

## CAPÍTULO 2

# FERRAMENTAS COMPUTACIONAIS APLICADAS NA CONSTRUÇÃO DE MODELOS ATOMÍSTICOS DE NANOPARTÍCULAS FUNCIONALIZADAS

---

Data de aceite: 05/02/2025

### **Jônatas Favotto Dalmedico**

Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), câmpus Cornélio Procópio.

<http://lattes.cnpq.br/2025303908976037>

### **Guilherme Camargo**

Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), câmpus Cornélio Procópio.

<http://lattes.cnpq.br/4629979142571488>

### **Bruno de Camargo Barreto Silva**

Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), câmpus Cornélio Procópio.

<http://lattes.cnpq.br/3420809784356737>

### **Alessandro Botelho Bovo**

Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), câmpus Londrina.

<http://lattes.cnpq.br/5096294141072886>

### **Fernando José Antonio**

Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), câmpus Cornélio Procópio.

<http://lattes.cnpq.br/2833172211868473>

### **Vagner Alexandre Rigo**

Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), câmpus Cornélio Procópio.

<http://lattes.cnpq.br/8134733370926343>

**RESUMO:** Nanopartículas e aglomerados atômicos podem ser empregados em diversas aplicações, e são alvos de intensa pesquisa na atualidade. Estudos envolvendo aplicações biológicas e no setor de energia, seja em óleo e gás ou em energias renováveis, merecem destaque como exemplos onde as nanopartículas podem amplificar enormemente a eficiência dos processos e economia de recursos. Em muitos casos as nanopartículas tem a sua superfície funcionalizada por moléculas específicas. Esta funcionalização pode agregar novas e melhoradas funcionalidades, como no caso de nanopartículas suspensas em meio líquido, ou também ser algo indesejado, como ocorre no processo de envenenamento catalítico de células de combustível por moléculas de CO, entre outras. Em geral, as propriedades químicas, físicas, mecânicas e eletrônicas de nanopartículas podem ser alteradas por meio da funcionalização de superfície por grupos moleculares. Métodos de simulação computacional atomística, tais como dinâmica molecular, Monte Carlo e cálculos baseados em primeiros princípios representam uma forma muito eficaz de estudar as propriedades destas nanoestruturas. Em alguns casos os sistemas podem apresentar centenas,

milhares, ou até mesmo milhões de átomos. Assim, é interessante que métodos matemáticos possam ser empregados de maneira sistemática para produzir topologias de nanopartículas funcionalizadas. Com esta finalidade, desenvolveu-se um algoritmo capaz de funcionalizar nanopartículas com moléculas radialmente orientadas, de forma sistemática. O algoritmo apresentado neste trabalho encontra grande aplicabilidade no design de superfície destas NPs.

**PALAVRAS-CHAVE:** Nanomateriais, Nanopartículas, Funcionalização, Simulação Computacional, *Design* de Superfícies.

## COMPUTATIONAL TOOLS APPLIED TO GENERATE ATOMISTIC MODELS OF FUNCTIONALIZED NANOPARTICLES

**ABSTRACT:** Nanoparticles and atomic clusters can be employed in many applications, and are the subject of intense research nowadays. Studies involving biological and energetical applications, whether in oil and gas or renewable energy, deserve to be highlighted as examples where nanoparticles can greatly intensify process efficiency and resource savings. In many cases the nanoparticles have their surface functionalized by specific molecules. This functionalization can add new and improved functionalities, as in the case of nanoparticles suspended in liquid medium, or also be something unwanted, as occurs in the process of catalytic poisoning of fuel cells by CO molecules, among others. In general, the chemical, physical, mechanical and electronic properties of nanoparticles may be altered by surface functionalization by molecular groups. Atomistic computer simulation methods such as molecular dynamics, Monte Carlo and first principle calculations represent a very effective way to study the properties of these nanostructures. In some cases, systems can have hundreds, thousands, or even millions of atoms. Thus, it is interesting that mathematical methods can be systematically employed in order to produce functionalized nanoparticle topologies. To this end, an algorithm capable of functionalizing nanoparticles with radially oriented molecules in a systematic way was developed. The algorithm presented in this work finds great applicability in the surface design of these NPs.

**KEYWORDS:** Nanomaterials, Nanoparticles, Functionalization, Computer simulation, Surface Design.

## 1 | INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Graças aos avanços tecnológicos ocorridos nos últimos anos, a manipulação da bilionésima parte do metro ( $10^{-9}$  m), ou nanômetro (nm), está acessível para desenvolvimento de ferramentas para uso atualmente. Dentre os diversos nanomateriais que podem ser obtidos atualmente, podemos citar o grafeno (ZARBIN, 2013), nanotubos (ZARBIN, 2013), nanofitas de grafeno (RIGO, 2009 e 2011) e nanopartículas (MARTINS, 2012 e RIGO, 2014).

Uma nanopartícula (NP) pode ser formada por um aglomerado amorfo de átomos ou pode apresentar uma forma cristalina. Por definição, para ser considerada uma NP, a partícula deve apresentar diâmetro inferior a 100 nm. A Figura 1 apresenta exemplos

de nanopartículas sem funcionalização e funcionalizadas. É importante mencionar que NPs podem apresentar propriedades físicas, químicas, eletrônicas, óticas e até mesmo mecânicas e de reatividade química diferentes de seus materiais cristalinos. Isto implica que os atributos que definem suas características são dependentes do tamanho dessas partículas. Conforme evidenciado pela literatura (CALLE-VALLEJO, 2015), não apenas o tamanho, mas o formato das nanopartículas e a coordenação dos átomos que a compõe também influencia diretamente nas propriedades químicas e físicas.

Em muitas aplicações envolvendo nanopartículas, estas precisam ficar suspensas em um fluido, de modo que uma funcionalidade desejada seja alcançada. Esta situação pode ocorrer em muitos casos, como por exemplo: em aplicações biomédicas e de novos fármacos (LIN, 2012 e WANG, 2015); para alterar a molhabilidade de superfícies, fornecendo superfícies hidrofóbicas (OGIHARA, 2012) ou oleofóbicas; inseridas em poços de petróleo, onde nanopartículas com propriedades específicas podem ajudar a conhecer características da rocha porosa; para alterar as propriedades interfaciais do sistema rocha-óleo-água-gases, de modo a propiciar a recuperação melhorada do óleo (RIGO, 2014, KHALIL, 2017, AFOLABI, 2019), se destacando também aplicações relacionadas com fontes alternativas e renováveis de energia (AN, 2015, RIGO, 2019), novos materiais e na engenharia de superfícies em geral, onde as NPs podem estar em contato com meio líquido.

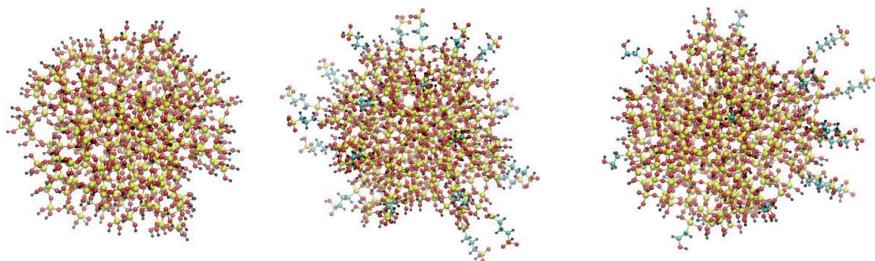


Figura 1. Nanopartícula de sílica com passivação de superfície por átomos de H (esquerda), nanopartícula funcionalizada por grupos funcionais hidrofóbicos (centro) e nanopartícula *janus*, funcionalizada com dois grupos funcionais, sendo 70% da superfície com baixa densidade de grupos hidrofílicos (esquerda) e 30% com alta densidade de grupos hidrofóbicos (direita) de grupos funcionais por unidade de área (direita). Esferas de cor preta, azul, vermelha e amarela representam átomos de hidrogênio, carbono, oxigênio e silício, respectivamente.

## 1.1 Nanopartículas em aplicações biomédicas

Nos casos de sistemas de entrega de fármacos, área que tem recebido muita atenção nos últimos anos (LIN, 2012), o transporte e controle da liberação do medicamento pode ser otimizado pelo emprego das NPs. Entre os transportadores, incluem-se as micropartículas e NPs, tanto para o transporte de fármacos anticancerígenos (UTTEKAR, 2019) quanto antibióticos (WANG, 2015), permitindo uma distribuição mais seletiva dos mesmos e, assim,

o aumento do índice terapêutico. O encapsulamento de fármacos (nanoencapsulação) em NPs possui extrema importância, pois permite que o fármaco encapsulado seja liberado de modo controlado, oposto aos fármacos em geral, que são pequenos o suficiente para atravessar o endotélio (membrana que reveste internamente as câmaras do coração, os vasos sanguíneos e os vasos linfáticos) em quase todas as regiões do corpo, estejam estas enfermas ou sãs. Isto origina muitos dos efeitos colaterais dos medicamentos, porque os fármacos acabam atuando onde devem e também onde não deveriam. No entanto, fármacos encapsulados dentro de NPs de 50 a 300 nm (em média), não serão capazes de atravessar a parede dos vasos em regiões saudáveis do organismo, visto que o espaço entre essas células é de apenas 15 a 30 nm.

O termo NP inclui nanocápsulas e nanoesferas (Figura 2), as quais diferem entre si segundo a composição e organização estrutural. As nanocápsulas são formadas por um envoltório polimérico disposto ao redor de um núcleo oleoso, podendo o fármaco estar diluído neste núcleo e/ou absorvido na parede polimérica. Por outro lado, as nanoesferas, que não apresentam óleo na composição, são formadas por uma matriz polimérica, onde o fármaco pode ficar retido ou absorvido.

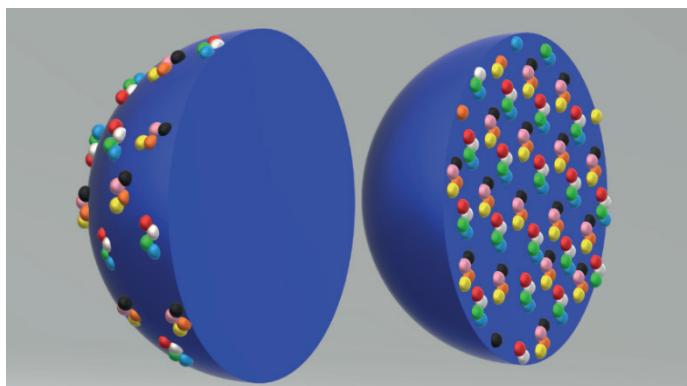


Figura 2. Representação de uma esfera e cápsula (lado esquerdo e direito, respectivamente).

## 1.2 Aplicações de Nanopartículas no Setor de Óleo e Gás

A exploração de petróleo e gás envolve operações complexas de procura, extração e processamento. Neste setor há grande demanda de técnicas e processos inovadores, sendo que muitos destes envolvem nanomateriais (KHALIL, 2017). Em particular, há grande interesse pela recuperação melhorada do óleo (*i.e.* processo de deslocar o óleo da rocha reservatório para o interior do poço), especialmente do óleo pesado e extrapesado. Um método que é utilizado envolve a injeção de CO<sub>2</sub> no reservatório, para recuperação melhorada do óleo. Outra técnica ainda em estudo, inovadora, envolve a injeção de NPs em reservatórios (RIGO, 2015, DE LARA, 2015, 2015a, 2016, 2017). Neste processo, os

nanomateriais injetados em reservatórios podem provocar alterações na molhabilidade do sistema gás-óleo-água-rocha matriz, favorecendo uma maior fluidez e recolhimento do petróleo bruto para o interior do poço. Isto implica no desenvolvimento e criação de fluidos com NPs suspensas, que agregam funcionalidades específicas, como aumento da capacidade de escoamento do petróleo nos reservatórios ou de promover uma remoção eficiente de detritos durante os processos de perfuração. A estabilidade das NPs, nas condições químicas e físicas do reservatório, depende em muito da robustez da funcionalização da superfície das NPs.

NPs e nanomateriais também podem ser empregados nas operações de prospecção de hidrocarbonetos. Neste caso, pesquisa-se a criação de NPs que atuam como nanoagentes que, uma vez injetados em reservatórios em fase de prospecção, alteram suas propriedades químicas e físicas de forma previsível, de acordo com as características do reservatório (AFOLABI, 2019). Uma vez recuperados, estes materiais podem trazer informações precisas sobre o campo a ser explorado.

Sabidamente, a composição do óleo pode variar muito dependendo da região geográfica e condições químicas e termodinâmicas nas quais se encontra o reservatório. Em geral, o óleo pode ser classificado como leve, pesado e extrapesado, dependendo da densidade (GUO, 2016). Estas frações apresentam viscosidades muito distintas, onde o óleo leve (viscosidade  $< 1 \text{ g/cm.s}$ ) pode fluir muito mais facilmente, auxiliando o recolhimento. Reservatórios com frações mais elevadas de óleo pesado e extrapesado (viscosidade  $> 1 \text{ g/cm.s}$  e  $> 100 \text{ g/cm.s}$ , respectivamente) são especialmente desafiadores do ponto de vista do recolhimento do óleo remanescente. Técnicas de recolhimento melhorado, que alteram as tensões interfaciais do sistema rocha matriz-óleo-água, são pouco eficazes pois estes óleos apresentam fluidez muito reduzida. Na mesma direção, óleos pesados e extrapesados apresentam elevados pontos de fusão, dificultando o uso de métodos que utilizam alteração da temperatura para o recolhimento (GUO, 2016; MURAZA, 2015).

Notoriamente, as reservas de hidrocarbonetos localizadas na América do Sul são as que apresentam a maior porcentagem de óleo pesado de todo mundo (MURAZA, 2015). Por exemplo, o óleo aqui disponível é quase 6 vezes mais pesado que aquele encontrado na Rússia e o dobro que aquele localizado em reservatórios da América do Norte (MURAZA, 2015). Tendo em vista fatores geológicos, termodinâmicos e químicos, este cenário é ainda mais desfavorável quando se considera o caso das reservas da chamada Camada Pré-Sal, localizadas no Brasil.

Em se tratando do recolhimento do óleo pesado e extrapesado, uma rota interessante, que surge na fronteira da área, são metodologias que utilizam catálise *in situ* para promover a quebra dos hidrocarbonetos pesados, tais como resinas e asfaltenos, em moléculas menores, com menor peso molecular e ponto de fusão, permitindo mais fluidez (MURAZA, 2015; GUO, 2016). Neste contexto, a injeção de NPs metálicas em reservatórios, tais como aquelas constituídas de Mo, Fe, Ni, Cu, são apontadas como uma rota promissora

para catalise in situ do óleo pesado e extrapesado (GUO, 2016). Desta forma, o uso de nanopartículas funcionalizadas se destaca também em áreas tradicionais de geração de energia, como é o caso da produção de óleo e gás.

### 1.3 Nanopartículas para Catálise Melhorada e Energias Renováveis

Células de combustível (CC) convertem a energia química acumulada nos combustíveis diretamente em eletricidade, sem necessidade de queima (NA, 2015). Em vistas das perspectivas de melhoria nas condições ambientais e metas associadas com a redução na emissão de gases, estes dispositivos tornam-se particularmente interessantes para uso em automóveis. Atualmente, catalisadores baseados em platina ou paládio são os mais empregados em células combustíveis. Resultados recentes também indicam que ligas binárias de platina-outro são muito promissoras, especialmente para aumento do rendimento de células combustíveis baseadas em etanol (ENGELBREKT, 2016). Entretanto, se nota que metais nobres são os materiais mais efetivos para catálise em células combustíveis. Assim, o elevado custo ainda é um fator que impede um uso extensivo de células combustíveis na atualidade.

De maneira geral, células de combustível podem ser utilizadas em equipamentos portáteis (carros, veículos aéreos não tripulados e dispositivos móveis), ou centrais geradoras fixas. No caso do Brasil, especificamente, ganham destaque células que empregam o etanol como combustível, pois o País é um grande produtor deste combustível (KAMARUDIN, 2013, AN, 2015). A amplificação no rendimento e durabilidade destes equipamentos torna-se estratégica no contexto nacional, tendo em vista a relevância do combustível na matriz nacional, assim como acordos para redução de emissões.

Nanopartículas podem ser aliadas na tarefa de reduzir custos de produção de CC, onde a elevada área superficial em relação ao volume total destes materiais pode gerar uma maior racionalização no emprego dos metais nobres exigidos. Também, além de racionalizar o uso de material, NPs possuem uma maior efetividade em catalisar reações nos eletrodos de células combustíveis. Este efeito foi recentemente estudado pela literatura, onde ficou demonstrado por (CALLE-VALLEJO, 2015) que o fator chave para melhora no rendimento catalítico das NPs é a coordenação generalizada dos átomos superficiais que ocorrem nas nanopartículas, que estão disponíveis quimicamente para contato com o fluido combustível.

Ainda que NPs amplifiquem muito o rendimento das CC, ainda persistem dificuldades ainda não superadas em relação à durabilidade destes dispositivos. Em mais detalhes, um fenômeno conhecido como envenenamento catalítico é verificado nos eletrodos, reduzindo sistematicamente a eficiência das células de combustível, e como consequência, sua durabilidade. Trata-se de um fenômeno onde a funcionalização de superfície é indesejada, onde, após uma reação química, grupos moleculares podem se ligar definitivamente ao

metal catalizador, causando o bloqueio do sítio ativo e impedindo que outras reações ocorram. Este fenômeno é um fator limitador da vida útil de células combustíveis, dificultando sua utilização em maior escala (BAYRAM, 2012). Este efeito afeta CC que utilizam os mais distintos combustíveis, onde providenciar uma rápida remoção de moléculas tais como CH<sub>3</sub>, CO, OH, ou mesmo moléculas maiores, da nanopartícula após a reação de catálise representa um grande desafio para elevar a vida útil de células de combustível (BARTHOLOMEW, 2001, ERCAL, 2001, BATISTA, 2019). Assim, tratar adequadamente a funcionalização (desejada ou não) de superfície também é um enorme desafio para melhora no rendimento de células de combustível.

#### 1.4 Nanopartículas Funcionalizadas

Uma maneira de modificar, melhorar, ajustar ou agregar novas funcionalidades às nanopartículas em aplicações variadas se dá por meio da utilização da funcionalização de superfície. Neste sentido, a Figura 3 apresenta um exemplo de possível aplicação de NPs funcionalizadas. A funcionalização pode ocorrer pela adição de grupos químicos funcionais à superfície de uma NP, conferindo novas funções, características ou propriedades ao material, alterando a química da superfície (EWERS, 2012, RIGO, 2014, DE LARA, 2015, 2015a, 2016, 2017), as propriedades energéticas a estabilidade do material (RIGO, 2014), as propriedades mecânicas e eletrônicas das nanopartículas (RIGO, 2019). De forma geral, a funcionalização é realizada pela formação de ligações entre grupos funcionais à superfície de uma NP, por meio de reações químicas ou por meio de adsorção. Por exemplo, na referência (OGIHARA, 2012) é mostrado um método simples para criação de uma folha de papel super-hidrofóbica, que consiste em adicionar uma solução com NPs de sílica (SiO<sub>2</sub>) à folha, tornando-a impermeável à água.

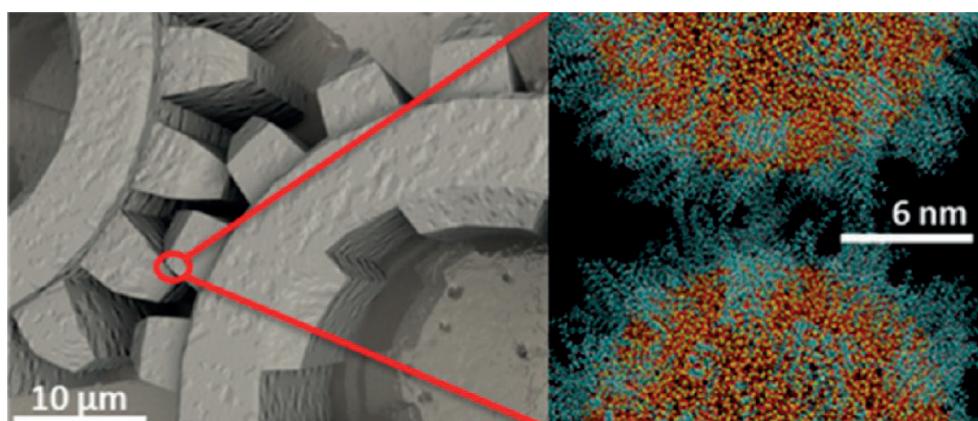


Figura 3. Exemplo de aplicação de nanopartículas funcionalizadas em tribologia. Figura obtida com autorização de (EWERS, 2012). ©Copyright J. Phys. Chem. C 2012.

Seja em meio líquido ou não, é importante saber *a priori* se uma funcionalização é estável, ou seja, se as NPs funcionalizadas permanecem suspensas no meio fluido (*i.e.*, água, etanol, CO<sub>2</sub>, etc.) (no caso de NPs em meio fluido) ou se permanecem ligadas (ou não) às NPs. Uma solução muito eficiente e confiável para extrair tal informação é a simulação atomística.

Simulações atomísticas permitem acessar dados de difícil obtenção experimental, ou mesmo modelar e melhor compreender experimentos e processos (ALLEN, 1991, RIGO 2014, RIGO, 2014b). Entre os métodos mais comumente empregados em simulações atomísticas, verifica-se o de Dinâmica Molecular (DM) (ALLEN, 1991, MORGON, 2007) e Monte Carlo (RIGO, 2014b). Metodologias baseadas em Mecânica Quântica também podem utilizar sistemas atomísticos para descrever a posição dos núcleos atômicos no espaço. Este é o caso dos métodos de Primeiros Princípios, tal como aqueles fundamentados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês) (MARTIN, 2004, MORGON, 2007).

Simulações por DM, em especial, constituem-se em uma das principais ferramentas computacionais utilizadas para o estudo de sistemas atômicos-moleculares (ALLEN, 1991). Uma característica importante é que os efeitos da temperatura são considerados nesse tipo de simulação com um custo computacional reduzido, se comparado com cálculos de Primeiros Princípios. Simulações de DM podem ser empregadas para tratar sistemas físicos, químicos e biológicos, tal como propriedades estruturais, transições de fase, proteínas, fragmentos de DNA, entre outros. Embora existam potenciais interatônicos que possam tratar processos reativos, estes métodos apresentam baixa precisão quando comparados com simulações baseadas na DFT.

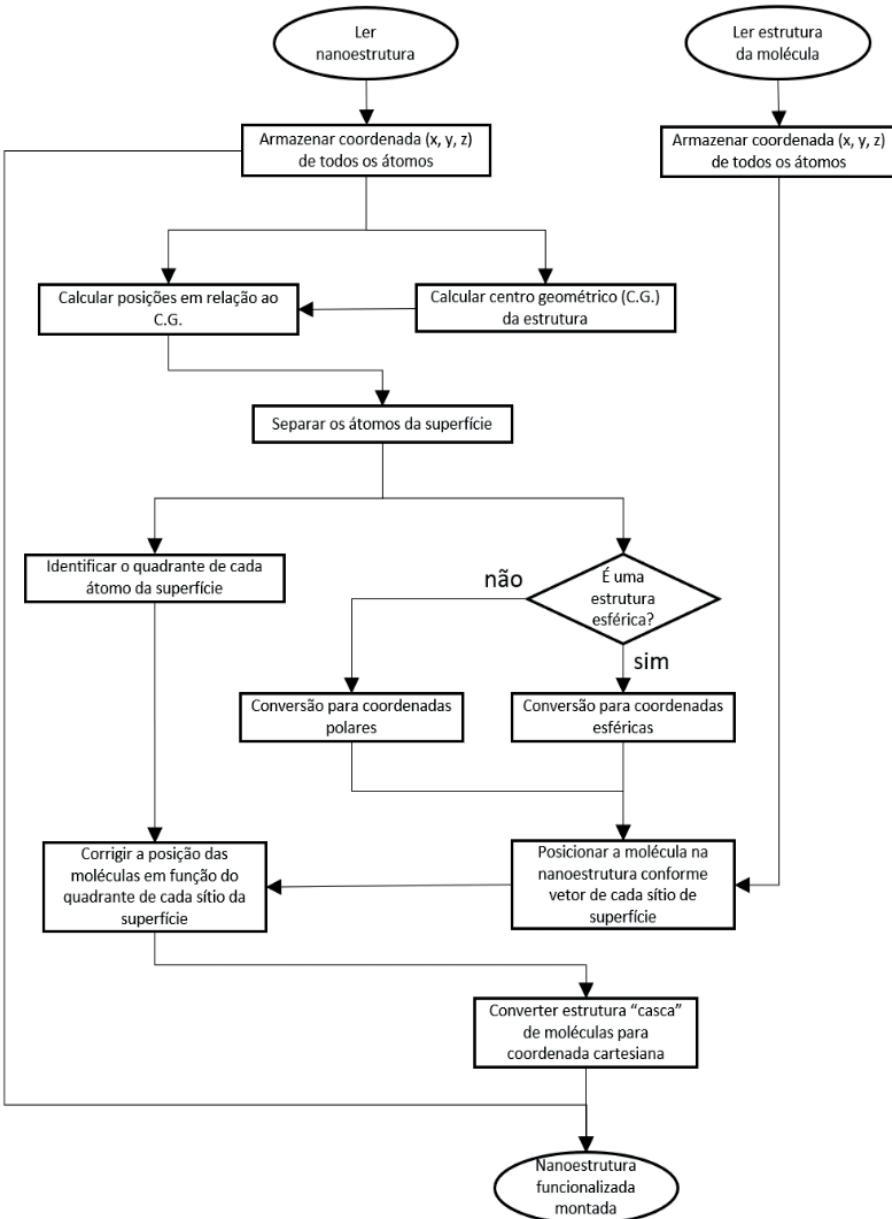
Muitas vezes se deseja determinar propriedades termodinâmicas de sistemas, onde se requer modelos representativos do limite termodinâmico (10<sup>23</sup> partículas). Outras vezes, como é o caso de simulações baseadas na DFT, se deseja encontrar propriedades eletrônicas, barreiras de energia associadas com reações químicas, ou propriedades geométricas com elevada acurácia. Em todos estes casos, a descrição em nível atômico-molecular requer que sejam fornecidas as geometrias iniciais dos sistemas de interesse. No caso específico de NPs funcionalizadas, isso requer que uma geometria deva ser inicialmente gerada. Por exemplo, em (EWERS, 2012) os autores apresentam resultados obtidos por meio de simulações de dinâmica molecular, onde se avaliou o impacto referente a dissipação de energia em contatos tribológicos cobertos e não cobertos com NPs funcionalizadas, sendo proposta melhorias nas funcionalidades quando a superfície está protegida com NPs funcionalizadas.

Gerar estruturas de NPs funcionalizadas, especialmente quando a densidade superficial de grupos é elevada, pode representar um desafio adicional aos interessados em desenvolver simulações atomísticas. Como trata-se de geometrias elaboradas, onde as moléculas funcionais devem ficar alinhadas em determinada posição inicial específica (exigindo operações matemáticas de rotação e translação de coordenadas), o ideal é que

uma ferramenta computacional seja empregada, capaz de fornecer geometrias de forma sistemática e consistente. A seguir é apresentado um código que apresenta estes atributos.

## 2 | RESULTADOS

A construção de modelos atomísticos para nanoestruturas funcionalizadas envolve inicialmente identificar as posições relativas entre os átomos tanto a nanoestrutura quanto da molécula funcionalizadora. É interessante identificar as posições dos átomos da estrutura com relação ao seu centro geométrico (C.G.). A seguir, identificamos quais átomos estão na superfície, onde a funcionalização deverá ocorrer efetivamente. De acordo com a simetria da nanoestrutura, escolhemos coordenadas esféricas ou cilíndricas centradas no C.G. para tratar as informações. O próximo passo consiste em corrigir a posição das moléculas em função do quadrante de cada sítio da superfície e, então, posicionar a molécula na nanoestrutura conforme vetor de cada sítio de superfície. Todo esse processo está ilustrado no Fluxograma 1.



Fluxograma 1 – Mecanismo de funcionalização de uma nanoestrutura.

O primeiro passo do algoritmo para funcionalização de estruturas eletrônicas consiste em ler arquivo que contém as posições dos átomos da molécula funcionalizadora de  $n$  átomos e alocar esses dados numa matriz. Então, calcula-se o C.G. dessa molécula. Em linguagem python, temos:

Ler “input\_estrutura.xyz”; (arquivo que contém a molécula funcionalizadora)

Definir:

$n$  = número de átomos da molécula;

Atomos\_global = criar uma matriz nula de 3 linhas e  $n$  colunas;

Para  $i$  de 1 até  $n$ , faça:

Atomos\_global (1,  $i$ ) = coordenada cartesiana  $x$  do átomo  $i$ ;

Atomos\_global (2,  $i$ ) = coordenada cartesiana  $y$  do átomo  $i$ ;

Atomos\_global (3,  $i$ ) = coordenada cartesiana  $z$  do átomo  $i$ ;

Centro\_geométrico = armazena o centro geométrico ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) da estrutura;

Para  $h$  de 1 até  $n$ , faça:

Centro\_geométrico = Centro\_geométrico + Atomos\_global( $h$ )/ $n$ ;

A seguir, faz-se a leitura da estrutura da nanoestrutura e também se aloca essas informações numa matriz. Após isso, também deve-se calcular a posição do C.G. da nanoestrutura, checar o quadrante dos átomos da superfície e calcular a distância de ligação entre átomos da molécula e da estrutura.

Ler arquivo “input\_molecula.xyz”; (arquivo que contém a estrutura da nanoestrutura)

Definir:

$m$  = número de átomos da nanoestrutura;

Molecula\_global = matriz de 3 linhas e  $m$  colunas preenchidas com zeros;

Mol\_x,y,z = vetor de distância dos átomos em relação a origem;

d\_Mol\_Estrut = armazena a distância de ligação entre átomos da molécula e da estrutura;

Para  $j$  de 1 até  $m$ , faça:

Molecula\_global (1,  $j$ ) = coordenada cartesiana  $x$  do átomo  $j$  da molécula;

Molecula\_global (2,  $j$ ) = coordenada cartesiana  $y$  do átomo  $j$  da molécula;

Molecula\_global (3,  $j$ ) = coordenada cartesiana  $z$  do átomo  $j$  da molécula;

Mol\_x ( $j$ ) = Molecula\_global (1,  $j$ ) - Molecula\_global (1, 1);

Mol\_y ( $j$ ) = Molecula\_global (2,  $j$ ) - Molecula\_global (2, 1);

Mol\_z ( $j$ ) = Molecula\_global (3,  $j$ ) - Molecula\_global (3, 1);

Para  $f$  de 1 até  $n$ , faça:

x\_local (1,  $f$ ) = Atomos\_global (1,  $f$ ) - Centro\_geométrico (1);

y\_local (2,  $f$ ) = Atomos\_global (2,  $f$ ) - Centro\_geométrico (2);

z\_local (3,  $f$ ) = Atomos\_global (3,  $f$ ) - Centro\_geométrico (3);

Condisional:

```
se x_local >= 0:  
    se y_local >= 0, então o átomo está no primeiro quadrante:  
        quadrante_Theta (f) = 1;  
    senão, o átomo está no quarto quadrante:  
        quadrante_Theta (f) = 4;  
    senão:  
        se y_local >= 0, então o átomo está no segundo quadrante:  
            quadrante_Theta (f) = 2;  
        senão, o átomo está no terceiro quadrante:  
            quadrante_Theta (f) = 3;
```

A partir deste ponto é importante levar em consideração a geometria da nanoestrutura em questão. Para uma nanoestrutura esférica, como um *nanocluster*, é conveniente acomodar os átomos que receberão as moléculas funcionalizadoras baseando-se em uma distância radial  $r$ . O primeiro passo é contar o número de átomos da superfície e definir quais receberão a funcionalização.

Definir:

```
referência = recebe o raio mínimo para identificar apenas átomos da superfície;  
Esférica_estrutura = comprehende os átomos candidatos;  
j = 0; (utilizado para montar as estruturas das matrizes)  
h = 0;
```

Para  $i$  de 1 até  $n$ , faça:

```
raio_átomo_candidato = Esférica_estrutura (1, i);  
Condisional: se raio_átomo_candidado > referência, faça:  
j = j + 1;
```

Para  $g$  de 1 até  $n$ , faça transformação para coordenadas esféricas :

```
raio_átomo_candidato = Esférica_estrutura (1, i);  
Condisional: se raio_átomo_candidado > referência, faça:  
    Esférica_estrutura (1, g) =  $\sqrt{(x_{local}(g))^2 + (y_{local}(g))^2 + (z_{local}(g))^2}$ ;  
    Esférica_estrutura (2, g) =  $\tan^{-1}(y_{local}(g)/x_{local}(g))$ ;  
    Esférica_estrutura (3, g) =  $\cos^{-1}(z_{local}(g)/\text{Esférica_estrutura}(1, g))$ ;  
  
    Esférica_molécula (1, g) =  $\sqrt{(\text{Mol}_x(g))^2 + (\text{Mol}_y(g))^2 + (\text{Mol}_z(g))^2}$ ;  
    Esférica_molécula (2, g) =  $\tan^{-1}(\text{Mol}_y(g)/\text{Mol}_x(g))$ ;  
    Esférica_molécula (3, g) =  $\cos^{-1}(\text{Mol}_z(g)/\text{Esférica_molécula}(1, g))$ ;
```

Esférica\_final = armazena coordenadas das moléculas funcionalizadas;

Esférica\_final (1, g) = Esférica\_estrutura (1, g) + d\_Mol\_Estrut;

Condicional de correção do quadrante para cada molécula absorvida:

Se quadrante\_Theta (g) == 1, átomo no primeiro quadrante:

Esférica\_final (2, g) = Esférica\_molécula (2, g);

Se quadrante\_Theta (g) == 2, átomo no segundo quadrante:

Esférica\_final (2, g) = Esférica\_molécula (2, g) +  $\pi$ ;

Se quadrante\_Theta (g) == 3, átomo no terceiro quadrante:

Esférica\_final (2, g) = Esférica\_molécula (2, g) +  $\pi$ ,

Senão, átomo no quarto quadrante:

Esférica\_final (2, g) = Esférica\_molécula (2, g);

Esférica\_final (3, g) = Esférica\_estrutura (3, g);

$$h = h + 1;$$

Definir:

cont = 1 (contador referente ao número total de átomos das moléculas);

Para  $t$  de 1 até  $n$ , faça (posicionando sobre sítios livres do *nanocluster*):

raio = 0;

Para  $k$  de 1 até  $m$ , faça (viajando pelos átomos da molécula – sem ramos):

raio = d\_Mol\_Estrut + ;

Cartesiana\_mol (1, cont) = raio \* cos(Esférica\_final (2, t));

Cartesiana\_mol (2, cont) = raio \* sin(Esférica\_final (2, t));

Cartesiana\_mol (3, cont) = Esférica\_final (3, t);

Cartesiana\_mol (4, cont) = k; (identifica o átomo da molécula)

cont = cont + 1;

Para o caso de uma nanoestrutura cilíndrica, como um nanotubo de carbono, o bloco acima deve ser estudado por meio de coordenadas cilíndricas, baseando-se em uma distância axial  $r$ . De maneira análoga ao caso de simetria esférica, contamos o número de átomos da superfície e definimos quais receberão a funcionalização.

Para  $g$  de 1 até  $n$ , faça transformação para coordenadas polares ( $r, \theta, z$ ):

(posicionando o primeiro átomo da molécula na direção de cada sítio livre)

Polar\_estrutura (1,  $g$ ) =  $\sqrt{(x_{\text{local}}(g))^2 + (y_{\text{local}}(g))^2}$ ;

Polar\_estrutura (2,  $g$ ) =  $\tan^{-1}(y_{\text{local}}(g)/x_{\text{local}}(g))$ ;

Polar\_estrutura (3,  $g$ ) =  $z_{\text{local}}$ ;

Polar\_molécula (1,  $g$ ) =  $\sqrt{(Mol_x(g))^2 + (Mol_y(g))^2}$ ;

Polar\_molécula (2,  $g$ ) =  $\tan^{-1}(Mol_y(g)/Mol_x(g))$ ;

Polar\_molécula (3,  $g$ ) =  $Mol_z(g)$ ;

Polar\_final = armazena coordenadas das moléculas funcionalizadas;

Polar\_final (1,  $g$ ) = Polar\_estrutura (1,  $g$ ) + d\_Mol\_Estrut;

Condisional de correção do quadrante para cada molécula absorvida:

Se quadrante\_Theta ( $g$ ) == 1, átomo no primeiro quadrante:

Polar\_final (2,  $g$ ) = Polar\_molécula (2,  $g$ );

Se quadrante\_Theta ( $g$ ) == 2, átomo no segundo quadrante:

Polar\_final (2,  $g$ ) = Polar\_molécula (2,  $g$ ) +  $\pi$ ;

Se quadrante\_Theta ( $g$ ) == 3, átomo no terceiro quadrante:

Polar\_final (2,  $g$ ) = Polar\_molécula (2,  $g$ ) +  $2\pi$ ;

Senão, átomo no quarto quadrante:

Polar\_final (2,  $g$ ) = Polar\_molécula (2,  $g$ );

Polar\_final (3,  $g$ ) = Polar\_estrutura (3,  $g$ );

Definir:

cont = 1 (contador referente ao número total de átomos das moléculas);

Para  $t$  de 1 até  $n$ , faça (posicionando sobre sítios livres do tubo):

raio = 0;

Para  $k$  de 1 até  $m$ , faça (viajando pelos átomos da molécula – sem ramos):

raio = d\_Mol\_Estrut + Polar\_final (1,  $k$ );

Cartesiana\_mol (1, cont) = raio \* cos(Polar\_final (2,  $t$ ));

Cartesiana\_mol (2, cont) = raio \* sin(Polar\_final (2,  $t$ ));

Cartesiana\_mol (3, cont) = Polar\_final (3,  $t$ );

Cartesiana\_mol (4, cont) = k; (identifica o átomo da molécula)

cont = cont + 1;

Por fim, resta criar um arquivo de saída contendo as coordenadas de todos os átomos da nanoestrutura após a funcionalização.

Abrir arquivo “output.xyz”; (arquivo de saída)

Definir:

número\_átomos\_total = conta o número total de átomos da estrutura final;

número\_átomos\_total = m\*j + n; [(átomos da molécula) \* (superfície) + (estrutura)]

Escrever “número\_átomos\_total” e pular duas linhas;

Escrever “input\_estrutura.xyz” e ir para a próxima linha;

Para i de 1 até cont, faça:

Símbolo = informa átomo conforme seu número em “Cartesiana\_mol (4, cont)”;

Escrever “Símbolo Cartesiana\_mol(1, cont) Cartesiana\_mol(2, cont) Cartesiana\_mol(3, cont)” e ir para a próxima linha;

Fim;

A Figura 4 apresenta resultados de estruturas construídas para nanopartículas esféricas de Pt<sub>13</sub>, Pt<sub>55</sub> e SiO<sub>2</sub>, funcionalizadas com distintos grupos moleculares.

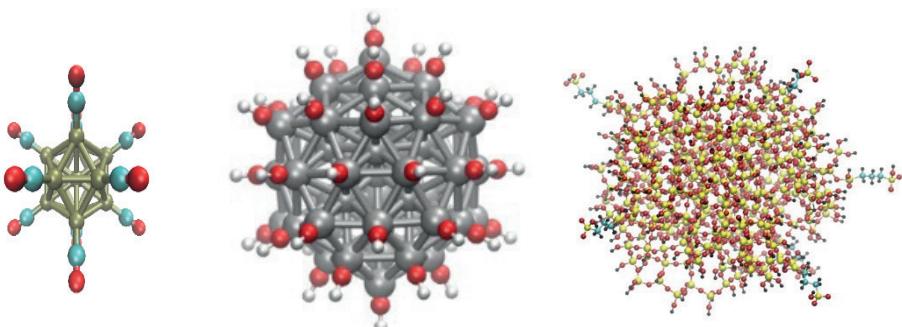


Figura 4. Nanopartícula de Pt<sub>13</sub> com sítios de superfície funcionalizados com moléculas de CO no topo dos átomos de Pt (esquerda), nanopartícula de Pt<sub>55</sub> completamente funcionalizada com OH no topo dos átomos de Pt (centro), e nanopartícula de sílica funcionalizada com baixa densidade de grupos hidrofóbicos (R-SO<sub>3</sub>H) (direita).

### 3 | CONCLUSÃO

Apresenta-se um algoritmo, desenvolvido em linguagem python, capaz de construir funcionalizações de superfície para nanopartículas (NPs). Este software utiliza translações e matrizes de rotação para orientar grupos funcionais radialmente em relação ao centro geométrico de NPs, podendo fornecer estruturas funcionalizadas sistematicamente, com grande número de átomos. Levando em conta a relevância e diversidade de pesquisas com nanopartículas funcionalizadas, acredita-se que o presente algoritmo encontre aplicação na construção de topologias de NPs funcionalizadas, necessárias para simulações atomísticas.

## **REFERÊNCIAS**

- AFOLABI, R.; ESTHER, Y. **Nanotechnology and Global Energy Demand: Challenges and Prospects for a Paradigm Shift in the Oil and Gas Industry.** J. of Petroleum Exploration and Production Technology. v. 9, p. 1423-1441, 2019.
- ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. **Computer Simulation of Liquids**, Oxford Univ. Press. Oxford. 1991.
- AN, L.; ZHAO, T. S.; LI, Y. S. Renewable and Sustainable Energy Rev. v. 50, p. 1462, 2015.
- BARTHOLOMEW, H; **Mechanisms of catalyst deactivation.** Appl. Catal. A Gen., v. 212, p. 17-60, 2001.
- BATISTA, K. E. A.; DA SILVA, J. L. F.; PIOTROWSKI, M. J. **Adsorption of CO, NO, and H<sub>2</sub> on the Pd<sub>n</sub>Au<sub>55-n</sub> Nanoclusters: A DFT Investigation within the van der Waals D3 Corrections.** J. Phys. Chem., v. 123, p. 7431-7439, 2019.
- BAYRAM, E.; FINKE, R. G. **Quantitative 1,10-Phenanthroline Catalyst-Poisoning Kinetic Studies of Rh(0) Nanoparticle and Rh 4 Cluster Benzene Hydrogenation Catalysts: Estimates of the Poison K.** ACS Catal., v. 2, p. 1968-1975, 2012.
- DE LARA, L. S.; RIGO, V. A.; MIRANDA, C. R. **Controlling Clay Swelling-Shrinkage with Inorganic Nanoparticles: A Molecular Dynamics Study.** J. of Physical Chemistry C., v. 121, p. 20266-20271, 2017.
- DE LARA, L. S.; RIGO, V. A.; MIRANDA, C. R. **Functionalized Silica Nanoparticles within Multicomponent Oil/Brine Interfaces: A Study in Molecular Dynamics.** J. of Physical Chemistry C. v. 120, p. 6787-6795, 2016.
- DE LARA, L. S; RIGO, V. A; MICHELON, M. F; METIN, C. O; NGUYEN, Q. P; MIRANDA, C. R. **Molecular dynamics studies of aqueous silica nanoparticle dispersions: salt effects on the double layer formation.** Journal of Physics. Condensed Matter, v. 27, p. 325101, 2015.
- DE LARA, L. S.; RIGO, V. A.; MIRANDA, C. R. **The stability and interfacial properties of functionalized silica nanoparticles dispersed in brine studied by molecular dynamics.** European Physical Journal. B, Condensed Matter and Complex Systems, v. 88, p. 261, 2015.
- ENGELBREKT, C e outros. J. Mat. Chem. A v. 4, p. 3278, 2016.
- ERCAL, N.; GURER-ORHAN, H.; AYKIN-BURNS, N. **Toxic Metals and Oxidative Stress Part I: Mechanisms Involved in Metal induced Oxidative Damage.** Curr. Top. Med. Chem., v.1, p. 529-539, 2001.
- EWERS, B. W.; BATTEAS, J. D. **Molecular Dynamics Simulations of Alkylsilane Monolayers on Silica Nanoasperities: Impact of Surface Curvature on Monolayer Structure and Pathways for Energy Dissipation in Tribological Contacts,** J. Phys. Chem. C, v. 48, p. 25165-25177, 2012.
- GUO, K., LI, H., YU, Z., Fuel, v. 185, pp. 886-902, 2016.
- KHALIL, M.; JAN, B. M.; TONG, C. W.; BERAWI, M. A. **Advanced nanomaterials in oil and gas industry: Design, application and challenges,** Applied Energy, Elsevier, vol. 191(C), pages 287-310, 2017.

LANE, J. M. e outros. **Forces between functionalized silica nanoparticles in solution**, Phys. Rev. E, v. 79, p. 050501(R), 2009.

LIN, Y.-S e outros. **Critical considerations in the biomedical use of mesoporous silica nanoparticles**, J. Phys. Chem. Lett. v. 3, p. 364-374, 2012.

OGIHARA, H. e outros. **Simple Method for Preparing Superhydrophobic Paper: Spray-Deposited Hydrophobic Silica Nanoparticle Coatings Exhibit High Water-Repellency and Transparency**. Langmuir, v. 28, p. 4605-4608, 2012.

MARTIN, R. M. **Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods**. Cambridge, United Kingdom: Cambridge University Press, 2004.

MARTINS, M. A. e TRINDADE, T. **Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico**. Química Nova. v. 35, n. 7, São Paulo, 2012.

MURAZA, O. e GALADIMA, A., Fuel, v. 157, pp. 219-231, 2015.

MORGON, N. H.; COUTINHO, K. **Métodos de Química Teórica E Modelagem Molecular**. 1 ed. São Paulo: Livraria da Física. 2007.

UTTEKAR, P. S.; LAKADE, S. H.; BELDAR, V. K.; HARDE, M. T. **Facile synthesis of multi-walled carbon nanotube via folic acid grafted nanoparticle for precise delivery of doxorubicin**. IET Nanobiotechnology, vol. 13, no. 7, p. 688-696, 2019.

KAMARUDIN, M. Z. F. e outros. Int. J. Hydrogen Energy v. 38, p. 9438, 2013.

WANG, Z.; MEENACH, S. A. **Dry powders based on mucus-penetrating nanocomposite microparticles for pulmonary delivery of antibiotics**. 2015 41st Annual Northeast Biomedical Engineering Conference (NEBEC), Troy, NY, 2015, pp. 1-2.

RIGO, V. A.; PIQUINI, P. C; SAUERWEIN, R. A. **Método de Monte Carlo Aplicado ao Estudo da Estabilidade Térmica de Nanofios de Silício**. In: Airam Sausen, Paulo Sausen, Sandro Sawicki. (Org.). Pesquisas Aplicadas em Modelagem Matemática. 1ed.Ijuí: Editora Unijuí, 2014b, v. 3, p. 37-60.

RIGO, V.A e outros. **Electronic, structural, and transport properties of Ni-doped graphene nanoribbons**. Phys. Rev. B, v. 79, pp. 075435, 2009.

RIGO, V.A. e outros. **Mn dimers on graphene nanoribbons: An *ab initio* study**. J. Appl. Phys. V. 109, pp. 053715, 2011.

RIGO, V. A.; DE LARA, L. S.; MIRANDA, C. R. **Energetics of formation and hydration of functionalized silica nanoparticles: An atomistic computational study**. v. 292, p. 742-749, 2014.

RIGO, V. A.; MIRANDA, C. R.; BALETTO, F. **Ethanol chemisorption on core – shell Pt-nanoparticles: an ab initio study**. The European Physical Journal B, p. 1–7, 2019.

ZARBIN, A. J. G. e OLIVEIRA, M. M. **NANOESTRUTURAS DE CARBONO (NANOTUBOS, GRAFENO): QUO VADIS?** Química Nova. v. 36 n.10, São Paulo, 2013.