

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO” (UNESP)
INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA, FÍSICA E MATEMÁTICA**

Letícia Marques de Souza Vetrano de Queiroz

**ESTUDO TEÓRICO SOBRE A ALTERAÇÃO DE PROPRIEDADES DA
MORDENITA EM MEIO AQUOSO POR MEIO DA DINÂMICA
MOLECULAR**

ARARAQUARA-SP

2021

Letícia Marques de Souza Vetrano de Queiroz

Estudo teórico sobre a alteração de propriedades da mordenita em meio aquoso por meio da dinâmica molecular

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título em Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Troiano Feliciano

**Araraquara
2021**

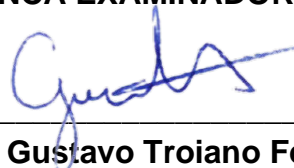
Letícia Marques de Souza Vetrano de Queiroz

Estudo teórico sobre a alteração de propriedades da mordenita em meio aquoso por meio da dinâmica molecular

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título em Bacharel em Química.

Data de Aprovação: Araraquara, 02 de março de 2021:

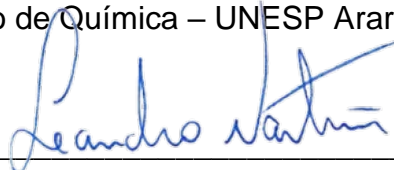
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Gustavo Troiano Feliciano
Instituto de Química – UNESP Araraquara



Prof. Dr. Adelino Vieira de Godoy Netto
Instituto de Química – UNESP Araraquara



Prof. Dr. Leandro Martins
Instituto de Química – UNESP Araraquara

*Este trabalho é dedicado às pessoas mais importantes
da minha vida: meus pais e meu irmão.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço à toda minha família, que sempre me apoiou em todos os momentos. Em especial, agradeço aos meus pais Luís Amaro e Cíntia por todo o incentivo educacional que me proporcionaram, pelos conselhos que levarei pelo resto da vida e por estarem sempre ao meu lado não só nos momentos de felicidade mas também nos momentos difíceis; agradeço ao meu irmão Victor por todo o companheirismo, por estar sempre ao meu lado, compartilhando momentos inesquecíveis; agradeço também à minha avó Maria Thereza por toda ajuda e incentivo proporcionado durante todos esses anos da minha vida. Amo vocês!

Em segundo lugar, agradeço a todos meus amigos que acompanharam minha trajetória na academia, apoiando, dividindo conhecimentos, compartilhando momentos de alegria e tristezas, e mais que tudo, sendo verdadeiros amigos. Em especial, agradeço: ao Lucas Bitencourt Theodoroviez, Laís Dotti, Mayara Faccio Scanfella, Barbara Liz Silvano, Julia Maria Cardoso Batista, Nicole Ferraz, Amanda, Lara Gimenez, Laerte Neto Ganéo, Leonardo Colombo.

Agradeço a todos os funcionários do Instituto de Química, em especial a todos os excelentes docentes com quem tive contato durante a graduação e que de alguma forma puderam transmitir e ensinar um pouco de seus conhecimentos.

Por fim, mas não menos importante, agradeço também ao meu orientador de Iniciação Científica e de Trabalho de Conclusão de Curso, Prof. Dr. Gustavo Troiano Feliciano, e ao meu coorientador, Mestre Luis Paulo Mezzina Freitas, por toda a dedicação e incentivo na pesquisa, pelos ensinamentos, pela paciência e amizade e por tornar esse trabalho possível.

A todos vocês, que de alguma forma, fizeram parte da minha formação, deixo aqui o meu muito obrigada.

"Um cientista em seu laboratório não é um mero técnico: ele também é uma criança que enfrenta fenômenos naturais que o impressionam como se fossem contos de fadas."

(Marie Curie)

RESUMO

Atualmente existe um grande interesse em pesquisas envolvendo a reação de oxidação parcial de metano, principalmente visando a formação de metanol. Isso porque o gás natural tem sido visto como um grande candidato a liderar como matéria prima energética, uma vez que mais de 70% de sua composição é metano, um gás capaz de ser transformado em substâncias densas energeticamente. O grande problema é que o metano é o hidrocarboneto menos reativo, necessitando de condições altas de temperatura e pressão para ser ativado e tornando a produção de metanol um processo caro e inviável industrialmente; além disso, ao ativar o metano, conseqüentemente se ativa seus derivados, fazendo da reação uma reação de baixa seletividade. Uma das formas de contornar o problema é utilizando catalisadores, como enzimas e catalisadores inorgânicos. Algumas enzimas são capazes de realizar a conversão de metano a metanol de maneira muito natural e seletiva, como a enzima metano monooxigenase, porém trabalhar com enzimas requer condições muito específicas para evitar seu desnaturamento e, além disso, para se conseguir uma quantidade relevante de metanol seria necessária uma grande quantidade da enzima, o que mantém a produção cara em escala industrial. No entanto, a modelagem molecular permite que partindo de estudos acerca do mecanismo utilizado pela enzima a fim de converter o metano a metanol, sejam criados ou aprimorados catalisadores inorgânicos para aplicação industrial, como as zeólitas: aluminossilicatos nanoestruturados que formam estruturas cristalinas com poros que permitem a aplicação para diversos fins, adsorventes, peneiras moleculares, catalisadores, entre outros, e apresentam baixo custo de síntese. Estudos mostraram que a zeólita Mordenita modificada com cobre tem se mostrado altamente eficiente e seletiva na produção de metanol, conseguindo realizar a reação em condições amenas de temperatura pressão; porém ainda não há um consenso sobre o mecanismo de reação ou sobre a formação dos sítios ativos. Uma das etapas essenciais na produção de metanol é justamente a extração do metanol produzido de dentro das zeólitas, uma vez que sua energia livre de dessorção é de 50 kJ.mol^{-1} , e uma sugestão para essa tarefa é realizar a extração com água. Dessa forma, esse trabalho buscou, por meio da modelagem molecular clássica, investigar algumas propriedades da mordenita em meio aquoso e como são alteradas ao aplicar sítios ácidos de Brønsted, por meio da alteração isomórfica de 1 átomo de silício por 1 átomo de alumínio. O aumento da quantidade de alumínio permitiu uma maior interação da água com o material, o que é importante para etapa de extração do metanol, e criou dipolos na estrutura, mostrando que mesmo com o aumento da quantidade de alumínio, o cátion compensador de carga do sítio ácido consegue manter a compensação mesmo sem estar muito próximo ao sítio.

Palavras-chaves: dinâmica molecular; mecânica molecular; zeólitas.

ABSTRACT

Currently, there is a great interest in research involving the partial oxidation reaction of methane, especially for obtaining methanol. That is because natural gas has been seen as a great candidate to lead as an energy raw material, since more than 70% of its composition is methane, a gas capable of being transformed into energetically dense substances. The problem is that methane is the least reactive hydrocarbon, requiring high temperature and pressure conditions to be activated, and in addition, by activating methane, its derivatives are consequently activated, making the reaction not selective, what makes methanol production an expensive and industrially unviable process. One way to get around the problem is to use catalysts, such as enzymes and inorganic catalysts. Some enzymes are capable of converting methane to methanol in a very natural and selective way, such as the enzyme methane monooxygenase; however working with enzymes requires very specific conditions to avoid denaturation and, in addition, to achieve a relevant amount of methanol would be required a large amount of the enzyme, which keeps production expensive on an industrial scale. However, molecular modeling allows that inorganic catalysts for industrial application be created or improved, through studies about the mechanism used by the enzyme in order to convert methane to methanol. Zeolites are nanostructured aluminosilicates forming crystalline structures with pores that allow its application for various purposes, such as adsorbents, molecular sieves, catalysts, among others, and have low cost of synthesis. Studies have shown that the zeolite Mordenite modified with copper has been highly efficient and selective in the production of methanol, managing to carry out the reaction under mild conditions of pressure and temperature; however, there is still no consensus on the reaction mechanism or on the formation of active sites. One of the essential steps in the production of methanol using zeolites is precisely the extraction of the methanol produced from inside the zeolites, since its desorption-free energy is about $50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, and a suggestion for this task is to perform the extraction with water. Thus, this work sought, through classical molecular modeling, to investigate some properties of mordenite in aqueous environment and how they are altered when applying Brønsted acid sites, by means of the isomorphic alteration of 1 silicon atom per 1 aluminum atom. The increase in the amount of aluminum allowed a greater interaction of water with the material, which is important for the methanol extraction stage, and created dipoles in the structure, showing that even with the increase in the amount of aluminum, the charge-compensating cation of the acidic site manages to maintain compensation even without being too close to the site.

Keywords: molecular modeling; molecular mechanics; zeolites.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Etapas para a produção de ácidos de Brønsted e de Lewis: (a) Troca catiônica (b) tratamento térmico e formação de sítios ácidos de Brønsted (c) aquecimento e formação de sítios ácidos de Lewis.....	18
Figura 2. Estrutura da Mordenita (MOR)	20
Figura 3. Topologia da MOR, indicando os anéis existentes e os diferentes sítios T para substituição de alumínio.....	22
Figura 4. Sítio ativo estudado neste trabalho; sítio formado pelo par T3/T3.	22
Figura 5. Complexo formado durante a reação.	23
Figura 6. Representação de uma molécula diatômica.....	25
Figura 7. Curva da Energia Potencial de Lennard-Jones	29
Figura 8. Curva de energia potencial com mais de um mínimo energético.	30
Figura 9. Fluxograma das etapas da simulação computacional clássica.	38
Figura 10. Cu-MOR _{85,4} : (a) visão ortográfica e (b) visão em perspectiva.	40
Figura 11. Cu-MOR _{85,4} solvatada: (a) visão ortográfica e (b) visão em perspectiva.	40
Figura 12. Minimização de Energia Potencial da (MOR).....	41
Figura 13. Minimização de Energia Potencial da MOR ₂₁₅	42
Figura 14. Minimização de Energia Potencial da MOR ₁₀₇	42
Figura 15. Minimização de Energia Potencial da Cu-MOR ₁₄₃	43
Figura 16. Minimização de Energia Potencial da Cu-MOR _{85,4}	43
Figura 17. Equilíbrio de Temperatura na MOR: (a) Introdução e manutenção do efeito de temperatura e (b) temperatura ainda equilibrada após realizar a dinâmica	44
Figura 18. Equilíbrio de Temperatura na MOR ₂₁₅ : (a) Introdução e manutenção do efeito de temperatura e (b) temperatura ainda equilibrada após realizar a dinâmica	45
Figura 19. Equilíbrio de Temperatura na MOR ₁₀₇ : (a) Introdução e manutenção do efeito de temperatura e (b) temperatura ainda equilibrada após realizar a dinâmica	45
Figura 20. Equilíbrio de Temperatura na Cu-MOR ₁₄₃ : (a) Introdução e manutenção do efeito de temperatura e (b) temperatura ainda equilibrada após realizar a dinâmica.....	46
Figura 21. Equilíbrio de Temperatura na Cu-MOR _{85,4} : (a) Introdução e manutenção do efeito de temperatura e (b) temperatura ainda equilibrada após realizar a dinâmica.....	46

Figura 22. RMSD: MOR.....	47
Figura 23. RMSD MOR ₂₁₅	48
Figura 24. RMSD MOR ₁₀₇	48
Figura 25. RMSD Cu-MOR ₁₄₃	49
Figura 26. RMSD Cu-MOR _{85,4}	49
Figura 27. Ligações de Hidrogênio entre a água e a zeólita na MOR.	51
Figura 28. Ligações de Hidrogênio entre a água e a zeólita na MOR ₂₁₅	51
Figura 29. Ligações de Hidrogênio entre a água e a zeólita na MOR ₁₀₇	52
Figura 30. Ligações de Hidrogênio entre a água e a zeólita na Cu-MOR ₁₄₃	52
Figura 31. Ligações de Hidrogênio entre a água e a zeólita na Cu-MOR _{85,4}	53
Figura 32. Deslocamento Quadrático Médio da água pela zeólita MOR.	54
Figura 33. Deslocamento Quadrático Médio da água pela zeólita MOR ₂₁₅	55
Figura 34. Deslocamento Quadrático Médio da água pela zeólita MOR ₁₀₇	55
Figura 35. Deslocamento Quadrático Médio da água pela zeólita Cu-MOR ₁₄₃	56
Figura 36. Deslocamento Quadrático Médio da água pela zeólita Cu-MOR _{85,4}	56
Figura 37. Mapa de Potencial Eletrostático para a MOR em uma faixa de 5V.	57
Figura 38. Mapa de Potencial Eletrostático para a MOR ₂₁₅ em uma faixa de 5V.	58
Figura 39. Mapa de Potencial Eletrostático para a MOR ₁₀₇ em uma faixa de 5V.	58
Figura 40. Mapa de Potencial Eletrostático para a Cu-MOR ₁₄₃ em uma faixa de 5V. ...	58
Figura 41. Mapa de Potencial Eletrostático para a Cu-MOR _{85,4} em uma faixa de 5V....	59
Figura 42. RDF: MOR ₂₁₅	59
Figura 43. RDF: MOR ₁₀₇	60
Figura 44. RDF: Cu-MOR ₁₄₃	60
Figura 45. RDF: Cu-MOR _{85,4}	61

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
1.1. Modelagem Molecular	14
1.2. A Questão da Conversão de Metano a Metanol	14
1.2.1. Enzimas Metano-Monooxigense (MMO)	16
1.2.2. Zeólitas.....	17
1.2.3. Mordenita (MOR).....	20
1.2.3.1. Sítios Ativos.....	21
2. OBJETIVOS	24
3. METODOLOGIA	24
3.1. Energia Potencial	24
3.2. Campo de Força Atomístico	27
3.3. Efeito da Temperatura e Pressão	30
3.3.1. Termostatos	31
3.3.2. Barostatos	33
3.4. Integração das Equações Diferenciais	36
3.5. Simulação da Mordenita (MOR)	37
3.5.1. Estruturas.....	38
3.5.2. Dinâmica Molecular.....	39
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1. Estrutura Inicial	39
4.2. Estrutura Solvatada	40
4.3. Energia Potencial	41
4.4. Temperatura	44

4.5. Raiz do Desvio Quadrático Médio das Posições Atômicas (RMSD)	47
4.6. Ligações de Hidrogênio	50
4.7. Deslocamento Quadrático Médio (MSD)	53
4.8. Potencial Eletrostático	57
4.9. Função de Distribuição Radial (RDF)	59
5. CONCLUSÃO	61
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62

1. INTRODUÇÃO

Substâncias químicas apesar de serem entidades tridimensionais, podem ser facilmente representadas como objetos bidimensionais, que podem ser desenhados em uma folha de papel, por exemplo, e de fato é uma forma interessante de representá-las, porém são poucas as informações que conseguimos com essa representação; podemos, por exemplo, saber quais átomos estão ligados e quais não estão, ou determinar as distâncias de ligação se estiverem desenhadas proporcionalmente ou até mesmo diferenciar substâncias em casos de isomeria, onde o arranjo espacial dos átomos é extremamente importante.

Uma outra forma de representar as substâncias são os modelos de estruturas químicas em plástico, o que permite uma visão mais clara, tridimensional e didática da substância. Mas, essa representação, até algumas décadas atrás era muito boa, mas montar grandes estruturas levava tempo e as estruturas de plástico são um pouco instáveis e, mais uma vez, era necessário saber a estrutura antes de construí-las (HINCHCLIFFE, 2003).

Essas representações mencionadas são muito bem vindas, mas claramente não nos permite ir mais a fundo, não nos permite, por exemplo, analisar o comportamento molecular sob uma determinada temperatura e pressão, presenças de dipolos, energia potencial do sistema, mecanismos de reação, etc.

Foi então que, com o avanço computacional, começou o desenvolvimento de *softwares* que possibilitaram realizar a modelagem de estruturas químicas computacionalmente, programas que visavam obter uma forma idealizada do sistema por meio de cálculos matemáticos que só são possíveis de serem realizados com a ajuda de uma máquina, ou senão levaríamos muito e muito tempo para realizá-los.

A modelagem molecular é, então, por sua vez, uma forma de prever e imitar o sistema químico (LEACH, 2001). Podemos entender estruturas químicas apenas fornecendo as posições relativas dos átomos no espaço, prever superfícies de energia potencial e propriedades químicas em geral, como por exemplo propriedades espectrais ou termoquímicas, afinidade eletrônica, prever mecanismos de reações, entre outros (CRAMER, 2004).

1.1. Modelagem Molecular

A maioria dos estudos teóricos envolvendo modelagem molecular apresentam três estágios (LEACH, 2001):

1. Definir o modelo para descrever as interações intra e intermoleculares. Os dois modelos mais comuns são: mecânica quântica (QM) e mecânica molecular (MM).
2. Realizar os cálculos, de fato. Por exemplo, minimização de energia, dinâmica molecular, etc.
3. Análise dos resultados, das propriedades do sistema.

A mecânica quântica descreve a matéria como um sistema de núcleos e elétrons, que se movem no espaço e se interagem por meio de forças eletrostáticas (PIELA, 2007). Dessa forma, a mecânica quântica computacional nos permite obter propriedades do sistema que dependem diretamente da distribuição eletrônica, como por exemplo um mecanismo de reação onde temos a formação ou quebra de ligações (LEACH, 2001).

No entanto, os métodos à base de cálculos quânticos são restritos a sistemas pequenos, uma vez que esses cálculos levam tempo e geram um custo computacional elevado. Portanto, se faz necessário utilizar outros métodos computacionais para descrever sistemas com grande número de átomos em um menor tempo e com menos gasto computacional: Mecânica Molecular.

Diferentemente da Mecânica Quântica, a Mecânica Molecular, por sua vez, se baseia na mecânica clássica, ignora o movimento eletrônico e calcula energia do sistema como uma função dependente apenas das posições nucleares (LEACH, 2001). Ora, compreendendo essa diferença entre os dois métodos, não é difícil, portanto, concluir que a Mecânica Molecular pode ser aplicada somente para obtenção de propriedades independentes da descrição eletrônica.

1.2. A Questão da Conversão de Metano a Metanol

A grande quantidade de propriedades que podem ser calculadas com a dinâmica molecular permite que a modelagem molecular seja aplicada em diversas áreas para

diversos fins, como em física, química, geologia, ciência de materiais, biologia, (HERNÁNDEZ *et al.*, 2008) inclusive na indústria.

Por exemplo, atualmente existe um grande interesse industrial no desenvolvimento de métodos de produção de metanol por meio do gás natural, uma vez que é o gás natural é um forte candidato a substituir as fontes não renováveis de energia, devido ao fato de que cerca de 85% de sua composição é metano (CH₄), substância orgânica capaz de ser oxidada formando derivados líquidos de grande interesse industrial, como o próprio metanol (HAMMOND *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2017).

Esse interesse industrial sobre a oxidação parcial do metano surge do fato de que é uma substância altamente volátil e inflamável, o que dificulta e inviabiliza o transporte do gás natural e, além disso, sua oxidação permite a produção de derivados líquidos mais densos energeticamente. Dessa forma, o custo para investimento no transporte do gás natural é muito alto e inviável quando se tem substâncias derivadas mais energéticas. (HAMMOND *et al.*, 2013)

No entanto, o processo de oxidação do metano requer condições extremas de temperatura e pressão. Isso porque ele é o hidrocarboneto menos reativo, necessitando uma energia de ativação para a quebra da ligação C-H de aproximadamente 440 kJ/mol. Em contrapartida, os produtos formados a partir da oxidação parcial do metano, apresentam ligações de hidrogênio mais instáveis, necessitando uma energia de ativação muito menor (Δ_{C-H} 375 kJ.mol⁻¹ para o metanol). Assim, ao alcançar a energia de ativação do metano, conseqüentemente os produtos também são ativados provocando a super oxidação do hidrocarboneto à formação de CO_x (HAMMOND *et al.*, 2013; ZHAO, Z. J. *et al.*, 2016).

Atualmente, existem alguns processos industriais que são capazes de produzir o metanol, como o Syngas. Contudo, considerando que é um processo que requer condições de temperatura e pressão muito específicas e um controle muito preciso da reação, a fim de impedir a oxidação completa do gás, é um processo custoso e, portanto, inviável industrialmente (DA SILVA, M. J., 2016).

Nesse contexto, se faz necessário que sejam desenvolvidos métodos catalíticos e seletivos para a oxidação do metano. Existem dois tipos de catalisadores eficientes para

esse trabalho: os catalisadores biológicos como a enzima “metano mono-oxigenase” (MMO) que realiza a conversão direta do metano em metanol com altíssima seletividade, e os catalisadores inorgânicos, como as zeólitas, que realizam a conversão indireta.

Porém o uso de enzimas na indústria nem sempre é viável, são consideradas catalisadores caros, pois os custos para realizar a separação e purificação da enzima são, muitas vezes, mais caros do que os custos para se produzir catalisadores inorgânicos (HOMAEI *et al.*, 2013). Além disso, para se produzir uma quantidade razoável de metanol seria necessário uma alta concentração de enzimas.

No entanto, a modelagem molecular permite estudar as características de enzimas, como por exemplo da MMO, a fim de desenvolver novos catalisadores tão eficientes quanto as próprias enzimas.

1.2.1. Enzimas Metano-Monooxigenase (MMO)

As bactérias metanotróficas são bactérias únicas capazes de utilizar o metano como única fonte de carbono e energia, pois possuem uma enzima (metano-monooxigenase – MMO) que é capaz de ativar o oxigênio molecular e quebrar a ligação C-H do metano para produzir metanol em condições ambientes de temperatura e pressão (DA SILVA, M. J., 2016; NEWTON *et al.*, 2020), o que é totalmente diferente do que acontece na indústria.

As MMO apresentam sítios ativos proteicos que podem ser dependentes de ferro ou cobre. A forma mais comum da enzima é a sua forma particulada, ligada à membrana e dependente de íons cobre (pMMO). As pMMO apresentam em sua estrutura 3 sítios de ligação de cobre: 1 sítio mono-cobre, 1 sítio onde o cobre está coordenado à histidina amino-terminal da PmoB (proteína componente da pMMO) e um terceiro sítio onde um íon cobre está coordenado aos resíduos de Asp156, His 160 e His 173 da proteína PmoC, também componente da pMMO. De modo geral, o O₂ ativa os centros metálicos permitindo a quebra da ligação C-H do metano; o metano é então complexado ao sítio na forma de metanol radical que, ao reagir com água é liberado e o complexo metálico é regenerado (ROSS *et al.*, 2019).

Ao compreender o mecanismo de ação da enzima é possível, então, desenvolver catalisadores inorgânicos, como as zeólitas.

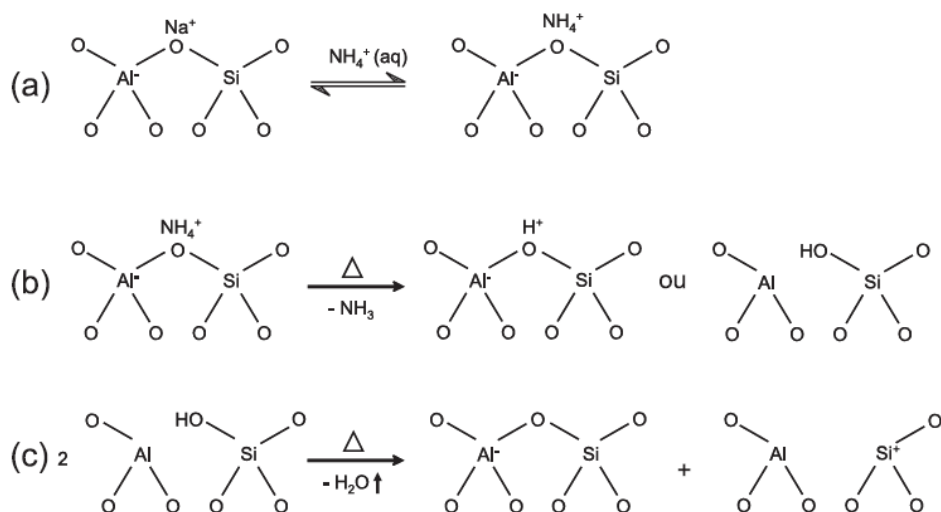
1.2.2. Zeólitas

Zeólitas são estruturas cristalinas, tridimensionais e porosas; são aluminossilicatos nanoestruturados, formados por uma rede de sítios tetraédricos, TO_4 , onde $T = Si^{4+}$ ou Al^{3+} (DĚDEČEK; TABOR; SKLENAK, 2019), interligados entre si por meio do compartilhamento de um átomo de oxigênio, formando estruturas secundárias como canais e cavidades (MCCUSKER; BAERLOCHER, 2001). Elas apresentam algumas propriedades interessantes como a capacidade de funcionar como uma peneira molecular, como adsorventes e até mesmo como catalisadoras de reação (WISE, 2013).

A razão Si/Al nas zeólitas pode alterar dependendo de cada estrutura; pode variar de 1 (quando se tem quantidades iguais de ambos os átomos) a infinito (quando a quantidade de alumínio tende a zero), mas nunca menor que 1, uma vez que uma quantidade maior de alumínio em relação ao silício implica na presença de sítios AlO_4 adjacentes, o que é desvantajoso estruturalmente considerando a repulsão eletrônica (DE TARSO FIGUEIREDO GRECCO; DO CARMO RANGEL; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013).

Os sítios formados por alumínio apresentam uma carga negativa que normalmente é compensada por um metal alcalino ou alcalino terroso, são os chamados “metais de compensação”, e estão distribuídos na estrutura de modo a minimizar a energia livre do sistema. A presença desses metais de compensação permite realizar uma troca iônica por outros cátions, como hidrogênio ou metais de transição, que se ligam fracamente aos átomos de oxigênio (ligados aos átomos de silício e alumínio) formando sítios ácidos de Brønsted, que tornam esses centros muito ativos. Os aluminossilicatos também possuem acidez de Lewis, quando o alumínio é substituído isomorficamente por silício ou quando sítio de Brønsted for submetido a desidratação (MORENO; RAJAGOPAL, 2009).

Figura 1. Etapas para a produção de ácidos de Brønsted e de Lewis: (a) Troca catiônica (b) tratamento térmico e formação de sítios ácidos de Brønsted (c) aquecimento e formação de sítios ácidos de Lewis.



Fonte: (MORENO, RAJAGOPAL, 2009)

A existência desses sítios ácidos de Brønsted geram campos elétricos elevados capazes de pré-ativar as moléculas dentro dos poros e, conseqüentemente, permite que a maioria das reações de hidrocarbonetos sejam catalisadas por zeólitas ácidas. Em contrapartida, o grande aumento da quantidade de sítios ácidos de Brønsted implica em uma diminuição na estabilidade estrutural e diminuição da força ácida do material, isso porque o aumento desses sítios ácidos permite uma maior interação entre os íons, gerando uma repulsão eletrônica. Dessa forma, a baixa densidade de sítios ácidos de Brønsted provoca uma alta força ácida, uma vez que os cátions de compensação pouco interagirão entre si (MORENO; RAJAGOPAL, 2009).

A acidez da zeólita é um fator extremamente importante quando se trata de catálise. No entanto, há alguns outros fatores que também implicam na eficiência dessas zeólitas:

1. Diâmetro dos canais e poros deve ser suficiente para abrigar as moléculas de interesse.
2. O material deve ter uma alta capacidade de adsorção.

3. Estrutura de rede complexa, que forneça diferentes seletividades: seletividade de reagentes, seletividade de produtos ou até mesmo de intermediários.

4. Metais de troca iônica.

Como dito na seção anterior, a metano mono-oxigenase tem a capacidade de realizar uma conversão direta do metano a metanol sob condições ambientes de temperatura e pressão devido a sítios de centro metálico de ferro ou cobre. Iniciaram-se, então, diversos estudos sobre a capacidade de zeólitas modificadas com ferro ou cobre de produzir metanol por meio de uma conversão direta do metano e, analogamente às enzimas, entre os vários materiais e sistemas químicos capazes de converter metano a metanol, as zeólitas com esses centros metálicos são as que mais tem se mostrado eficientes.

Embora haja uma tendência em cada vez encontrar materiais mais ativos e eficientes, ainda não se sabe exatamente sobre os mecanismos básicos de reação, sobre as características dos sítios ativos desses materiais. Faltam informações sobre como otimizar a estrutura e composição desses materiais (NEWTON *et al.*, 2020).

Por exemplo, as zeólitas ZSM-5 (MFI), Chabasita (CHA), Faujasita (FAU), Mordenita (MOR), Ferrierita (FER) e Mazita (MAZ), todas alteradas com cobre, têm-se mostrado altamente eficientes na produção de metanol, conseguindo realizar a oxidação parcial do metano de forma muito seletiva e sob condições de temperaturas relativamente baixas, quando comparado às temperaturas necessárias nos atuais processos industriais de produção de metanol, normalmente entre 423 K e 473 K, no entanto, ainda não existe um consenso sobre como essas estruturas agem na reação, quais são os sítios ativos e etc (NEWTON *et al.*, 2020).

No entanto, um problema ainda enfrentado na catálise com zeólitas para produção de metanol, é como realizar a extração do produto de dentro do poro do nanomaterial, uma vez que esse último tem uma alta afinidade com o produto, fazendo com o que o metanol se ligue muito fortemente à zeólita, apresentando uma energia livre de dessorção de 50 kJ.mol^{-1} . Uma das formas de driblar esse problema é passando um fluxo de água

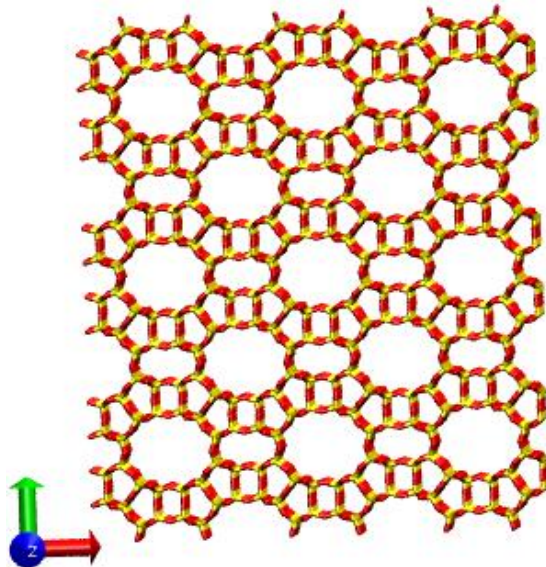
que ao ser “co-adsorvida” reduz essa energia permitindo a liberação do álcool (NEWTON *et al.*, 2020).

1.2.3. Mordenita (MOR)

A mordenita, $(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca})_4[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}]\cdot 28\text{H}_2\text{O}$, apresenta uma cela unitária de estrutura ortorrômbica com dimensões iguais a: $a = 18,1 \text{ \AA}$, $b = 20,5 \text{ \AA}$ e $c = 7,5 \text{ \AA}$, e pertence ao grupo espacial de simetria Cmcm (OPREA; POPESCU; BIRGHILA, 2008; PASSAGLIA, 1975). Sua estrutura é formada por folhas paralelas ao plano (100) ligadas entre si por anéis de 4 membros de modo que sejam definidos canais largos, de abertura elíptica de 8 e 12 membros, fortemente comprimidos e paralelos à direção [001]. Um outro conjunto de anéis de 8 membros (comprimidos) intercepta os canais paralelos à direção [001] pela direção [010], conectando-os (OPREA; POPESCU; BIRGHILA, 2008).

Os cátions de compensação ocupam, principalmente, três locais: dois deles estão próximos aos anéis de 4 membros, localizados nos canais paralelos ao eixo b. O terceiro local possível é no centro dos canais formados por anéis de 12 membros (OPREA; POPESCU; BIRGHILA, 2008).

Figura 2. Estrutura da Mordenita (MOR)



Fonte: Autoria Própria

Ela apresenta uma razão Si/Al ≥ 5 , mas atualmente há um grande interesse na MOR com valores de razão Si/Al maiores que 5, ou seja, com uma concentração relativamente baixa de Al. Isso porque, como explicado anteriormente, a baixa quantidade de sítios ácidos de Brønsted fornece, além da acidez, uma estabilidade estrutural; dessa forma, a MOR é uma zeólita com uma alta força ácida e estabilidade estrutural, aguentando altas temperaturas. Isso faz com que seja muito utilizada como adsorvente na separação de misturas, como catalisadoras e como matriz de materiais de semicondutores, sensores químicos e materiais não lineares(SILVA, B. J. *et al.*, 2016).

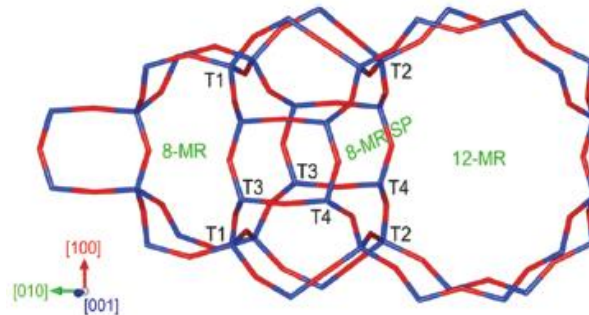
1.2.3.1. Sítios Ativos

A capacidade das zeólitas em converter metano em metanol de maneira seletiva está diretamente ligada à capacidade de suas estruturas, mais especificamente, seus sítios ativos, em estabilizar as espécies intermediárias, como as espécies metoxi. No caso das zeólitas modificadas com cobre, o próprio cobre, para conseguir ativar o sítio, deve primeiro ser ativado por um oxidante. Esses sítios ativados, então são capazes de quebrar a ligação C-H com apenas 450 K, aproximadamente(NEWTON *et al.*, 2020).

A fim de estabilizar os sítios de cobre para uma produção efetiva e seletiva de metanol, estudos mostraram que o ideal é que os poros não sejam muito grandes (como por exemplo, anéis de 12 membros), pois esses não conseguem estabilizar o íon. Por outro lado, os anéis também não podem ser muito pequenos (por exemplo, anéis menores que 6 membros), pois esses, provavelmente, não seriam capazes de abrigar as moléculas e permitir a difusão. Logo, a fim de atingir a atividade desejada, o ideal é que os sítios ativos estejam localizados em anéis maiores do que 6 membros e menores que 12(NEWTON *et al.*, 2020).

A MOR, especificamente, apresenta 4 tipos de sítios tetraédricos (T) de Silício diferentes que podem ser trocados por um átomo de Alumínio (NEWTON *et al.*, 2020). O problema é saber qual é a melhor posição para se realizar a troca de Si por Al, uma vez que as características espectroscópicas de cada sítio influenciam na atividade do sítio ácido e conseqüentemente, na efetividade de produção de metanol.

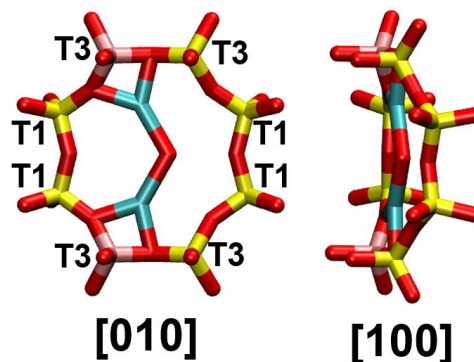
Figura 3. Topologia da MOR, indicando os anéis existentes e os diferentes sítios T para substituição de alumínio.



Fonte: (MAHYUDDIN *et al.*, 2018; NEWTON *et al.*, 2020)

Apesar do pouco conhecimento acerca dos sítios de cobre, não há, ainda, um consenso sobre qual o número de átomos de cobre em cada sítio, qual a geometria geral dos sítios, quais são ativos e quais são inativos, quais as condições necessárias para uma maior seletividade de produção de metanol ou quais condições favorecem a super oxidação do metano (NEWTON *et al.*, 2020). No entanto, estudos sugerem que o sítio ativo contendo 2 íons cobre II, formado pelos pares T3/T3, separados por 2 átomos de silício, estabilizam melhor o sítio ativo e, conseqüentemente, podem ser mais eficientes na produção do álcool em questão (VANELDEREN *et al.*, 2015; ZHAO, Z. J. *et al.*, 2016).

Figura 4. Sítio ativo estudado neste trabalho; sítio formado pelo par T3/T3.



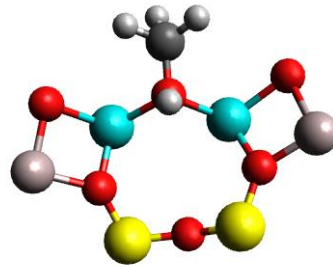
Fonte: Autoria Própria

A reação de produção de metanol é realizada basicamente em 3 etapas:

1. Passagem de um fluxo de agente oxidante a fim de ativar os sítios com cobre;
2. Fluxo de metano e formação do metanol;
3. Extração do metanol formado com um fluxo de água.

Uma das sugestões na literatura de possível mecanismo para a etapa 2 é a de que quando o metano entrar no material, se ligará fortemente ao sítio ativo formando a seguinte estrutura (MAHYUDDIN *et al.*, 2018):

Figura 5. Complexo formado durante a reação.



Fonte: Autoria Própria

No entanto, o metanol formado fica fortemente ligado ao sítio, com uma energia livre de dessorção de aproximadamente 50 kJ.mol^{-1} (NEWTON *et al.*, 2020). Uma das sugestões de mecanismo sugere que uma forma de conseguir essa extração do metanol é diminuindo sua energia de dessorção e isso acontece ao passar um fluxo de água pelo sistema, que faz com que a água seja co-adsorvida no sítio, diminuindo a energia e liberando o metanol (MAHYUDDIN *et al.*, 2018).

Contudo, outros pesquisadores sugerem que ao invés da água ser co-adsorvida, ela interage com os sítios ácidos presentes na estrutura da zeólita, de modo que o sítio ácido (carga negativa) interage com um próton proveniente da água deixando livre uma hidroxila. Tal hidroxila ataca o CH_3 adsorvido no sítio liberando CH_3OH (SUSHKEVICH *et al.*, 2017)

De qualquer forma, é consenso que a água é importantíssima na produção de metanol utilizando zeólitas como catalisadoras, pois é necessário água para conseguir retirar o produto formado.

2. OBJETIVOS

Com base nessas informações, o objetivo principal deste trabalho é analisar algumas propriedades da mordenita pura, contendo apenas silício e oxigênio, e como elas são alteradas com a implementação de sítios ácidos, íons cobre II e com a alteração da razão Si/Al. Para isso, contamos como objetivos específicos, a extração dos seguintes dados da dinâmica:

1. Simular os sistemas de interesse em meio aquoso por meio da mecânica molecular;
2. Calcular o número de ligações de hidrogênio formadas entre o solvente e a zeólita;
3. Calcular a raiz do desvio quadrático médio das posições atômicas;
4. Calcular o deslocamento quadrático médio;
5. Realizar mapas de potencial eletrostático para cada um dos sistemas;
6. Calcular a função de distribuição radial do sódio em relação ao alumínio.

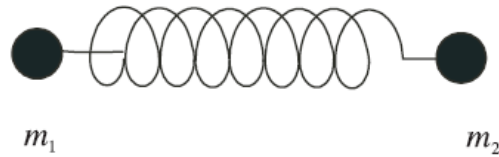
3. METODOLOGIA

Para a realização desse trabalho, foi utilizado métodos computacionais baseados na mecânica clássica. Como definido anteriormente, a mecânica molecular ignora o movimento eletrônico, logo, sua energia é calculada unicamente em função das posições nucleares. Dessa forma, a mecânica molecular é baseada em contribuições intra e intermoleculares, como por exemplo, estiramento de ligações, abertura de ângulos e rotações sobre ligações simples (LEACH, 2001).

3.1. Energia Potencial

Para entender como a energia do sistema é calculada, vamos supor um caso simples: uma molécula diatômica. Se imaginarmos que a ligação entre os átomos e uma mola, teríamos a seguinte situação (HINCHCLIFFE, 2003):

Figura 6. Representação de uma molécula diatômica.



Fonte: (HINCHCLIFFE, 2003)

Bom, inicialmente a molécula está em equilíbrio, apresentando uma distância de ligação R_{eq} , porém, ao aplicar uma força sobre essa mola, a fim de gerar uma compressão ou estiramento, essa distância de equilíbrio será alterada para R . De modo que R é dado pela diferença entre as posições dos átomos 2 e 1:

$$R = x_2 - x_1 \quad (1)$$

De acordo com a Lei de Hooke:

$$F_s = -k_s(R - R_{eq}) = -k_s(x_2 - x_1 - R_{eq}) \quad (2)$$

Onde, F_s é a força de restauração da mola e k_s é a constante de deformação da mola. Mas, de acordo com a 2ª Lei de Newton:

$$F = m \cdot a = m \cdot \frac{d^2R}{dt^2} \quad (3)$$

$$m \cdot \frac{d^2R}{dt^2} = -k_s(R - R_{eq}) \quad (4)$$

Mas, a energia potencial é calculada integrando a força, logo:

$$U(R) = - \int F(R) dR = - \int -k_s(R - R_{eq}) dR \quad (5)$$

$$U(R) = \frac{1}{2} k_s (R - R_{eq})^2 \quad (6)$$

Pronto, finalmente calculamos a energia proveniente das vibrações das ligações, mas ainda falta a energia proveniente das vibrações angulares. Ora, basta seguir o mesmo raciocínio, acima demonstrado, que se concluirá:

$$U(\theta) = \frac{1}{2}k_s(\theta - \theta_{eq})^2 \quad (7)$$

Porém, em nosso sistema, não há apenas dois átomos, pelo contrário, há um grande número de átomos a se considerar. Dessa forma, a princípio, pode-se escrever a energia potencial do sistema como:

$$U = \sum \frac{1}{2}k_i(R_i - R_{eq,i})^2 + \sum \frac{1}{2}k_i(\theta_i - \theta_{eq,i})^2 \quad (8)$$

Onde, o primeiro termo é referente à contribuição de 2 átomos ligados e o segundo é referente à contribuição de 3 átomos ligados formando um ângulo θ . Mas essa expressão ainda está incompleta, ainda faltam 2 termos referentes à energia potencial de átomos não ligados.

Primeiramente, temos a energia potencial referente às interações de van der Waals, parametrizada por meio do potencial de Lennard-Jones:

$$U_{L-J} = \frac{C_{12}(ij)}{R^{12}} - \frac{C_6(ij)}{R^6} \quad (9)$$

Onde C_{12} é um parâmetro de repulsão e C_6 parâmetro de dispersão, tal que (RINIKER, 2018):

$$C_{12(ij)} = 4\epsilon_{ij}(\sigma_{ij})^{12} \quad (10)$$

$$C_6(ij) = 4\epsilon_{ij}(\sigma_{ij})^6 \quad (11)$$

E, ϵ_{ij} e σ_{ij} são parâmetros de Lennard-Jones.

Segundamente, na mecânica molecular, apesar de não se considerar a contribuição eletrônica ao sistema, são aplicadas cargas centrais aos átomos do sistema e, portanto,

ainda temos uma energia potencial referente às interações eletrostáticas, parametrizadas por interações Coulombianas.

De acordo com a Lei de Coulomb, a força eletrostática entre 2 átomos é dada por:

$$F_{AB} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_a Q_b}{R_{AB}^2} \quad (12)$$

E, portanto:

$$U_{AB} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_a Q_b}{R_{AB}} \quad (13)$$

Dessa forma, agora é possível escrever por completa, a energia potencial do sistema:

$$U = \sum \frac{1}{2} k_i (R_i - R_{eq,i})^2 + \sum \frac{1}{2} k_i (\theta_i - \theta_{eq,i})^2 + \sum \frac{C_{12}(ij)}{R_{ij}^{12}} - \frac{C_6(ij)}{R_{ij}^6} + \sum \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_i Q_j}{R_{ij}} \quad (14)$$

De maneira geral, na equação da energia potencial ainda faltaria um termo bastante comum em dinâmicas moleculares: a energia proveniente dos ângulos diedros, mas considerando que nosso sistema é bastante rígido, a influência das torções é praticamente inexistente e, por isso, não foi considerado na equação 14.

3.2. Campo de Força Atomístico

O campo de força basicamente é o responsável por descrever todas as interações mencionadas na seção de energia potencial. Os 4 principais campos de força são AMBER, CHARMM, GROMOS e OPLS, que são baseados na mesma forma funcional clássica e são constantemente melhorados (RINIKER, 2018). Esse tipo de campo de força foi gerado partindo do conceito de “campo de força consistente” desenvolvido por Lifson (LIFSON; WAESHEL, 1968; RINIKER, 2018), o que nada mais é que um conjunto de funções com parâmetros definidos (LIFSON; WAESHEL, 1968) que pode ser expresso

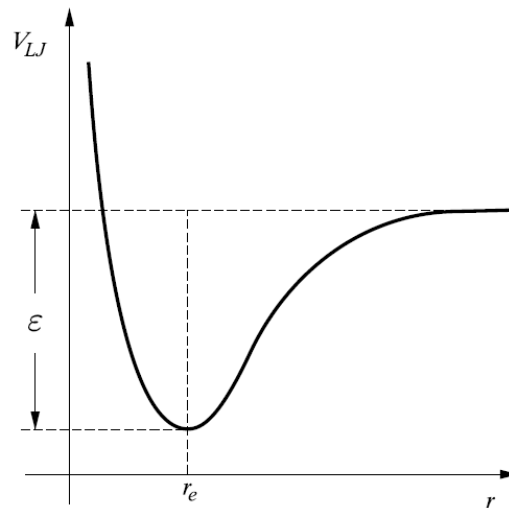
em termos convencionais de energia. Mas os parâmetros a serem definidos necessitam de muita atenção a fim de se obter resultados precisos (JEAN, 2012). Por exemplo (RINIKER, 2018), os parâmetros relacionados ao estiramento ou dobramento de ligações, normalmente são tirados de bancos de dados cristalográficos enquanto que as constantes de força são estimadas com base em análises de espectros vibracionais; mas também é possível se obter esses parâmetros por meio de uma otimização de geometria ou de uma análise de um cálculo realizado por QM em uma molécula pequena (JEAN, 2012).

Por outro lado, os parâmetros de Lennard-Jones para as interações de van der Waals são normalmente determinados com base em dados experimentais de propriedades físicas e termodinâmicas de líquidos simples (JEAN, 2012).

O método MM não leva em consideração o movimento eletrônico, porém se aplicam cargas fixas centradas nos átomos; logo, as cargas parciais efetivas não mudam com a alteração na conformação ou do ambiente. Essa simplificação permite uma diminuição considerável do gasto computacional em comparação a campos de forças polarizáveis e à modelagem quântica (RINIKER, 2018). Mas para se obter essas cargas parciais, não é tão simples; se faz necessário ajustar cargas para reproduzir um potencial eletrostático obtido em um cálculo de QM (JEAN, 2012).

Um dos principais objetivos ao construir um campo de força é desenvolver uma função de energia que permite uma otimização fácil de geometria. Moléculas reais vibram termicamente em suas geometrias de equilíbrio, logo, encontrar a estrutura de uma molécula em seu estado de equilíbrio é essencial para descrever constantes de equilíbrio, comparar resultados teóricos com experimentais e etc. (CRAMER, 2004).

Figura 7. Curva da Energia Potencial de Lennard-Jones



Fonte: (PIELA, 2007)

Como é possível observar na equação 14, o sistema apresenta pequenas vibrações cujas contribuições de energia estão na forma de uma equação de segundo grau, ou seja, formam uma parábola. Sendo assim o modelo que mais se aproxima da descrição das interações covalentes é o oscilador harmônico para uma molécula diatômica, como se os átomos se interagissem por meio de forças elásticas (Figura 7).

Se analisarmos a região da curva próxima ao equilíbrio do sistema, obtemos algo muito parecido com uma função quadrática; assim, é possível modelar o sistema como se os átomos estivessem ligados entre si por meio de uma mola, desde que esse se encontre próximo ao equilíbrio.

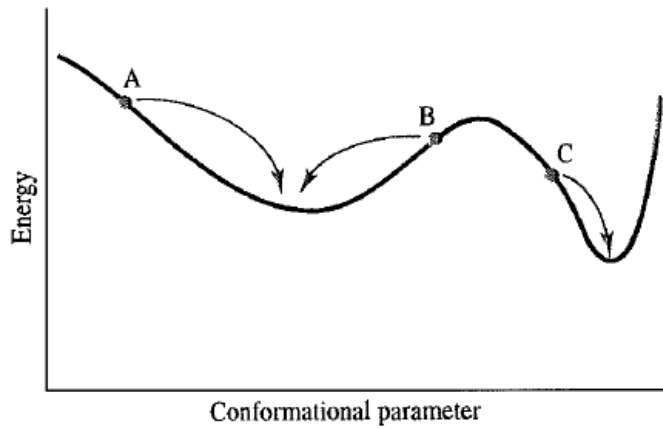
Para se encontrar o mínimo de energia é utilizado um método de derivada. Ora, em um mínimo de uma função, a primeira derivada nula, porém a segunda derivada da função é positiva (LEACH, 2001):

$$\frac{df(x)}{dx} = 0 \quad ; \quad \frac{d^2f(x)}{dx^2} > 0$$

Então, a derivada da função de energia, ou melhor, o gradiente da energia, leva a um mínimo energético. Mas para se calcular esse mínimo, é necessário um algoritmo que irá alterar gradualmente as coordenadas do sistema a fim de leva-lo a um mínimo

energético. A segunda derivada, por sua vez, irá dizer se a direção do gradiente foi alterada ou se foi encontrado um novo mínimo. Em casos onde uma estrutura apresenta vários mínimos energéticos, como mostrado na figura 8, sempre será de interesse o mínimo global (LEACH, 2001).

Figura 8. Curva de energia potencial com mais de um mínimo energético.



Fonte: (LEACH, 2001)

Na seção anterior foi definida a função da energia potencial do sistema e, uma vez que se tem a energia, é possível calcular as forças que atuam sobre ele:

$$F = -\nabla U = -\frac{\partial U}{\partial R} \quad (15)$$

E de acordo com a 2ª Lei de Newton, como mostrado na equação 3, pode-se estudar o desenvolvimento do sistema em função do tempo de dinâmica, de modo que os dados referentes a aceleração, velocidade e posição, são armazenados em um arquivo de trajetória (HINCHCLIFFE, 2003).

Por fim, terminamos a etapa de minimização da energia.

3.3. Efeito da Temperatura e Pressão

Agora que já se tem o sistema com a energia minimizada, é hora de acrescentar o efeito da temperatura e da pressão sobre o sistema e equilibrá-los. Esses efeitos são introduzidos ao sistema por meio de algoritmos que simulam termostatos e barostatos.

3.3.1. Termostatos

A dinâmica molecular padrão é realizada por meio de um conjunto micro canônico (NVE), onde o número de partículas (N), o volume (V) e a energia (E) do sistema são mantidos constantes, de forma a simular um sistema isolado. No entanto, o conjunto NVE não corresponde às condições da maioria dos experimentos, de modo que, se houver interesse em estudar o sistema a uma temperatura específica, é necessário realizar a dinâmica utilizando o conjunto NVT (conjunto canônico), onde o número de partículas (N), o volume (V) e a temperatura (T) do sistema são mantidos constantes (RÜHLE, 2007).

Para isso, é necessário introduzir um termostato a fim de modular a temperatura do sistema. Todavia, deve-se ter claro que os algoritmos de termostatos não mantêm a temperatura do sistema constante, pois isso significaria fixar a energia cinética do sistema, mas mantêm a temperatura média do sistema aproximadamente constante (ZHAO, Y., [s. d.]) de modo que, a temperatura média do sistema seja idêntica à temperatura macroscópica (RÜHLE, 2007).

A temperatura instantânea do sistema está relacionada à energia cinética do sistema por meio dos momentos lineares das partículas e é dada da seguinte forma (RÜHLE, 2007):

$$v_i = \frac{p_i}{m_i} \quad (16)$$

$$E_c = \sum \frac{m_i v_i^2}{2} = \sum \frac{m_i}{2} \cdot \left(\frac{p_i}{m_i}\right)^2 = \sum \frac{p_i^2}{2m_i} \quad (17)$$

Mas, de acordo com teorema da equipartição da energia:

$$E_c = N_{gl} \cdot \frac{k_b \cdot T}{2} \quad (18)$$

Então:

$$E_c = \sum \frac{p_i^2}{2m_i} = N_{gl} \frac{k_b \cdot T}{2} \quad (19)$$

Logo:

$$T = \frac{1}{k_b \cdot N_{gl}} \sum \frac{p_i^2}{m_i} = \frac{1}{k_b \cdot N_{gl}} \sum m_i \cdot v_i^2 \quad (20)$$

Onde, onde p_i é o momento linear de cada partícula, m_i é a massa, k_b é a constante de Boltzmann e N_{gl} o número de graus de liberdade do sistema. A maneira mais simples de alterar a temperatura do sistema é multiplicar a velocidade cada etapa de tempo de dinâmica por um fator λ , de modo que (RÜHLE, 2007):

$$\Delta T = T_0 - T(t) \quad (21)$$

$$T_0 = \frac{1}{k_b \cdot N_{gl}} \sum m_i \cdot (\lambda \cdot v_i)^2 \quad (22)$$

$$T(t) = \frac{1}{k_b \cdot N_{gl}} \sum m_i \cdot v_i^2 \quad (23)$$

$$\Delta T = \frac{1}{k_b \cdot N_{gl}} \sum m_i \cdot (\lambda \cdot v_i)^2 - \frac{1}{k_b \cdot N_{gl}} \sum m_i \cdot v_i^2 \quad (24)$$

Sendo o fator λ igual a:

$$\lambda = \sqrt{\frac{T_0}{T(t)}} \quad (25)$$

Dessa forma:

$$\Delta T = \left(\frac{T_0}{T(t)} - 1 \right) \cdot T(t) \quad (25)$$

$$\Delta T = (\lambda^2 - 1) \cdot T(t) \quad (26)$$

Onde T_0 é a temperatura desejada no sistema e $T(t)$ a temperatura em cada passo de dinâmica. O problema de se variar a temperatura dessa forma, é que assim se considera a temperatura desejada fixa e impede a flutuação da temperatura existente no conjunto canônico NVT.

Uma forma de corrigir esse problema é utilizando o termostato de Berendsen. Nele, o sistema é acoplado a um banho de calor externo de temperatura T_0 (temperatura desejada para o sistema) e a velocidade é dimensionada para cada etapa de tempo de modo que a taxa de variação da temperatura em função do tempo seja proporcional à diferença de temperatura (LEACH, 2001; RÜHLE, 2007; ZHAO, Y., [s. d.]):

$$\frac{dT(t)}{dt} = \frac{1}{\tau} \cdot (T_0 - T(t)) \quad (27)$$

Tal que τ é um parâmetro de acoplamento que define o quão firmemente estão acoplados o banho e o sistema. Este método causa uma queda de temperatura no sistema até a temperatura desejada (ZHAO, Y., [s. d.]).

Um outro termostato bastante comum é o termostato de Langevin, que inclui a viscosidade e os efeitos de colisão aleatória de um solvente implícito (BRAUN *et al.*, 2019) se livrando dos graus de liberdade do banho de calor (ROZGIC, 2015).

3.3.2. Barostatos

A maioria dos experimentos para medir propriedades termodinâmicas são realizados em laboratórios a condições ambientes de temperatura e pressão. Se for de interesse realizar o experimento em condições de pressão não atmosféricas é necessário aplicar algumas técnicas a fim de manter essa pressão equilibrada, por exemplo utilizar um pistão, gás inerte. E assim como nos experimentos, na teoria também se faz necessário o uso de algumas técnicas para controlar a pressão: utilizar um algoritmo de barostato.

Quando se deseja realizar uma simulação à temperatura e pressão constantes (conjunto isotérmico-isobárico; NPT), onde o número de partículas (N), a pressão (P) e a temperatura (T) são mantidos constantes é necessário que se utilize o algoritmo de barostato e o de termostato. Isso porque se não for realizado o equilíbrio de temperatura, ao utilizar o barostato apenas o número de partículas (N), pressão (P) e entalpia (H) serão mantidos constante, que é o conjunto NPH (conjunto isoentálpico-isobárico).

Na modelagem molecular, podemos entender a ação do barostato da seguinte forma: um pistão, com uma determinada massa, é responsável por comprimir ou expandir o sistema em todas as direções de maneira uniforme; conforme se altera intensidade de compressão, também é alterada a frequência com a qual as partículas do sistema interagem com a caixa, o que gera uma tensão na caixa do sistema e permite simular o efeito do barostato (BRAUN *et al.*, 2019).

Um exemplo de barostato mais simples é o de reescalonamento do volume; a cada vez que ele é executado ele altera o volume do sistema, faz um reescalonamento do volume, de modo que a pressão instantânea do sistema será sempre igual à pressão desejada, e pode ser entendido partindo da 2ª Lei de Newton e da equação de momento linear, descritas nas equações 13 e 16, respectivamente, de modo que:

$$\vec{F} = m \cdot \vec{a} = \frac{d(m\vec{v})}{dt} = \frac{d\vec{p}}{dt} \quad (28)$$

Mas, sabemos que a pressão de um sistema é dada pela força aplicada a uma determinada área do sistema, dessa forma:

$$P = \frac{F}{A} = \frac{1}{A} \cdot \frac{dp}{dt} \quad (29)$$

Dessa forma, é possível calcular a pressão aplicada ao sistema por meio da taxa de variação do momento linear e variando a área, o que conseqüentemente altera o volume do sistema. Assim, o algoritmo de reescalonamento do volume, equilibra a pressão do sistema alterando as medidas da caixa de simulação até que a pressão do sistema alcance o valor desejado. No entanto, ele não permite flutuações, então não é

muito recomendado utilizá-lo, pois pode gerar problemas durante a integração (BRAUN *et al.*, 2019).

Um outro barostato comum é o barostato de Berendsen. Ele age de forma semelhante ao termostato de Berendsen: enquanto no termostato o sistema era colocado em contato com o banho de calor, no barostato o sistema é colocado em um “banho” de pressão de interação fraca. Esse banho permite um escalonamento do volume que gera uma flutuação da pressão de maneira mais realista do que o método de reescalonamento do volume, permitindo uma aproximação mais realista da pressão alvo (BRAUN *et al.*, 2019). De modo geral, a equação que o define é muito parecida à equação 27, e é dada por (LEACH, 2001):

$$\frac{dP(t)}{dt} = \frac{1}{\tau_p} \cdot (P_0 - P(t)) \quad (30)$$

Onde, τ_p é o fator de acoplamento do sistema com o banho de pressão, P_0 é a pressão desejada e $P(t)$ é a pressão no exato momento. O volume é escalonado por um fator λ , o que equivale a escalonar as coordenadas do sistema por um fator $\lambda^{1/3}$, onde (LEACH, 2001):

$$\lambda = 1 - k \frac{\delta t}{\tau_p} (P(t) - P_0) \quad (31)$$

$$r_i^* = \lambda^{1/3} \cdot r_i \quad (32)$$

Sendo, δt o passo de tempo, k a compressibilidade isotérmica e r_i^* as novas posições atômicas.

Uma outra opção de barostato a ser utilizado é o de Parrinello-Rahman. Ele é interessante pois é capaz de realizar o escalonamento anisotrópico, ou seja, ele leva em consideração que as propriedades físicas de um meio, ou material, podem ser diferentes para diferentes direções do sistema. Dessa forma, é muito útil em simulações de sólidos, onde uma mudança de fase pode ser uma mudança no formato da rede cristalina, diferentemente de um gás ou líquido, que não tem uma forma definida (BRAUN *et al.*, 2019).

3.4. Integração das Equações Diferenciais

Realizar uma MD é como realizar um experimento em um laboratório, porém computacionalmente. Primeiro deve-se preparar o sistema definindo as condições iniciais, esperar o sistema entrar em equilíbrio e, só após o sistema estar equilibrado que podemos realizar as medidas de interesse, obter dados. Porém, a obtenção desses dados não é tão simples quanto parece (ROZGIC, 2015).

Uma vez que o objetivo da MD é obter informações dinâmicas do sistema por meio do movimento das partículas, a obtenção de dados parte das equações de movimento Newtonianas, no entanto elas não são exatas e se faz necessário que seja aplicado algum método de calculá-las (ROZGIC, 2015).

A primeira etapa a se realizar é encontrar as forças por meio do gradiente negativo da energia, como mostra na equação 15; mas, de acordo com a 2ª Lei de Newton, pode-se escrever a força como na equação 3. Dessa forma, se o objetivo é encontrar as posições e velocidades das partículas ao longo do tempo, é necessário integrar a aceleração (ROZGIC, 2015):

$$d\vec{v}_1 = \int \vec{a}_1 \cdot dt \quad (33)$$

O grande problema é que não se tem função da aceleração. Dessa forma, se faz necessário que seja utilizado um método numérico, como uma expansão de Taylor. Por exemplo, supondo que se deseja calcular a posição de uma partícula em um determinado passo ($t + \Delta t$), de acordo com a expansão da série de Taylor, podemos escrever (HINCHCLIFFE, 2003; ROZGIC, 2015):

$$s(t + \Delta t) = s(t) + \frac{ds(t)}{dt} \cdot \Delta t + \frac{1}{2!} \frac{d^2s(t)}{dt^2} (\Delta t)^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3s(t)}{dt^3} \cdot (\Delta t)^3 + \dots + \frac{1}{n!} \frac{d^ns(t)}{dt^n} \cdot (\Delta t)^n \quad (34)$$

Analogamente à equação 34, para calcular a posição no tempo ($t - \Delta t$), temos:

$$s(t - \Delta t) = s(t) - \frac{ds(t)}{dt} \cdot \Delta t + \frac{1}{2!} \frac{d^2s(t)}{dt^2} (\Delta t)^2 - \frac{1}{3!} \frac{d^3s(t)}{dt^3} \cdot (\Delta t)^3 + \dots + \frac{1}{n!} \frac{d^ns(t)}{dt^n} \cdot (\Delta t)^n \quad (35)$$

Se somarmos as equações 35 e 34, obtemos:

$$s(t + \Delta t) = 2 \cdot s(t) - s(t - \Delta t) + \frac{d^2 s(t)}{dt^2} \cdot (\Delta t)^2 + C \cdot (\Delta t)^4 + \dots \quad (36)$$

Onde C é o valor da quarta derivada dividido por 4! . Mas os termos de 3ª ordem ou mais são insignificantes, o que é bom, uma vez que se desconsiderarmos esses termos, o erro no cálculo será pequeno. Na equação 36 temos, implícita, a aceleração, que pode ser encontrada por meio da força atuante no átomo no instante t .

$$\frac{d^2 s(t)}{dt^2} = a(t) = \frac{F(t)}{m} \quad (37)$$

A velocidade não aparece na equação 36, mas pode ser obtida subtraindo a equação 35 de 34, expandidas até a segunda ordem (considerando que os termos de ordem maiores são insignificantes):

$$s(t + \Delta t) - s(t - \Delta t) = 2 \cdot \frac{ds(t)}{dt} \cdot \Delta t \quad (38)$$

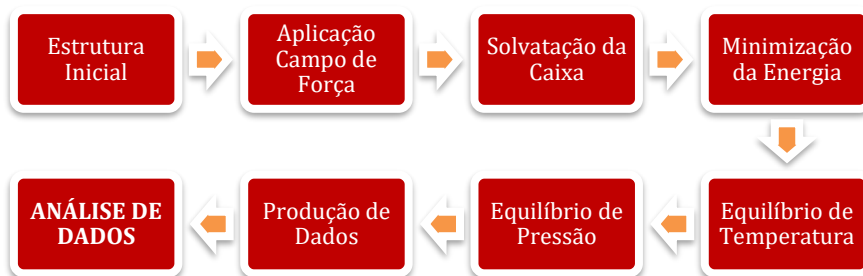
Logo,

$$v(t) = \frac{s(t + \Delta t) - s(t - \Delta t)}{2 \cdot \Delta t} \quad (39)$$

Dessa forma, as equações 36 e 39 formam um exemplo de algoritmo muito utilizado em dinâmicas moleculares, o chamado o *algoritmo de Verlet*.

3.5. Simulação da Mordenita (MOR)

De modo geral, a simulação ocorre de acordo com as seguintes etapas:

Figura 9. Fluxograma das etapas da simulação computacional clássica.

Fonte: Autoria Própria

3.5.1. Estruturas

Para construir a estrutura inicial da MOR foi utilizada a cela unitária da zeólita contida na base de dados do *software* Avogadro e, através dela, criado uma super cela de dimensões a, b e c, equivalentes a 53,475 Å, 60,123 Å e 48,805 Å, respectivamente. A estrutura do Avogadro é gerada já saturada com hidrogênio; esses hidrogênios foram substituídos por oxigênio. Esse arquivo de estrutura contém apenas as coordenadas iniciais de cada átomo no sistema.

Essa estrutura criada serviu de base para a construção de outras 4 estruturas: (I) zeólitas sem sítios ativos e com razão Si/Al = 215 (MOR₂₁₅), (II) zeólitas sem sítios ativos e com razão Si/Al = 107 (MOR₁₀₇), (III) zeólita com a presença de 6 íons cobre para formar 3 sítios ativos e apresentando uma razão Si/Al = 143 (Cu-MOR₁₄₃), (IV) zeólita com a presença de 6 íons cobre para formar 3 sítios ativos e apresentando uma razão Si/Al = 85,4 (Cu-MOR_{85,4}).

Tabela 1. Composição de cada sistema.

	Si/Al	Cu
MOR	∞	-
MOR₂₁₅	215	-
MOR₁₀₇	107	-
Cu-MOR₁₄₃	143	6
Cu-MOR_{85,4}	85,4	6

Fonte: Autoria Própria

Utilizando o programa *Gromacs* (GROMACS DEVELOPMENT TEAM, 2019), foi criada uma caixa com dimensões equivalentes a 56,768 Å, 63,602 Å e 70,168 Å em x, y e z, respectivamente.

Com a caixa da estrutura pronta, se aplica um campo de força a fim de gerar a topologia do sistema. O campo de força definido para ser utilizado no trabalho foi *Gromos53a6* por ser um dos poucos campos de força que contem parâmetros ligados de Si-O e os parâmetros de van der Waals para o Si e O (OOSTENBRINK *et al.*, 2004). Dessa forma, os parâmetros das interações de átomos ligados envolvendo metais (Al e Cu) e das interações de Coulomb foram parametrizados pelo grupo em trabalhos anteriores por QM (FREITAS *et al.*, [s. d.], no prelo).

Depois de gerada a topologia, pôde-se adicionar o solvente (água) ao sistema e realizar a minimização da energia a fim de se obter o sistema em seu estado de equilíbrio.

3.5.2. Dinâmica Molecular

Com o sistema equilibrado, se introduz o efeito de temperatura (300 K) e de pressão (1 bar), utilizando o algoritmo de “Berendsen” para o termostato e “Parrinello-Rahman” para o barostato.

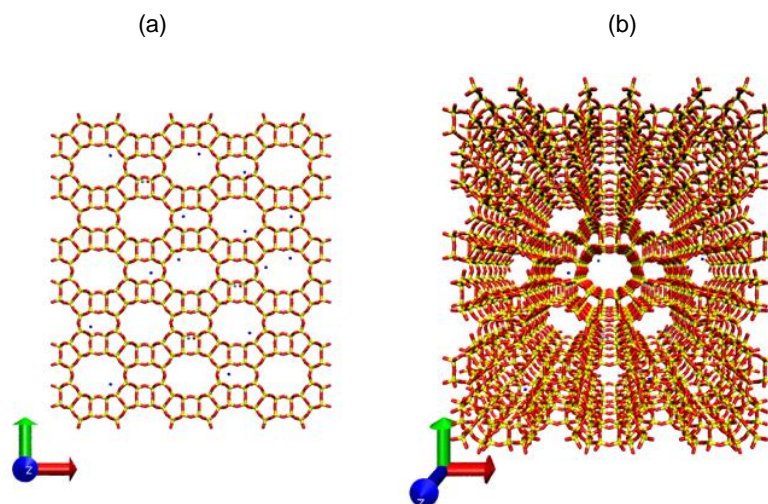
Após a temperatura e pressão do sistema ter sido equilibrada, se começa a etapa de produção. É a etapa mais demorada e é por meio desta que se obtém os dados necessários para obtenção dos resultados, em um arquivo de trajetória que mostra a evolução do sistema ao longo do tempo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Estrutura Inicial

A estrutura inicial dos sistemas foi obtida através do banco de dados cristalográficos do Avogadro (HANWELL *et al.*, 2012). Ela contém apenas átomos de silício e oxigênio e, por meio dela, foram construídas as estruturas contendo alumínio, sódio e cobre, adicionando manualmente esses átomos ao arquivo de extensão .pdb gerado. Todas as estruturas foram visualizadas utilizando o VMD (HUMPHREY; DALKE; SCHULTEN, 1996).

Figura 10. Cu-MOR_{85,4}: (a) visão ortográfica e (b) visão em perspectiva.

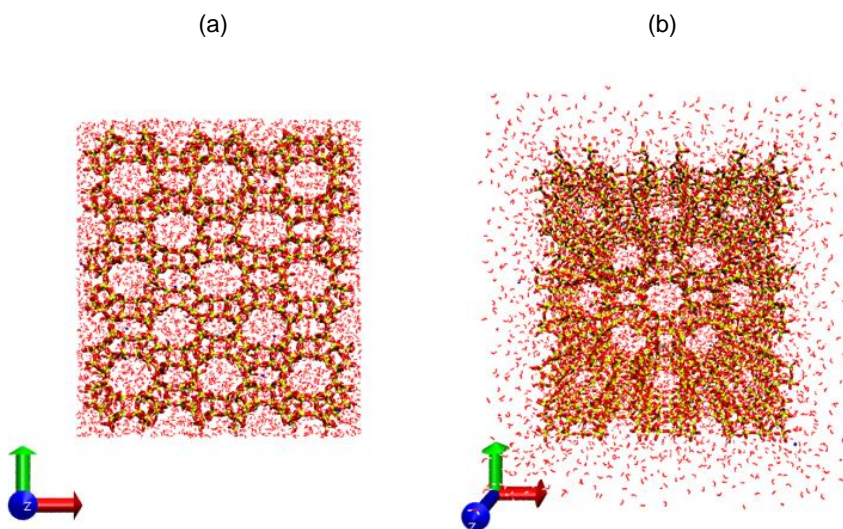


Fonte: Autoria Própria.

4.2. Estrutura Solvatada

Para as estruturas de cada sistema foi, então, por meio do Gromacs, gerada uma topologia e posteriormente solvatada com água. O modelo de água utilizado no trabalho foi *spc216*.

Figura 11. Cu-MOR_{85,4} solvatada: (a) visão ortográfica e (b) visão em perspectiva.



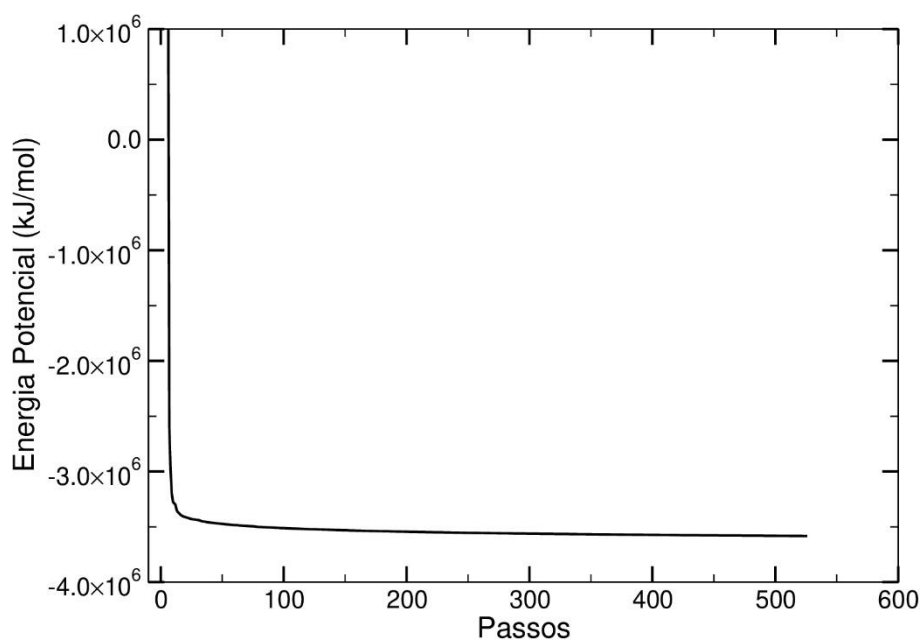
Fonte: Autoria Própria.

4.3. Energia Potencial

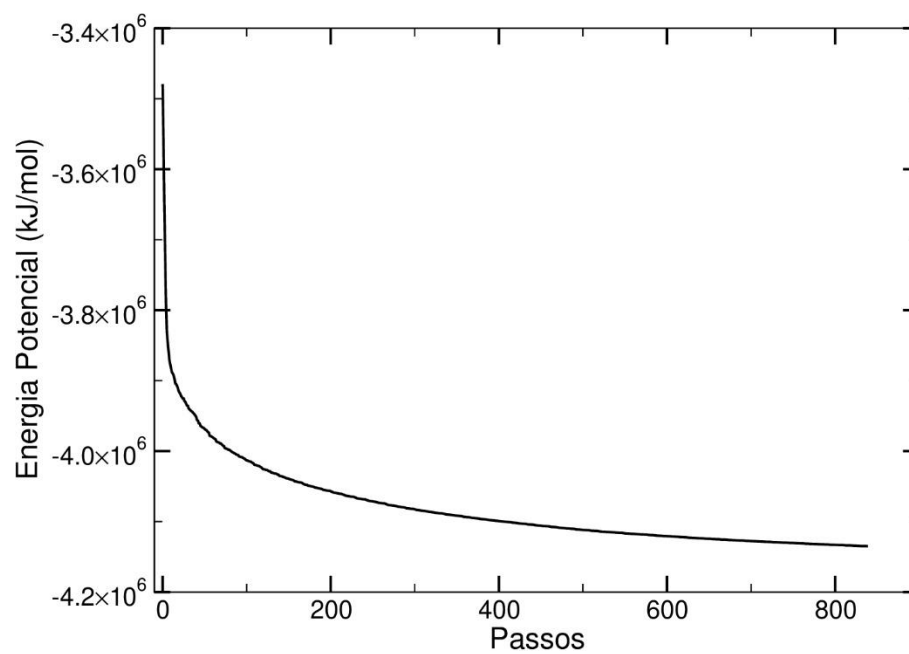
Com os sistemas solvatados, foi realizada a minimização da energia para que as estruturas se encontrassem em seus estados de equilíbrio. As figuras abaixo mostram os gráficos, gerados pelo programa *Grace*(TEAM, 2013) , da variação da energia potencial em função do tempo para cada um dos sistemas de interesse.

Todos os outros gráficos presentes neste trabalho também foram gerados pelo *Grace*.

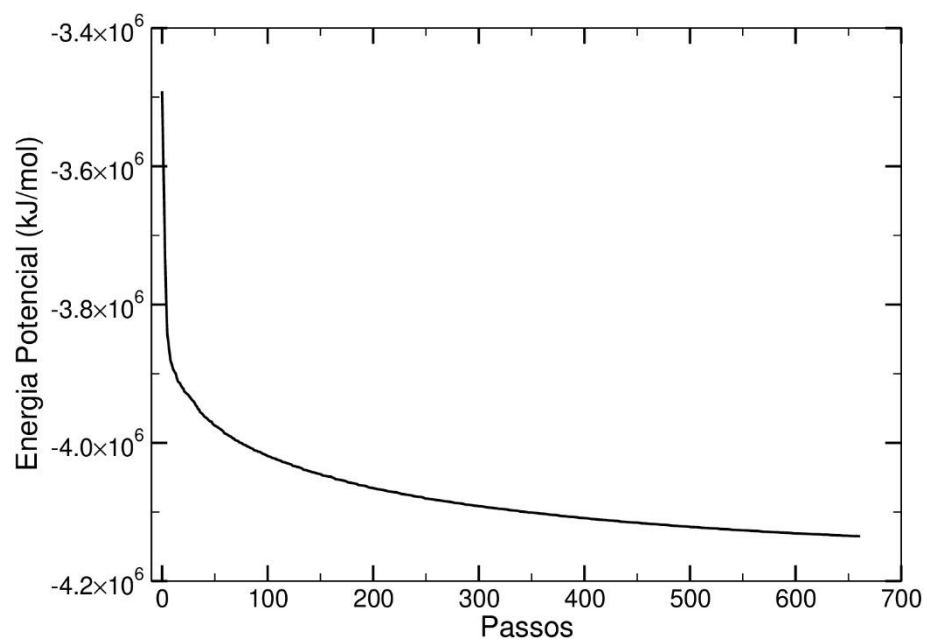
Figura 12. Minimização de Energia Potencial da (MOR).



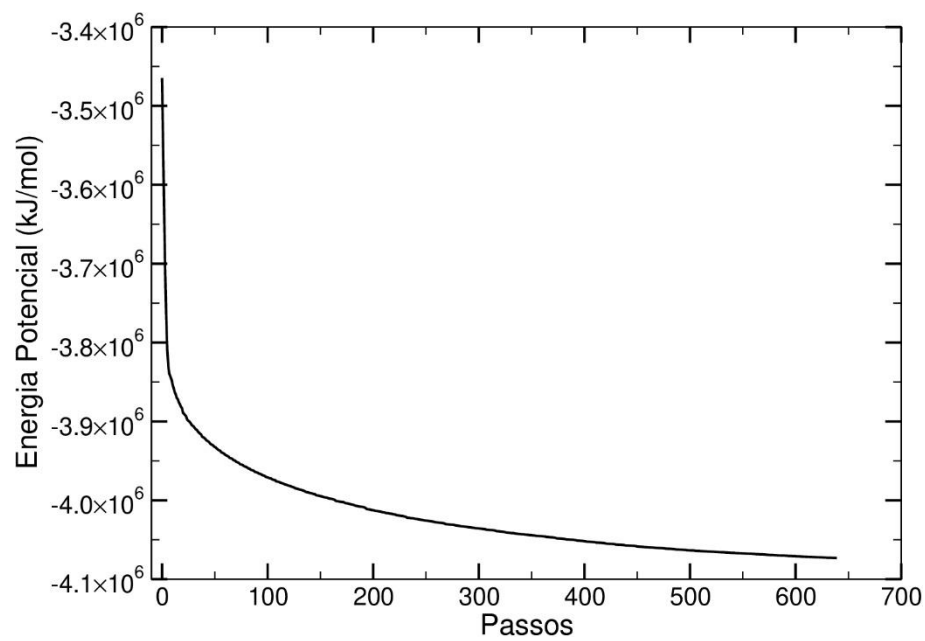
Fonte: Autoria Própria

Figura 13. Minimização de Energia Potencial da MOR₂₁₅

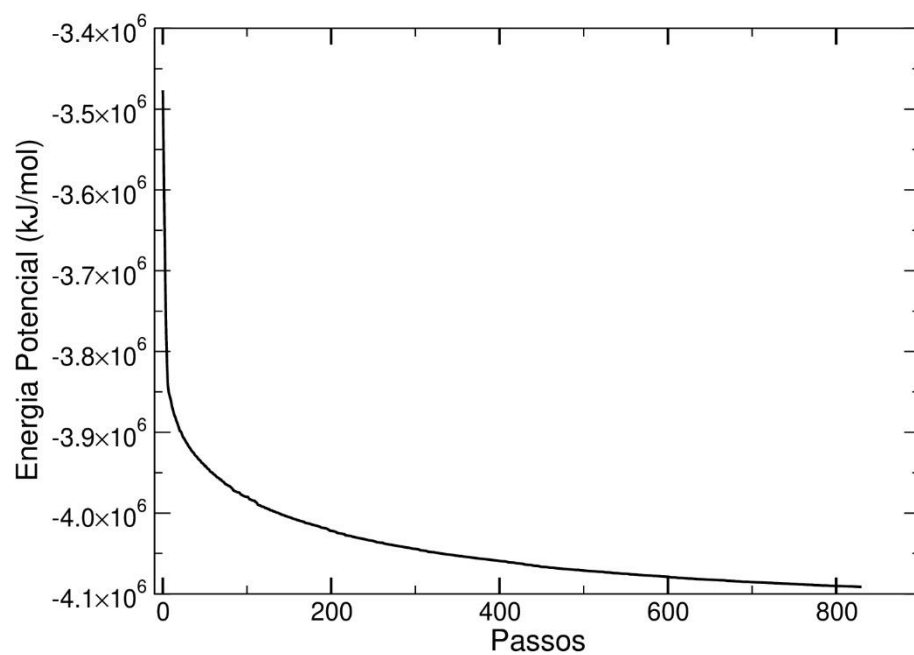
Fonte: Autoria Própria.

Figura 14. Minimização de Energia Potencial da MOR₁₀₇

Fonte: Autoria Própria.

Figura 15. Minimização de Energia Potencial da Cu-MOR₁₄₃

Fonte: Autoria Própria.

Figura 16. Minimização de Energia Potencial da Cu-MOR_{85,4}

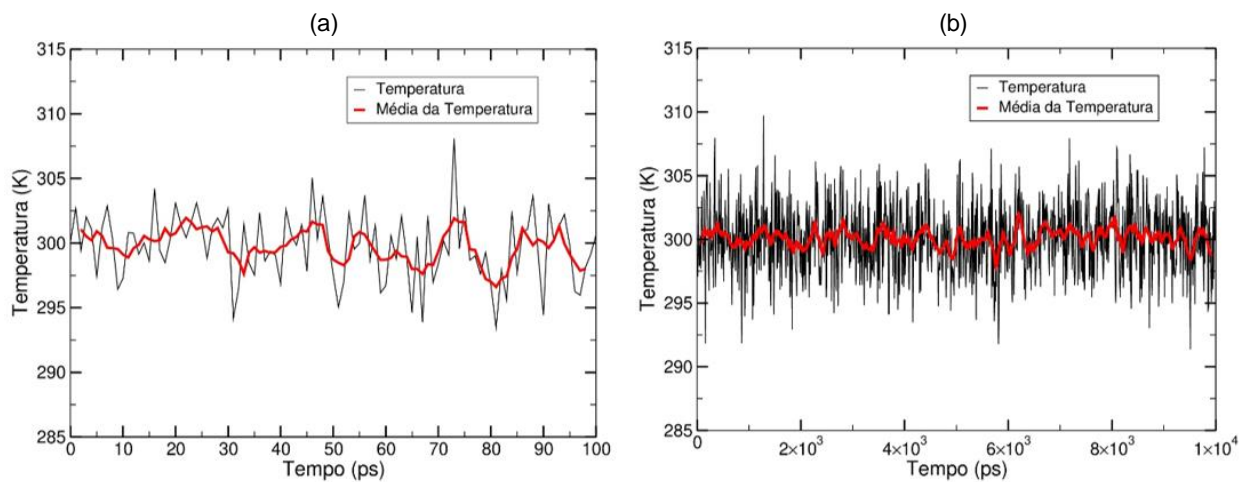
Fonte: Autoria Própria.

Como é possível observar, todas as estruturas foram convergidas a um mínimo energético, o que garante que todas elas se encontravam em equilíbrio durante a dinâmica.

4.4. Temperatura

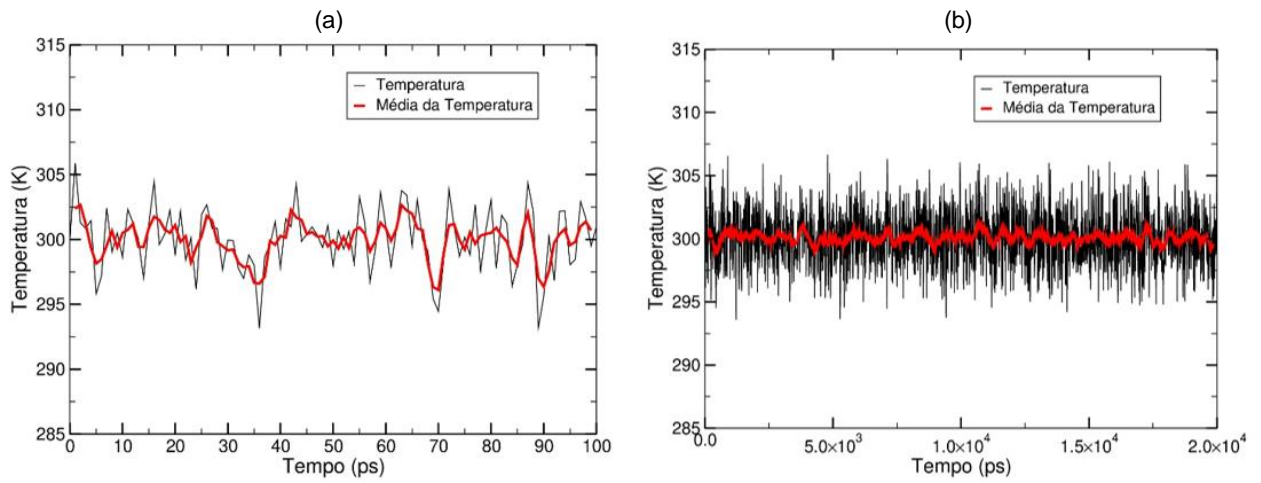
Com o sistema em seu estado de equilíbrio, foi realizada a implementação e equilíbrio da temperatura. As imagens a seguir mostram a temperatura equilibrada em 300K logo após a etapa de estabilização e que foi mantida após a dinâmica.

Figura 17. Equilíbrio de Temperatura na MOR: (a) Introdução e manutenção do efeito de temperatura e (b) temperatura ainda equilibrada após realizar a dinâmica



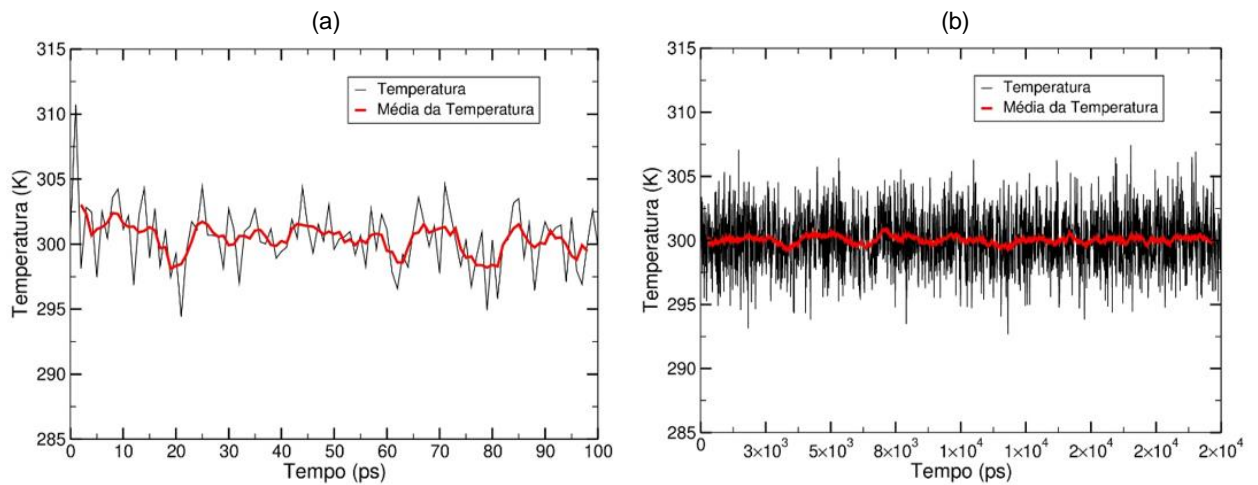
Fonte: Autoria Própria

Figura 18. Equilíbrio de Temperatura na MOR₂₁₅: (a) Introdução e manutenção do efeito de temperatura e (b) temperatura ainda equilibrada após realizar a dinâmica



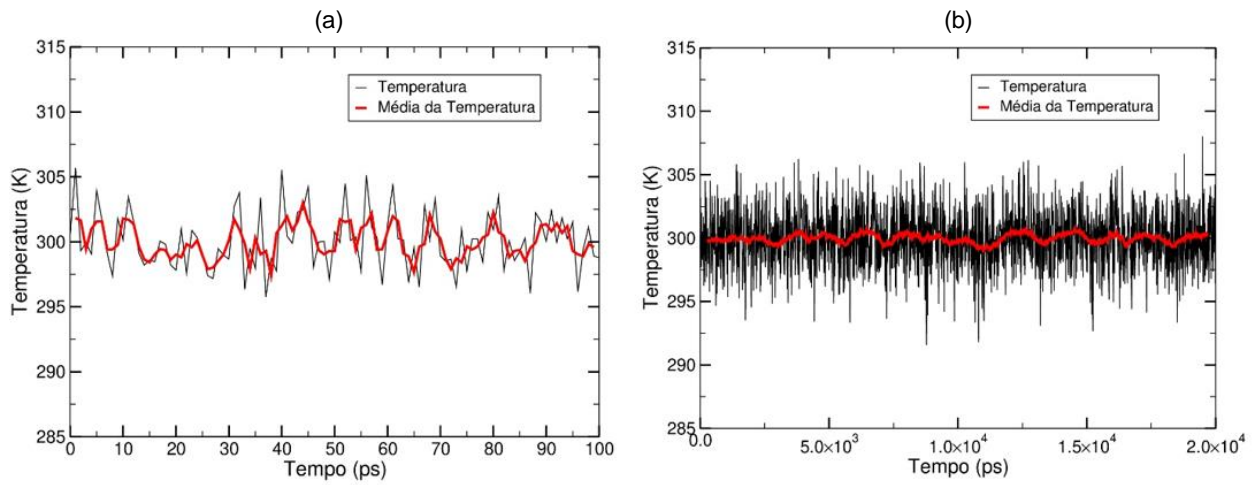
Fonte: Autoria Própria

Figura 19. Equilíbrio de Temperatura na MOR₁₀₇: (a) Introdução e manutenção do efeito de temperatura e (b) temperatura ainda equilibrada após realizar a dinâmica



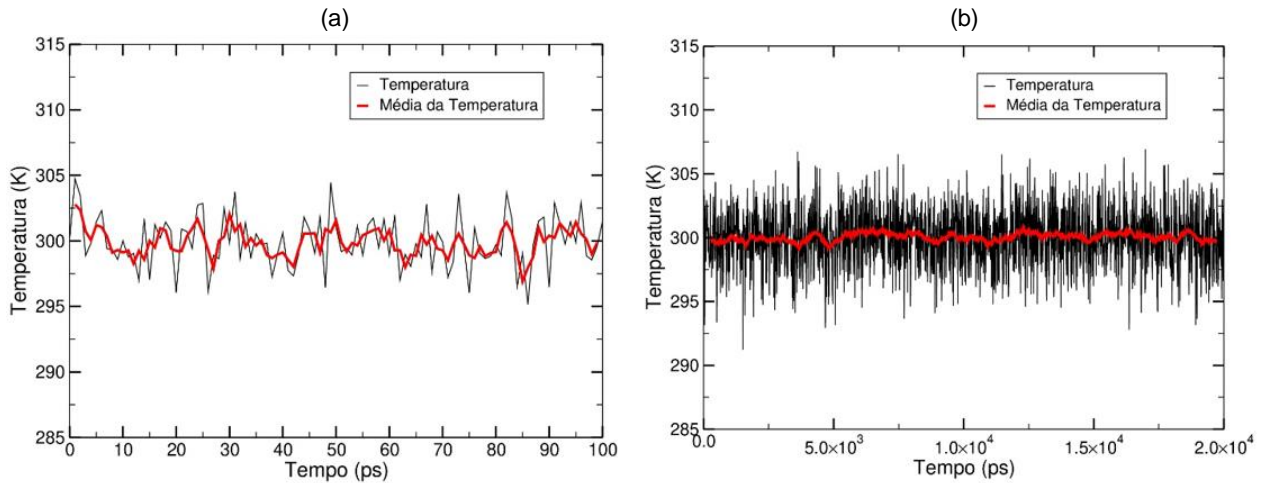
Fonte: Autoria Própria

Figura 20. Equilíbrio de Temperatura na Cu-MOR₁₄₃: (a) Introdução e manutenção do efeito de temperatura e (b) temperatura ainda equilibrada após realizar a dinâmica



Fonte: Autoria Própria

Figura 21. Equilíbrio de Temperatura na Cu-MOR_{85,4}: (a) Introdução e manutenção do efeito de temperatura e (b) temperatura ainda equilibrada após realizar a dinâmica



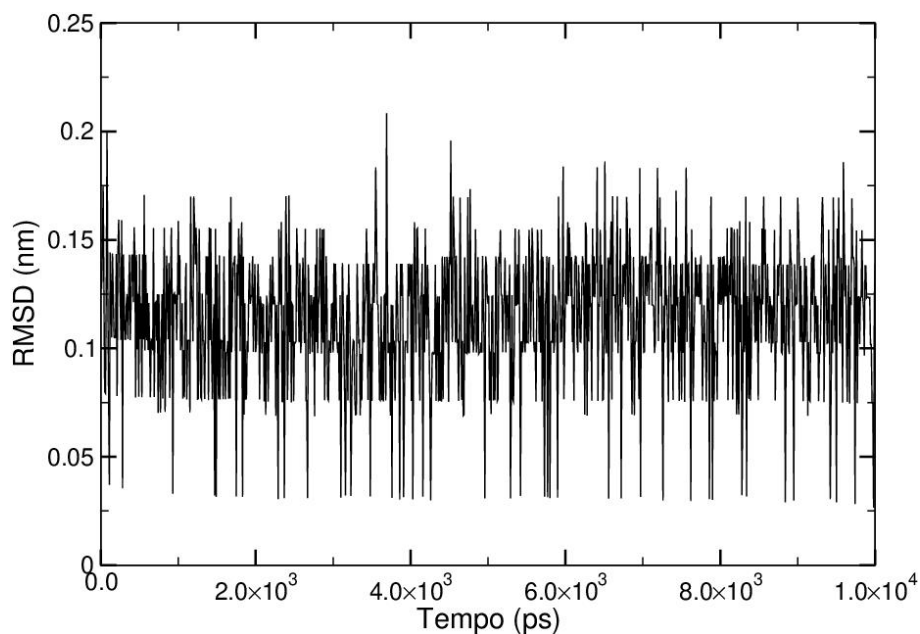
Fonte: Autoria Própria

4.5. Raiz do Desvio Quadrático Médio das Posições Atômicas (RMSD)

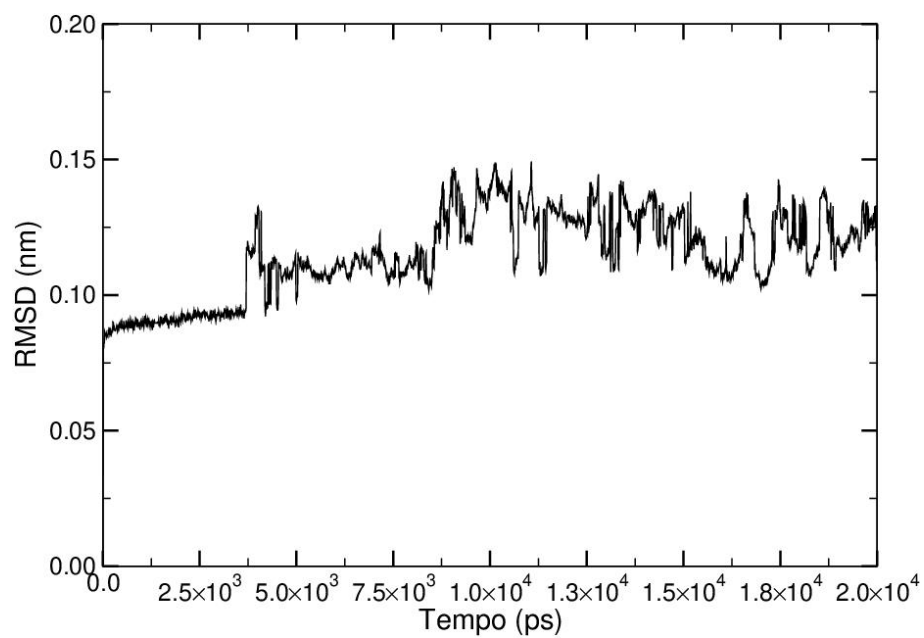
Com o sistema equilibrado, foi possível realizar a dinâmica molecular. Com os dados produzidos na dinâmica, foi possível calcular o desvio quadrático médio das posições atômicas, a fim de analisar a mudança conformacional da estrutura da zeólita.

Como pode ser observado nas figuras a seguir, todas os sistemas estudados apresentaram um platô em aproximadamente 0,1 nm, o que indica que nenhuma estrutura apresentou grandes mudanças conformacionais.

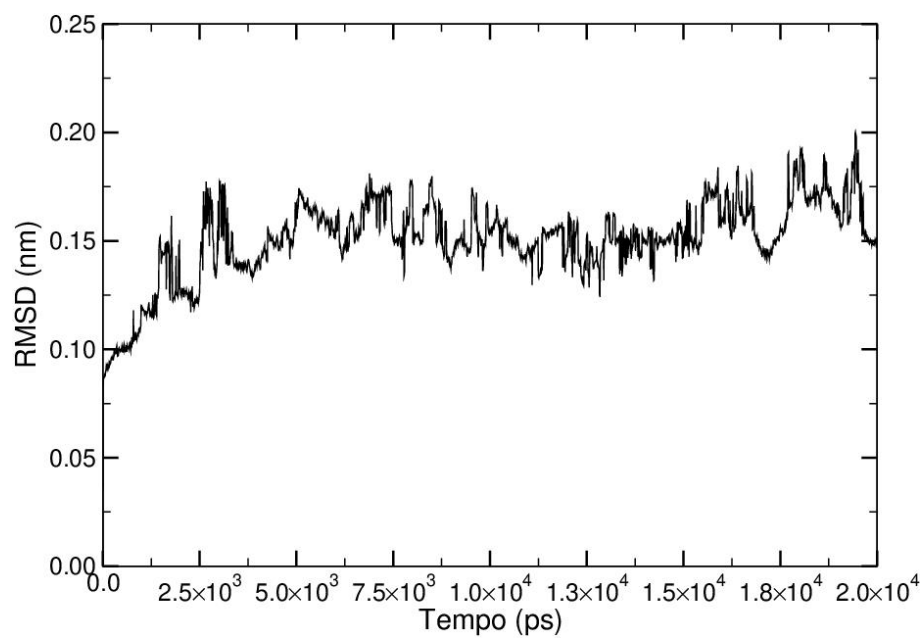
Figura 22. RMSD: MOR



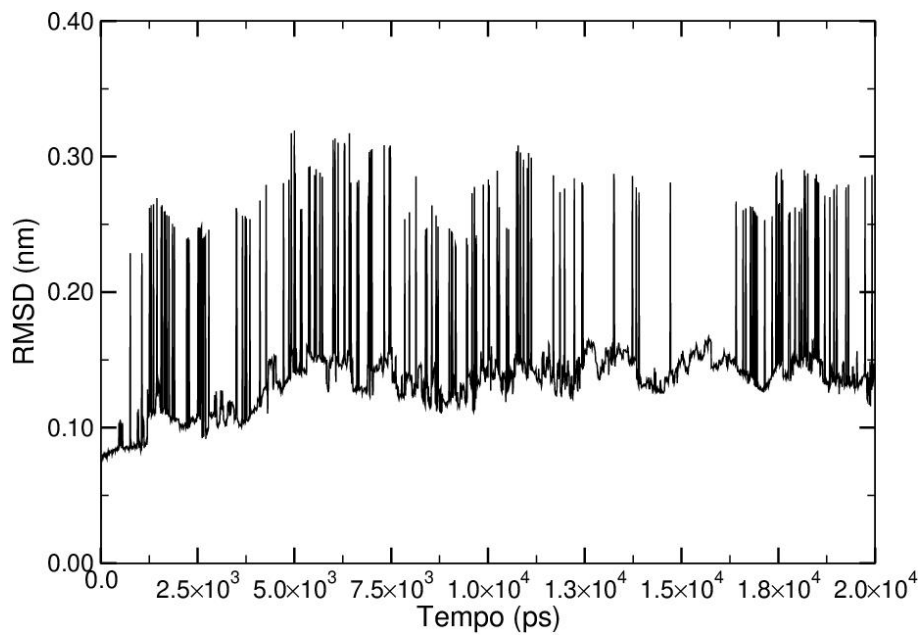
Fonte: Autoria Própria

Figura 23. RMSD MOR₂₁₅

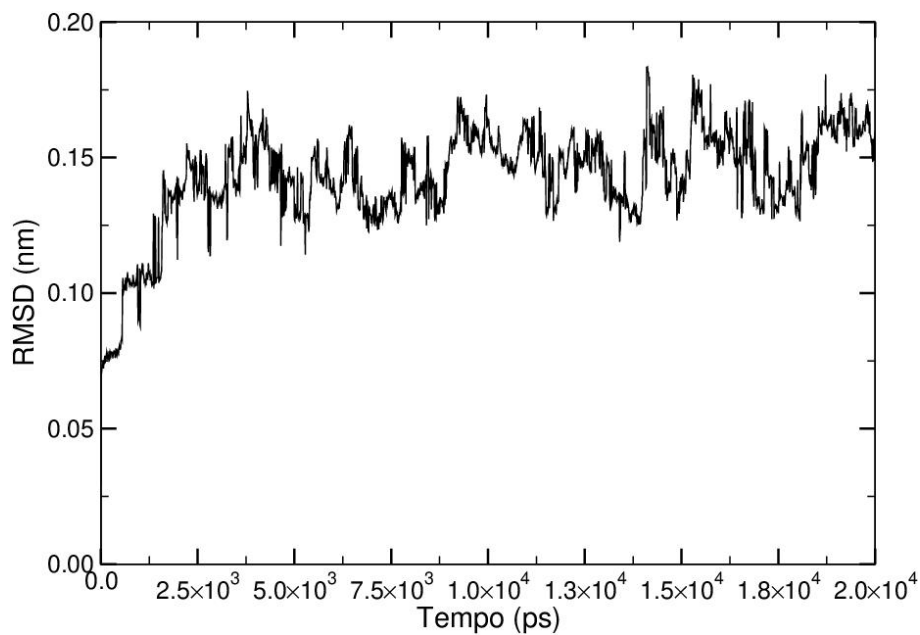
Fonte: Autorial Própria

Figura 24. RMSD MOR₁₀₇

Fonte: Autorial Própria

Figura 25. RMSD Cu-MOR₁₄₃

Fonte: Aatoria Própria

Figura 26. RMSD Cu-MOR_{85,4}

Fonte: Aatoria Própria

4.6. Ligações de Hidrogênio

Foi calculada a quantidade de ligações de hidrogênio entre o solvente (água) e a mordenita e, como é possível observar nas imagens abaixo, o sistema contendo apenas silício e oxigênio (Figura 27) apresentou uma quantidade relativamente baixa de ligações de hidrogênio, com a média pouco abaixo de 625, aproximadamente. No entanto, ao adicionar sítios ácidos ao sistema (Figuras de 28 a 31), observa-se um aumento relevante de ligações de hidrogênio, chegando a quase 850 ligações.

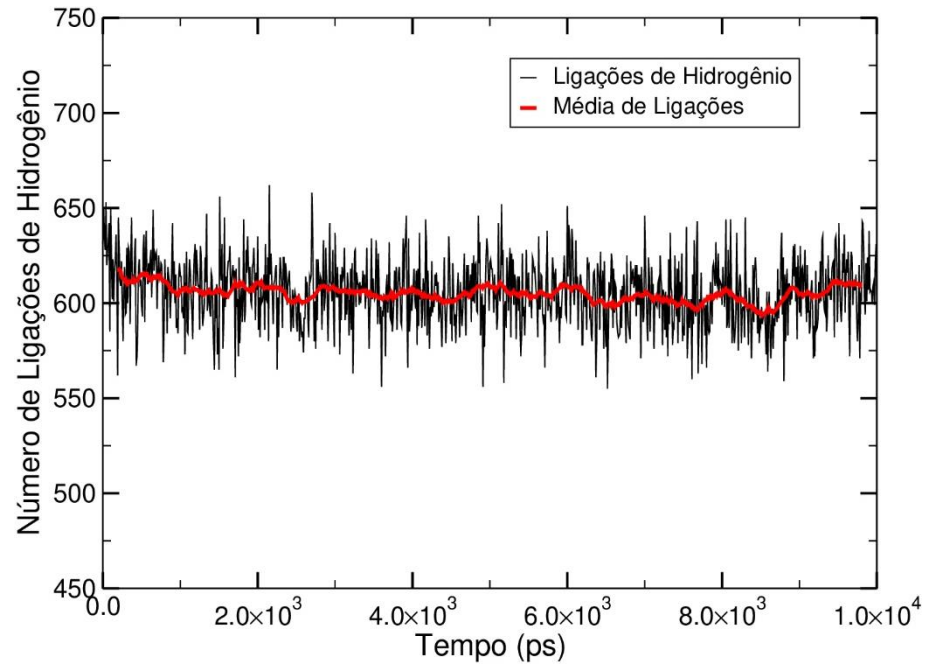
A figura 28, MOR com razão Si/Al = 215, apresentou uma média de ligações de hidrogênio um pouco abaixo de 825, aproximadamente; quase 200 ligações a mais do que o sistema de mordenita pura.

Ao diminuir essa razão de Si/Al para 107 (Figura 29), ou seja, ao aumentar a quantidade de átomos de alumínio presente no sistema, pode-se observar um ligeiro aumento da média de ligações de hidrogênio, ficando entre 825 e 850. Logo, a interação do solvente com a zeólita aumentou com a diminuição da razão Si/Al.

A figura 30 é referente a um sistema contendo uma razão Si/Al maior do que o sistema da figura 29. Logo, se esperaria que a quantidade de ligações de hidrogênio formadas fosse menor. No entanto, a Cu-MOR₁₄₃, diferentemente da MOR₁₀₇, apresenta íons Cu(II) em sua estrutura, a fim de formar sítios ativos; e a presença destes sítios ativos fizeram a média do número de ligações de hidrogênio ser ligeiramente maior do que no caso da MOR₁₀₇. Assim, é possível observar que a presença apenas de sítios ácidos já aumenta a afinidade do solvente com a zeólita, porém a presença de sítios ativos é capaz de aumentar ainda mais essa interação.

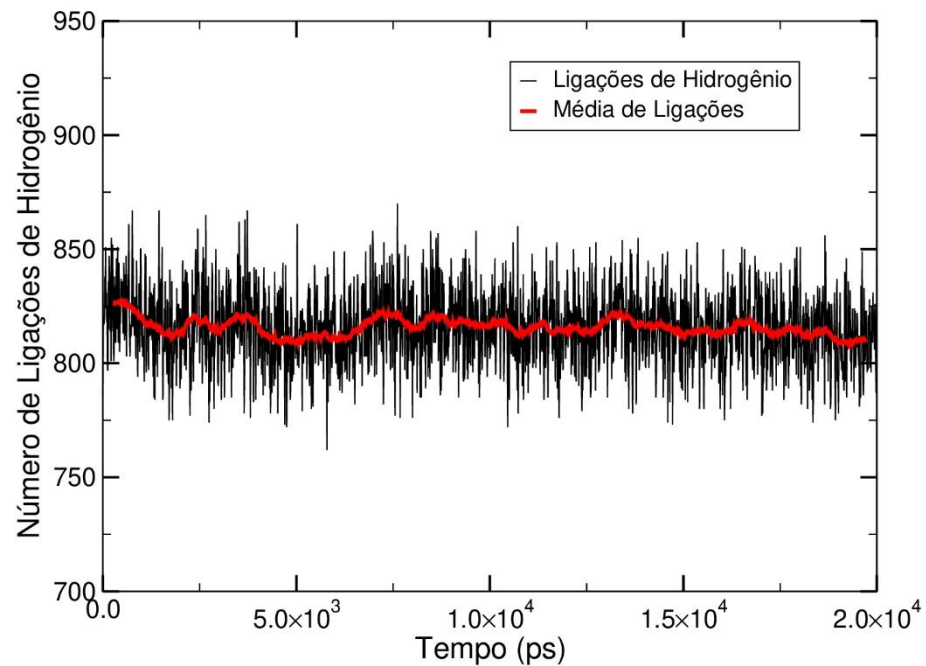
Por fim, na figura 31, também temos um sistema com mesma quantidade de sítios ativos de cobre, porém com razão Si/Al = 85,4, ou seja, contendo mais alumínio do que a Cu-MOR₁₄₃. Comparando essas duas estruturas, vemos que a média de ligações de hidrogênio foi praticamente a mesma, e que esse aumento na quantidade de alumínio não foi o suficiente para gerar um aumento na afinidade com o solvente.

Figura 27. Ligações de Hidrogênio entre a água e a zeólita na MOR.



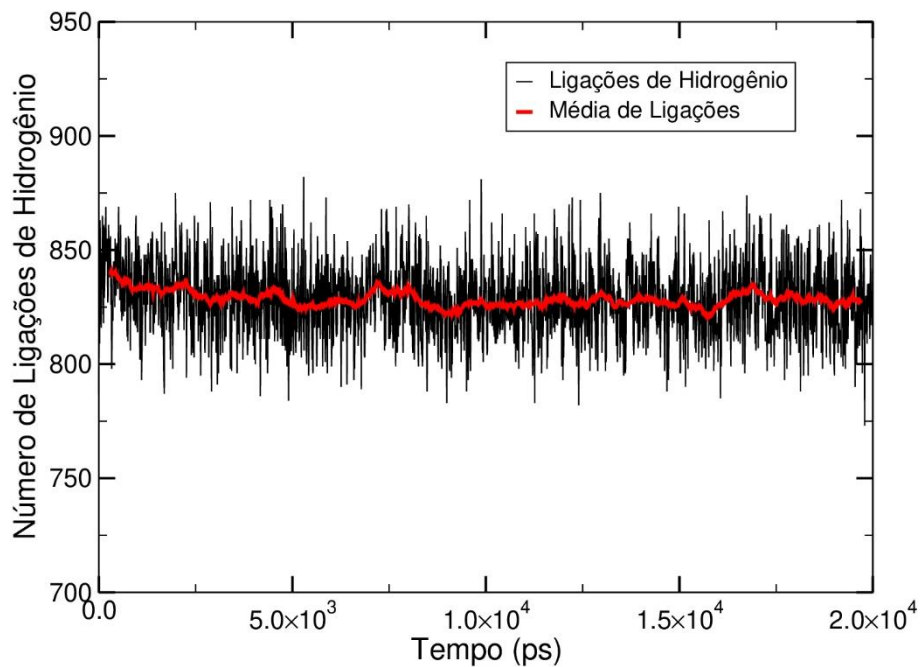
Fonte: Autoria Própria

Figura 28. Ligações de Hidrogênio entre a água e a zeólita na MOR₂₁₅.



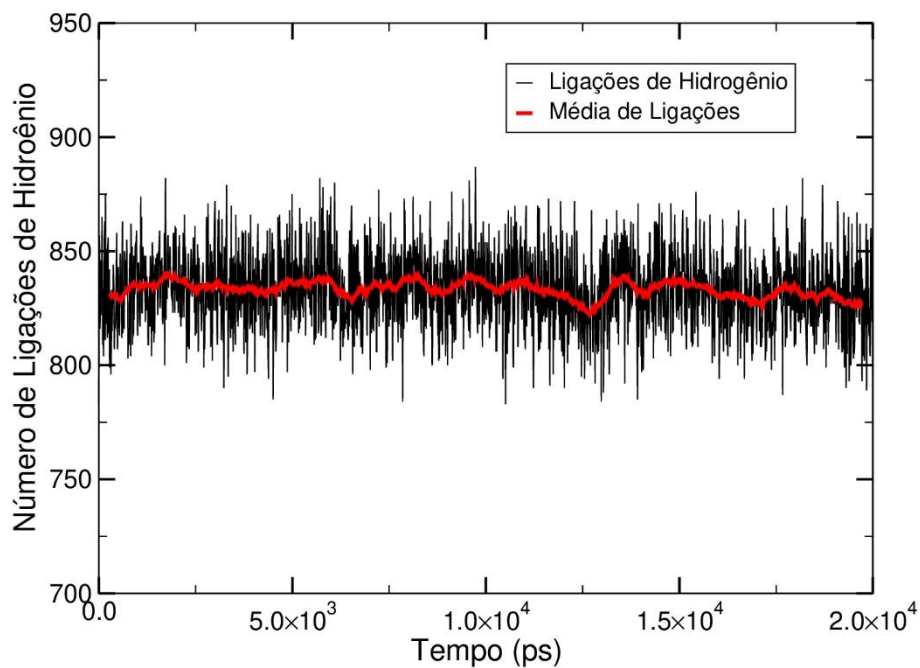
Fonte: Autoria Própria

Figura 29. Ligações de Hidrogênio entre a água e a zeólita na MOR₁₀₇.



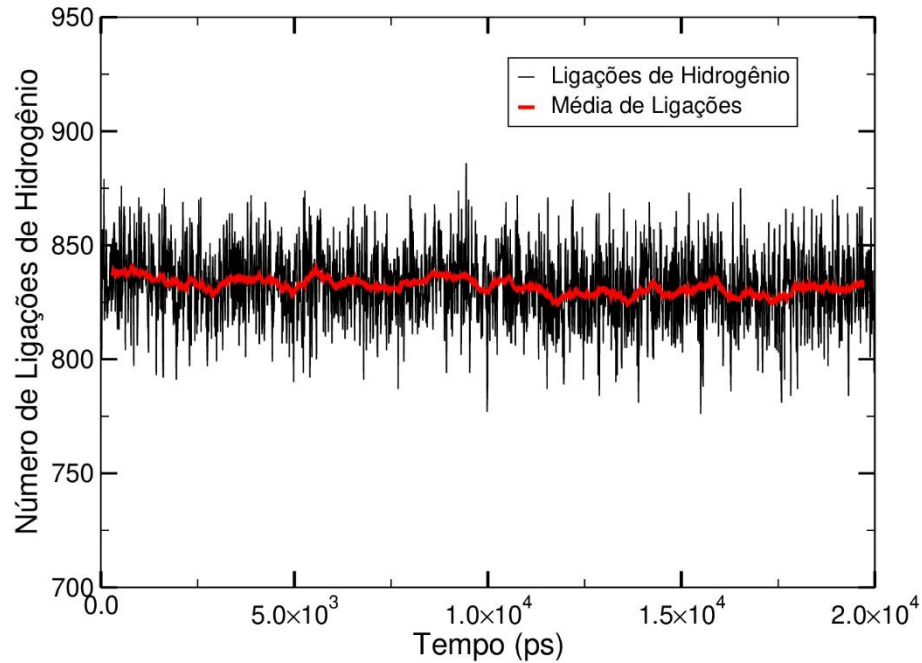
Fonte: Autoria Própria

Figura 30. Ligações de Hidrogênio entre a água e a zeólita na Cu-MOR₁₄₃.



Fonte: Autoria Própria

Figura 31. Ligações de Hidrogênio entre a água e a zeólita na Cu-MOR_{85,4}.



Fonte: Autoria Própria

4.7. Deslocamento Quadrático Médio (MSD)

O Deslocamento Quadrático Médio é uma forma de medir a difusividade de alguma espécie do sistema, no caso, foi medido a difusividade da água da água em relação à mordenita.

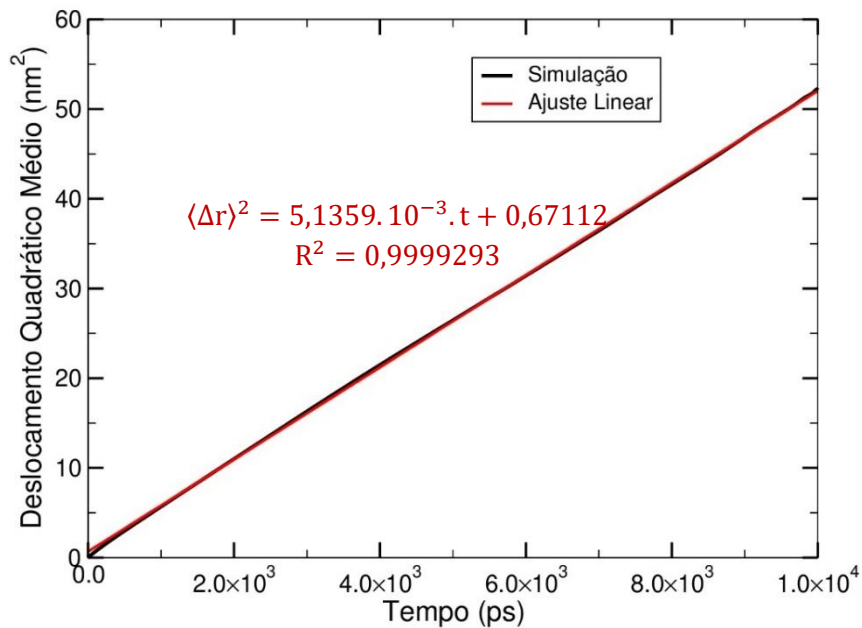
A difusividade do sistema é medida de acordo com a quantidade de matéria que se deslocou, em relação à posição anterior, em um determinado tempo. Dessa forma, calcular o deslocamento quadrático médio em função do tempo e realizar um ajuste linear sobre a curva, podemos obter o coeficiente de difusão com o coeficiente angular da reta.

Analisando as figuras abaixo, observa-se que a Figura 32 (MOR), apresenta o menor valor de coeficiente angular entre todos os sistemas. Uma possível explicação para tal fato é a de que ao adicionar sítios ácidos à estrutura, um dipolo é criado permitindo maior mobilidade da água dentro da zeólita, ou seja, permitindo uma maior difusão.

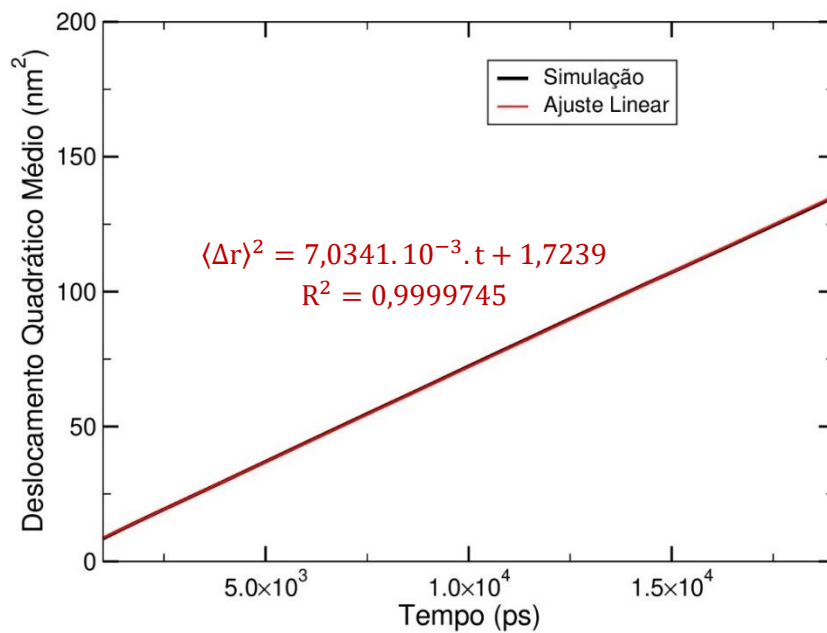
No entanto, ao comparar as figuras 33 (MOR₂₁₅) e 34 (MOR₁₀₇) se esperaria que a MOR₁₀₇ apresentasse maior coeficiente de difusão, o que não é o que acontece. E o mesmo vale ao comparar as figuras 35 e 36; se esperaria que a Cu-MOR_{85,4} apresentasse maior coeficiente angular em relação à Cu-MOR₁₄₃, porém o que acontece é justamente o contrário.

Logo, talvez a adição de sítios ácidos realmente gera um dipolo que permite uma maior difusão da água, porém esse aumento da difusão não necessariamente é proporcional ao aumento da quantidade de sítios ácidos presentes. Todavia, a diferença do coeficiente angular das retas é tão mínima que não é possível chegar uma conclusão definitiva.

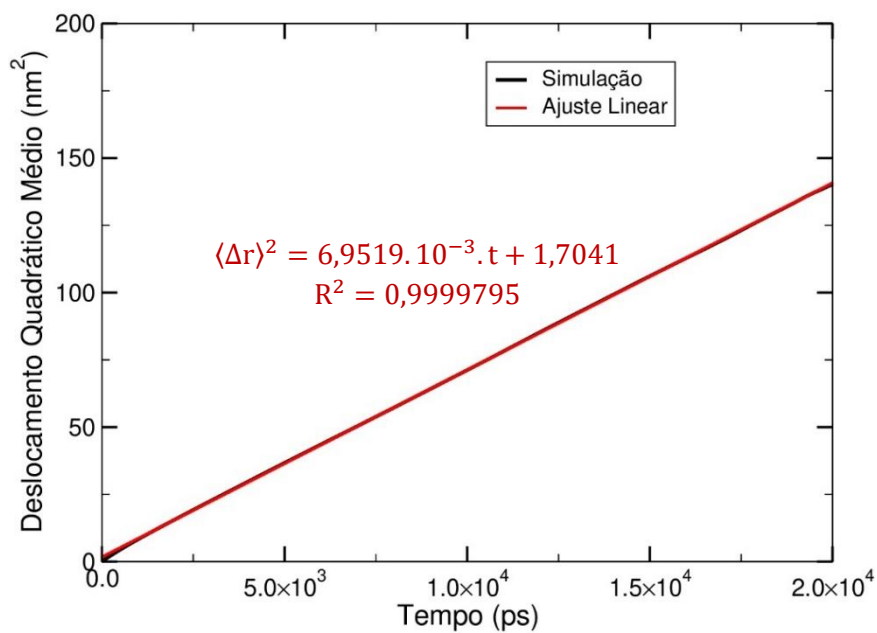
Figura 32. Deslocamento Quadrático Médio da água pela zeólita MOR.



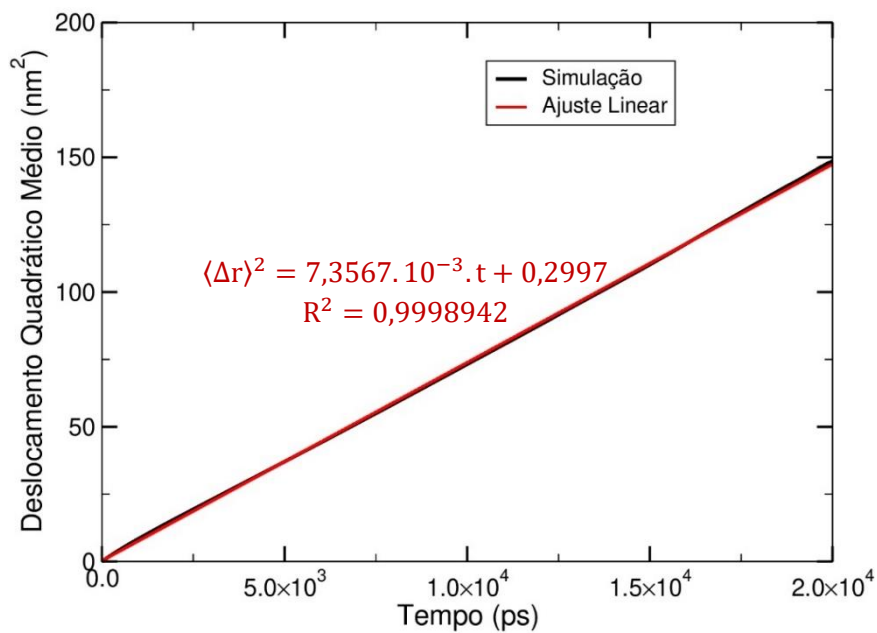
Fonte: Autoria Própria

Figura 33. Deslocamento Quadrático Médio da água pela zeólita MOR₂₁₅.

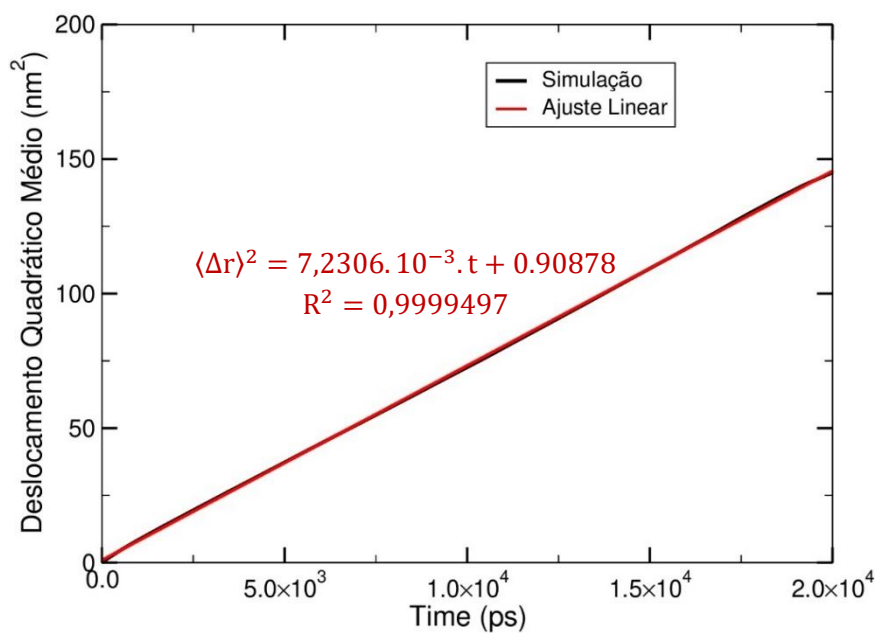
Fonte: Autoria Própria

Figura 34. Deslocamento Quadrático Médio da água pela zeólita MOR₁₀₇.

Fonte: Autoria Própria

Figura 35. Deslocamento Quadrático Médio da água pela zeólita Cu-MOR₁₄₃.

Fonte: Autoria Própria

Figura 36. Deslocamento Quadrático Médio da água pela zeólita Cu-MOR_{85,4}.

Fonte: Autoria Própria

4.8. Potencial Eletrostático

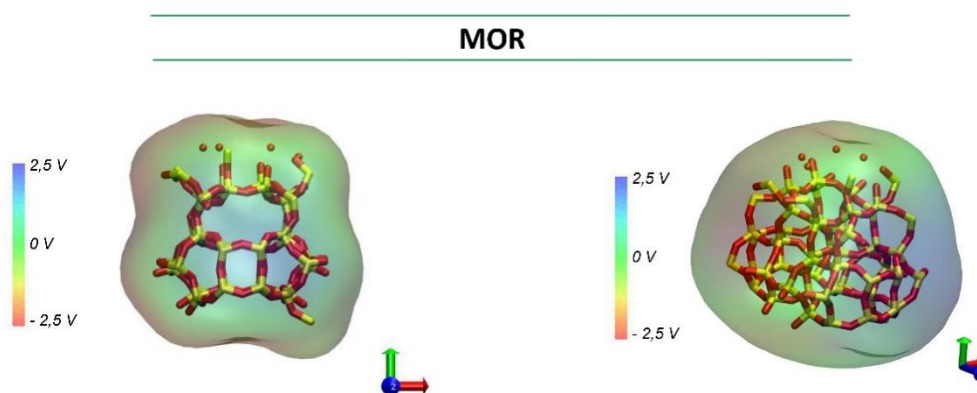
Foi realizado, também, o mapa de potencial eletrostático para cada uma das estruturas, em uma faixa de 5V, e foi observado que em uma direção quase não há um dipolo, enquanto que em outra direção da mesma região é possível observar a formação de um dipolo. Portanto, nas figuras a seguir, para cada sistema, foi apresentado o mapa de potencial nessas duas direções.

Na figura 37, podemos observar que a MOR apresenta um mapa mais esverdeado, uma região mais neutra, com um pequeno dipolo se formando. No entanto, ao adicionar sítios ácidos à estrutura, é possível observar que um dipolo mais intenso é formado. Isso ocorre, pois, ao adicionar o alumínio, o sistema fica sobrecarregado com uma carga negativa e, conseqüentemente, se faz necessário adicionar um cátion compensador de carga (neste trabalho foi utilizado Na^+), gerando um dipolo no sistema.

Não seria estranho pensar que estamos adicionando um cátion compensador, o sistema deveria estar neutro e, portanto, não haveria formação de dipolo. Porém, se voltarmos a atenção para os gráficos das figuras de 27 a 31, nota-se que a adição de sítios ácidos gera uma maior interação do solvente com a estrutura, ou seja, a água está solvatando os íons de alumínio e de sódio formando uma camada de solvatação que mantém os Na^+ não tão perto do alumínio e permitindo o aparecimento do dipolo.

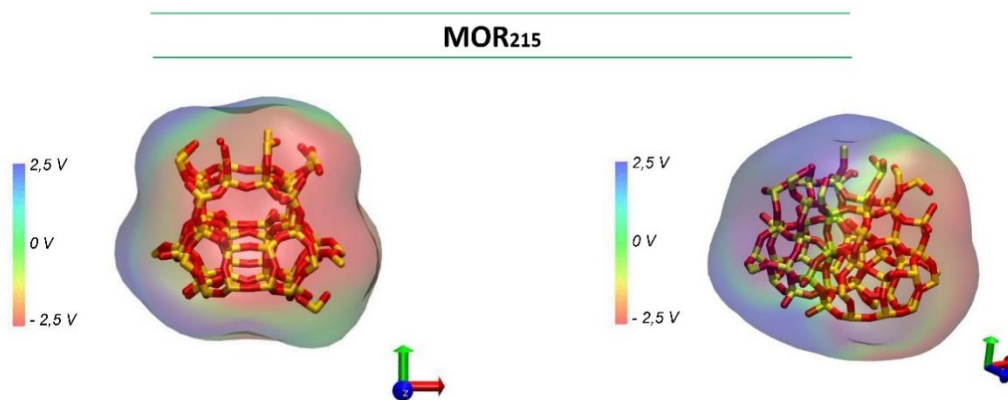
O surgimento de dipolos vai de encontro com a proposta de justificativa dos coeficientes de difusão na sessão de Deslocamento Quadrático Médio.

Figura 37. Mapa de Potencial Eletrostático para a MOR em uma faixa de 5V.



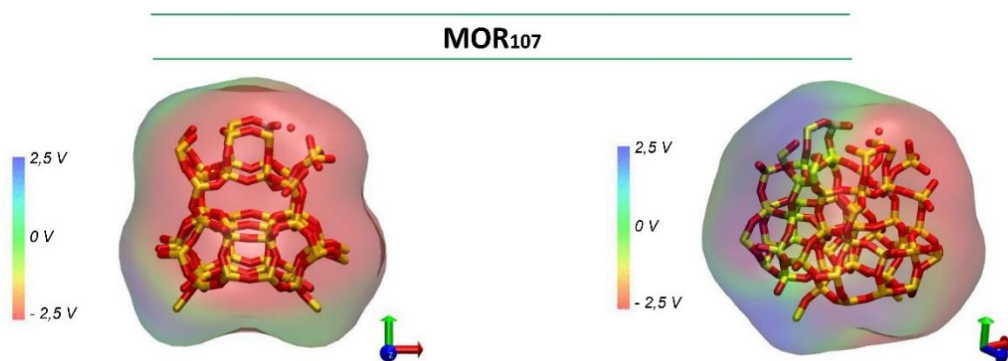
Fonte: Autoria Própria

Figura 38. Mapa de Potencial Eletrostático para a MOR₂₁₅ em uma faixa de 5V.



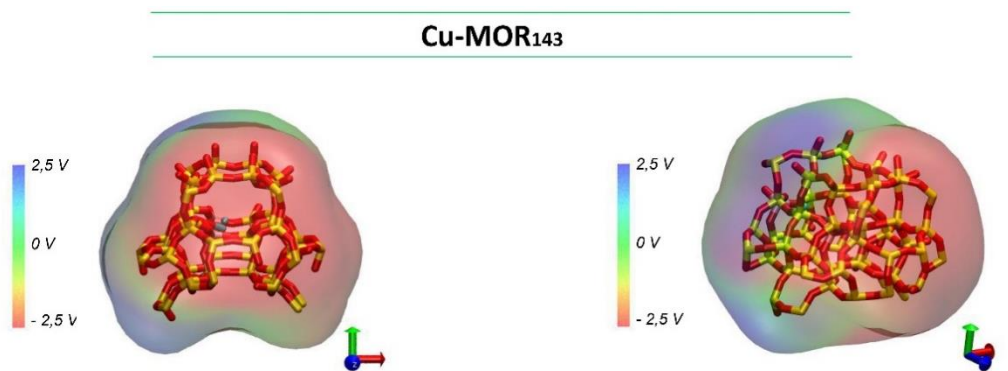
Fonte: Autoria Própria

Figura 39. Mapa de Potencial Eletrostático para a MOR₁₀₇ em uma faixa de 5V.



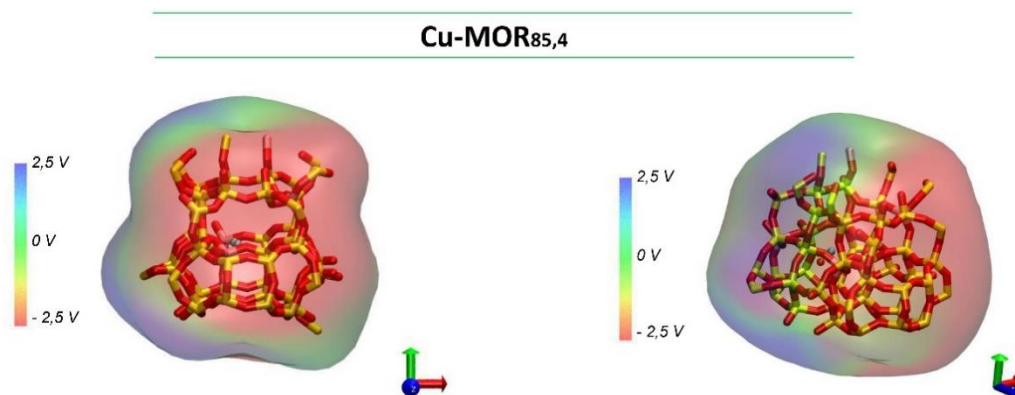
Fonte: Autoria Própria

Figura 40. Mapa de Potencial Eletrostático para a Cu-MOR₁₄₃ em uma faixa de 5V.



Fonte: Autoria Própria

Figura 41. Mapa de Potencial Eletrostático para a Cu-MOR_{85,4} em uma faixa de 5V.

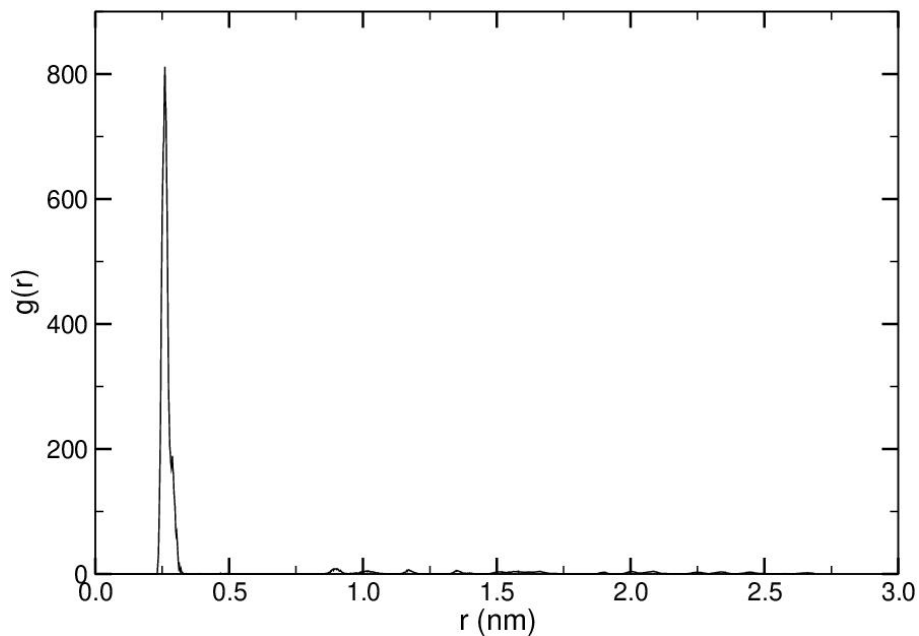


Fonte: Autoria Própria

4.9. Função de Distribuição Radial (RDF)

Por fim, foi calculada a função de distribuição radial do sódio em relação ao alumínio. Os resultados obtidos foram:

Figura 42. RDF: MOR₂₁₅



Fonte: Autoria Própria

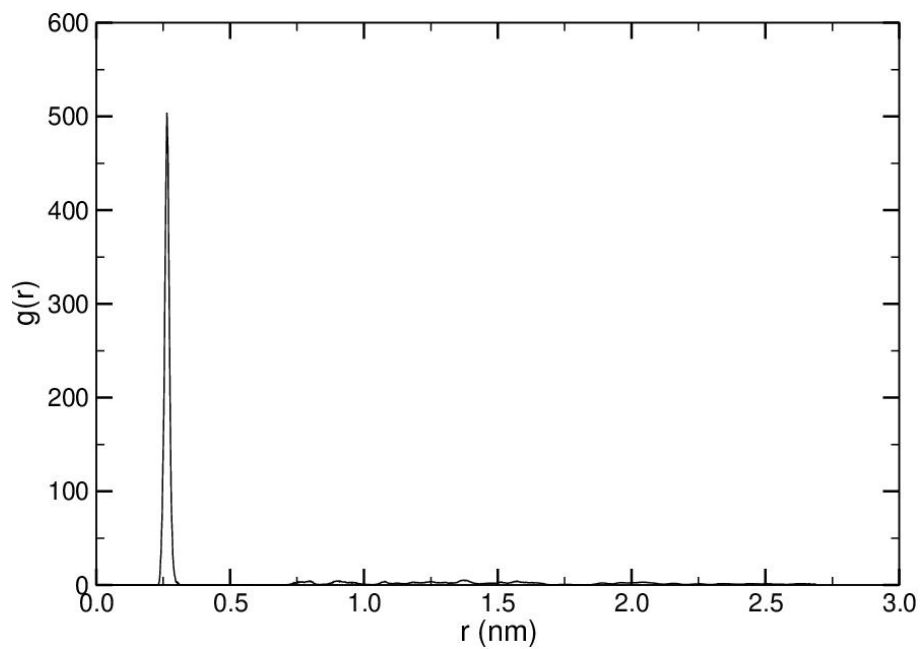
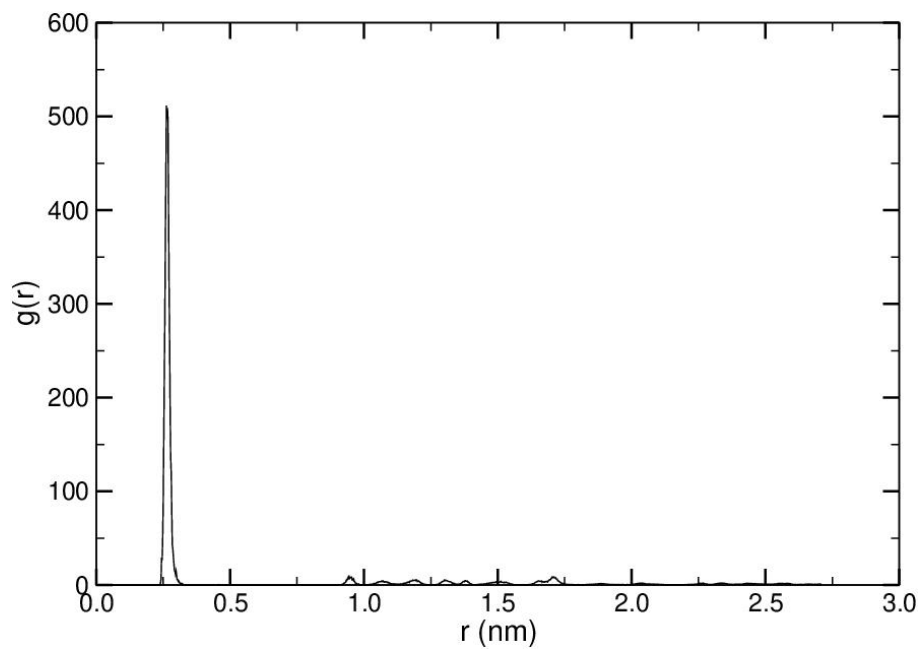
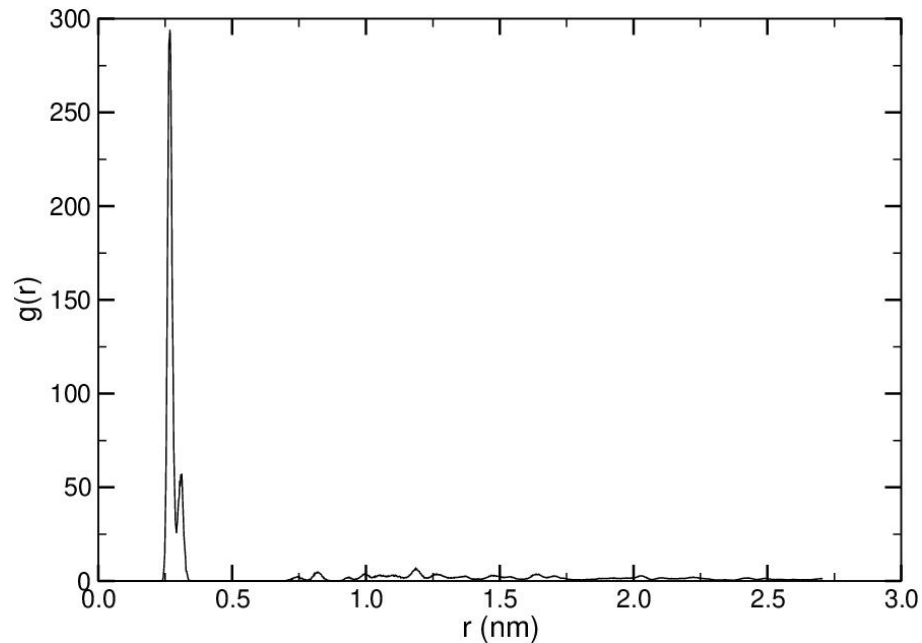
Figura 43. RDF: MOR₁₀₇**Fonte:** Autoria Própria**Figura 44.** RDF: Cu-MOR₁₄₃**Fonte:** Autoria Própria

Figura 45. RDF: Cu-MOR85,4

Fonte: Autoria Própria

A partir dos gráficos obtidos, observa-se uma diminuição da quantidade de íons sódio que estão à, aproximadamente, 0,25 nm de distância do alumínio e um aumento da quantidade de íons sódio que estão a distâncias maiores em relação ao alumínio, conforme se aumenta a quantidade de sítios ácidos e se implementa sítios ativos. Isso significa que provavelmente, ao aumentar a quantidade de sítios ácidos de Brønsted, os íons de sódio interagem com mais de um sítio ácido.

5. CONCLUSÃO

Com esse trabalho, conseguimos concluir os objetivos iniciais, tais como aprofundar as técnicas de simulação computacional simulando a zeólita mordenita e entender algumas propriedades desse material.

Foi possível observar que a adição de sítios ácidos permite uma maior afinidade da água com a zeólita além de gerar um dipolo importante para reação de produção de metanol, uma vez que com os mapas de potencial eletrostático, é possível observar que o Na^+ é capaz de compensar a carga da Al^- , sem estar muito perto dele.

O Deslocamento Quadrático Médio juntamente com os mapas de Potencial Eletrostático, também contribuem para a proposta de que a adição de sítios ácidos permite uma maior difusão da água uma vez que é gerado um dipolo na estrutura.

Os dados de RDF das estruturas contendo sítio, mostraram que a adição de sítios ácidos permite a interação de um íon sódio com mais de um sítio ácido, o que permite que os sítios fiquem mais disponíveis para participar da reação. Tal informação obtida vai de encontro com a segunda sugestão de reação descrita na sessão de Sítios Ativos, na Introdução, pois o sítio estando relativamente mais distante do cátion, o torna mais disponível para participar da reação de produção do metanol, de modo que o sítio ácido seria capaz de interagir com a água, liberando uma hidroxila que poderia atacar o CH₃ preso ao sítio ativo formando o metanol (CH₃OH).

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRAUN, Efrem *et al.* Best Practices for Foundations in Molecular Simulations [Article v1.0]. **Living Journal of Computational Molecular Science**, [s. l.], v. 1, n. 1, p. 1–28, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.33011/livecoms.1.1.5957>

CRAMER, Christopher J. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. **John Wiley & Sons Ltd**, West Sussex: England. 2004.

DA SILVA, Marcio Jose. Synthesis of methanol from methane: Challenges and advances on the multi-step (syngas) and one-step routes (DMTM). **Fuel Processing Technology**, [s. l.], v. 145, p. 42–61, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.01.023>

DE TARSO FIGUEIREDO GRECCO, Saulo; DO CARMO RANGEL, Maria; URQUIETA-GONZÁLEZ, Ernesto Antonio. Zeólitas hierarquicamente estruturadas. **Química Nova**, [s. l.], v. 36, n. 1, p. 131–142, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000100023>

DĚDEČEK, Jiri; TABOR, Edyta; SKLENAK, Stepan. Tuning the Aluminum Distribution in Zeolites to Increase their Performance in Acid-Catalyzed Reactions. **ChemSusChem**, [s. l.], v. 12, n. 3, p. 556–576, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/cssc.201801959>

FREITAS, Luis Paulo M *et al.* Steric and Electrostatic Effects on the Diffusion of CH₄ / CH₃ OH in Copper-exchanged Zeolites : insights from Enhanced Sampling Molecular Dynamics and Free Energy Calculations. [s. l.]. No prelo.

GROMACS DEVELOPMENT TEAM. GROMACS Documentation Release 2019 GROMACS development team. **GROMACS Documentation Release 2019**, [s. l.], 2019.

HAMMOND, Ceri *et al.* Aqueous-phase methane oxidation over Fe-MFI zeolites; Promotion through isomorphous framework substitution. **ACS Catalysis**, [s. l.], v. 3, n. 8, p. 1835–1844, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cs400288b>

HANWELL, Marcus D. *et al.* Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. **Journal of Cheminformatics**, [s. l.], v. 4, n. 8, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/1758-2946-4-17>

HERNÁNDEZ, E. R. *et al.* Molecular Dynamics: from basic techniques to applications (A Molecular Dynamics Primer). [s. l.], p. 95–123, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.3040265>

HINCHCLIFFE, Alan. Molecular Modelling for Beginners. **John Wiley & Sons Ltd**, West Sussex: England, 2003. ISSN 0009-5893. Disponível em: <https://doi.org/10.1365/s10337-009-1412-5>

HOMAEI, Ahmad Abolpour *et al.* Enzyme immobilization: An update. **Journal of Chemical Biology**, [s. l.], v. 6, n. 4, p. 185–205, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12154-013-0102-9>

HUMPHREY, William; DALKE, Andrew; SCHULTEN, Klaus. VMD: Visual Molecular Dynamics =. **Carbon**, [s. l.], v. 122, n. October 1995, p. 33–38, 1996. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0263-7855\(96\)00018-5](https://doi.org/10.1016/0263-7855(96)00018-5)

JEAN, Bernardie. **Biomolecular simulations proposal**. The Humana. New York: U.S.A., 2012.

LEACH, Andrew R. **Molecular Modelling - Principles and Applications**. Pearson Education Limited. Essex: England, 2001.

LIFSON, S.; WAESHEL, A. Consistent force field for calculations of conformations, vibrational spectra, and enthalpies of cycloalkane and n-alkane molecules. **The Journal of Chemical Physics**, [s. l.], v. 49, n. 11, p. 5104–5107, 1968. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1670007>

MAHYUDDIN, M. Haris *et al.* Methane Partial Oxidation over $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O})]^{2+}$ and $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$ Active Species in Large-Pore Zeolites. **ACS Catalysis**, [s. l.], v. 8, n. 2, p. 1500–1509, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03389>

MCCUSKER, Lynne B.; BAERLOCHER, Christian. Zeolite structures. *In*: STUDIES IN SURFACE SCIENCE AND CATALYSIS. **Elsevier**, 2001. v. 137, p. 37–67. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/s0167-2991\(01\)80244-5](https://doi.org/10.1016/s0167-2991(01)80244-5)

MORENO, Esteban Lopez; RAJAGOPAL, Krishnaswamy. Challenges of catalysis acidity in solids. **Quimica Nova**, [s. l.], v. 32, n. 2, p. 538–542, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s0100-40422009000200044>

NEWTON, Mark A. *et al.* Active sites and mechanisms in the direct conversion of methane to methanol using Cu in zeolitic hosts: A critical examination. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 49, n. 5, p. 1449–1486, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c7cs00709d>

OOSTENBRINK, Chris *et al.* A biomolecular force field based on the free enthalpy of hydration and solvation: The GROMOS force-field parameter sets 53A5 and 53A6. **Journal of Computational Chemistry**, [s. l.], v. 25, n. 13, p. 1656–1676, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jcc.20090>

OPREA, Camelia; POPESCU, Viorica; BIRGHILA, Semaghiul. New Studies About the Modified Mordenites. [s. l.], v. 53, p. 231–239, 2008.

PASSAGLIA, E. The Crystal Chemistry of Mordenite. **The American Mineralogist**, [s. l.], v. 50, p. 65–77, 1975.

PIELA, Lucjan. Ideas of Quantum Chemistry. **Elsevier**. Amsterdam: The Netherlands, 2007.

RINIKER, Sereina. Fixed-Charge Atomistic Force Fields for Molecular Dynamics Simulations in the Condensed Phase: An Overview. **Journal of Chemical Information and Modeling**, [s. l.], v. 58, n. 3, p. 565–578, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.8b00042>

ROSS, Matthew O. *et al.* Particulate methane monooxygenase contains only mononuclear copper centers. **Science**, [s. l.], v. 364, n. 6440, p. 566–570, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1126/science.aav2572>

ROZGIC, Marco. Integration Methods, Thermostats and Barostats in Molecular Dynamics. [s. l.], n. September, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.4680.4960>

RÜHLE, Victor. Berendsen and Nose-Hoover thermostats Temperature in MD MD at constant Temperature - NVT ensemble. **Unknown**, [s. l.], p. 1–4, 2007.

SILVA, Bruno José *et al.* Cristalização da zeólita mordenita com adição de sementes em meio reacionais com diferentes razões SiO₂/Al₂O₃. **Scientia Plena**, [s. l.], v. 12, n. 4, p. 1–12, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.14808/sci.plena.2016.043101>

SUSHKEVICH, Vitaly L *et al.* Selective anaerobic oxidation of methane enables direct synthesis of methanol. [s. l.], v. 527, n. May, p. 523–527, 2017.

TEAM, Grace. Grace User ' s Guide (for Grace-5 . 1 . 22) by the Grace Team. [s. l.], p. 1–57, 2013.

VANELDEREN, Pieter *et al.* Spectroscopic definition of the copper active sites in mordenite: Selective methane oxidation. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 137, n. 19, p. 6383–6392, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jacs.5b02817>

WANG, Bingwen *et al.* Advances in methane conversion processes. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 285, p. 147–158, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.01.023>

WISE, W.S. **MINERALS | Zeolites**. [S. l.]: Elsevier Inc., 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-409548-9.02906-7>

ZHAO, Yanxiang. Brief introduction to thermostats. [s. l.], Disponível em: <https://doi.org/10.3109/08039486809097994>

ZHAO, Zhi Jian *et al.* Theoretical Insights into the Selective Oxidation of Methane to Methanol in Copper-Exchanged Mordenite. **ACS Catalysis**, [s. l.], v. 6, n. 6, p. 3760–3766, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00440>