketterle, W., 'Bose-Einstein Condensation in a Gas of Sodium Atoms', *Physical Review Letters*, v. 75(22), pp. 3969- 3674, 1995.
  107. Chu, S., 'The manipulation of neutral particles', *Reviews of Modern Physics*, v. 70, pp. 685-706, 1998.
  108. Sandoval L., Reina C., Marian J., 'Formation of nanotwin networks during high-temperature crystallization of amorphous Germanium', *Scientific Reports*, v. 5, pp.17251-17260, 2015.

109. Chiang, Y.L., Chang, Y.C., Chiang, I.C., et al, 'Atomic Force Microscopy Characterization of Protein Fibrils Formed by the Amyloidogenic Region of the Bacterial Protein MinE on Mica and a Supported Lipid Bilayer', *Journal Pone*, v. 10(11), pp.1-16, 2015.
110. Kim, Y., Warren, S. C., Stone J. M., et al, 'French adaptive multiphoton endomicroscope incorporating a polarization-maintaining multicore optical fibre', *Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, v. 22(3), pp. 6800708, 2016.
111. Pople J. A., Beveridge D. L. *Approximate Molecular Orbital Theory*, New York: *McGraw Hill*, v. 48(2), pp. 116, 1970.
112. Burkert, U. e Allinger, N. L. *Molecular Mechanics*. ACS Monograph no 177, *American Chemical Society*, Washington, 1982.
113. Born, M., Oppenheimer, R., 'Zur Quantentheorie der Molekeln', *Annalen der Physik*, v. 389(20), pp. 457-484, 1927.
114. Clark T. and Wiley J., *A Handbook of Computational Chemistry - A Practical Guide to Chemical*, New York, 1985.
115. Allen, M., 'Introduction to molecular dynamics simulation', *American Journal of Physics*, v. 23, pp. 1-28, 2004.
116. Verlet, L. 'Computer "Experiments" on Classical Fluids. II. Equilibrium Correlation Functions', *Physical Review*, v. 165(1), pp. 201–214, 1968.
117. Oliveira, G. S. de., **Análise da interação molecular proteína-herbicida através de simulação computacional: aplicação no desenvolvimento de nanobiossensores**, 110 p. Tese D.sc — Universidade federal de São Carlos, São Carlos, 2013.
118. Schlick, *Molecular Modeling and Simulation: An Interdisciplinary Guide*, *Interdisciplinary Applied Mathematics*, 2010.
119. Hinchliffe R. J. , Valk G. D. , Apelqvist J. et al., 'A systematic review of the effectiveness of interventions to enhance the healing of chronic ulcers of the foot in diabetes', *Diabetes Metab Res Rev*, pp. 24, 2008.

120. Adcock, S. A., Mccammon, J. A., ‘Molecular dynamics: survey of methods for simulating the activity of proteins’, *Chemical Reviews*, v. 106(5), pp. 1589–615, 2006.
121. Saravanan, N. P., Venugopalan, S. and Senthilkumar N., ‘Phenothiazine and BN-doped AIE Probes Integrated Fluorescence Sensor Array for Detection and Discrimination of Nitro Explosives’, *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, v. 69, pp. e20075-e20080, 2006.
122. HYPERCHEM (TM), Hypercube, Inc., Gainesville, Florida, [www.hyper.com](http://www.hyper.com).
123. Novaes, A. G. Métodos de Otimização: aplicações aos transportes, São Paulo: *Edgard Blücher*, 1978.
124. Hestenes, M. R., ‘*Conjugate Direction Methods in Optimization*’, *Springer-Verlag*, New York, pp. 81-149, 1980.
125. Nero, J. D. Nero and Neto, A. M. J. C., ‘Carbon Nanotubes as Gun and Molecular Motor’, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, v. 4, pp. 606 - 610, 2007.
126. Neto, A.M.J.C., ‘Carbon nanotube and iron circle as molecular motor controlled by visible light’, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, v. 4, pp. 745-748, 2007.
127. Neto, A. F. G., Lopes, F. S., Carvalho, E. V., Huda, M. N., Neto, A. M. J. C., Machado, N. T., ‘Thermodynamic analysis of fuels in gas phase: ethanol, gasoline and ethanol — gasoline predicted by DFT method’, *Journal of Molecular Modeling*, v. 21, pp. 267-276, 2015.
128. Neto, A. M. J. C. and Mota, G. V. S., ‘Carbon Nanotube and Ordinary Nanowire Track as Molecular Motor Under Temperature Effect’, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, v. 4(3), pp. 611-613, 2008.

129. Rana, M. S, Ancheyta, J., Rayo, P. and Maity, S. K., 'effect of alumina preparation on hydrodematallization and hydrodesulphurization of Maya Crude', *Catalysis Today*, v. 98, pp. 151-160, 2004.
  
130. Aires, J. C. N., Maneschy, C.E., Neto, A. F. G, Huda, M., Neto, A. M. J .C., 'Molecular dynamics of H<sub>2</sub> storage in carbon nanotubes under external electric field effects: a sensor proposal', *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 17(7), pp. 4858-4863(6), 2016.
  
131. Hoffmann, P., *Tomorrow's Energy: Hydrogen, Fuel Cells, and the Prospects for a cleaner planet*. 2001.

## Apêndices

**Apêndice A:** Artigo publicado no *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, *Qualis B1*, no Programa de Pós Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da *Amazônia (Proderna)*, durante o ano de 2018



Copyright © 2018 American Scientific Publishers  
All rights reserved  
Printed in the United States of America

Journal of  
Computational and Theoretical Nanoscience  
Vol. 15, 1–4, 2018

### Carbon Nanotube Under an External Uniform Electric Field Using Molecular Dynamics Acting as Drugs Sensor

Júlio C. N. Aires<sup>1,2</sup>, Jorddy N. Cruz<sup>1</sup>, Rafael P. Pantoja<sup>1</sup>, Midiam B. Ribeiro<sup>1</sup>, Tais S. S. Pereira<sup>1</sup>, Briths T. F. Pereira<sup>1</sup>, and Antonio M. J. C. Neto<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of Preparation and Computation of Nanomaterials (LPCN), Federal University of Pará, C. P. 479, 66075-110, Belém, PA, Brazil

<sup>2</sup>Graduate Program in Engineering of Natural Resources of the Amazon (PRODERNA), ITEC, Federal University of Pará, C. P. 2626, 66.050-540, Belém, PA, Brazil

This paper presents an analysis of molecular dynamics between a number of illegal drugs: benzoyl-methylecgonine, diacetylmorphine, 3,4 methylenedioxyamphetamine, D-Deoxyephedrine and lysergic acid diethylamide, interacting with one carbon nanotube section at a low initial simulation temperature, corresponding to  $10^{-3}$  K, and under a uniform electric field, as a drug sensing system. Each drug was relaxed for 50 ps outside of the carbon nanotube, describing each possible arrangement for capture; a constant external electric field was then applied to the system, longitudinally, along the carbon nanotube's length, promoting an evanescent effect, able to trap each drug orbiting the carbon nanotube. Simulations for electric field intensities within a range of  $10^{-5}$  to  $10^{-1}$  a.u. were performed, and mean orbit radii were estimated, in addition to a number of thermodynamics properties. Our results indicate that a combination of an external uniform electric field and van der Waals interactions on a carbon derivative nanotube is enough to create an evanescent field of attractive potential, presenting it as a system for the sensing of drug temperatures and radii.

**Keywords:** Drugs, Carbon Nanotube, Electric Field, Evanescence Effect, Molecular Dynamics.

#### 1. INTRODUCTION

In recent decades there has been an increase in illicit drug use.<sup>1,2</sup> Such use can lead to a number of health problems, as for instance, psychiatric disorders, which can cause the user to become violent, thus rendering them a danger to others.<sup>3,4</sup> Illicit drug use is of global concern and effective monitoring and interventions are in high demand in order to combat drug abuse and trafficking. Due to this, it was observed that over the years the number of sensor systems has been very much on the rise, with the development of new materials and increasingly efficient technology.<sup>5,6</sup>

Therefore, it is important to monitor this activity and to intervene, in order to combat drug use and trafficking.<sup>7,8</sup> Taking as some example sensors, these are devices that detect or measure chemical and physical quantities such as temperature, pressure, sound, and concentration. The main requirements of a good sensor are high sensitivity, a fast response, low cost, a high production volume and good level of reliability.<sup>9,10</sup> With the advent of nanotechnology, this new generation of sensors has the potential to revolutionize the sensor industry due to its inherent properties,

such as its small size, strong resistance, high electrical and thermal conductivity and high level of specificity.<sup>11,12</sup> In this way, new research is being developed to improve the sensors of illicit molecules. As a result, the number of these systems is always increasing, with the development of new materials and increasingly efficient technologies, as in the case of carbon nanotube (CN).<sup>13</sup>

Due to their distinguishing properties, such as their good conductivity in armchair geometry and optimal thermal conduction, these sensors are becoming ever more selective, sensitive and economical,<sup>14</sup> making the detection of illicit molecules like heroin, cocaine and LSD, among others, more rapid and efficient. The first study to be developed that found a relationship between the research fields of cold atoms and technology was made by Lene Hau and her research group,<sup>15</sup> managing to trap Rubidium atoms in a CN, which taken from the viewpoint of the atom, is enormously long and thin—the wall of the CN creating a unique effect on the attracted atom. In recent years, this has provided increased interest in studying the interactions of cold atoms and CN;<sup>16</sup> with the emergence of this new technology atoms and molecules can be stored at temperatures up to 1 milli-Kelvin. In light of this, the study of

RESEARCH ARTICLE

\* Author to whom correspondence should be addressed.



**Apêndice B:** Artigo publicado na Revista internacional *Advanced Science, Engineering and Medicine*, durante o ano de 2020.



Copyright © 2020 American Scientific Publishers  
All rights reserved  
Printed in the United States of America

Article

*Advanced Science,  
Engineering and Medicine*  
Vol. 12, 1–8, 2020  
www.aspbs.com/asem

## Trapping Using Molecular Dynamics of Natural Gas in Carbon Nanotubes Under the External Uniform Electric Field

Tiago S. Arouche<sup>1</sup>, Júlio C. N. Aires<sup>2</sup>, Tais S. S. Pereira<sup>1</sup>, Abel F. G. Neto<sup>3</sup>, José F. S. Costa<sup>4</sup>,  
Mozaniel S. Oliveira<sup>1</sup>, and Antonio M. J. C. Neto<sup>1,2,5,\*</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of Preparation and Computation of Nanomaterials, ICEN, Federal University of Pará, C. P. 479, 66075-110 Belém, PA, Brazil

<sup>2</sup>Post-Graduate Program in Engineering of Natural Resources of the Amazon, ITEC, Federal University of Pará, C. P. 2626, 66.050-540, Belém, PA, Brazil

<sup>3</sup>Federal Institute of Education, Science and Technology of Pará-IFPA, 68627-100, Paragominas, PA, Brazil

<sup>4</sup>Federal University of Pará, Manoel de Abreu Street s/n.º - Muirão, 68440-000 -Abaetetuba - PA, Brazil

<sup>5</sup>Post-Graduation Program in Chemical Engineering, ITEC, Federal University of Pará, C. P. 479, 66075-900 Belém, PA, Brazil

We perform behavioral analysis of natural gas and SYNGAS molecules interacting with a carbon nanotube at an initial simulation temperature of 300 K, and under a uniform electric field, as a gas sensor system using molecular dynamics. Each gas molecule was relaxed for 50 ps outside the carbon nanotube, describing each possible arrangement. A constant external electric field was applied longitudinally to this system, along the length of the carbon nanotube, promoting an evanescent effect, capable of trapping each gas molecule by spinning around it. The electric field intensities were from a range of  $10^{-8}$  a.u. to  $10^{-1}$  a.u. were performed, and mean orbit radii and thermodynamic properties were estimated. The results indicate that an external uniform electric field and van der Waals interactions in a carbon-derived nanotube are sufficient to create an evanescent field of attractive potential, presenting it as a practical system for detecting through temperature and ray analysis, of the GN molecules and the SYNGAS.

**Keywords:** Natural Gas, Synthesis Gas, Nanotube, Electric Field, Evanescent Effect.

### 1. INTRODUCTION

The use of environmentally friendly energy sources that can meet global energy needs [1]. The current world scenario, marked by an extreme dependence on the production and use of fossil energy [2], and energy chain enterprises that have high impacts on the natural environment [3], has led industrial society to rediscover ways of generating energy clean [4]. As renewable energy is still not enough [5], since it collectively provides only about 7% of the world's energy needs according to the Energy Information Agency [6]. This means that fossil fuels, together with nuclear energy, a non-renewable energy source, are supplying 93% of the world's energy resources [7]. In recent years, after being seen as a second-class fossil fuel

product, the use of natural gas (NG) has been in increasing demand and demand. This is because it has proven to be a clean and versatile energy source that can replace electricity in homes and businesses, fuel oil in the industrial sector, gasoline and diesel in the transport sector and coal for high-efficiency thermoelectric generation and lower impacts, due to the lower emission of pollutants in the combustion process, besides favoring greater durability to the equipment that uses it [8]. Given so many benefits, NG is still a little used worldwide. Thus, the increase in natural gas (NG) demand is linked to higher consumption, more distribution stations, gas pipelines, among others [9]. In greater proportions of use, the need to reduce losses and prevent possible accidents by identifying leaks intensifies [10]. In this context, the use of sensors to detect leaks in a more practical, fast and accurate way has become indispensable. This work presents a study about NC-based

\*Author to whom correspondence should be addressed.