

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS
CAMPUS ANÁPOLIS DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU EM CIÊNCIAS
MOLECULARES

JOSÉ ANTONIO PINHEIRO LOBO

**ESTUDO TEÓRICO DE NANOTUBOS DE DIÓXIDO DE ZIRCÔNIO E SUAS
INTERAÇÕES COM MOLÉCULAS**

ANÁPOLIS – GO

2017

JOSÉ ANTONIO PINHEIRO LOBO

**ESTUDO TEÓRICO DE NANOTUBOS DE DIÓXIDO DE ZIRCÔNIO E SUAS
INTERAÇÕES COM MOLÉCULAS**

Dissertação de mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciências Moleculares da Universidade Estadual de Goiás como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre Em Ciências Moleculares.

Área de concentração: Físico-Química.

Orientador: Dr. José Divino dos Santos.

ANÁPOLIS – GO
2017

**ESTUDO TEÓRICO DE NANOTUBOS DE DIÓXIDO DE ZIRCÔNIO E
SUAS INTERAÇÕES COM MOLÉCULAS**

JOSÉ ANTONIO PINHEIRO LOBO

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Ciências Moleculares do Campus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo, da Universidade Estadual de Goiás, apresentada como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares.

Aprovada em 15/12/2017 por:



Prof. Dr. José Divino dos Santos (Orientador/UEG)



Prof. Dr. Renato Rosseto (UEG)



Prof. Dr. Marcos dos Reis Vargas (IFG)

ANÁPOLIS – GO

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UEG
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

PP654e Pinheiro Lobo, José Antonio
Estudo Teórico de Nanotubos de Dióxido de Zircônio e Suas Interações
Com Moléculas / José Antonio Pinheiro Lobo; orientador José Divino
dos Santos. -- Anápolis, 2017.
192 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação Mestrado
Acadêmico em Ciências Moleculares) -- Câmpus-Anápolis CET,
Universidade Estadual de Goiás, 2017.

1. Modelagem de nanotubos de dióxido de zircônio. 2. Interação de
nanotubos de dióxido de zircônio com moléculas. I. Santos, José Divino
dos, orient. II. Título.

Dedico este trabalho à minha esposa Maria Lúcia de Siqueira Lobo Pinheiro, pela dedicação, companheirismo e incentivos constantes e aos meus pais, Manoel Antonio Pinheiro e Iraci de Oliveira Cunha Pinheiro (*in memoriam*) que se sacrificaram muito para que eu pudesse estudar.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela existência e por sempre me auxiliar, principalmente nas horas difíceis.

A realização deste trabalho não teria sido possível sem a colaboração, estímulo e empenho de diversas pessoas e instituições, que juntas me auxiliaram a superar barreiras profissionais e pessoais sem precedentes, que culminaram neste momento de minha existência. Gostaria, por estes motivos, de expressar toda a minha gratidão e apreço a todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para que este trabalho se tornasse realidade. A todos quero manifestar os meus sinceros agradecimentos.

À toda minha família, em especial ao meu pai Manoel Antonio Pinheiro e à minha mãe Iraci de Oliveira Cunha Pinheiro (*in memorian*) pela dedicação, empenho e principalmente pela educação e incentivo aos estudos que sempre me proporcionaram.

À minha esposa Maria Lúcia de Siqueira Lobo Pinheiro pela compreensão e incentivos constantes nesta etapa de minha vida.

A todos os profissionais e principalmente aos professores da Universidade Estadual de Goiás (UEG) que me auxiliaram, em especial ao meu orientador José Divino dos Santos que dedicou muito tempo e esforço para que eu pudesse concluir este trabalho, pessoa e profissional que foi e é referência para meu crescimento.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudos durante o desenvolvimento desse trabalho.

À Secretaria de Estado de Educação, Cultura e Esporte (CEDUCE) pela licença de aperfeiçoamento profissional.

“A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo”.

(Albert Einstein)

RESUMO

A presente pesquisa tem como temática principal o estudo de nanotubos de dióxido de zircônio e suas interações com moléculas. É sabido que desde a descoberta dos nanotubos de carbono em 1991 e dos nanotubos inorgânicos em 1992, desenvolveu-se um interesse significativo em relação ao estudo de aplicações tecnológicas e científicas destas estruturas, causando um interesse da ciência em relacionar estas novas formas estruturais às propriedades apresentadas, sendo que as substâncias formadas pelos elementos do grupo 4 da tabela periódica, principalmente o titânio e o zircônio, possuem inúmeras aplicações tecnológicas, tais como a utilização do titânio na construção de ligas metálicas, do zircônio na síntese de materiais cerâmicos e de ambos na construção de sensores de gases. Dentre as substâncias formadas por esses elementos, uma das que possuem menos relatos na literatura são os nanotubos de dióxido de zircônio. Neste sentido esse trabalho tem como objetivo estudar os nanotubos de dióxido de zircônio e suas interações com moléculas. Para esse estudo teórico foram criados modelos de nanotubos de dióxido de zircônio de parede simples, empregando programas computacionais desenvolvidos na linguagem *Shell Bash* do *Linux*, considerando a morfologia cúbica do cristal de dióxido de zircônio, a partir dos planos cristalinos (110) e (111). Também foram criados modelos de nanotubos considerando-se a forma do rutilo a partir do plano cristalino (110). As propriedades das estruturas modeladas, tais como estabilidade, *gap*, dipolo e densidade de estados bem como a simulação das interações de algumas destas estruturas com as moléculas CO, CO₂, O₂, H₂O e CH₂O (metanal), N₂, H₂, CH₄, NH₃, C₂H₄O₂ (ácido etanoico) foram obtidas através dos cálculos de mecânica quântica utilizando os métodos semi-empíricos PM7 e *ab initio* B3LYP, com as bases 3-21G e LANL2DZ. As geometrias em forma de nanotubos, após a otimização, apresentaram maior estabilidade em relação aos seus planos de origem, sendo que os modelos obtidos a partir do plano cristalino (111) da morfologia cúbica foram os que apresentaram uma maior estabilidade em relação aos outros modelos. As superfícies externas dos modelos de nanotubos obtidos são mais reativas do que as superfícies internas, sendo as moléculas polares as mais reativas nas duas superfícies, destacando-se as moléculas de ácido acético e água como as mais reativas.

Palavras-chave: Modelagem, nanotubos, dióxido de zircônio, sensores

ABSTRACT

This research has as its main theme the study of zirconium dioxide nanotubes and their interactions with molecules. It is well known that since the discovery of carbon nanotubes in 1991 and inorganic nanotubes in 1992, significant interest has developed in the study of technological and scientific applications of these structures, causing a scientific interest in relating these new structural forms to properties. The substances formed by the group 4 elements of the periodic table, mainly titanium and zirconium, have numerous technological applications, such as the use of titanium in the construction of metal alloys, zirconium in the synthesis of ceramic materials and both in the construction of gas sensors. Among the substances formed by these elements, one of the least reported in the literature is zirconium dioxide nanotubes. In this sense, this work aims to study zirconium dioxide nanotubes and their interactions with molecules. For this theoretical study, single wall zirconium dioxide nanotube models were created using computational programs developed in the Shell Bash language of Linux, considering the cubic morphology of the zirconium crystal from the crystalline planes (110) and (111). Nanotube models were also created considering the rutile shape from the crystalline plane (110). The properties of the modeled structures, such as stability, gap, dipole and state density as well as the simulation of the interactions of some of these structures with the molecules CO, CO₂, O₂, H₂O and CH₂O (metanal), N₂, H₂, CH₄, NH₃, C₂H₄O₂ (acetic acid) were obtained through mechanical calculations. quantum using the semi-empirical methods PM7 and ab initio B3LYP, with bases 3-21G and LANL2DZ. The nanotube geometries, after optimization, showed greater stability in relation to their original planes, and the models obtained from the crystalline plane (111) of the cubic morphology presented the greatest stability in relation to the other models. The outer surfaces of the nanotube models obtained are more reactive than the inner surfaces, with the polar molecules being the most reactive on both surfaces, with the acetic acid and water molecules being the most reactive.

Key words: Modeling, nanotubes, zirconium dioxide, sensors

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1:** Formas cristalinas do dióxido de zircônio: **(a)** representação cristalina da morfologia cúbica, **(b)** célula unitária da morfologia cúbica, **(c)** representação cristalina da morfologia tetragonal, **(d)** representação da célula unitária da morfologia tetragonal, **(e)** representação cristalina da morfologia monoclinica e **(f)** representação da célula unitária da morfologia monoclinica.....27
- Figura 2.2:** Imagens de nanotubos de dióxido de zircônio: **(a)** imagem (TEM) longitudinal de dois nanotubos de ZrO_2 , **(b)** imagem (SEM) de um bloco de nanotubos de dióxido de zircônio.....29
- Figura 5.3:** Representação da célula unitária da morfologia cúbica do ZrO_237
- Figura 5.4:** Representação de uma estrutura cristalina da morfologia cúbica do ZrO_2 com oito células unitárias.37
- Figura 5.5:** **(a)** Representação da unidade de repetição utilizada para gerar os planos cristalinos, **(b)** Representação do plano (110) e **(c)** representação do plano (111). .38
- Figura 5.6:** **(a)** SZ-c, 110, $\{[(ZrO_2)_4]_1\}_1$ ($n = 1$ e $m = 1$); **(b)** SZ-c, 110, $\{[(ZrO_2)_4]_2\}_1$ ($n = 2$ e $m = 1$); **(c)** SZ-c, 110, $\{[(ZrO_2)_4]_3\}_1$ ($n = 3$ e $m = 1$); **(d)** SZ-c, 110, $\{[(ZrO_2)_4]_3\}_2$ ($n = 2$ e $m = 2$); **(e)** SZ-c, 110, $\{[(ZrO_2)_4]_3\}_3$ ($n = 3$ e $m = 3$).....41
- Figura 5.7:** **(a)** Representação da uma célula unitária do ZrO_2 em forma de rutilo e em **(b)** representação de um modelo do cristal de ZrO_2 em forma de rutilo como oito células unitárias.....43
- Figura 5.8:** **(a)** Representação do plano (110) na célula unitária do dióxido de zircônio em forma de rutilo, **(b)** representação da unidade básica de repetição do plano (110).44
- Figura 5.9:** **(a)** Plano SZ-c, 110 não transladado, indicando o sentido em que serão aplicadas as operações de translação e rotação e **(b)** Plano SZ-c, 110 no plano xz.46
- Figura 5.10:** **(a)** Plano SZ-c, 111, não transladado, indicando o sentido em que serão aplicadas as operações de translação e rotação. **(b)** Plano SZ-c, 111, inclinado e no plano xz. **(c)** Plano SZ-c 111, no plano xz.....48
- Figura 5.11:** **(a)** Plano SZ-r, 110 reposicionado no plano cartesiano xz. **(b)** Nanotubo obtido pela aplicação de uma rotação em x (RX).....51

Figura 6.12: Modelos cristalinos da morfologia cúbica do dióxido de zircônio. Em **(a)** modelo contendo 4 células unitárias (2x, 2y e 1z) e em **(b)** modelo contendo 27 células unitárias (3x, 3y e 3z).53

Figura 6.13: Programa na linguagem *Shell-bash* do *Linux* para criar os modelos do cristal rutilo. Em **(a)** tem-se a parte inicial do programa, com as variáveis externas e em **(b)** e **(c)** tem-se a translação da célula unitária e obtenção das coordenadas cartesianas dos átomos de zircônio e de oxigênio.55

Figura 6.14: Modelos cristalinos do dióxido de zircônio em forma de rutilo. Em **(a)** modelo contendo 8 células unitárias (2x, 2y e 2z) e em **(b)** modelo contendo 64 células unitárias (4x, 4y e 4z).56

Figura 6.15: Ilustração do símbolo do átomo de zircônio a ser alterado para adaptar o programa para criar modelos cristalinos em forma de rutilo de outras substâncias.57

Figura 6.16: Unidades básicas de repetição, **(a)** unidade básica da morfologia cúbica e **(b)** unidade básica do rutilo.57

Figura 6.17: Visualização frontal e lateral dos planos cristalinos, **(a)** visualização frontal do plano (110) n7m4 da morfologia cúbica, **(b)** visualização lateral do plano (110) n7m4 da morfologia cúbica, **(c)** visualização frontal do plano (111) n6m6 da morfologia cúbica, **(d)** visualização lateral do plano (111) n6m6 da morfologia cúbica, **(e)** visualização frontal do plano (110) n8m12 do rutilo e **(f)** visualização lateral do plano (110) n8m12 do rutilo.....59

Figura 6.18: Visualização lateral e frontal dos planos cristalinos e nanotubos formados a partir do plano cristalino (111) da morfologia cúbica e do plano cristalino (110) do rutilo. Imagens (a) Vista lateral do plano $\{(ZrO_2)_4\}_5$ recortado, (b) vista lateral do nanotubo $\{(ZrO_2)_4\}_5$, (SWZNT-c, 111, rotz), (c) Vista frontal do plano $\{(ZrO_2)_4\}_5$, (d) vista frontal do nanotubo $\{(ZrO_2)_4\}_5$, (SWZNT-c, 111, rotz), (e) Vista lateral do plano $\{(ZrO_2)_2\}_5$, (f) vista lateral do nanotubo $\{(ZrO_2)_4\}_5$, (SWZNT-r, 110, rotz), (g) Vista frontal do plano $\{(ZrO_2)_2\}_5$ e (h) vista frontal do nanotubo $\{(ZrO_2)_2\}_5$, (SWZNT-r, 110, rotz).63

Figura 6.19: Indicação da modificação das distâncias de ligações do plano cristalino para os nanotubos modelados. (a) Plano cristalino (111) da morfologia cúbica, (b) nanotubo formado a partir do plano cristalino (111) da morfologia cúbica, (c) plano cristalino (110) do rutilo, nanotubo formado pelo plano cristalino (110) do rutilo.....65

Figura 6.20: Representações de nanotubos SWZNT, 110, otimizados. **(a)** e **(b)** nanotubos obtidos da morfologia cúbica, **(c)** e **(d)** nanotubos obtidos a partir do rutilo.72

Figura 6.21: Gráficos das densidades de estado (DOS) de três nanotubos modelados. Na imagem **(a)** gráfico do nanotubo SWZNT-r, 110, n8m2, rotz, na imagem **(b)** gráfico do nanotubo SWZNT-r, 110, n8m4, rotz e na imagem **(c)** gráfico do nanotubo SWZNT-c, 110, n5m3, rotz.....73

Figura 6.22: Quadro contendo os valores de *gap* dos nanotubos de dióxido de zircônio modelados a partir da morfologia cúbica.....74

Figura 6.23: Quadro contendo os valores de *gap* dos nanotubos de dióxido de zircônio modelados a partir do rutilo.75

Figura 6.24: Ligações entre átomos de zircônio e oxigênio na extremidade e no interior da estrutura.76

Figura 6.25: Imagens dos nanotubos escolhidos para simular as interações com as moléculas.78

Figura 6.26: Imagens das geometrias dos clusters formados pela simulação das interações do nanotubo N1 com a molécula g1(CO), em **(a)** simulação com a superfície externa e em **(b)** simulação com a superfície interna.....80

Figura 6.27: Imagens das interações do nanotubo N1 com a molécula g1(CO) evidenciando os comprimentos de ligações e de interações, em **(a)** interação da molécula com a superfície externa e em **(b)** interação da molécula com a superfície interna.81

Figura 6.28: Imagens dos orbitais HOMO e LUMO, **(a)** orbital HOMO do nanotubo N1, **(b)** orbital LUMO do nanotubo N1, **(c)** orbital HOMO do CO, **(d)** orbital LUMO do CO, **(e)** orbital HOMO da interação da molécula de CO com a superfície externa, **(f)** orbital LUMO da interação da molécula de CO com a superfície externa, **(g)** orbital HOMO da interação da molécula de CO com a superfície interna, **(h)** orbital LUMO da interação da molécula de CO com a superfície interna.....84

Figura 6.29: Imagens das interações do nanotubo N1 com a molécula g2 (CO₂), em **(a)** interação da molécula com a superfície externa e em **(b)** interação da molécula com a superfície interna.85

Figura 30: visão ampliada da interação da molécula de CO₂ com a superfície externa do nanotubo, indicando os comprimentos das ligações químicas entre os átomos de oxigênios que estão ligados ao carbono e os átomos de zircônio do nanotubo.....86

Figura 6.31: Imagens dos orbitais HOMO e LUMO, **(a)** orbital HOMO do nanotubo N1, **(b)** orbital LUMO do nanotubo N1, **(c)** orbital HOMO do CO₂, **(d)** orbital LUMO do CO₂, **(e)** orbital HOMO da interação da molécula de CO₂ com a superfície externa, **(f)** orbital LUMO da interação da molécula de CO₂ com a superfície externa, **(g)** orbital HOMO da interação da molécula de CO₂ com a superfície interna, **(h)** orbital LUMO da interação da molécula de CO₂ com a superfície interna.....90

Figura 6.32: Imagens da simulação das interações do nanotubo N1 com a molécula g3 (O₂), em **(a)** interação da molécula com a superfície externa e em **(b)** interação da molécula com a superfície interna.....91

Figura 33: visão ampliada da interação da molécula de O₂ com a superfície externa do nanotubo, indicando os comprimentos das ligações químicas entre os átomos de oxigênios e entre um átomo da molécula de oxigênio com um átomo de zircônio do nanotubo.92

Figura 34: Imagens dos orbitais HOMO e LUMO, **(a)** orbital HOMO do nanotubo N1, **(b)** orbital LUMO do nanotubo N1, **(c)** orbital HOMO do O₂, **(d)** orbital LUMO do O₂, **(e)** orbital HOMO da interação da molécula de O₂ com a superfície externa, **(f)** orbital LUMO da interação da molécula de O₂ com a superfície externa, **(g)** orbital HOMO da interação da molécula de O₂ com a superfície interna, **(h)** orbital LUMO da interação da molécula de O₂ com a superfície interna.....94

Figura 6.35: Ilustrações das interações do nanotubo N1 com a molécula g4 (H₂O), em **(a)** interação da molécula com a superfície externa e em **(b)** interação da molécula com a superfície interna.95

Figura 36: Imagens das interações do nanotubo N1 com a molécula g4(H₂O) evidenciando os comprimentos de ligações e de interações, em **(a)** interação da molécula com a superfície externa e em **(b)** interação da molécula com a superfície interna.96

Figura 6.37: Imagens dos orbitais HOMO e LUMO, **(a)** orbital HOMO do nanotubo N1, **(b)** orbital LUMO do nanotubo N1, **(c)** orbital HOMO do H₂O, **(d)** orbital LUMO do H₂O, **(e)** orbital HOMO da interação da molécula de H₂O com a superfície externa, **(f)** orbital LUMO da interação da molécula de H₂O com a superfície externa, **(g)** orbital HOMO da interação da molécula de H₂O com a superfície interna, **(h)** orbital LUMO da interação da molécula de H₂O com a superfície interna.....98

Figura 6.38: Ilustrações das interações do nanotubo N1 com a molécula g5 (CH₂O), em **(a)** interação da molécula com a superfície externa e em **(b)** simulação da interação da molécula com a superfície interna.99

Figura 6.39: visão ampliada da interação da molécula de CH₂O com a superfície externa do nanotubo, indicando os comprimentos das ligações químicas entre os átomos de oxigênios e entre um átomo da molécula de oxigênio com um átomo de zircônio do nanotubo. 100

Figura 6.40: Imagens dos orbitais HOMO e LUMO, **(a)** orbital HOMO do nanotubo N1, **(b)** orbital LUMO do nanotubo N1, **(c)** orbital HOMO do CH₂O, **(d)** orbital LUMO do CH₂O, **(e)** orbital HOMO da interação da molécula de CH₂O com a superfície externa, **(f)** orbital LUMO da interação da molécula de CH₂O com a superfície externa, **(g)** orbital HOMO da interação da molécula de CH₂O com a superfície interna, **(h)** orbital LUMO da interação da molécula de CH₂O com a superfície interna..... 102

Figura 6.41: Imagens dos clusters formados após as simulações do nanotubo N1 com a molécula g6 (N₂), em **(a)** imagem da simulação da interação da molécula N₂ com a superfície externa do nanotubo e em **(b)** simulação da interação da molécula de N₂ com a superfície interna. 104

Figura 42: Imagem da geometria do cluster formado após a simulação da interação da molécula N₂ com a superfície externa do nanotubo. 105

Figura 6.43: Imagens dos orbitais HOMO e LUMO, **(a)** orbital HOMO do nanotubo N1, **(b)** orbital LUMO do nanotubo N1, **(c)** orbital HOMO do N₂, **(d)** orbital LUMO do N₂, **(e)** orbital HOMO da interação da molécula de N₂ com a superfície externa, **(f)** orbital LUMO da interação da molécula de N₂ com a superfície externa, **(g)** orbital HOMO da interação da molécula de N₂ com a superfície interna, **(h)** orbital LUMO da interação da molécula de N₂ com a superfície interna. 106

Figura 6.44: Imagens dos clusters formados após as simulações do nanotubo N1 com a molécula g7 (H₂), em **(a)** imagem da simulação da interação da molécula H₂ com a superfície externa do nanotubo e em **(b)** simulação da interação da molécula de H₂ com a superfície interna. 108

Figura 6.45: Imagem da geometria do cluster formado após a simulação da interação da molécula H₂ com a superfície externa do nanotubo N1..... 108

Figura 6.46: Imagens dos orbitais HOMO e LUMO, **(a)** orbital HOMO do nanotubo N1, **(b)** orbital LUMO do nanotubo N1, **(c)** orbital HOMO do H₂, **(d)** orbital LUMO do H₂, **(e)** orbital HOMO da interação da molécula de H₂ com a superfície externa, **(f)** orbital LUMO da interação da molécula de H₂ com a superfície externa, **(g)** orbital HOMO da

interação da molécula de H₂ com a superfície interna, **(h)** orbital LUMO da interação da molécula de H₂ com a superfície interna..... 110

Figura 6.47: Imagens dos clusters formados após as simulações do nanotubo N1 com a molécula g7 (CH₄), em **(a)** imagem da simulação da interação da molécula CH₄ com a superfície externa do nanotubo e em **(b)** simulação da interação da molécula de CH₄ com a superfície interna. 112

Figura 6.48: Imagem ampliada dos clusters obtidos pela interação da molécula de CH₄ com o nanotubo N1, em (a) imagem obtida pela interação do metano com a superfície externa e (b) imagem obtida pela interação com a superfície interna..... 113

Figura 6.49: Imagens dos orbitais HOMO e LUMO, **(a)** orbital HOMO do nanotubo N1, **(b)** orbital LUMO do nanotubo N1, **(c)** orbital HOMO do N₂, **(d)** orbital LUMO do N₂, **(e)** orbital HOMO da interação da molécula de N₂ com a superfície externa, **(f)** orbital LUMO da interação da molécula de N₂ com a superfície externa, **(g)** orbital HOMO da interação da molécula de N₂ com a superfície interna, **(h)** orbital LUMO da interação da molécula de N₂ com a superfície interna. 114

Figura 6.50: Ilustrações das interações do nanotubo N1 com a molécula g4 (H₂O), em **(a)** interação da molécula com a superfície externa e em **(b)** interação da molécula com a superfície interna. 116

Figura 6.51: Imagens das interações do nanotubo N1 com a molécula g4(H₂O) evidenciando os comprimentos de ligações e de interações, em **(a)** interação da molécula com a superfície externa e em **(b)** interação da molécula com a superfície interna. 117

Figura 6.52: Imagens dos orbitais HOMO e LUMO, **(a)** orbital HOMO do nanotubo N1, **(b)** orbital LUMO do nanotubo N1, **(c)** orbital HOMO do NH₃, **(d)** orbital LUMO do NH₃, **(e)** orbital HOMO da interação da molécula de NH₃ com a superfície externa, **(f)** orbital LUMO da interação da molécula de NH₃ com a superfície externa, **(g)** orbital HOMO da interação da molécula de NH₃ com a superfície interna, **(h)** orbital LUMO da interação da molécula de NH₃ com a superfície interna..... 119

Figura 6.53: Ilustrações das interações do nanotubo N1 com a molécula g4 (H₂O), em **(a)** interação da molécula com a superfície externa e em **(b)** interação da molécula com a superfície interna. 121

Figura 6.54: Imagens dos orbitais HOMO e LUMO, **(a)** orbital HOMO do nanotubo N1, **(b)** orbital LUMO do nanotubo N1, **(c)** orbital HOMO do C₂H₄O₂, **(d)** orbital LUMO do C₂H₄O₂, **(e)** orbital HOMO da interação da molécula de C₂H₄O₂ com a superfície externa, **(f)** orbital LUMO da interação da molécula de C₂H₄O₂ com a superfície

externa, **(g)** orbital HOMO da interação da molécula de $C_2H_4O_2$ com a superfície interna, **(h)** orbital LUMO da interação da molécula de $C_2H_4O_2$ com a superfície interna. 123

Figura 6.55: Imagens dos clusters formados após as simulações do nanotubo N1 com a molécula g11 (SO_2), em **(a)** imagem da simulação da interação da molécula SO_2 com a superfície externa do nanotubo e em **(b)** simulação da interação da molécula de SO_2 com a superfície interna..... 125

Figura 6.56: Imagem da geometria do cluster formado após a simulação da interação da molécula SO_2 com a superfície externa do nanotubo..... 125

Figura 6.57: Imagens dos orbitais HOMO e LUMO, **(a)** orbital HOMO do nanotubo N1, **(b)** orbital LUMO do nanotubo N1, **(c)** orbital HOMO do N_2 , **(d)** orbital LUMO do N_2 , **(e)** orbital HOMO da interação da molécula de N_2 com a superfície externa, **(f)** orbital LUMO da interação da molécula de N_2 com a superfície externa, **(g)** orbital HOMO da interação da molécula de N_2 com a superfície interna, **(h)** orbital LUMO da interação da molécula de N_2 com a superfície interna. 127

Figura 6.58: Quadro contendo energias de interação das moléculas estudadas com o nanotubo SWZNT-r, 110, n8m2, rotz, obtidas pelo método semi-empirico PM7 e *ab initio* utilizando as bases LANL2DZ E 3-21G..... 129

Figura 6.59: **(a)** orbital HOMO da molécula de CH_4 (externa), **(b)** orbital LUMO da molécula de CH_4 (externa), **(c)** orbital HOMO da molécula de CH_4 (interna), **(d)** orbital LUMO da molécula de CH_4 (interna), **(e)** orbital HOMO da molécula de H_2 (externa) e **(f)** orbital LUMO da molécula de H_2 (externa) **(g)** orbital HOMO da molécula de H_2 (interna), **(h)** orbital LUMO da molécula de H_2 (interna), **(i)** orbital HOMO da molécula de N_2 (externa), **(j)** orbital LUMO da molécula de N_2 (externa), **(k)** orbital HOMO da molécula de N_2 (interna) e **(l)** orbital LUMO da molécula de N_2 (interna). 130

Figura 6.60: Orbitais HOMO dos clusters formados pelas interações das moléculas polares e apolares contendo oxigênio com o nanotubo N1, **(a)** CH_2O , **(b)** CO , **(c)** $C_2H_4O_2$, **(d)** NH_3 , **(e)** O_2 , **(f)** H_2O , **(g)** SO_2 e **(h)** CO_2 131

Figura 6.61: Gráficos das densidades de estado (DOS) do nanotubo N1 e dos clusters formados pelas simulações das interações das moléculas estudadas com as superfícies externa e interna do nanotubo N1, **(a)** H_2 , **(b)** N_2 , **(c)** CH_4 , **(d)** O_2 , **(e)** CO_2 , **(f)** CO , **(g)** H_2O , **(h)** CH_2O , **(i)** $C_2H_4O_2$, **(j)** NH_3 e **(k)** SO_2 133

Figura 6.62: Grafico das energias de interação (E.I.) das moléculas estudadas com as superfícies externa e interna dos nanotubos, **(a)** CH_4 , **(b)** H_2 , **(c)** N_2 , **(d)** O_2 , **(e)** CO_2 , **(f)** CO , **(g)** NO_2 , **(h)** SO_2 , **(i)** H_2O , **(j)** CH_2O , **(k)** NH_3 e **(l)** $C_2H_4O_2$ 142

Figura 6.63: Grafico das energias de interação de todas as moléculas com as superfícies dos dez nanotubos utilizados na simulação das interações, em **(a)** interações com a superfície interna e em **(b)** interações com a superfície externa. 146

Figura 6.64: Imagens dos *clusters* obtidos pelas simulações das interações das moléculas **(a)** CO₂, **(b)** O₂ e **(c)** N₂ com o nanotubo N1. 147

LISTA DE TABELAS

- Tabela 2.1:** Exemplos de tipos de sensores mistos utilizando dióxido de zircônio em forma de filmes estabilizado com ítrio (YSZ), indicando o tipo de gás detectado e a faixa ou temperatura de operação (Top).30
- Tabela 5.2:** Representação das coordenadas dos átomos para formar a célula unitária da morfologia cúbica do ZrO_2 em função dos parâmetros de rede.38
- Tabela 5.3:** Coordenadas fracionárias dos átomos na célula unitária da morfologia cúbica do dióxido de zircônio.39
- Tabela 5.4:** Coordenadas fracionárias dos átomos da estrutura de repetição, em função os parâmetros de rede da célula unitária do rutilo.44
- Tabela 6.5:** Valores de energia total (E), gap, valores de dipolo e energias dos planos pelo número de unidades para $\{(ZrO_2)_2\}_m$, (SWZNT-r, 110, rotz).....66
- Tabela 6.6:** Valores de energia total (E), gap, valores de dipolo e energias dos planos pelo número de unidades para $\{(ZrO_2)_2\}_m$, (SWZNT-r , 110, rotx).....67
- Tabela 6.7:** Representação da energia de modelos isômeros, destacando a mais estável.68
- Tabela 6.8:** Valores de energia total (E), gap, valores de dipolo e energias dos planos pelo número de unidades para os modelos de nanotubos $\{(ZrO_2)_4\}_m$, (SWZNT-c, 110, rotz).68
- Tabela 6.9:** Valores de energia total (E), gap, valores de dipolo e energias dos planos pelo número de unidades para os modelos de nanotubos $\{(ZrO_2)_4\}_m$, (SWZNT-c, 110, rotx).69
- Tabela 6.10:** Valores de energia total (E), gap, valores de dipolo e energias dos planos pelo número de unidades para os modelos de nanotubos $\{(ZrO_2)_4\}_m$, (SWZNT-c, 111, rotz).69
- Tabela 6.11:** Representação da energia de modelos de nanotubos (SWZNT-c, 110, rotz) isômeros, destacando a energia da estrutura mais estável.70
- Tabela 6.12:** Representação da energia de modelos de nanotubos (SWZNT-c, 111, rotz) isômeros, destacando a energia da estrutura mais estável.70

Tabela 6.13: Estabilidade das estruturas $\{[(\text{ZrO}_2)_4]_n\}_m$, (SWZNT-c, 110, rotz), $\{[(\text{ZrO}_2)_4]_n\}_m$, (SWZNT-c, 110, rotx) e $\{[(\text{ZrO}_2)_4]_n\}_m$, (SWZNT-c, 111, rotz).....	71
Tabela 6.14: Estabilidade dos isômeros do rutilo e da forma cúbica.	71
Tabela 6.15: Representação dos modelos de nanotubos utilizados na interação com gases.....	76
Tabela 6.16: Moléculas utilizadas no estudo das interações com os nanotubos e suas abreviações.....	79
Tabela 6.17: Valores de <i>gap</i> obtidos para o nanotubo e para a estrutura após a simulação da interação das moléculas estudadas com a superfície externa do nanotubo SWZNT-r, 110, n8m2, rotz, obtidos pelo método semi-empírico e <i>ab initio</i> utilizando as bases LANL2DZ E 3-21G.....	82
Tabela 6.18: Valores de <i>gap</i> obtidos para o nanotubo e para a estrutura após a simulação da interação das moléculas estudadas com a superfície interna do nanotubo SWZNT-r, 110, n8m2, rotz, obtidos pelo método semi-empírico e <i>ab initio</i> utilizando as bases LANL2DZ E 3-21G.....	83
Tabela 6.19: Redução nos valores do <i>gap</i> do nanotubo para a estrutura obtida pela interação da molécula com o nanotubo nas superfícies externa e interna.	83
Tabela 6.20: Energia de interação das moléculas com as superfícies interna e externa do nanotubo N1 obtida através de cálculo semi-empírico PM7.....	86
Tabela 21: Redução nos valores do <i>gap</i> do nanotubo para a estrutura obtida pela interação da molécula com o nanotubo nas superfícies externa e interna.	89
Tabela 6.22: Redução nos valores do <i>gap</i> do nanotubo para a estrutura obtida pela interação da molécula com o nanotubo nas superfícies externa e interna.	93
Tabela 6.23: Redução nos valores do <i>gap</i> do nanotubo para a estrutura obtida pela interação da molécula com o nanotubo nas superfícies externa e interna.	94
Tabela 6.24: Redução nos valores do <i>gap</i> do nanotubo para a estrutura obtida pela interação da molécula com o nanotubo nas superfícies externa e interna.	101

Tabela 25: Redução nos valores do *gap* do nanotubo para a estrutura obtida pela interação da molécula com o nanotubo nas superfícies externa e interna. 105

Tabela 6.26: Valores de *gap* do nanotubo N1 e dos *clusters* obtidos pelas interações das moléculas com as superfícies externa e interna, obtidos pelos métodos semi-empíricos PM7 e *ab initio* utilizando as bases LANL2DZ e 3-21G. 109

Tabela 6.27: Redução nos valores do *gap* do nanotubo para a estrutura obtida pela interação da molécula com o nanotubo nas superfícies externa e interna. 113

Tabela 28: Valores de *gap* do nanotubo N1 e dos *clusters* obtidos pelas interações da molécula de amônia com as superfícies externa e interna, calculados pelos métodos semi-empíricos PM7 e *ab initio* utilizando as bases LANL2DZ e 3-21G. 118

Tabela 29: Valores de *gap* do nanotubo N1 e dos *clusters* obtidos pelas interações das moléculas com as superfícies externa e interna, obtidos pelos métodos semi-empíricos PM7 e *ab initio* utilizando as bases LANL2DZ e 3-21G. 122

Tabela 30: Redução nos valores do *gap* do nanotubo para a estrutura obtida pela interação da molécula com o nanotubo nas superfícies externa e interna. 126

Tabela 6.31: Valores dos orbitais HOMO, LUMO e GAP obtidos para os *clusters* formados pelas simulações das interações entre as moléculas estudadas e a superfície externa do nanotubo N1, obtidos pelo método *ab initio* utilizando a base LANL2DZ..... 136

Tabela 6.32: Valores dos orbitais HOMO, LUMO e GAP obtidos para os *clusters* formados pelas simulações das interações entre as moléculas estudadas e a superfície externa do nanotubo N1, obtidos pelo método semi-empírico PM7. 136

Tabela 6.33: Valores dos orbitais HOMO, LUMO e GAP obtidos para os *clusters* formados pelas simulações das interações entre as moléculas estudadas e a superfície interna do nanotubo N1, obtidos pelo método *ab initio* utilizando a base LANL2DZ..... 137

Tabela 6.34: Valores dos orbitais HOMO, LUMO e GAP obtidos para os *clusters* formados pelas simulações das interações entre as moléculas estudadas e a superfície interna do nanotubo N1, obtidos pelo método semi-empírico PM7. 137

LISTA DE ABREVIATURAS

a, b, c, α , β , γ - Parâmetros da célula unitária

DFT - Teoria do Funcional da Densidade

E - Energia total

E_p - Energia do plano cristalino

E_{ub} - Energia da unidade básica de repetição

HCs - Hidrocarbonetos

HF - Hartree Fock

HOMO - Highest Occupied Molecular Orbital

LUMO - Lowest Unoccupied Molecular Orbital

m - Número de níveis

n - Quantidade de unidades básicas por nível

N° - Número da estrutura

nu - Número de unidades básicas

PM7 - Parametric Method 7

RE - Eletrodo de referência

rotx - Rotação em torno do eixo x

rotz - Rotação em torno do eixo z

RX - Matriz de rotação no eixo x

RZ - Matriz de rotação no eixo z

SE - Eletrodo de seleção

SEM - Microscopia de escaneamento eletrônico

SWZNT-c - Nanotubos de dióxido de zircônio de parede simples de morfologia cúbica

SWZNT-r - Nanotubos de dióxido de zircônio de parede simples obtidos do rutilo

ZS-c - Superfície de zircônia modelada a partir da morfologia cúbica

ZS-r - Superfície de zircônia modelada a partir do rutilo

T - Matriz de translação em x

TEM - Microscopia de escaneamento eletrônico

Top - Temperatura de operação

YZS - Superfície de zircônia dopada com ítrio

ZS - Superfície de zircônia

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	25
2	REFERENCIAL TEÓRICO	27
2.1	DIÓXIDO DE ZIRCÔNIO.....	27
2.2	NANOTUBOS DE DIÓXIDO DE ZIRCÔNIO	28
2.3	UTILIZAÇÃO DO DIÓXIDO DE ZIRCÔNIO EM SENSORES	29
3	MÉTODOS TEÓRICOS	31
4	OBJETIVOS.....	35
4.1	OBJETIVO GERAL	35
4.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	35
5	METODOLOGIA	36
5.1	MODELAGEM DOS CRISTAIS E OBTENÇÃO DOS PLANOS CRISTALINOS 36	
5.1.1	MODELAGEM DOS CRISTAIS E OBTENÇÃO DOS PLANOS CRISTALINOS DA MORFOLOGIA CÚBICA	36
5.1.2	MODELAGEM DOS CRISTAIS E DOS PLANOS CRISTALINOS UTILIZANDO A FORMA DE RUTILO	42
5.2	REORIENTAÇÃO DOS PLANOS MODELADOS	45
5.3	OBTENÇÃO DOS MODELOS DE NANOTUBOS.....	48
5.3.1	ENROLAMENTO DOS PLANOS CRISTALINOS COM ROTAÇÃO EM Z 49	
5.3.2	ENROLAMENTO DOS PLANOS CRISTALINOS COM ROTAÇÃO EM X 50	
5.4	INTERAÇÃO DOS NANOTUBOS COM MOLÉCULAS.....	52
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	53
6.1	OBTENÇÃO DOS MODELOS DOS CRISTAIS E DOS PLANOS CRISTALINOS	53
6.2	OS MODELOS DE NANOTUBOS DE ZrO_2	60
6.2	SIMULAÇÃO DAS INTERAÇÕES DOS NANOTUBOS DE DIÓXIDO DE ZIRCÔNIO COM MOLÉCULAS	76
6.2.1	INTERAÇÃO DA MOLÉCULA DE MONÓXIDO DE CARBONO (CO) COM O NANOTUBO N1	80
6.2.2	INTERAÇÃO DA MOLÉCULA DE DIÓXIDO DE CARBONO (CO ₂) COM O NANOTUBO N1	87
6.2.3	INTERAÇÃO DA MOLÉCULA OXIGÊNIO (O ₂) COM O NANOTUBO N1 91	
6.2.4	INTERAÇÃO DA MOLÉCULA DE ÁGUA (H ₂ O) COM O NANOTUBO N1 95	

6.2.5	INTERAÇÃO DA MOLÉCULA DE METANAL (CH ₂ O) COM O NANOTUBO N1	99
6.2.6	INTERAÇÃO DA MOLÉCULA DE NITROGÊNIO (N ₂) COM O NANOTUBO N1	103
6.2.7	INTERAÇÃO DA MOLÉCULA DE HIDROGÊNIO (H ₂) COM O NANOTUBO N1	107
6.2.8	INTERAÇÃO DA MOLÉCULA DE METANO (CH ₄) COM O NANOTUBO N1	111
6.2.9	INTERAÇÃO DA MOLÉCULA DE AMÔNIA (NH ₃) COM O NANOTUBO N1	115
6.2.10	INTERAÇÃO DA MOLÉCULA DE ÁCIDO ETANOICO (C ₂ H ₄ O ₂) COM O NANOTUBO N1	120
6.2.11	INTERAÇÃO DA MOLÉCULA DE DIÓXIDO DE ENXOFFE (SO ₂) COM O NANOTUBO N1	124
6.2.12	COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS DOS CÁLCULOS SEMI-EMPÍRICOS E <i>AB INITIO</i> DAS SIMULAÇÕES DAS INTERAÇÕES ENTRE O NANOTUBO N1 E AS MOLÉCULAS ESTUDADAS	128
6.2.13	ANÁLISE DA DENSIDADE DE ESTADO (DOS) DOS <i>CLUSTERS</i> FORMADOS PELAS INTERAÇÕES DAS MOLÉCULAS COM O NANOTUBO N1	132
6.2.8	INTERAÇÕES DAS MOLÉCULAS ESTUDADAS COM OS NANOTUBOS N1, N2, N3, N4, N5, N6, N7, N8, N9 E N10.....	138
7	CONCLUSÃO	147
8	REFERÊNCIAS	149
	APÊNDICE A – Algoritmos desenvolvidos na linguagem Shell Bash do Linux para a construção dos modelos dos cristais, planos e nanotubos de dióxido de zircônio na morfologia cúbica e em forma de rutilo	155

1 INTRODUÇÃO

A globalização tem apresentado novos cenários na área do desenvolvimento da pesquisa científica. Na era da informação digital e do desdobramento dos limites e fronteiras do conhecimento, a química tem denotado novos olhares aos locus de pesquisa. Com a evolução da tecnologia, o mercado demanda cada vez mais inovações, assim a área da pesquisa vai evoluindo. No que tange ao universo científico da Química, as investigações teóricas de compostos manométricos têm ganhado destaque (LYAPUNOVA; MOROZOV; NAIMARK, 2017).

Entre os compostos que despertam grande interesse na área científica e em aplicações tecnológicas, estão as substâncias formadas pelos elementos do grupo 4 da tabela periódica (GU et al., 2009), principalmente as dos elementos titânio (BAUER et al., 2009) e zircônio (DAVIS; GANESAN, 1979), que já possuem uma grande área de aplicação, destacando-se a utilização do titânio em ligas metálicas de alta resistência e os compostos de zircônio na formação de materiais cerâmicos (NAGARAJAN; SARAVANAKANNAN; CHANDIRAMOULI, 2014) e na construção de sensores de gases (AKBAR; DUTTA; LEE, 2006) (SUN et al., 2013).

As investigações teóricas de compostos manométricos contribuem para o entendimento de suas propriedades (LYAPUNOVA; MOROZOV; NAIMARK, 2017), tais como resistência mecânica, elétricas, eletrônicas ou magnéticas que dependem da morfologia (NAGARAJAN; SARAVANAKANNAN; CHANDIRAMOULI, 2014), das dimensões da estrutura (ESPINOZA-GONZÁLEZ et al., 2011), de dopagens (GALLINO; VALENTIN; PACCHIONI, 2011) ou de criação de defeitos na estrutura (ESPOSITO et al., 2016).

Dentre os compostos nanométricos estudados estão os nanotubos, substâncias de conformação cilíndrica, que possuem seu primeiro relato de síntese em 1991 por Sumio Iijima, que sintetizou nanotubos de carbono (GOATE; APP, 1991) e em 1996 Patrick Hoyer sintetizou os primeiros nanotubos inorgânicos (HOYER, 1996).

Os nanotubos formados por óxidos de titânio são bastante relatados na literatura (LIU et al., 2013), tanto relatos experimentais (ROY; BERGER; SCHMUKI, 2011) quanto teóricos (DARGOUTHY; MINOT; TANGOUR, 2016), em contrapartida os nanotubos de dióxido de zircônio são menos estudados. Bandura e colaboradores,

estudou a estabilidade de nanotubos de dióxido de zircônio modelados a partir das morfologias cúbica, tetragonal e monoclínica, utilizando cálculos *ab initio* DFT/B3LYP, com as bases 3-21G (BANDURA; EVARESTOV, 2012).

O dióxido de zircônio é amplamente estudado como material utilizado na construção de sensores de gases (TANAKA et al., 2014). Sua estabilidade térmica e resistência à corrosão permitem a aplicação destes sensores em ambientes com temperaturas elevadas e que possuem substâncias corrosivas (KOROTCENKOV, 2007) e sensores de gases construídos com materiais de dióxido de zircônio porosos são mais eficientes nestas aplicações que materiais não porosos (LIANG et al., 2011).

A utilização de nanotubos de dióxido de zircônio como sensores de gases são pouco estudados, sendo que até o presente momento não se encontrou relatos de estudos teóricos da interação destes compostos com moléculas de CO, CO₂, O₂, H₂O, CH₂O (metanal), N₂, H₂, CH₄, NH₃, C₂H₄O₂ (ácido etanoico) e SO₂, com a finalidade de verificar a possibilidades de sua utilização como sensores destas substâncias.

Nesta perspectiva, o presente trabalho descreve o estudo da estabilidade e das propriedades eletrônicas de nanotubos (Single-walls) de dióxido de zircônio modelados a partir dos planos cristalinos (110) e (111), da morfologia cúbica, e do plano (110) considerando a estrutura do rutilo e a interação destas estruturas com as moléculas de CO, CO₂, O₂, H₂O, CH₂O (metanal), N₂, H₂, CH₄, NH₃, C₂H₄O₂ (ácido etanoico) e SO₂, utilizando-se os métodos semi-empírico PM7, e *ab initio* B3LYP com as bases 3-21G e LANL2DZ.

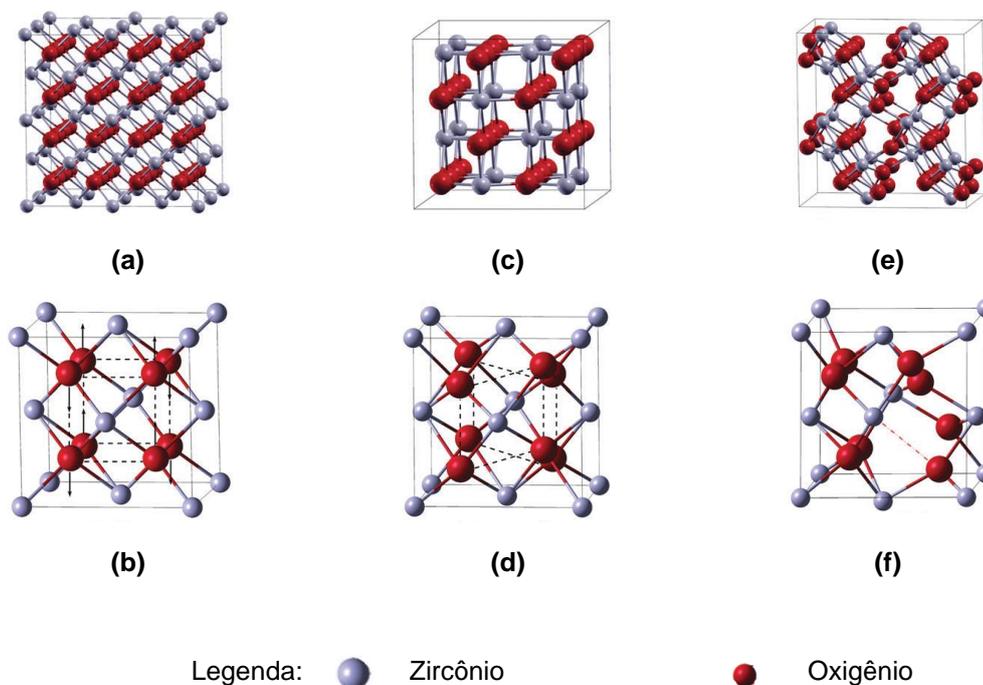
Através deste conjunto de procedimentos, a presente pesquisa científica tem como objetivo encontrar respostas para as determinadas questões propostas para o desenvolvimento do estudo dos nanotubos de dióxido de zircônio e suas interações com moléculas de maneira a produzir novos conhecimentos que visem o benefício da ciência.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 DIÓXIDO DE ZIRCÔNIO

O dióxido de zircônio possui pelo menos cinco morfologias. As três morfologias mais comuns são: monoclinica, mais estável até 1400 K; tetragonal, mais estável em temperaturas acima de 1400 K até 2600 K e cúbica, mais estável em temperaturas superiores a 2600 K (GALLINO; VALENTIN; PACCHIONI, 2011). A Figura 2.1 mostra a representação de três estruturas cristalinas do dióxido de zircônio: na imagem **(a)** tem se a representação cristalina da morfologia cúbica, na imagem **(b)** tem se a representação da célula unitária da morfologia cúbica, na imagem **(c)** tem se a representação cristalina da morfologia tetragonal, na imagem **(d)** tem se a representação da célula unitária da morfologia tetragonal, na imagem **(e)** tem se a representação cristalina da morfologia monoclinica e na imagem **(f)** tem se a representação da célula unitária da morfologia monoclinica.

Figura 2.1: Formas cristalinas do dióxido de zircônio: **(a)** representação cristalina da morfologia cúbica, **(b)** célula unitária da morfologia cúbica, **(c)** representação cristalina da morfologia tetragonal, **(d)** representação da célula unitária da morfologia tetragonal, **(e)** representação cristalina da morfologia monoclinica e **(f)** representação da célula unitária da morfologia monoclinica.



Fonte: GALLINO; VALENTIN; PACCHIONI, 2011. Adaptado pelo autor

O dióxido de zircônio possui propriedades notáveis e de grande interesse científico e comercial como resistência à fratura (KISI; HOWARD, 1998), quimicamente inerte, principalmente a estrutura cúbica (KRISHNAN; HAYASHI; OGURA, 2008), possui características de isolante térmico (CLARKE; LEVI, 2003), utilizado em células de combustíveis e como catalisador ácido-base (CHARPENTIER et al., 2000), possui propriedades magnéticas quando dopado com nitrogênio (ALBANESE et al., 2016), é fotoativo quando dopado com cério (GIONCO et al., 2014), é utilizado na contenção de radiação (MELDRUM; BOATNER; EWING, 2002) e é bastante utilizado na construção de sensores de gases (MIURA et al., 1998).

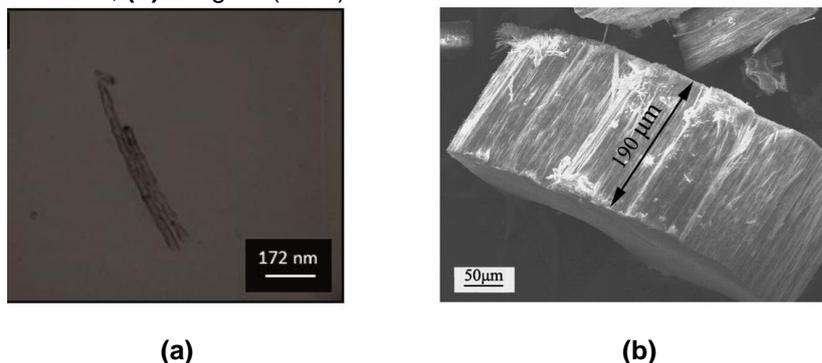
2.2 NANOTUBOS DE DIÓXIDO DE ZIRCÔNIO

O aprimoramento das técnicas de síntese de nanotubos inorgânicos (MACAK et al., 2007) como a anodização, o método sol-gel (BERGER; JAKUBKA; SCHMUKI, 2008), (MURATORE et al., 2010), (BRAMMER; FRANDSEN; JIN, 2012), (JIANG et al., 2014) e a utilização de moldes para síntese de nanoestruturas metálicas (ZHU et al., 2008), (GU et al., 2009) contribuíram para o estudo de vários tipos de nanotubos inorgânicos, tais como: nanotubos de dióxido de titânio, arseneto de gálio, óxido de zinco e dióxido de zircônio.

Os nanotubos de dióxido de zircônio são resistentes à altas temperaturas e à corrosão, são utilizados como biosensores (FRANDSEN et al., 2011), catalisadores (ZHAO et al., 2011), tratamento de resíduos (RAMAMURTHY et al., 2011), (ISMAIL et al., 2011), na indústria microeletrônica (BAO et al., 2002) e como sensores de gases (BAO et al., 2002).

Na Figura 2.2 são apresentadas algumas imagens de nanotubos de dióxido de zircônio, a imagem **(a)** mostra dois nanotubos de dióxido de zircônio, obtida por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e a imagem **(b)** mostra um bloco de nanotubos de dióxido de zircônio, obtida por microscopia de escaneamento eletrônico (SEM).

Figura 2.2: Imagens de nanotubos de dióxido de zircônio: **(a)** imagem (TEM) longitudinal de dois nanotubos de ZrO_2 , **(b)** imagem (SEM) de um bloco de nanotubos de dióxido de zircônio.



*SEM (Microscopia de escaneamento eletrônico). *TEM (Microscopia eletrônica de transmissão).

Fonte: (ZHAO et al., 2008), imagens adaptadas pelo autor.

O primeiro estudo teórico de nanotubos de dióxido de zircônio, descrito na literatura, foi publicado por Bandura em 2012 (BANDURA; EVARESTOV, 2012), no qual foram estudadas as estabilidades de estruturas modeladas a partir das morfologias cúbicas, tetragonal e monoclinica do dióxido de zircônio, utilizando-se cálculos *ab initio* B3LYP com a função de base 3-21G. Desde então foram encontrados mais dois estudos teóricos de nanotubos de dióxido de zircônio relacionados aos módulos de Young das estruturas, realizados por Muhammad e colaboradores (MUHAMMAD et al., 2015; MUHAMMAD; AWANG, 2016).

2.3 UTILIZAÇÃO DO DIÓXIDO DE ZIRCÔNIO EM SENSORES

O dióxido de zircônio pode ser utilizado na fabricação de sensores de gases (YAMAZOE; MIURA, 1994), suportando altas temperaturas (MIURA et al., 2000), e pode apresentar boa seletividade, principalmente quando associado a outros elementos como o ítrio. Existem uma vasta gama de sensores que utilizam filmes de dióxido de zircônio estabilizados com ítrio (YSZ). Na Tabela 2.1 são mostrados exemplos de sensores mistos, para detecção de vários tipos de gases, nos quais se utilizam filmes de dióxido de zircônio estabilizados com ítrio acoplados a vários tipos de eletrodos de seleção (SE) e eletrodos de referência (RE), bem como a temperatura ou a faixa de temperatura de operação (Top) do equipamento.

Tabela 2.1: Exemplos de tipos de sensores mistos utilizando dióxido de zircônio em forma de filmes estabilizado com ítrio (YSZ), indicando o tipo de gás detectado e a faixa ou temperatura de operação (Top).

Estrutura do sensor SE YSZ RE	Tipo de gás	TOP °C	Referência
Au YSZ Pt	HCS	700	(THIEMANN et al., 1996)
Au(+Ta ₂ O ₅) YSZ Pt	HCS	600-750	(HIBINO; KAKIMOTO; SANO, 1999)
In ₂ O ₃ (+MnO ₂) YSZ Pt	HCS	600	(HIBINO, 1999)
CdO YSZ Pt	HCS	600	(MIURA et al., 2000)
Au-Ga ₂ O ₃ YSZ Pt	HCS	700	(WESTPHAL; JAKOBS; GUTH, 2001)
Pt YSZ Pr ₆ O ₁₁	HCS	800	(INABA; SAJI; SAKATA, 2005)
SnO ₂ /nano-Al ₂ O ₃ /NiO(+Al ₂ O ₃) YSZ Pt	HCS	25-100	(SATO; BREEDON; MIURA, 2013)
CdMn ₂ O ₄ YSZ Pt	NO _x	500-600	(MIURA et al., 1996)
NiO (+Au) YSZ Pt	NO _x	600-800	(PLASHNITSA et al., 2008)
CuO YSZ Pt	NO _x	550	(BREEDON; ZHUIYKOV; MIURA, 2012)
MnCr ₂ O ₄ YSZ Pt	NO _x	650	(YIN et al., 2013)
CuO YSZ Pt	H ₂	400-600	(LU; MIURA; YAMAZOE, 1996)
SnO ₂ (+YSZ) YSZ Pt	H ₂	600	(YAMAGUCHI et al., 2012)
ZnO-Zn ₃ Ta ₂ O ₈ YSZ Pt	H ₂	600	(ANGGRAINI; BREEDON; MIURA, 2013)
MoO ₃ YSZ Pt	NH ₃	500	(KIDA et al., 2006)
Au YSZ Pt	NH ₃	600	(SEKHAR et al., 2010)
In ₂ O ₃ YSZ LaCoO ₃	NH ₃	700	(LEE et al., 2013)
Au-Co ₃ O ₄ YSZ Pt	CO	300	(WU et al., 2003)
Rh YSZ Pt	CO	50-400	(PLASHNITSA; ANGGRAINI; MIURA, 2011)
Au(+YSZ) YSZ Pt	CO	500	(STRIKER et al., 2013)

HCS - Esta representação indica que o gás é um hidrocarboneto.

O dióxido de zircônio também pode ser utilizado na construção de sensores de outras substâncias como o oxigênio (KOROTCENKOV, 2007), o dióxido de carbono (MIURA et al., 1995), (SHIMIZU; YAMASHITA, 2000), o dióxido de enxofre (UNEME; TAMURA; IMANAKA, 2013), o metanal (MA et al., 2016) e o sulfeto de hidrogênio (GUAN et al., 2014).

A interação de gases com o dióxido de zircônio aumenta com a elevação da área superficial em materiais porosos, melhorando a capacidade de detecção (LIANG et al., 2011).

Nanocompósitos de dióxido de zircônio em nanotubos de carbono são investigados como possíveis materiais para serem utilizados como sensores (LYAPUNOVA; MOROZOV; NAIMARK, 2017).

Os nanotubos de dióxido de zircônio já sintetizados são materiais porosos (TSUCHIYA et al., 2005), em que os poros (diâmetros das estruturas) podem variar de 20 nm (JIANG et al., 2014) a 350 nm (GUO et al., 2009a) podendo ser sintetizados nas morfologias cúbica (ISMAIL et al., 2011), tetragonal e monoclínica (GUO et al., 2009b).

3 MÉTODOS TEÓRICOS

Os avanços tecnológicos ligados aos recursos computacionais, associados ao desenvolvimento de métodos de cálculo em química quântica e em análise de resultados, possibilitou à química teórica o estudo de estruturas maiores, tais como proteínas e sistemas cristalinos, gerando resultados confiáveis (KIRCHNER; NEESE, 2015).

A química teórica tem como base o estudo de estruturas e dinâmicas químicas que se baseiam na resolução da equação de Schrödinger, ao se determinar as funções de ondas permitidas e os níveis de energia. Esta equação, proposta pelo físico austríaco Erwin Schrödinger em 1926, associou o modelo atômico proposto pelo físico Niels Bohr às ideias quânticas de Planck. A equação (3.1) apresenta a equação de Schrödinger independente do tempo.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + U\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

Nesta equação Ψ representa a função de onda descrita por uma partícula de massa m em função confinada ao se deslocar ao longo de um eixo x em que $U\Psi$ representa uma função de energia potencial e E representa a energia. A equação de Schrödinger não relativística independente do tempo pode ser escrita utilizando a notação de operadores, mostrada na equação (3.2), na qual \hat{H} representa o operador Hamiltoniano.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.2)$$

O operador Hamiltoniano da energia, representado em sua forma expandida, pode ser obtido através da equação (3.3):

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1^2}{2m_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3.3)$$

Na equação (3.3) m_A representa a massa do núcleo, R_{AB} representa a distância nuclear entre os átomos A e B, ∇_i^2 e ∇_A^2 representam os operadores Laplacianos em relação ao enésimo elétron e o núcleo, Z_A e Z_B representam os números atômicos dos átomos A e B e r_{ij} corresponde ao raio entre os elétrons i e j . Os dois primeiros termos da equação correspondem à energia cinética dos elétrons e dos núcleos, o terceiro termo indica a atração entre os núcleos e os elétrons, o quarto termo indica a repulsão elétron-elétron e o quinto termo indica as repulsões núcleo-núcleo, portanto pode-se reescrever a equação (3.3) na forma da equação (3.4):

$$\hat{H} = T_e + T_N + V_{Ne} + V_e + V_n \quad (3.4)$$

Na equação (3.4) o termo T_e é o operador de energia cinética do elétron, T_N é o operador de energia cinética nuclear, V_{Ne} é o operador da interação núcleo-elétron,

V_e é o operador da energia potencial de repulsão elétron-elétron e V_n é o operador da energia potencial de repulsão núcleo-núcleo (SZABO; OSTLUND, 1996).

A Equação de Schrödinger possui soluções bastante complexas em termos de cálculos matemáticos, tornando-a aplicável com soluções exatas apenas para pequenos sistemas, como o átomo de hidrogênio. Para sistemas mais complexos, como os sistemas poliatômicos e átomos maiores, é possível fazer aproximações considerando parâmetros experimentais que possibilitem uma resolução mais simplificada, gerando resultados aproximados.

Uma dessas aproximações é a aproximação de Born-Oppenheimer. Nesta teoria o segundo termo da equação (3.3), que corresponde ao termo T_N da equação (3.4), é anulado e o quinto termo da equação (3.3), que corresponde ao termo V_N da equação (3.4) é considerado como uma constante, tornando a resolução da equação muito mais simples. Esta aproximação é possível porque considera os movimentos eletrônicos e nucleares de forma separada. Os elétrons se comportam como se o núcleo fosse estático e o núcleo é estudado considerando como se os elétrons fossem uma nuvem de carga. Estas considerações são possíveis porque a diferença das massas do núcleo e dos elétrons é muito grande, o que implica em uma grande diferença de velocidade dos elétrons nessas regiões (LEVINE, 2001).

Outros parâmetros químicos que foram utilizados para simplificar a resolução da equação de Schrödinger foram apresentados na teoria de Hartree-Fock, na década de 30 do século passado por Dr. Hartree e Dr. V. Fock. Esta teoria considera a aproximação de Born-Oppenheimer juntamente com o Princípio da Exclusão de Pauli em que não é permitido dois elétrons no mesmo estado quântico.

Esta teoria descreve o elétron por uma função (orbital), em que o movimento de cada elétron é independente da movimentação instantânea de outros elétrons, sendo complementada por Slater e Fock, na qual incorporaram cálculos que respeitavam o princípio de antissimetria da função de onda. Esta teoria tornou-se a base para o desenvolvimento da Teoria do Orbital Molecular (LEACH, 2001).

A equação de Hartree-Fock-Roothaan permite reescrever a equação de Hartree-fock na forma matricial de acordo com a equação (3.5) tornando a mais simples para sistemas poliatômicos.

$$FC = SC\xi \quad (3.5)$$

Na equação (3.5), F representa a matriz de Fock pela qual se calcula o efeito médio do campo de todos os elétrons sobre um elétron em um determinado orbital, S representa a matriz de recobrimento dos orbitais e ξ representa uma matriz diagonal na qual se calcula a energia de um elétron no orbital que ele ocupa (LEVINE, 2001).

Os métodos utilizados na mecânica quântica podem ser classificados em dois tipos, semi-empíricos e *ab initio*. Os métodos semi-empíricos utilizam parâmetros experimentais para realizar aproximações e considera apenas as interações dos elétrons de valência para realizar os cálculos (STEWART, 1989a), o que viabiliza a aplicação dessa metodologia para sistemas ou moléculas maiores, tais como proteínas e nanotubos. Estas aproximações diminuem a precisão dessa metodologia em relação aos métodos *ab initio*, mas permitem prever tendências e comportamentos de sistemas poliatômicos, tais como estabilidade, energia de ionização e energia dos orbitais (STEWART, 1989b). Esse tipo de aproximação diminui significativamente o tempo de cálculo, o que permite estudar sistemas maiores, quando comparados com a metodologia utilizada nos cálculos *ab initio*.

Os métodos semi-empíricos mais conhecidos e empregados são o MNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap), AM1 (Austin Model 1), RM1 (Recife Model 1), PM6 (Parametric Method 6) PM7 (Parametric Method 7). O último método desenvolvido foi o PM7, no qual foram parametrizados mais de 70 elementos da tabela periódica, envolvendo até alguns metais de transição (STEWART, 2007).

Os métodos *ab initio*, que significam “desde o princípio”, não se baseiam em parâmetros experimentais para simplificar os cálculos, eles têm como base modelos matemáticos com o objetivo de resolver as autofunções do Hamiltoniano da equação fundamental de Schrödinger e consideram as contribuições de todos os elétrons, ao contrário dos métodos semi-empíricos que consideram apenas as contribuições dos elétrons de valência (LEACH, 2001).

Por considerar as contribuições de todos os elétrons do sistema, os métodos *ab initio* apresentam resultados bem mais detalhados, precisos e confiáveis quando comparados com os métodos semi-empíricos, mas apresentam um elevado tempo computacional, o que limita sua aplicação.

A Teoria Funcional da Densidade (DFT) é um método computacional no qual se resolve cálculos de sistemas poliatômicos com base na densidade eletrônica. Esta teoria foi formulada inicialmente por Hohenberg, Kohn e Sham na qual a energia total nuclear, eletrônica e todas as propriedades de estado fundamental são determinadas

pela densidade eletrônica, sem a determinação das funções de ondas dos elétrons (RAJAGOPAL; CALLAWAY, 1973) (VITTADINI; CASARIN; SELLONI, 2007).

4 OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GERAL

Estudar nanotubos de dióxido de zircônio modelados a partir dos planos cristalinos (110) e (111) da morfologia cúbica e a partir do plano cristalino (110) considerando a forma do rutilo e sua interação com as moléculas CO, CO₂, O₂, H₂O, CH₂O (metanal), N₂, H₂, CH₄, NH₃, C₂H₄O₂ (ácido etanoico) e SO₂.

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter modelos que representam as células unitárias e os cristais de dióxido de zircônio na morfologia cúbica e em forma de rutilo;
- Identificar as unidades básicas que representam os planos (110) e (111) da morfologia cúbica e do plano (110) do rutilo;
- Desenvolver programas de computador, utilizando a linguagem *Shell-bash* do *Linux*, para executar as operações matemáticas e obter os modelos das estruturas;
- Obter os modelos de planos cristalinos da morfologia cúbica nas direções (110) e (111);
- Obter os modelos de planos cristalinos a partir do rutilo na direção (110);
- Construir modelos de nanotubos a partir dos planos cristalinos modelados;
- Otimizar as estruturas com o método semi-empírico PM7 utilizando o programa MOPAC 2016 e *ab initio* DFT/B3LYP, com as funções de bases 3-21G e LANL2DZ para obter as estruturas mais estáveis.
- Comparar as variações de energias dos modelos construídos em relação ao número de átomos, ao comprimento e ao diâmetro;
- Verificar a contribuição dos orbitais de fronteira na formação dos nanotubos;

- Obter o valor do gap de energia e classificá-los em isolantes, semicondutores ou condutores de energia;
- Realizar simulações de interações entre alguns dos modelos de nanotubos construídos com as moléculas CO, CO₂, O₂, H₂O, CH₂O (metanal), N₂, H₂, CH₄, NH₃, C₂H₄O₂ (ácido etanoico) e SO₂ a fim de verificar se estas substâncias possuem energia de interação favorável à adsorção destas substâncias com as estruturas de dióxido de zircônio modeladas.

5 METODOLOGIA

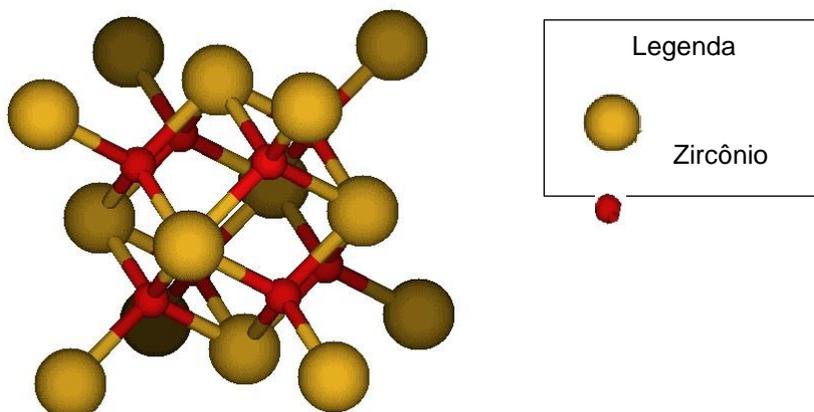
5.1 MODELAGEM DOS CRISTAIS E OBTENÇÃO DOS PLANOS CRISTALINOS

5.1.1 MODELAGEM DOS CRISTAIS E OBTENÇÃO DOS PLANOS CRISTALINOS DA MORFOLOGIA CÚBICA

Os modelos dos cristais e dos planos cristalinos da morfologia cúbica do dióxido de zircônio tiveram como base a célula unitária cúbica do ZrO₂ considerando os parâmetros de rede ($a = b = c = 5,0000 \text{ \AA}$, e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), semelhantes aos valores experimentais e teóricos relatados na literatura.

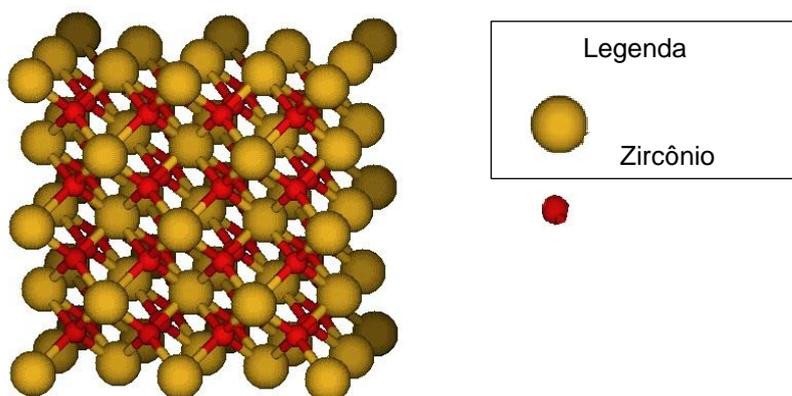
Foi construído um modelo da célula unitária cúbica do dióxido de zircônio, utilizando as coordenadas cartesianas dos átomos em função dos parâmetros de rede (a , b e c). A partir das coordenadas cartesianas dos átomos da célula unitária e utilizando-se de programas específicos, como o Rasmol e o Molden, foi possível gerar a imagem da estrutura modelada, que está representada na Figura 5.3.

Figura 5.3: Representação da célula unitária da morfologia cúbica do ZrO_2 .



Utilizando a linguagem *shell-bash* do *Linux* foi construído um programa de computador, apresentado no apêndice A, que utiliza as coordenadas cartesianas fracionárias dos átomos na célula unitária, para aplicar operações de translação nas direções dos parâmetros de rede (*a*, *b* e *c*), que correspondem às coordenadas cartesianas (*x*, *y* e *z*) e gerar novas coordenadas cartesianas dos átomos e formar a estrutura do cristal modelado. A partir das coordenadas cartesianas obtidas foram utilizados programas de visualização, como o *Molden*, para gerar as imagens dos modelos da morfologia cúbica. Na Figura 5.4 é apresentada uma representação da estrutura cristalina com oito células unitárias.

Figura 5.4: Representação de uma estrutura cristalina da morfologia cúbica do ZrO_2 com oito células unitárias.



Os planos (110) e (111) foram modelados a partir de uma unidade de repetição, determinada a partir da célula unitária e da estrutura cristalina da morfologia cúbica do dióxido de zircônio, que ao ser transladada na horizontal e na vertical gerava os modelos dos planos que seriam estudados.

A unidade de repetição foi determinada a partir das coordenadas dos átomos que pertenciam aos planos estudados, a Tabela 5.2 apresenta as coordenadas dos átomos da unidade de repetição em função dos parâmetros de rede e a Tabela 5.3 apresenta as coordenadas fracionárias desses átomos em função dos parâmetros de rede da estrutura cristalina. A Figura 5.5 apresenta em **(a)** uma imagem da unidade de repetição utilizada para gerar os planos cristalinos da morfologia cúbica, em **(b)** uma representação do plano (110) do ZrO_2 e em **(c)** uma representação do plano (111). A unidade de repetição foi determinada pelos átomos do plano e os átomos mais próximos para manter a estequiometria de (1:2) entre os átomos de zircônio e oxigênio e a fórmula da célula unitária $(ZrO_2)_4$.

Figura 5.5: **(a)** Representação da unidade de repetição utilizada para gerar os planos cristalinos, **(b)** Representação do plano (110) e **(c)** representação do plano (111).

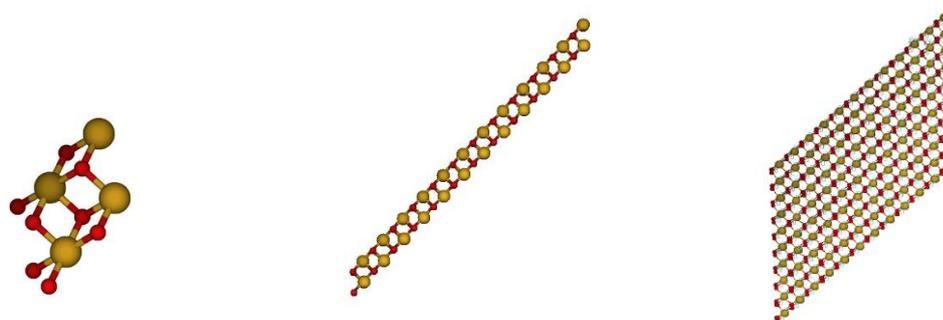
**(a)****(b)****(c)**

Tabela 5.2: Representação das coordenadas dos átomos para formar a célula unitária da morfologia cúbica do ZrO_2 em função dos parâmetros de rede.

Átomo	Coordenada (x)	Coordenada (y)	Coordenada (z)
Zr	5,0000	0,0000	0,0000
Zr	2,5000	2,5000	0,0000
Zr	2,5000	0,0000	2,5000
Zr	0,0000	2,5000	2,5000
O	1,2500	3,7500	1,2500
O	3,7500	1,2500	1,2500
O	-1,2500	3,7500	1,2500
O	1,2500	1,2500	1,2500
O	1,2500	1,2500	3,7500

O	-1,2500	3,7500	3,7500
O	3,7500	1,2500	-1,2500
O	1,2500	3,7500	-1,2500

Tabela 5.3: Coordenadas fracionárias dos átomos na célula unitária da morfologia cúbica do dióxido de zircônio.

Átomo	a(Å)	b(Å)	c(Å)
Zr	0	0	0
Zr	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0
Zr	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$
Zr	0	$\frac{1}{2}$	0
O	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$
O	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$
O	$-\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$
O	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
O	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{13}{4}$
O	$-\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{13}{4}$
O			

	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$-\frac{1}{4}$
O	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	$-\frac{1}{4}$

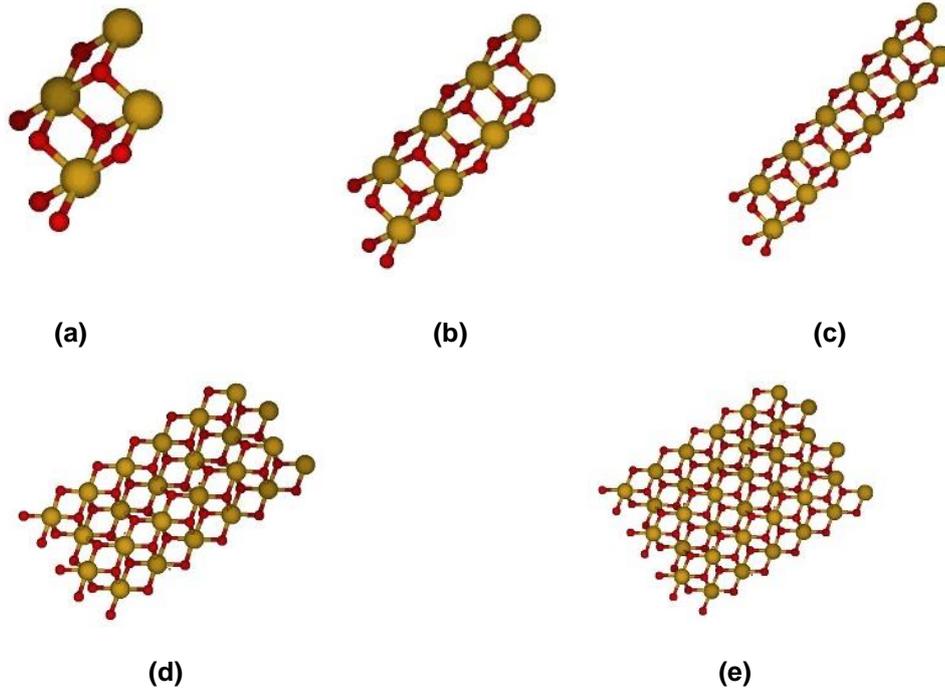
Os modelos dos planos cristalinos foram obtidos aplicando-se um algoritmo desenvolvido na linguagem de programação *Shell Bash* do *Linux* para efetuar as operações de translação, apresentado no apêndice A.

Os modelos dos planos cristalinos modelados a partir da morfologia cúbica foram representados pela fórmula $\{[(\text{ZrO}_2)_4]_n\}_m$, onde $(\text{ZrO}_2)_4$ representa a unidade básica de repetição, (n) representa o número de vezes em que a unidade básica foi transladada na horizontal e (m) representa o número de níveis do plano. A Figura 5.6 exemplifica a modelagem de um plano cristalino (110), representado por $\{[(\text{ZrO}_2)_4]_3\}_3$, com três unidades de repetição na horizontal ($n = 3$) e três níveis ($m = 3$), em cinco etapas. A primeira etapa, Figura 5.6 **(a)**, apresenta a unidade básica de repetição, que pode ser descrita pela fórmula $\{[(\text{ZrO}_2)_4]_1\}_1$, indicando que possui uma unidade de repetição na horizontal ($n = 1$) e um nível ($m = 1$). A segunda etapa, Figura 5.6 **(b)** apresenta a unidade básica transladada uma vez na horizontal, representada pela fórmula $\{[(\text{ZrO}_2)_4]_2\}_1$, indicando que possui duas unidades de repetição na horizontal ($n = 2$) e um nível ($m = 1$). A terceira etapa, Figura 5.6 **(c)**, apresenta a unidade básica transladada duas vezes na horizontal, representada pela fórmula $\{[(\text{ZrO}_2)_4]_3\}_1$, indicando que possui três unidades de repetição na horizontal ($n = 3$) e um nível ($m = 1$). A quarta etapa, Figura 5.6 **(d)**, apresenta a unidade de repetição transladada duas vezes na horizontal e uma vez na vertical, representada pela fórmula $\{[(\text{ZrO}_2)_4]_3\}_2$, indicando que possui três unidades de repetição na horizontal ($n = 3$) e dois níveis ($m = 2$). A quinta etapa, Figura 5.6 **(e)**, apresenta a unidade de repetição transladada duas vezes na horizontal e duas vezes na vertical, representada pela fórmula $\{[(\text{ZrO}_2)_4]_3\}_3$, indicando que possui três unidades de repetição na horizontal ($n = 3$) e três níveis ($m = 3$).

Os planos cristalinos também podem ser identificados adotando-se a nomenclatura para superfícies de zircônia (SZ), na qual se escreve a simbologia da superfície, a identificação da morfologia separada por ífem (c) para a morfologia

cúbica e (r) para identificar a estrutura do rutilo e em seguida a identificação do plano cristallino. Por exemplo: a representação SZ-c, 110, indica um plano modelado a partir do plano cristallino (110) da morfologia cúbica.

Figura 5.6: (a) SZ-c, 110, $\{[(\text{ZrO}_2)_4]_1\}_1$ ($n = 1$ e $m = 1$); (b) SZ-c, 110, $\{[(\text{ZrO}_2)_4]_2\}_1$ ($n = 2$ e $m = 1$); (c) SZ-c, 110, $\{[(\text{ZrO}_2)_4]_3\}_1$ ($n = 3$ e $m = 1$); (d) SZ-c, 110, $\{[(\text{ZrO}_2)_4]_3\}_2$ ($n = 2$ e $m = 2$); (e) SZ-c, 110, $\{[(\text{ZrO}_2)_4]_3\}_3$ ($n = 3$ e $m = 3$).



As translações da unidade básica foram realizadas aplicando-se matrizes de translação nas coordenadas (x ; y ; z) de todos os átomos. As translações na horizontal foram semelhantes para as simulações dos planos (110) e (111), ocorrendo ao longo do plano xy do sistema cartesiano, através da aplicação da matriz de translação representada na equação (5.1)

$$[x' \quad y' \quad z'] = [x \quad y \quad z] \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ dx & dy & dz & 1 \end{bmatrix} \quad (5.1)$$

Sendo x , y e z as coordenadas iniciais dos átomos, x' , y' e z' as coordenadas dos átomos após a translação, dx , dy e dz correspondem às distâncias de translação nas direções x , y e z do sistema cartesiano. Efetuando as operações indicadas na matriz de translação indicada na equação (5.1), obtêm-se a equação (5.2).

$$\begin{cases} x' = x + dx \\ y' = y + dy \\ z' = z + dz \end{cases} \quad (5.2)$$

Para as translações na horizontal o valor de dx corresponde ao valor de um parâmetro de rede (a) no sentido negativo ($-a$), o valor de dy corresponde ao valor de um parâmetro de rede (b) no sentido positivo e o valor de dz é zero.

Para aumentar o número de níveis também se aplicou a equação (5.2), tendo valores diferentes nas distâncias de translação para os planos (110) e (111). Para as translações na vertical aplicadas para simular os planos (110) com mais de um nível, aplicou-se valores de dx e dy iguais a zero e o valor de dz igual a um parâmetro de rede (c) no sentido positivo. Para aumentar o número de níveis dos planos (111), modelados, foi empregado um valor de dx igual a um parâmetro de rede negativo ($-a$), um valor de dy igual a zero e um valor de dz igual a um parâmetro de rede positivo (c) para cada nível adicionado.

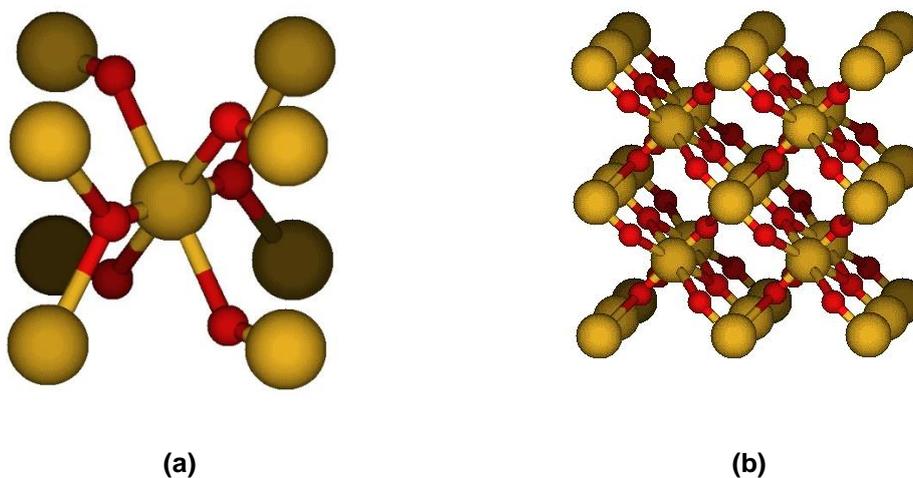
5.1.2 MODELAGEM DOS CRISTAIS E DOS PLANOS CRISTALINOS UTILIZANDO A FORMA DE RUTILO

A modelagem do dióxido de zircônio em forma de rutilo procedeu-se de forma semelhante à modelagem do dióxido de zircônio utilizando a morfologia cúbica, mas como não existe a morfologia rutilo na natureza, este trabalho teve como ponto de partida a célula unitária do dióxido de titânio (TiO_2), na qual as coordenadas dos átomos de titânio foram substituídas pelas coordenadas dos átomos de zircônio, efetuando ajustes nos parâmetros de rede porque o átomo de zircônio possui maior raio atômico que o átomo de titânio. Os parâmetros de rede utilizados para o dióxido de zircônio em forma de rutilo foram: ($a = b = 4,5000 \text{ \AA}$, $c = 4,2000 \text{ \AA}$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$).

A partir das coordenadas cartesianas dos átomos em função dos parâmetros de rede (a , b e c), foi construído um modelo da célula unitária do dióxido de zircônio em forma de rutilo, utilizando-se de programas específicos, como o Rasmol e o Molden, para gerar a imagem da estrutura modelada, representada na Figura 5.7 (a).

Assim como na obtenção dos modelos cristalinos da morfologia cúbica, foram construídos programas na linguagem *Shell Bash* do *Linux*, que permitiram a construção de modelos do dióxido de zircônio em forma de rutilo efetuando a translação dos átomos nas direções dos parâmetros de rede (a, b e c) que correspondem às coordenadas cartesianas (x, y e z). Ao executar o programa desenvolvido, apresentado no apêndice A, era possível gerar modelos contendo qualquer quantidade inteira de células unitárias transladadas nas direções (x, y e z) do sistema cartesiano, compatível com a capacidade de processamento e armazenamento do computador utilizado. A Figura 5.7 **(b)** mostra um modelo do cristal de dióxido de zircônio em forma de rutilo com oito células unitárias. As esferas representadas na cor vermelha representam os átomos de oxigênio e as esferas na cor laranja representam os átomos de zircônio.

Figura 5.7: **(a)** Representação da uma célula unitária do ZrO_2 em forma de rutilo e em **(b)** representação de um modelo do cristal de ZrO_2 em forma de rutilo como oito células unitárias.



A partir dos modelos de cristais de dióxido de zircônio em forma de rutilo, obteve-se uma unidade de repetição que, ao efetuar sua translação na horizontal e na vertical, permitia gerar modelos de planos cristalinos na direção cristalográfica (110). A Figura 5.8 **(a)** apresenta a direção do plano (110) do ZrO_2 em uma célula unitária da estrutura em forma de rutilo, nesta representação as esferas de cor vermelha representam os átomos de oxigênio e as esferas de cor laranja representam os átomos de zircônio. As letras a, b e c correspondem aos parâmetros de rede da célula unitária.

A unidade de repetição foi determinada a partir das coordenadas dos átomos que pertenciam ao plano cristalográfico (110), sendo incluídos dois átomos fora do plano, átomos de número 5 e 6 apresentados na Figura 5.8 (b), a fim de completar a estequiometria de (1:2) entre os átomos de zircônio e oxigênio. As coordenadas fracionárias dos átomos do dióxido de zircônio em forma de rutilo que formam a unidade de repetição são apresentadas na Tabela 5.4.

Figura 5.8: (a) Representação do plano (110) na célula unitária do dióxido de zircônio em forma de rutilo, (b) representação da unidade básica de repetição do plano (110).

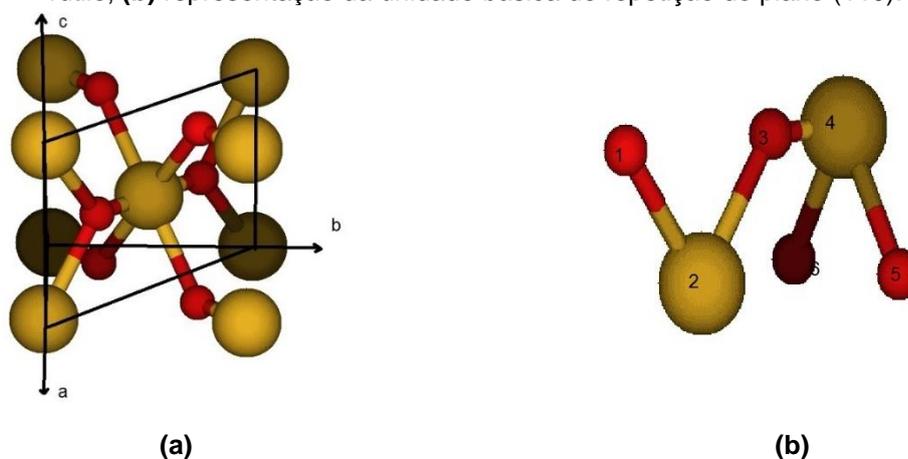


Tabela 5.4: Coordenadas fracionárias dos átomos da estrutura de repetição, em função dos parâmetros de rede da célula unitária do rutilo.

Átomo	a(Å)	b(Å)	c(Å)
Zr	1	0	0
Zr	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
O	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0
O	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0
O	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$

O	$\frac{5}{4}$	$-\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$
---	---------------	----------------	---------------

A fórmula da unidade básica de repetição é $(\text{ZrO}_2)_2$ e os planos modelados foram representados segundo a fórmula geral $\{[(\text{ZrO}_2)_2]_n\}_m$, onde (n) representa a quantidade de unidades básicas transladadas na horizontal e (m) corresponde ao número de níveis, o termo (ZS-r) indica superfície de zircônia modelada a partir do rutilo.

As translações da unidade básica para a modelagem dos planos cristalinos foram realizadas de forma semelhante às do plano (110) do dióxido de zircônio obtidos a partir da morfologia cúbica, aplicando-se matrizes de translação nas coordenadas (x ; y ; z) de todos os átomos da unidade básica de repetição. As translações na horizontal ocorreram ao longo do plano xy, através da aplicação da matriz de translação representada na equação (5.1). Nesta equação x, y e z representam as coordenadas iniciais dos átomos. Os símbolos x', y' e z' representam as coordenadas dos átomos após a translação, dx, dy e dz correspondem às distâncias de translação nas direções x, y e z do sistema cartesiano. Da equação (5.1), foi obtida a equação (5.2) que foi inserida em um programa construído na linguagem *Shell Bash* do *Linux*, apresentado no apêndice A, que cria os modelos dos planos cristalinos (110) do dióxido de zircônio em forma de rutilo. Para as translações na horizontal o valor de dx corresponde ao valor de um parâmetro de rede (a) no sentido negativo (-a), o valor de dy corresponde ao valor de um parâmetro de rede (b) no sentido positivo e o valor de dz é zero.

Para simular os planos (110) com mais de um nível, efetuava-se para cada nível modelado, uma translação na vertical, no sentido do eixo (z) do sistema cartesiano, com valores de dx e dy iguais a zero e o valor de dz igual a um parâmetro de rede (c) no sentido positivo e efetuava a translação na horizontal para completar o nível, conforme descrito no parágrafo anterior.

5.2 REORIENTAÇÃO DOS PLANOS MODELADOS

Após a modelagem dos planos, nos sentidos (110) e (111), estes foram transladados para a origem do sistema cartesiano, e rotacionados para o plano xz,

aplicando matrizes de translação e rotação, para generalizar o processo de curvar os planos e gerar os modelos de nanotubos.

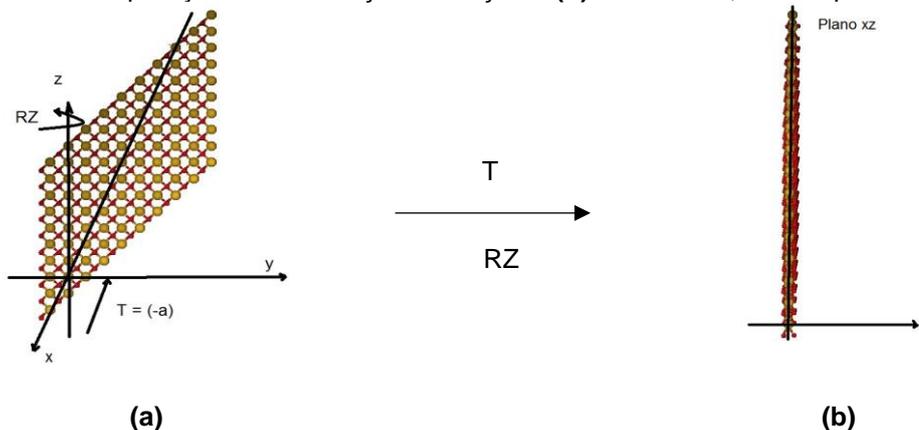
Para efetuar a translação, novamente se empregou a matriz de translação apresentada na equação (5.1) e equação (5.2), com valores de dx iguais a um parâmetro de rede no sentido negativo (-a) e valores de dy e dz iguais a zero. Para efetuar a rotação em torno do eixo z (RZ) empregou-se a matriz de rotação apresentada na equação (5.3).

$$[x'' \quad y'' \quad z''] = [x' \quad y' \quad z'] \begin{bmatrix} \cos\varphi & \text{sen}\varphi & 0 & 0 \\ -\text{sen}\varphi & \cos\varphi & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (5.3)$$

Nesta equação x' , y' e z' correspondem às coordenadas atômicas após a translação e x'' , y'' e z'' correspondem às coordenadas atômicas após a translação e a rotação em z (RZ), φ corresponde ao ângulo de rotação, de 45° nesta operação, porque os planos simulados nas direções (110) e (111) foram modelados a 45° entre os eixos x e y e a unidade básica de repetição foi transladada no sentido negativo da coordenada x.

A Figura 5.9 apresenta uma representação esquemática da reorientação de um plano modelado na direção (110) para o plano xz do sistema cartesiano, na Figura 5.9 **(a)** tem-se um plano (110) modelado a partir da morfologia cúbica indicando o sentido da translação (T) e da rotação em z (RZ), reposicionando a estrutura modelada no plano xz do sistema cartesiano, representado na Figura 5.9 **(b)**.

Figura 5.9: **(a)** Plano SZ-c, 110 não transladado, indicando o sentido em que serão aplicadas as operações de translação e rotação e **(b)** Plano SZ-c, 110 no plano xz.



Ao efetuar as operações indicadas na equação (5.3) obteve-se a equação (5.4).

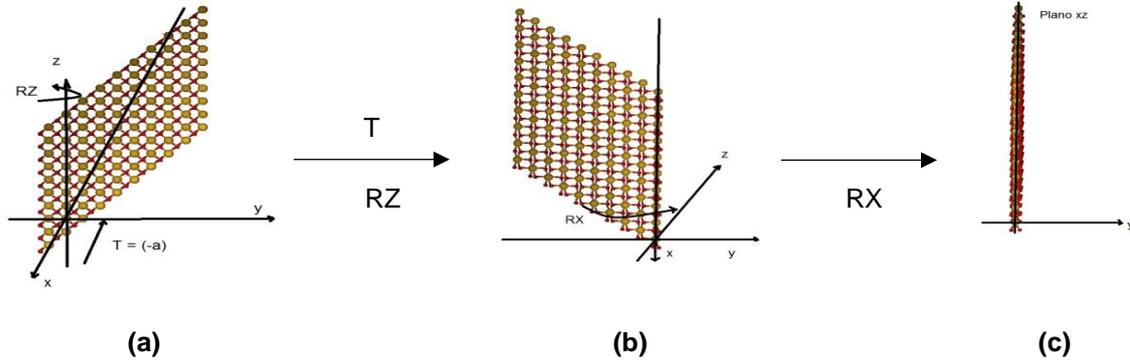
$$\begin{cases} x'' = x' \cos\varphi - y' \sin\varphi \\ y'' = x' \sin\varphi + y' \cos\varphi \\ z'' = z' \end{cases} \quad (5.4)$$

Ao substituir a equação (5.2) na equação (5.4) obteve-se a equação (5.5), que permite relacionar as coordenadas finais com as coordenadas iniciais dos átomos, permitindo efetuar a operação de forma direta, o que tornou mais fácil a construção e a operação de um programa na linguagem *Shell Bash* do *Linux* (Apêndice A) para executar as operações.

$$\begin{cases} x'' = (x + dx) \cos\varphi - (y + dy) \sin\varphi \\ Y'' = (x + dx) \sin\varphi + (y + dy) \cos\varphi \\ z'' = z + dz \end{cases} \quad (5.5)$$

Este processo permitiu reorientar os modelos construídos do plano cristalino (110), mas para reorientar os modelos do plano (111) foi necessário efetuar uma rotação a mais, aplicada em torno do eixo x (RX) em um ângulo de -45° , porque o plano cristalográfico (111) possui uma inclinação a mais do que o plano (110). A Figura 5.10 mostra uma representação esquemática do reposicionamento de um plano (111) modelado para o plano xz. A Figura 5.10 **(a)** mostra um plano (111) modelado a partir da morfologia cúbica indicando o sentido da translação (T) e da rotação em z (RZ), a Figura 5.10 **(b)** mostra o plano reposicionado ao longo do eixo x inclinado a -56° no segundo quadrante do plano xz e a indicação da rotação em x, para que ele seja reposicionado no plano xz, representado na Figura 5.10 **(c)**.

Figura 5.10: (a) Plano SZ-c, 111, não transladado, indicando o sentido em que serão aplicadas as operações de translação e rotação. (b) Plano SZ-c, 111, inclinado e no plano xz. (c) Plano SZ-c 111, no plano xz.



Para efetuar a rotação em torno do eixo x (RX), foi empregada a matriz de rotação representada na equação (5.6).

$$[x''' \quad y''' \quad z'''] = [x'' \quad y'' \quad z''] \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\varphi & \sen\varphi & 0 \\ 0 & -\sen\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (5.6)$$

Na equação (5.6) x''' , y''' e z''' representam as coordenadas dos átomos no plano xz, x'' , y'' e z'' representam as coordenadas após a rotação em x (RX) e φ representa o ângulo de rotação empregado, -45° . Efetuando as operações indicadas na equação (5.6) obteve-se a equação (5.7), inserida nos programas desenvolvidos na linguagem *Shell Bash* do *Linux* para a reorientação dos planos.

$$\begin{cases} x''' = x'' \\ y''' = y'' \cos\varphi - z'' \sen\varphi \\ z''' = y'' \sen\varphi + z'' \cos\varphi \end{cases} \quad (5.7)$$

5.3 OBTENÇÃO DOS MODELOS DE NANOTUBOS

Os planos cristalinos já reposicionados no plano xz do sistema cartesiano foram convertidos para a forma cilíndrica, curvando-os em 360° . Foram utilizados dois tipos de rotação diferentes, uma empregando uma matriz de rotação em relação ao eixo z (RZ) e outra empregando uma matriz de rotação em relação ao eixo x (RX), para curvar os planos modelados.

5.3.1 ENROLAMENTO DOS PLANOS CRISTALINOS COM ROTAÇÃO EM Z

Para se obter a estrutura cilíndrica aplicando a rotação em relação ao eixo z, o perímetro (p_e) da estrutura é igual ao comprimento do plano (d_l) modelado mais a distância de uma ligação entre os átomos de zircônio e oxigênio (c_p), equação (5.8).

$$p_e = c_p + d_l \quad (5.8)$$

O comprimento do plano (c_p) é calculado conforme a equação (5.9), onde (n) corresponde ao número de unidades de repetição na horizontal do plano modelado, (a) e (b) correspondem aos parâmetros de rede da célula unitária. O termo $\sqrt{(a^2 + b^2)}$ corresponde ao comprimento da célula unitária. O comprimento da célula unitária corresponde à hipotenusa do triângulo formado entre os parâmetros de rede (a) e (b).

$$c_p = n\sqrt{(a^2 + b^2)} \quad (5.9)$$

A distância de uma ligação (d_l) entre os átomos de zircônio e oxigênio foi inserida para que não ocorra sobreposição dos átomos durante o processo de formação dos modelos de nanotubos. O perímetro para a representação de um plano cristalino, corresponde ao comprimento do plano mais a distância de ligação.

Para converter os modelos de planos cristalinos de dióxido de zircônio em estruturas cilíndricas, as coordenadas dos átomos dos planos cristalinos foram transformadas em coordenadas polares utilizando a equação (5.10).

$$\begin{cases} x_p = r \cos \varphi \\ y_p = r \sin \varphi \\ z_p = z \end{cases} \quad (5.10)$$

Na equação (5.10) x_p , y_p e z_p correspondem às coordenadas polares, φ corresponde ao ângulo de rotação, e r o raio do átomo no modelo de nanotubo obtido.

Os átomos das superfícies de dióxido de zircônio modeladas não estão em um mesmo plano, por isso quando são transformadas em estruturas cilíndricas ocorrem

variações no comprimento do raio dos átomos na estrutura, portanto o valor de r na equação (5.10) é calculado individualmente para os átomos.

O valor do raio foi obtido considerando o raio médio da estrutura. O raio médio corresponde ao raio formado pelos átomos que estão no plano cristalino. Para os átomos que estão fora do plano, o valor do raio é ajustado de acordo com a coordenada y , portanto o valor do raio pode ser calculado de acordo com a equação (5.11), considerando a fórmula geométrica para converter uma superfície retangular plana em um cilindro, mais a coordenada y do plano.

$$r = \frac{p_e}{2\pi} + y \quad (5.11)$$

O ângulo (φ) corresponde ao ângulo entre a coordenada x inicial, no plano que será rotacionado e a coordenada do átomo no modelo de nanotubo. O valor de φ foi calculado através da equação (5.12).

$$\varphi = \frac{2\pi x}{p_e} \quad (5.12)$$

5.3.2 ENROLAMENTO DOS PLANOS CRISTALINOS COM ROTAÇÃO EM X

O procedimento para curvar os planos com rotação em relação ao eixo x do plano cartesiano foi semelhante ao procedimento para curvá-los em relação ao eixo z . Para converter as coordenadas cartesianas dos planos cristalinos em coordenadas cilíndricas dos modelos de nanotubos empregou-se a equação (5.13), semelhante à equação (5.10).

$$\begin{cases} z_p = r \cos \varphi \\ y_p = r \sin \varphi \\ x_p = z \end{cases} \quad (5.13)$$

Na equação (5.13) x_p , y_p e z_p correspondem às coordenadas polares, φ corresponde ao ângulo de rotação, e r o raio do átomo no modelo de nanotubo obtido. O raio foi calculado utilizando a equação (5.11), mas o perímetro depende do parâmetro de rede (c) e do número de níveis (m), conforme a equação (5.14).

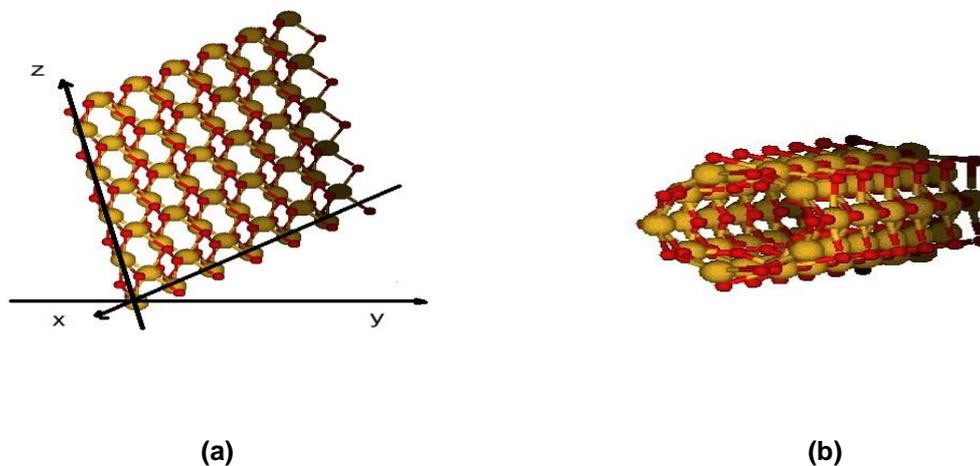
$$pe = mc \quad (5.14)$$

O ângulo φ foi calculado de forma semelhante à equação (5.12), mas substituindo coordenada x do átomo no plano pela coordenada z , conforme a equação (5.15).

$$\varphi = \frac{2\pi z}{pe} \quad (5.15)$$

A Figura 10 mostra em (a) um plano SZ-r, 110 reposicionado no plano cartesiano xz no qual foi aplicada uma rotação em x (RX) para se obter um modelo de nanotubo, representado em (b).

Figura 5.11: (a) Plano SZ-r, 110 reposicionado no plano cartesiano xz. (b) Nanotubo obtido pela aplicação de uma rotação em x (RX).



Os nanotubos modelados foram nomeados segundo a notação SWZNT, que significa nanotubos de dióxido de zircônio de parede simples, ífem e em seguida representou-se: a morfologia, (c) para a representação cúbica e (r) para o rutilo, o plano cristalino utilizado, o número de unidades de repetição juntamente com o número de níveis utilizados para a modelagem do plano e o tipo de rotação empregada para a obtenção do nanotubo, como exemplificado abaixo:

- SWZNT-r, 110, n8m2, rotz, nanotubo de dióxido de zircônio de parede simples, modelado a partir do plano (110) da estrutura do rutilo. O termo n8m2 indica que o plano modelado possui 8 unidades de repetição na

horizontal e 2 níveis e o termo rotz indica que o nanotubo foi obtido a partir de uma rotação em torno do eixo z.

- SWZNT-c, 111, n5m3, rotz, nanotubo de dióxido de zircônio de parede simples, modelado a partir do plano (111) da morfologia cúbica. O termo n5m3 indica que o plano modelado possui 5 unidades de repetição na horizontal e 3 níveis e o termo rotz indica que o nanotubo foi obtido a partir de uma rotação em torno do eixo z.

5.4 INTERAÇÃO DOS NANOTUBOS COM MOLÉCULAS

Realizou-se a simulação da interação das estruturas, SWZNT-r, 110, n8m2, rotz, SWZNT-r, 110, n8m4, rotz (modificado), SWZNT-c, 111, n5m3, rotz, SWZNT-r, 110, n8m4, rotz, SWZNT-c, 111, n4m5, rotz, SWZNT-r, 110, n8m6, rotz, SWZNT-c, 110, n7m4, rotz, SWZNT-c, 111, n7m4, rotz, SWZNT-c, 110, n4m8, rotx (modificado) e SWZNT-r, 110, n16m4, rotz, com as moléculas CO, CO₂, O₂, H₂O, CH₂O (metanal), N₂, H₂, CH₄, NH₃, C₂H₄O₂ (ácido etanoico) e SO₂, adicionadas para interagirem com as superfícies interna e externa dos nanotubos.

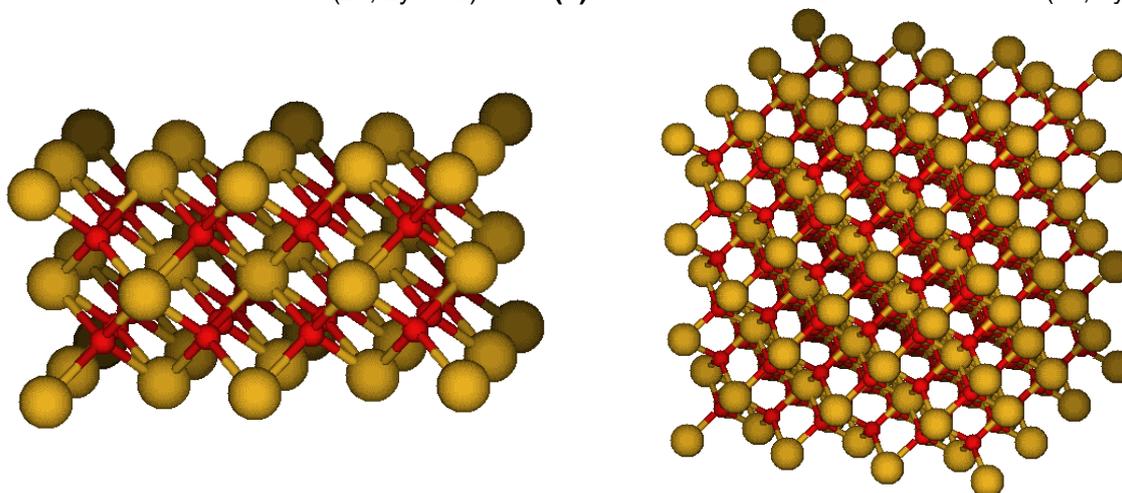
Os modelos das moléculas foram adicionadas dentro e fora dos modelos de nanotubos escolhidos, cujos critérios iniciais para interação foram: (a) inserir os modelos das moléculas para verificar a interação com a superfície interna no centro geométrico dos nanotubos, para padronizar e automatizar o processo e (b) adicionar os modelos das moléculas para verificar a interação com a superfície externa a uma distância de 3,5 Å das paredes dos nanotubos, para se ter a mesma distância inicial entre as moléculas e as superfícies, dentro de um parâmetro de ligação que permita a interação entre as estruturas. Foram utilizadas como ferramentas, as matrizes de translação, para adicionar os modelos das moléculas a uma distância de 3,5 Å da parede externa e nos centros geométricos dos nanotubos, para servir de referencial e comparar todas as possíveis interações entre tais espécies. O centro geométrico dos nanotubos foi obtido calculando-se o ponto cartesiano que corresponde à metade do diâmetro e à metade do comprimento, já que os nanotubos possuem geometrias cilíndricas.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 OBTENÇÃO DOS MODELOS DOS CRISTAIS E DOS PLANOS CRISTALINOS

A partir das coordenadas fracionárias em função dos parâmetros de rede (a , b e c) dos átomos de zircônio e oxigênio na célula unitária da morfologia cúbica do dióxido de zircônio foi possível obter o modelo de uma célula unitária desta morfologia, mostrada na Figura 5.3. Tendo como base as coordenadas atômicas fracionárias da célula unitária, foi construído um programa na linguagem *Shell-bash* do *Linux*, apêndice A, que executa operações de translação nas direções dos parâmetros de rede, que correspondem às coordenadas cartesianas (x , y e z) tornando possível construir modelos do cristal utilizando qualquer quantidade inteira e finita de células unitárias nas direções (x , y e z) compatíveis com a capacidade de armazenamento do computador que executa o programa. Na Figura 6.12 são mostrados dois modelos de estruturas cristalinas da morfologia cúbica do dióxido de zircônio, na imagem **(a)** é mostrado um modelo com duas células unitárias na direção x , duas na direção y e uma na direção z do sistema cartesiano contendo ao todo 4 células unitárias, abreviadamente ($2x$, $2y$ e $1z$), e na imagem **(b)** é mostrado o modelo do cristal representado por ($3x$, $3y$ e $3z$) contendo 27 células unitárias.

Figura 6.12: Modelos cristalinos da morfologia cúbica do dióxido de zircônio. Em **(a)** modelo contendo 4 células unitárias ($2x$, $2y$ e $1z$) e em **(b)** modelo contendo 27 células unitárias ($3x$, $3y$ e $3z$).



(a)**(b)**

Na obtenção dos modelos cristalinos do dióxido de zircônio utilizando a estrutura do rutilo, procedeu-se de forma semelhante à obtenção dos modelos cristalinos da morfologia cúbica, mas observando-se a célula unitária do dióxido de titânio (TiO_2) na forma de rutilo, substituindo-se as coordenadas fracionárias em função dos parâmetros de rede do titânio pelas do zircônio, uma vez que não existe na natureza dióxido de zircônio em forma de rutilo. O programa na linguagem *Shell-bash* do *Linux* construído para criar os modelos do dióxido de zircônio em forma de rutilo é disponibilizado no apêndice A e mostrado na Figura 6.13. A imagem **(a)** apresenta a parte inicial do programa, contendo as variáveis externas. As variáveis (a, b e c) correspondem aos valores dos parâmetros de rede da morfologia e as variáveis (n_x , n_y e n_z) correspondem às quantidades de células unitárias a serem modeladas nas direções (x, y e z) do sistema cartesiano. As imagens **(b)** e **(c)** correspondem às operações de translação para obtenção dos modelos dos planos cristalinos e a criação dos arquivos de saída contendo a quantidade de átomos do modelo, os símbolos dos elementos zircônio (Zr), oxigênio (O) e as coordenadas cartesianas dos átomos. A partir dos arquivos de saída obtidos, utilizou-se programas de visualização molecular como o Molden para obter as imagens dos modelos construídos. A Figura 6.14 apresenta dois modelos de estruturas cristalinas em forma de rutilo para o dióxido de zircônio, a imagem **(a)** mostra o modelo do rutilo representado por (2x, 2y e 2z), ou seja duas células unitárias na direção x, duas na direção Y e duas na direção z, totalizando 8 células unitárias e a imagem **(b)** mostra o modelo representado por (4x, 4y e 4z) totalizando 64 células unitárias.

Figura 6.13: Programa na linguagem *Shell-bash* do *Linux* para criar os modelos do cristal rutilo. Em **(a)** tem-se a parte inicial do programa, com as variáveis externas e em **(b)** e **(c)** tem-se a translação da célula unitária e obtenção das coordenadas cartesianas dos átomos de zircônio e de oxigênio.

```

#!/bin/bash

a=$1
b=$2
c=$3
nx=$4
ny=$5
nz=$6

nat=" echo " ${nx} "${ny} "${nz} + 3*${nx} - 1 "${ny} - 1 "${nz} - 1 + 2*${nx} - 1 "${ny} - 1 "${nz} |bc -l
echo " ${nat} " > rutilo-3d-${nx}-${ny}-${nz}.mol
echo " " >> rutilo-3d-${nx}-${ny}-${nz}.mol

x1=0.0000; y1=0.0000; z1=0.0000 #átomo do vértice
x2=" echo " scale=4; ${a}/2" |bc -l ; y2=" echo " scale=4; ${b}/2" |bc -l ; z2=" echo " scale=
${c}/2" |bc -l
x3=" echo " scale=4; 3*${a}/4" |bc -l ; y3=" echo " scale=4; ${b}/4" |bc -l ; z3=" echo "
scale=4; ${c}/2" |bc -l
x4=" echo " scale=4; ${a}/4" |bc -l ; y4=" echo " scale=4; 3*${b}/4" |bc -l ; z4=" echo "
scale=4; ${c}/2" |bc -l
x5=" echo " scale=4; ${a}/4" |bc -l ; y5=" echo " scale=4; ${b}/4" |bc -l ; z5=0.0000
x6=" echo " scale=4; 3*${a}/4" |bc -l ; y6=" echo " scale=4; 3*${b}/4" |bc -l ; z6=0.0000

i=1
while [ ${i} -le ${nz} ]
do

  j=1
  while [ ${j} -le ${ny} ]
  do

    k=1
    while [ ${k} -le ${nx} ]
    do
      echo " Zr ${x1} ${y1} ${z1} " >> rutilo-3d-${nx}-${ny}-${nz}.mol

      k=" expr ${k} + 1 `

      x1=" echo "scale=5;${x1} + ${a}" |bc -l `
      done

      x1=0.0000
      j=" expr ${j} + 1 `

    x2=" echo "scale=5;${x2} + ${a}" |bc -l `
    x3=" echo "scale=5;${x3} + ${a}" |bc -l `
    x4=" echo "scale=5;${x4} + ${a}" |bc -l `
    done

    y2=" echo "scale=5;${y2} + ${b}" |bc -l `
    y3=" echo "scale=5;${y3} + ${b}" |bc -l `
    y4=" echo "scale=5;${y4} + ${b}" |bc -l `
    done

    y2=" echo " ${b}/2" |bc -l ;
    y3=" echo " ${b}/4" |bc -l ;
    y4=" echo " 3*${b}/4" |bc -l ;
    j=" expr ${j} + 1 `

    y2=" echo "scale=5;${y2} + ${b}" |bc -l `
    y3=" echo "scale=5;${y3} + ${b}" |bc -l `
    y4=" echo "scale=5;${y4} + ${b}" |bc -l `
    done

    y2=" echo " ${b}/2" |bc -l ;
    y3=" echo " ${b}/4" |bc -l ;
    y4=" echo " 3*${b}/4" |bc -l ;
    i=" expr ${i} + 1 `

    z2=" echo "scale=5;${z2} + ${c}" |bc -l `
    z3=" echo "scale=5;${z3} + ${c}" |bc -l `
    z4=" echo "scale=5;${z4} + ${c}" |bc -l `

  done

  nx2=" expr ${nx} - 1 `; ny2=" expr ${ny} - 1 `; nz2=${nz}
  i=1
  while [ ${i} -le ${nz2} ]
  do

    j=1
    while [ ${j} -le ${ny2} ]
    do

      k=1
      while [ ${k} -le ${nx2} ]
      do
        echo " O ${x5} ${y5} ${z5} " >> rutilo-3d-${nx}-${ny}-${nz}.mol
        echo " O ${x6} ${y6} ${z6} " >> rutilo-3d-${nx}-${ny}-${nz}.mol

        k=" expr ${k} + 1 `

        x5=" echo "scale=5;${x5} + ${a}" |bc -l `
        x6=" echo "scale=5;${x6} + ${a}" |bc -l `
        done

        x5=" echo " ${a}/4" |bc -l ;
        x6=" echo " 3*${a}/4" |bc -l ;
        j=" expr ${j} + 1 `

        y5=" echo "scale=5;${y5} + ${b}" |bc -l `
        y6=" echo "scale=5;${y6} + ${b}" |bc -l `
        done

        y5=" echo " ${b}/4" |bc -l ;
        y6=" echo " 3*${b}/4" |bc -l ;
        i=" expr ${i} + 1 `

        z5=" echo "scale=5;${z5} + ${c}" |bc -l `
        z6=" echo "scale=5;${z6} + ${c}" |bc -l `

      done

    done

  done
done

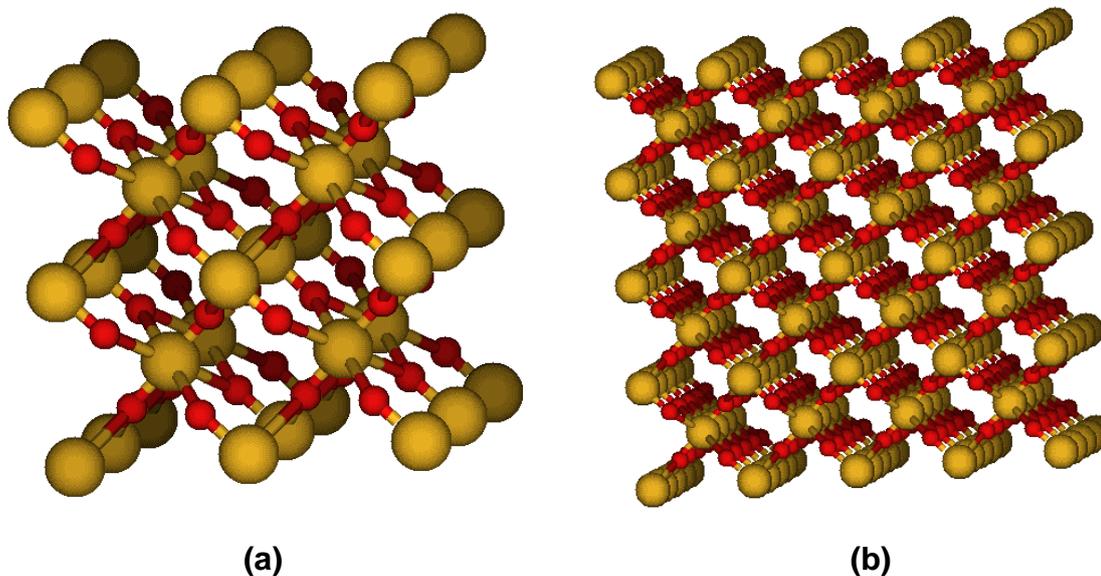
```

(a)

(b)

(c)

Figura 6.14: Modelos cristalinos do dióxido de zircônio em forma de rutilo. Em **(a)** modelo contendo 8 células unitárias ($2x$, $2y$ e $2z$) e em **(b)** modelo contendo 64 células unitárias ($4x$, $4y$ e $4z$).



Os programas desenvolvidos para modelar as estruturas cristalinas do dióxido de zircônio utilizando as morfologias cúbica e rutilo podem ser generalizados para outras substâncias de mesma morfologia, para tal basta executar os programas com os parâmetros de rede desejados, uma vez que são variáveis externas, e alterar os símbolos dos elementos químicos para gerar os arquivos de saída. Para gerar as coordenadas cartesianas de um modelo da morfologia rutilo do dióxido de titânio, por exemplo, basta alterar os símbolos do zircônio (Zr) para o do titânio (Ti) no programa e executá-lo, inserindo os parâmetros de rede da célula unitária do dióxido de titânio. A Figura 6.15 mostra o símbolo do átomo de zircônio que deve ser alterado para ajustar o programa e modelar a estrutura cristalina de outra substância, no caso do exemplo citado, pelo símbolo do átomo de Ti.

Figura 6.15: Ilustração do símbolo do átomo de zircônio a ser alterado para adaptar o programa para criar modelos cristalinos em forma de rutilo de outras substâncias.

```

j=1
while [ ${j} -le ${ny1} ]
do

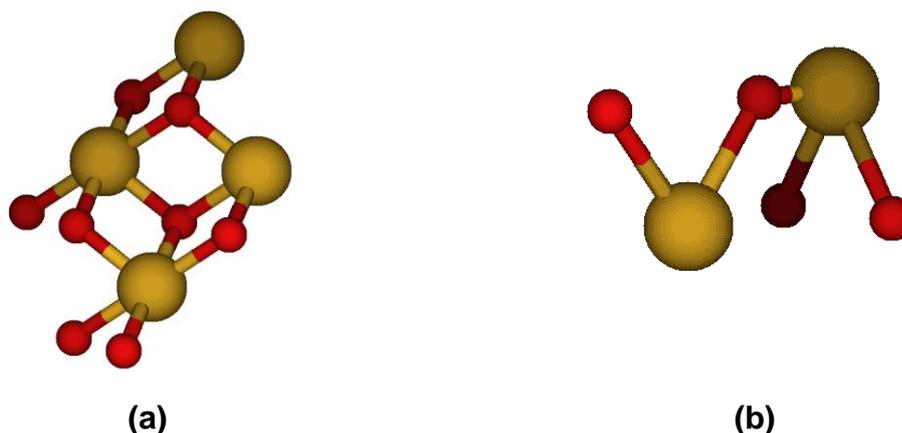
    k=1
    while [ ${k} -le ${nx1} ]
    do
        echo " Zr  ${x2}  ${y2}  ${z2} " >> rutilo-3d-${nx}-${ny}-${nz}.mol
        echo " O   ${x3}  ${y3}  ${z3} " >> rutilo-3d-${nx}-${ny}-${nz}.mol
        echo " O   ${x4}  ${y4}  ${z4} " >> rutilo-3d-${nx}-${ny}-${nz}.mol

        k=` expr ${k} + 1 `
    done
done

```

Os modelos das estruturas cristalinas gerados contribuem para a visualização da estrutura, possibilitando uma identificação da forma geométrica dos átomos nos planos cristalinos, o que facilitou o processo de identificação das unidades básicas de repetição utilizadas para gerar os modelos dos planos cristalinos e obtenção dos modelos de nanotubos de dióxido de zircônio. A unidade básica de repetição utilizada para modelar os planos cristalinos da morfologia cúbica é composta por quatro átomos de zircônio e por oito átomos de oxigênio, sendo representada pela fórmula $(\text{ZrO}_2)_4$ e a unidade básica utilizada para modelar os planos cristalinos do rutilo é composta por dois átomos de zircônio e quatro de oxigênio, representada pela fórmula $(\text{ZrO}_2)_2$. Os modelos das unidades básicas são rerepresentados na Figura 6.16, a imagem **(a)** mostra a unidade de repetição da morfologia cúbica e a imagem **(b)** mostra a unidade básica de repetição do rutilo.

Figura 6.16: Unidades básicas de repetição, **(a)** unidade básica da morfologia cúbica e **(b)** unidade básica do rutilo.



A partir da translação das unidades básicas de repetição utilizando programas desenvolvidos na linguagem *Shell-bash* do *Linux*, apresentados no Apêndice A, obteve-se os modelos dos planos cristalinos (110) e (111) da morfologia cúbica e (110) da estrutura do rutilo para o dióxido de zircônio. Na construção dos modelos dos planos cristalinos, os programas desenvolvidos efetuam operações de translação da unidade básica na horizontal indicando o número de estruturas de repetição por nível, e translações na vertical indicando o número de níveis da estrutura. As quantidades destas translações são representadas pelas letras (n) e (m) para o número de translações na horizontal e na vertical, respectivamente.

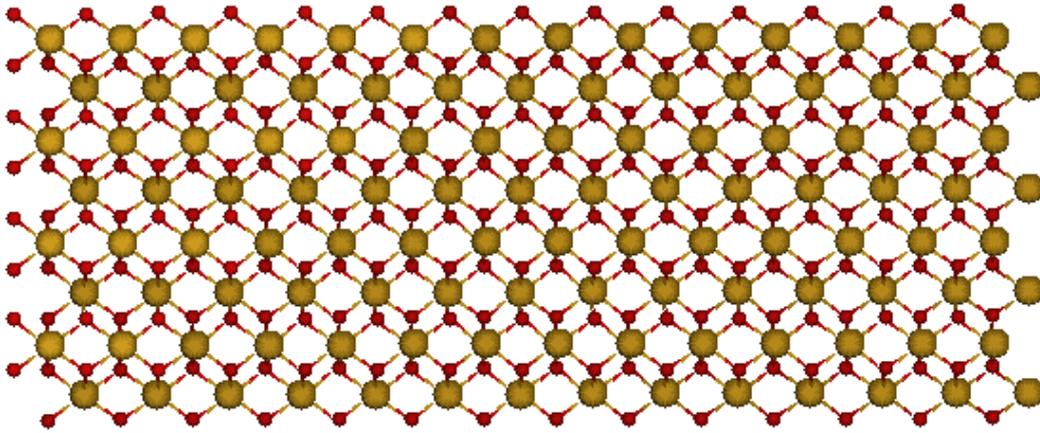
A partir das representações (n) e (m) para as quantidades de unidades básicas contidas nos modelos de planos cristalinos, estes podem ser representados pelas notações $\{[(\text{ZrO}_2)_2]_n\}_m$ para os planos obtidos a partir do rutilo e $\{[(\text{ZrO}_2)_4]_n\}_m$ para os planos obtidos a partir da morfologia cúbica.

Na figura 6.17 é apresentada uma visualização frontal e uma lateral de um plano (110) e um plano (111) da morfologia cúbica e um plano (110) do rutilo que foram obtidos utilizando-se os programas desenvolvidos.

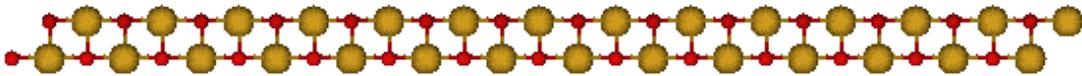
A partir da visualização lateral dos planos (110) e (111) da morfologia cúbica observa-se que os planos são formados por duas camadas de átomos, contendo zircônio e oxigênio intercalados em cada camada e a visualização lateral do plano (110) obtido para o rutilo, pode-se observar que o plano é composto por três camadas, e que os átomos de zircônio estão contidos apenas na camada central.

Através da visualização frontal dos planos obtidos a partir da morfologia cúbica pode-se observar que o plano (110) é formado basicamente por três conjuntos de losangos, sendo um conjunto de losangos em cada camada e um conjunto ligando as camadas. O plano (111) é formado por três conjuntos de losangos dispostos entre si de forma perpendicular nos átomos de zircônio e que a visualização frontal do plano (110) obtido a partir do rutilo observa-se que ele é composto por diferentes geometrias, sendo dois conjuntos de losangos, sendo um conjunto perpendicular às direções horizontal e vertical do plano e um conjunto de hexágonos, sendo que dois lados paralelos do hexágono são formados por uma sequência de um átomo de oxigênio, um de zircônio e outro átomo de oxigênio.

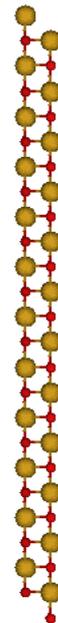
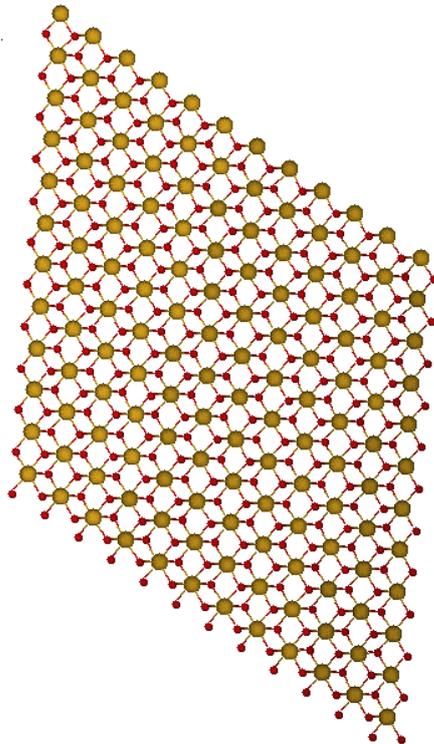
Figura 6.17: Visualização frontal e lateral dos planos cristalinos, **(a)** visualização frontal do plano (110) $n7m4$ da morfologia cúbica, **(b)** visualização lateral do plano (110) $n7m4$ da morfologia cúbica, **(c)** visualização frontal do plano (111) $n6m6$ da morfologia cúbica, **(d)** visualização lateral do plano (111) $n6m6$ da morfologia cúbica, **(e)** visualização frontal do plano (110) $n8m12$ do rutilo e **(f)** visualização lateral do plano (110) $n8m12$ do rutilo.

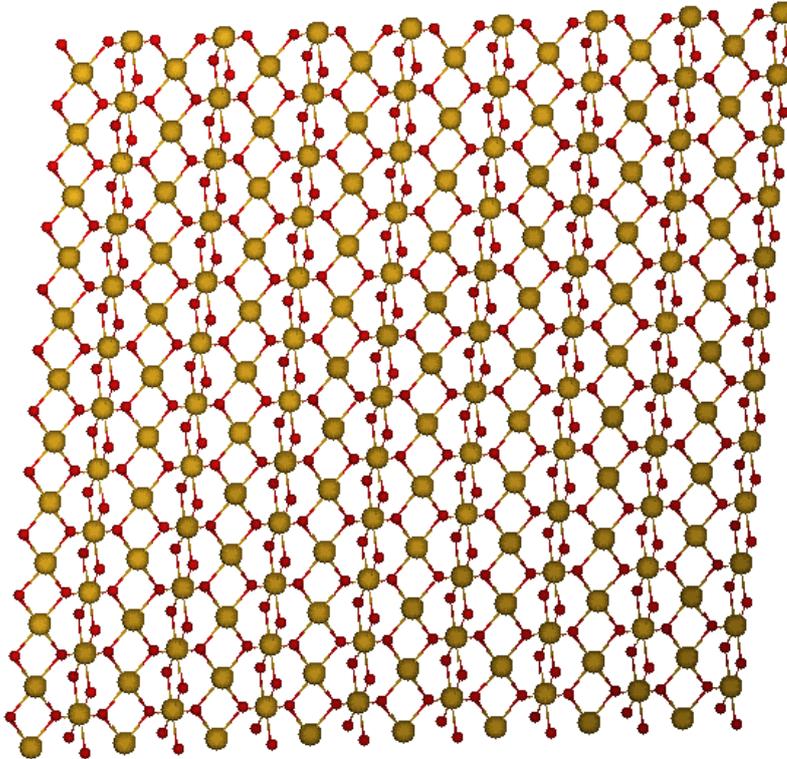
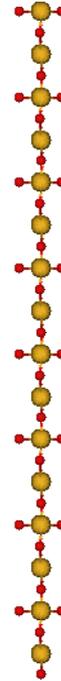


(a) (110) $n7m4$ – cúbica – visualização frontal



(b) (110) $n7m4$ – cúbica – visualização lateral



(c) (111) $n6m6$ – cúbica – visualização frontal(d) (110) $n6m6$ cúbica Visualização lateral(e) (110) $n8m16$ – rutilo – visualização frontal(f) (110) $n8m16$ rutilo Visualização lateral

6.2 OS MODELOS DE NANOTUBOS DE ZrO_2

Os modelos de nanotubos de dióxido de zircônio foram obtidos a partir dos planos cristalinos (110) e (111) da morfologia cúbica e do plano (110) do rutilo modelados, aplicando-se um conjunto de operações matriciais, descritos na metodologia, que convertem as coordenadas cartesianas em coordenadas polares, utilizando para tal um conjunto de programas desenvolvidos na linguagem *Shell-bash* do *Linux*, apresentado no apêndice A.

Os nanotubos de dióxido de zircônio de parede simples são representados por (SWZNT), para a representação das estruturas neste trabalho foram acrescentados a representação da morfologia, utilizando-se (c) para a morfologia cúbica e (r) para o rutilo, a representação do plano cristalino e a representação do eixo de rotação utilizado pelo programa para converter as coordenadas cartesianas dos planos

crystalinos em coordenadas polares e gerar as estruturas tubulares modeladas, utilizando-se a representação (rotz) para simbolizar a rotação em torno do eixo z e (rotx) para representar a rotação em torno do eixo x do sistema cartesiano. A representação de um nanotubo de dióxido de zircônio modelado a partir da morfologia cúbica a partir do plano cristalino (111) com rotação em torno do eixo z, por exemplo, fica (SWZNT-c, 111, rotz).

Sabendo que os nanotubos foram obtidos a partir dos planos cristalinos e que estes foram modelados a partir das unidades básicas de repetição, em que (n) representa o número de unidades básicas na horizontal e (m) o número de níveis, a representação do número de unidades básicas de repetição do nanotubo é a mesma do plano cristalino que o originou, por exemplo, o plano cristalino (110) modelado a partir do rutilo utilizando 10 unidades básicas de repetição na horizontal (n=10) e 8 níveis (m=8) é representado por $\{[(\text{ZrO}_2)_2]_{10}\}_8$, sendo assim, o nanotubo obtido a partir da curvatura desse plano aplicando-se as operações de rotação para se obter as coordenadas polares em torno do eixo z, é representado por $\{[(\text{ZrO}_2)_2]_{10}\}_8$, (SWZNT-r, 110, rotz).

O cálculo do número total de átomos do nanotubo gerado é semelhante ao cálculo do número de átomos de seu plano de origem, uma vez que a estequiometria é preservada durante a conversão do plano em estrutura tubular, sendo assim, um plano modelado a partir do rutilo, com 12 unidades básicas de repetição na horizontal (n=12) e 6 níveis (m=6), representado por $\{[(\text{ZrO}_2)_2]_{12}\}_6$. O número total de unidades básicas de repetição deste plano (nu) será o número de unidades básicas de repetição na horizontal multiplicado pelo número de níveis $[\text{nu} = (n)(m)]$ e para obter o número total de átomos (nat), basta multiplicar o número de átomos da unidade básica de repetição do rutilo (6) pelo número total de unidades de repetição, para o exemplo citado fica $\text{nat} = 6(\text{nu})$, sendo $\text{nu} = (n)(m)$, $\text{nat} = 6(12)(6) = 432$ átomos.

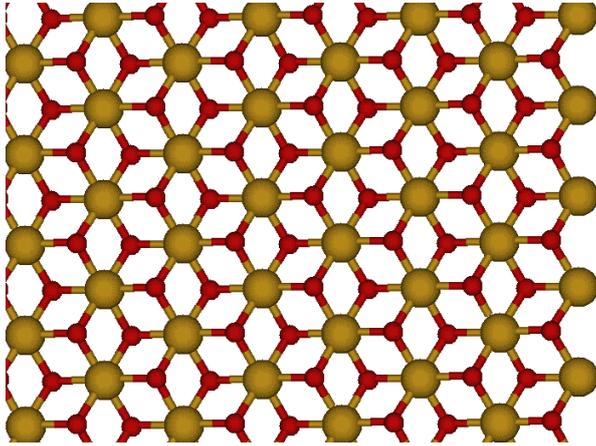
Sabendo que as estruturas em forma de nanotubos foram obtidas a partir da curvatura dos planos cristalinos modelados, pode-se observar nas imagens apresentadas na Figura 6.18, que os nanotubos modelados apresentaram a mesma estequiometria, simetria, conformação e disposição dos átomos nos planos cristalinos. Estas imagens foram obtidas a partir das coordenadas atômicas das estruturas em forma de nanotubos utilizando-se o programa de visualização Molden.

As geometrias em forma de nanotubos modeladas a partir dos planos (111) e (110) da morfologia cúbica apresentaram três camadas compostas de zircônio e

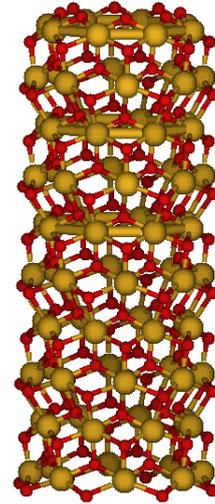
oxigênio, sendo a camada central de zircônio e as duas camadas externas de oxigênio, semelhantes aos planos cristalinos de origem, como pode ser observado na Figura 6.18, a imagem **(c)** apresenta a vista frontal de um plano cristalino (111) modelado a partir da morfologia cúbica do dióxido de zircônio e a imagem **(d)** apresenta a vista frontal do nanotubo modelado a partir do plano cristalino apresentado na imagem **(c)** aplicando uma rotação em torno do eixo z (rotz), indicando que a parede do nanotubo também é formada por três camadas de átomos, sendo a camada central de zircônio e as duas camadas externas de oxigênio. Os nanotubos modelados a partir do plano (110) do rutilo também apresentaram três camadas em sua estrutura, semelhantes aos seus planos de origem como pode ser observado na Figura 6.18. Na imagem **(g)** vista frontal do plano cristalino (110) e na imagem **(h)** vista frontal da parede do nanotubo, formada por três camadas de átomos, assim como o plano cristalino modelado.

A morfologia das paredes dos nanotubos permaneceu a mesma dos planos modelados, tanto para os nanotubos obtidos a partir da morfologia cúbica do dióxido de zircônio quanto para os modelados a partir do rutilo. A Figura 6.18 **(a)** mostra vista lateral do plano $\{[(\text{ZrO}_2)_4]_4\}_5$, modelado a partir do plano cristalino (111) com 4 unidades de repetição na horizontal e 5 níveis ($n = 4$ e $m = 5$), recortado, e a imagem **(b)** mostra o nanotubo modelado a partir deste plano com rotação em torno do eixo z (rotz) indicando a disposição dos átomos em forma de losangos, da mesma forma que o plano cristalino de origem. A disposição dos átomos de oxigênio e de zircônio nos nanotubos formados a partir do rutilo também é semelhante à disposição dos átomos em seus planos cristalinos de origem, como pode ser observado na Figura 6.18 imagem **(e)**, que mostra a vista lateral do plano $\{[(\text{ZrO}_2)_2]_6\}_5$ modelado a partir do plano cristalino (110) do rutilo com 6 unidades básicas de repetição na horizontal e 5 níveis ($n = 6$ e $m = 5$) e na imagem **(f)** mostra a vista lateral do nanotubo formado a partir deste plano com rotação em torno do eixo z (rotz) com a mesma morfologia de seu plano de origem. A figura 6.18 **(c)** e **(d)** mostra a visão frontal do plano cristalino e do nanotubo de dióxido de zircônio obtido a partir da morfologia cúbica e nas imagens **(g)** e **(h)** mostram a parte frontal de um plano modelado a partir do rutilo e do modelo de nanotubo obtido.

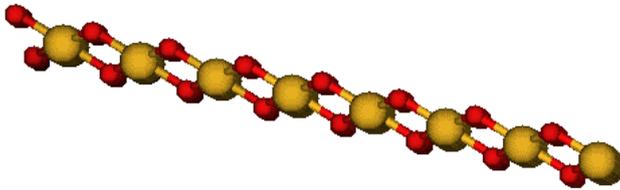
Figura 6.18: Visualização lateral e frontal dos planos cristalinos e nanotubos formados a partir do plano cristalino (111) da morfologia cúbica e do plano cristalino (110) do rutilo. Imagens (a) Vista lateral do plano $\{[(\text{ZrO}_2)_4]_4\}_5$ recortado, (b) vista lateral do nanotubo $\{[(\text{ZrO}_2)_4]_4\}_5$, (SWZNT-c, 111, rotz), (c) Vista frontal do plano $\{[(\text{ZrO}_2)_4]_4\}_5$, (d) vista frontal do nanotubo $\{[(\text{ZrO}_2)_4]_4\}_5$, (SWZNT-c, 111, rotz), (e) Vista lateral do plano $\{[(\text{ZrO}_2)_2]_4\}_5$, (f) vista lateral do nanotubo $\{[(\text{ZrO}_2)_4]_4\}_5$, (SWZNT-r, 110, rotz), (g) Vista frontal do plano $\{[(\text{ZrO}_2)_2]_4\}_5$ e (h) vista frontal do nanotubo $\{[(\text{ZrO}_2)_2]_4\}_5$, (SWZNT-r, 110, rotz).



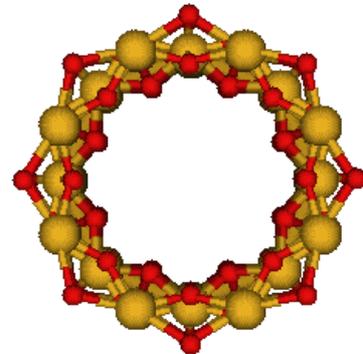
(a) plano $\{[(\text{ZrO}_2)_4]_4\}_5$ recortado



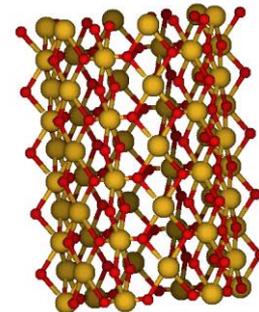
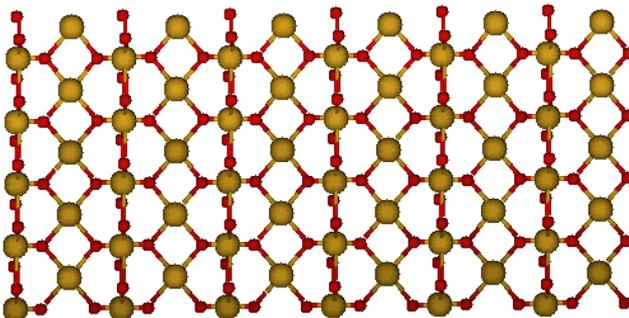
(b) vista lateral do nanotubo $\{[(\text{ZrO}_2)_4]_4\}_5$, (SWZNT-c, 111, rotz)

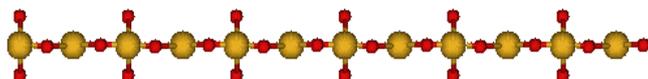
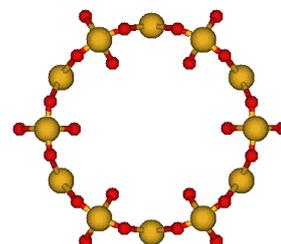


(c) Vista frontal do plano $\{[(\text{ZrO}_2)_4]_4\}_5$



(b) vista lateral do nanotubo $\{[(\text{ZrO}_2)_4]_4\}_5$, (SWZNT-c, 111, rotz)

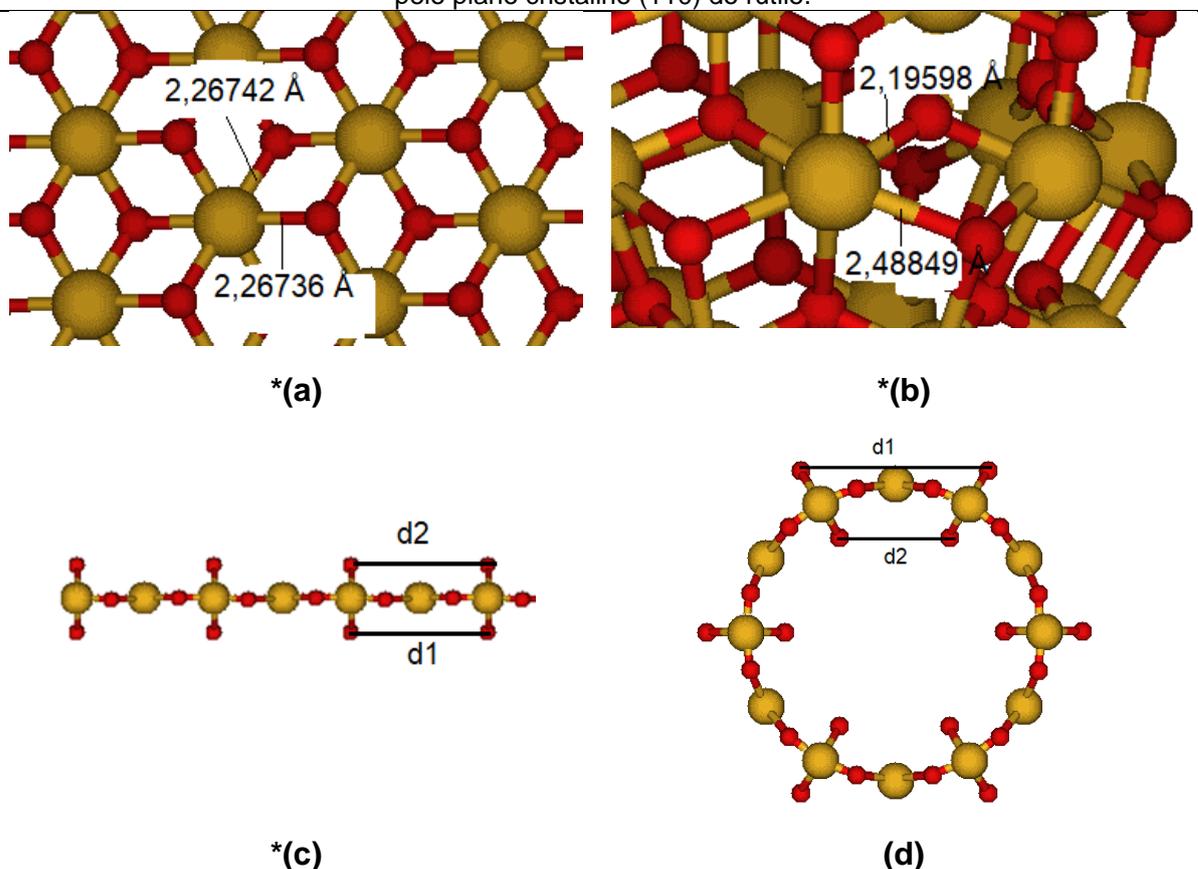


(e) Vista lateral do plano $\{[(\text{ZrO}_2)_2]_4\}_5$ **(f)** vista lateral do nanotubo $\{[(\text{ZrO}_2)_4]_4\}_5$, (SWZNT-r, 110, rotz)**(g)** Vista frontal do plano $\{[(\text{ZrO}_2)_2]_4\}_5$ **(h)** vista frontal do nanotubo $\{[(\text{ZrO}_2)_2]_4\}_5$, (SWZNT-r, 110, rotz)

A partir das imagens obtidas tendo como parâmetro as coordenadas cartesianas dos átomos nos planos e nos nanotubos modelados, pode-se observar que embora a estequiometria e a disposição geométrica das ligações tenham se mantido na conversão do plano em nanotubo, as distâncias das ligações foram alteradas em função da curvatura dos planos cristalinos para formar os nanotubos. As distâncias das ligações dos átomos da camada interna diminuíram e as distâncias das ligações dos átomos da camada externa aumentaram, tanto para os nanotubos modelados a partir da morfologia cúbica quanto para os nanotubos modelados a partir do rutilo.

A figura 6.19 mostra as distâncias das ligações das camadas internas e externas das paredes dos nanotubos e as distâncias destas ligações nos planos cristalinos antes da conversão dos planos em nanotubos. A imagem **(a)** mostra os comprimentos de ligações muito próximos entre um átomo de zircônio e dois átomos de oxigênios do plano cristalino (111) da morfologia cúbica $\{[(\text{ZrO}_2)_4]_4\}_5$ e a imagem **(b)** mostra os valores dos comprimentos das ligações correspondentes no nanotubo, indicando que a ligação de 2,26742 Å do plano teve seu valor alterado para 2,19598 Å na camada interna da parede do nanotubo e a ligação de comprimento 2,26736 Å do plano teve seu valor alterado para 2,48849 Å na camada externa do nanotubo. As imagens **(c)** e **(d)** mostram que as distâncias d_1 e d_2 sofreram alterações quando os planos cristalinos do rutilo foram convertidos em nanotubos, a distância d_1 , que se transformou na camada externa da parede do nanotubo, aumentou e a distância d_2 , que se transformou na camada interna do nanotubo, diminuiu.

Figura 6.19: Indicação da modificação das distâncias de ligações do plano cristalino para os nanotubos modelados. (a) Plano cristalino (111) da morfologia cúbica, (b) nanotubo formado a partir do plano cristalino (111) da morfologia cúbica, (c) plano cristalino (110) do rutilo, nanotubo formado pelo plano cristalino (110) do rutilo.



*Algumas ligações e átomos das imagens (a), (b) e (c) foram alteradas (retiradas) para melhorar a visualização dos comprimentos das ligações indicadas na figura.

Os modelos de nanotubos de ZrO_2 obtidos a partir dos planos cristalinos (110) e (111) da morfologia cúbica e os modelos obtidos a partir dos planos (110) do rutilo, aplicando as operações de rotação em torno do eixo z (rotz) e em torno do eixo x (rotx), tiveram suas geometrias otimizadas utilizando o método semi-empírico PM7 disponível no pacote livre, de programas MOPAC 2016 (STEWART, 2016). Esse método considera os elétrons da camada de valência para fazer ajustes nas coordenadas atômicas com a finalidade de se obter um conjunto de coordenadas de menor energia para a estrutura, esse conjunto de coordenadas atômicas de menor energia corresponde à geometria mais estável da estrutura, portanto após a otimização as estruturas modeladas pode sofrer alterações nas distâncias de ligação, ângulos de ligação e ângulos de torção da estrutura.

As geometrias em forma de nanotubos obtidas foram otimizadas e os resultados são apresentados em tabelas, onde (Nº) identifica o número da estrutura, (n) identifica o número de unidades de repetição na horizontal, (m) indica o número de níveis na construção do plano, (nu) indica o número de unidades básicas utilizadas para construir os planos e os nanotubos, (nat) representa o número de átomos do nanotubo modelado, (E) corresponde à energia total do nanotubo, e (Ep) corresponde à energia do plano calculada da seguinte forma: $E_p = ((nu)(E_{ub}) - E)$, em que E_{ub} corresponde à energia total da unidade básica de repetição, sendo assim, um valor negativo para E_p indica que o nanotubo modelado e otimizado é mais estável do que o plano cristalino de origem. A Tabela 6.5 apresenta os dados obtidos após a otimização dos nanotubos obtidos a partir dos planos (110) do rutilo com rotação em torno do eixo z (rotz) e a Tabela 6.6 apresenta os resultados obtidos pela otimização do nanotubo obtido pela rotação do plano cristalino em torno de eixo x (rotx), obtidos pelo método semi-empírico PM7, nas tabelas de apresentação dos dados obtidos pela otimização, (Nº) indica o número do nanotubo para sua identificação, (n) indica o número de unidades de repetição na horizontal utilizadas para modelar o plano cristalino, (m) indica o número de níveis do plano cristalino, (nu) indica o número total de unidades de repetição, (nat) indica o número de átomos que formam o nanotubo, (E) indica a energia total do nanotubo em eV, (*gap*) representa a diferença entre os valores de energia dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO em eV, o dipolo elétrico em Debye, e (E_p/nu) reenergia total do nanotubo.

Tabela 6.5: Valores de energia total (E), gap, valores de dipolo e energias dos planos pelo número de unidades para $\{[(ZrO_2)_2]_n\}_m$, (SWZNT-r, 110, rotz).

Nº	n	m	nu	nat	E (eV)	gap (eV)	Dipolo (DEBYE)	Ep/nu (eV)
1	10	8	80	480	-105347,17848	9,753	1,34280	-31,2410
2	12	4	48	288	-63193,23801	9,759	13,08549	-30,9271
3	12	6	72	432	-94796,75776	9,765	0,16536	-31,0229
4	14	6	84	504	-110600,89003	7,620	37,88941	-31,0786
5	20	3	60	360	-78994,69321	8,886	29,97083	-30,9795
6	6	4	24	144	-31600,88625	9,984	4,70405	-31,1049

7	6	5	30	180	-39477,95767	8,646	35,67468	-30,3332
8	6	6	36	216	-47383,91516	9,422	31,91773	-30,6212
9	7	4	28	168	-36848,38919	9,645	17,40410	-30,4152
10	8	12	96	576	-126426,38362	8,863	24,40803	-31,3428
11	8	2	16	96	-21050,97103	10,462	0,00073	-30,0870
12	8	3	24	144	-31602,66822	9,037	14,49199	-31,1791
13	8	4	32	192	-42116,23252	9,174	15,83871	-30,5336
14	8	6	48	288	-63191,91935	9,720	0,03823	-30,8996

Tabela 6.6: Valores de energia total (E), gap, valores de dipolo e energias dos planos pelo número de unidades para $\{[(\text{ZrO}_2)_2]_n\}_m$, (SWZNT-r , 110, rotx).

Nº	n	m	nu	nat	E (eV)	Gap (eV)	Dipolo (DEBYE)	Ep/nu (eV)
1	5	7	35	210	-46112,45878	8,953	7,25692	-31,9001

Tendo como parâmetro a energia total de nanotubos isômeros e a metodologia utilizada para obtenção dos nanotubos, a partir do plano cristalino com rotação em z(rotz), em que o número de unidades de repetição na horizontal (n) influencia diretamente no tamanho do diâmetro da geometria cilíndrica obtida, tem-se que a estabilidade dos nanotubos aumenta com o crescimento do diâmetro. A Tabela 6.7 mostra o número do nanotubo representado na Tabela 6.6, o número de unidades básicas de repetição na horizontal, o número de níveis, o número de átomos e a energia total da estrutura, destacando em azul o número de unidades básicas de repetição e a energia do isômero mais estável, entre as estruturas de número 2 e 14, a mais estável é a de número 2 porque possui um menor valor de energia total e é a que possui o maior diâmetro, maior valor de (n). Esta característica também se repete para as estruturas isômeras de número 6 e 12, sendo a mais estável a de número 12, que possui maior valor de n e conseqüentemente maior diâmetro, estando de acordo com a modelagem de nanotubos de óxidos metálicos, em que os nanotubos isômeros modelados de maior diâmetro também eram mais estáveis.

Tabela 6.7: Representação da energia de modelos isômeros, destacando a mais estável.

Nº	n	m	nat	E (eV)
2	12	4	288	-63193,23801
14	8	6	288	-63191,91935
6	6	4	144	-31600,88625
12	8	3	144	-31602,66822

As estruturas apresentaram um *gap* de 7,620 eV a 10,462 eV, apresentando assim características de isolantes elétricos. A variação no *gap* das estruturas pode ser atribuída à deformações em sua estrutura (JIANG et al., 2010).

Os valores obtidos pelas otimizações dos nanotubos modelados a partir dos planos cristalinos (110) e (111) da morfologia cúbica também foram apresentados em forma de tabelas com disposições de dados semelhantes às tabelas 6.5 e 6.6. A Tabela 6.8 apresenta os valores obtidos para os nanotubos modelados a partir dos planos (110), com rotação em z (rotz), a Tabela 6.9 apresenta os modelos de nanoestruturas tubulares obtidos a partir dos planos (110) com rotação em x (rotx) e a Tabela 6.10 apresenta os resultados obtidos para os nanotubos modelados a partir dos planos (111) com rotação em z (rotz).

Tabela 6.8: Valores de energia total (E), *gap*, valores de dipolo e energias dos planos pelo número de unidades para os modelos de nanotubos $\{[(ZrO_2)_4]_n\}_m$, (SWZNT-c, 110, rotz).

Nº	n	m	nu	nat	E (eV)	Gap (eV)	Dipolo (DEBYE)	Ep/nu (eV)
1	12	4	48	576	-126014,35071	6,753	0,59778	-1339,70
2	12	8	96	1152	-252036,29589	6,134	1,32606	-1339,78
3	14	4	56	672	-147045,98009	6,790	0,44717	-1340,22
4	14	8	112	1344	-294104,42420	6,173	1,22432	-1340,33
5	4	5	20	240	-51584,53562	4,738	3,02365	-1293,63
6	4	7	28	336	-72212,11376	4,428	3,20417	-1293,41
7	5	5	25	300	-65137,66571	6,148	1,93898	-1319,91

8	6	4	24	288	-62764,81842	6,509	1,46822	-1329,60
9	6	5	30	360	-78454,10228	6,275	1,65758	-1329,54
10	6	6	36	432	-94143,31896	6,094	1,77822	-1329,49
11	7	4	27	336	-73350,51115	6,574	1,29459	-1334,06
12	7	5	35	420	-91686,92762	6,345	1,50424	-1334,03
13	8	5	40	480	-104880,25997	6,403	1,33269	-1336,41
14	8	6	48	576	-125855,80353	6,233	1,48551	-1336,40

Tabela 6.9: Valores de energia total (E), gap, valores de dipolo e energias dos planos pelo número de unidades para os modelos de nanotubos $\{[(ZrO_2)_4]_n\}_m$, (SWZNT-c, 110, rotx).

Nº	n	m	nu	nat	E (eV)	Gap (eV)	Dipolo (DEBYE)	Ep/nu (eV)
1	2	6	12	144	-31514,73221	3,348	32,48101	-26,8659
2	3	6	18	216	-47317,16184	2,687	19,91911	-29,3695
3	3	8	24	288	-63081,40612	3,088	88,32281	-29,0302
4	4	12	48	576	-126234,85886	4,197	48,51343	-30,5311
5	4	8	32	384	-84148,81075	4,759	50,11299	-30,2886
6	5	4	20	240	-52630,51157	3,016	14,43791	-32,1638
7	5	5	25	300	-65774,42305	2,376	65,65429	-31,6152

Tabela 6.10: Valores de energia total (E), gap, valores de dipolo e energias dos planos pelo número de unidades para os modelos de nanotubos $\{[(ZrO_2)_4]_n\}_m$, (SWZNT-c, 111, rotz).

Nº	n	m	nu	nat	E (eV)	Gap (eV)	Dipolo (DEBYE)	Ep/nu (eV)
1	4	5	20	240	-52643,16471	8,272	12,63389	-15,9312
2	4	7	28	336	-73706,96853	8,034	25,50596	-16,1647
3	5	3	15	180	-39490,05080	9,262	0,20532	-16,4430
4	5	5	25	300	-65831,02517	8,931	7,44592	-17,0140
5	6	5	30	360	-79012,98887	9,164	5,23037	-17,5393
6	6	6	36	432	-94820,61753	9,389	1,41875	-17,6790
7	7	4	28	336	-73747,83906	9,459	2,51056	-17,6244

8	7	5	35	420	-92192,42997	9,457	2,77632	-17,8424
---	---	---	----	-----	--------------	-------	---------	----------

A partir dos valores de energia total para nanotubos isômeros modelados a partir dos planos (110) e (111) da morfologia cúbica do dióxido de zircônio com rotação em z (rotz) apresentados nas Tabelas 6.11 e 6.12, respectivamente, tem-se que a estabilidade dos modelos de nanotubos obtidos a partir destes planos também possuem a tendência de aumentar com o crescimento do diâmetro, pois as estruturas isômeras de maior diâmetro, maior valor de (n), apresentaram menores valores de energia.

Tabela 6.11: Representação da energia de modelos de nanotubos (SWZNT-c, 110, rotz) isômeros, destacando a energia da estrutura mais estável.

Nº	n	m	nat	E (eV)
1	12	4	576	-126014,35071
14	8	6	576	-125855,80353
6	4	7	336	-72212,11376
11	7	4	336	-73350,51115

Tabela 6.12: Representação da energia de modelos de nanotubos (SWZNT-c, 111, rotz) isômeros, destacando a energia da estrutura mais estável.

Nº	N	M	nat	E (eV)
2	4	7	336	-73706,96853
7	7	4	336	-73747,83906

Tendo como base os valores de energia total, apresentados na Tabela 6.13, tem-se que os modelos de nanotubos isômeros da morfologia cúbica do dióxido de zircônio obtidos a partir do plano cristalográfico (111) da morfologia cúbica com rotação em z (rotz) apresentaram menores valores de energia total e, conseqüentemente, uma maior estabilidade quando comparados aos nanotubos modelados a partir do plano cristalino (110) desta mesma morfologia e a partir dos valores de energia total apresentados na Tabela 6.14 para nanotubos isômeros

modelados a partir da morfologia cúbica do plano cristalográfico (111) e do plano (110) modelados a partir do rutilo, tem-se que os modelos obtidos a partir da morfologia cúbica são os que possuem menores valores de energia total, sendo portanto os nanotubos de dióxido de zircônio modelados de maior estabilidade, estando de acordo com o estudo de Bandura, que estudou os nanotubos SWZNT nas morfologias cúbica, monoclinica e tetraédrica e concluiu, empregando cálculos *ab initio*, que os nanotubos mais estáveis eram os obtidos a partir do plano cristalino (111) da morfologia cúbica (BANDURA; EVARESTOV, 2012).

Tabela 6.13: Estabilidade das estruturas $\{[(\text{ZrO}_2)_4]_n\}_m$, (SWZNT-c, 110, rotz), $\{[(\text{ZrO}_2)_4]_n\}_m$, (SWZNT-c, 110, rotx) e $\{[(\text{ZrO}_2)_4]_n\}_m$, (SWZNT-c, 111, rotz).

Plano, rotação	n	m	nat	E (eV)
(110), rotz	5	5	300	-65137,66571
(110), rotx	5	5	300	-65774,42305
(111), rotz	5	5	300	-65831,02517

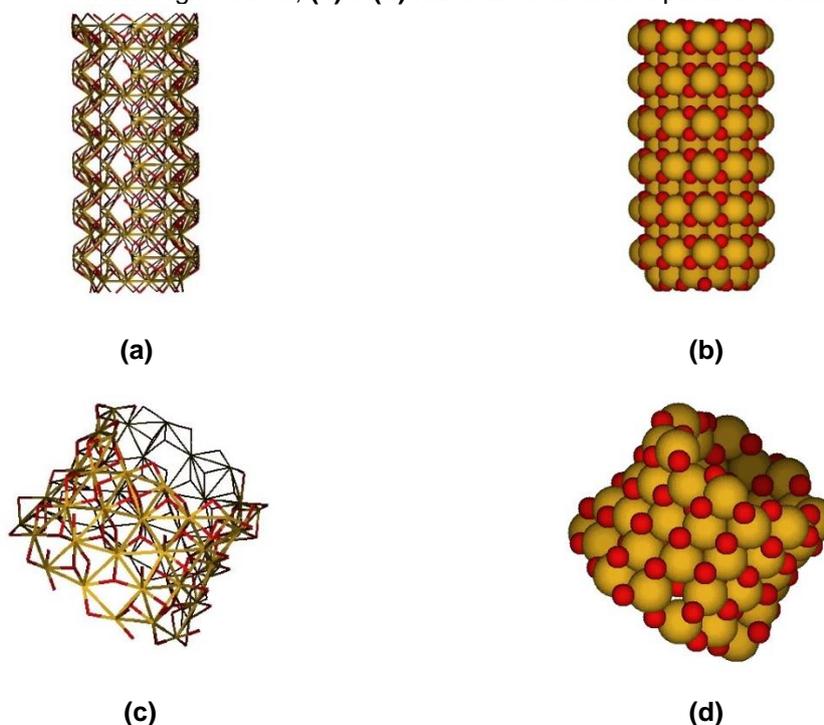
Tabela 6.14: Estabilidade dos isômeros do rutilo e da forma cúbica.

Estrutura	n	m	nat	E (eV)
(SWZNT-r, 110, rotz)	20	3	360	-78994,69321
(SWZNT-c, 111, rotz)	6	6	360	-79012,98887
(SWZNT-r, 110, rotz)	3	5	180	-36936,11105
(SWZNT-c, 111, rotz)	5	3	180	-39490,05080

Na Figura 6.20 tem-se imagens das geometrias de nanotubos do dióxido de zircônio obtidas após a otimização utilizando o cálculo semi-empírico PM7, modeladas a partir do plano (111) da morfologia cúbica, **(a)** e **(b)**, e do plano (110) do rutilo, **(c)** e **(d)**. A partir destas imagens pode-se observar que o modelo de nanotubo obtido a partir da morfologia cúbica sofreu menos deformações do que o modelo obtido do plano (110) do rutilo, semelhante ao estudo das superfícies das fases polimórficas de ZrO_2 e HfO_2 realizado por Jiang e colaboradores, indicando que os planos obtidos

do dióxido de zircônio da morfologia cúbica sofriam menos deformações (JIANG et al., 2010).

Figura 6.20: Representações de nanotubos SWZNT, 110, otimizados. **(a)** e **(b)** nanotubos obtidos da morfologia cúbica, **(c)** e **(d)** nanotubos obtidos a partir do rutilo.



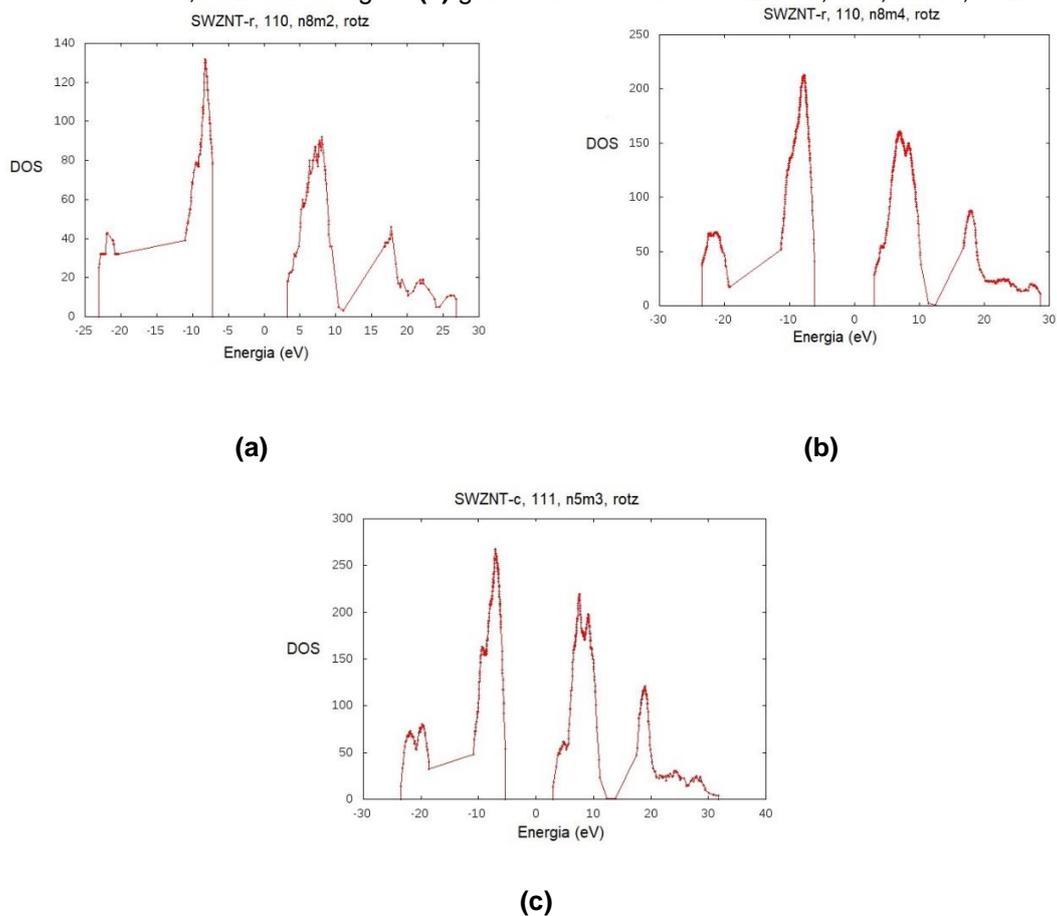
A densidade de estados (DOS) de um sólido ou superfície corresponde ao número de níveis de energia contidos em um intervalo de energia e segundo está diretamente associado a disponibilidade de níveis de energia para o preenchimento eletrônico, sendo que quanto maior for o (DOS) em uma determinada energia maior a disponibilidade de estados para serem ocupados.

Os valores de dipolo apresentaram a tendência de aumentar seu valor em estruturas que apresentaram maiores deformações.

A partir da análise dos gráficos de densidade de estado (DOS), calculados pelo método semi-empírico PM7 dos nanotubos SWZNT-r, 110, n8m2, rotz, SWZNT-r, 110, n8m4, e rotz, SWZNT-c, 111, n5m3, rotz, apresentados na Figura 6.21 pode se observar que os orbitais de fronteira das bandas de valência e banda de condução apresentam diferentes valores de (DOS). As densidades de estado do nanotubo mostrado na imagem **(a)** apresenta um maior deslocamento entre as bandas de valência de condução, indicando que a estrutura possui um maior valor de *gap*. Os gráficos das densidades de estado mostrados nas imagens **(b)** e **(c)** indicam um

menor deslocamento entre as bandas de valência e de condução do que o gráfico apresentado na imagem **(a)** indicando que as estruturas possuem menores valores de *gap*, o que está de acordo com os valores obtidos para o *gap* de energia dos nanotubos, reapresentados nos quadros das Figuras 6.22 e 6.23.

Figura 6.21: Gráficos das densidades de estado (DOS) de três nanotubos modelados. Na imagem **(a)** gráfico do nanotubo SWZNT-r, 110, n8m2, rotz, na imagem **(b)** gráfico do nanotubo SWZNT-r, 110, n8m4, rotz e na imagem **(c)** gráfico do nanotubo SWZNT-c, 110, n5m3, rotz.



A partir dos valores dos orbitais HOMO e LUMO obtidos pelos cálculos semi-empíricos PM7 obteve-se os valores de *gap* dos nanotubos de dióxido de zircônio modelados. Para facilitar a compreensão do leitor, estes dados foram reapresentados em forma de quadro, nas Figuras 6.22 e 6.23. Analisando os valores de *gap* das estruturas tubulares modeladas a partir da morfologia cúbica do dióxido de zircônio, apresentados no quadro da Figura 6.22 tem se que os nanotubos modelados a partir dos planos 110 com rotação em torno do eixo x (rotx) são as estruturas que apresentaram os menores valores de *gap*, variando de 2,376 eV (estrutura 7) até 4,759 eV (estrutura 5). Os nanotubos obtidos a partir do plano 110 com rotação em

torno do eixo z (rotz) apresentaram valores de *gap* maiores do que os valores obtidos pela rotação em torno do eixo x (rotx) deste mesmo plano, apresentando valores de 4,428 eV (estrutura 6) até 6,790 eV (estrutura 3). Os nanotubos de dióxido de zircônio modelados a partir dos planos 111 da morfologia cúbica com rotação em z (rotz) foram as estruturas desta morfologia que apresentaram os maiores valores de *gap*, variando de 8,034 eV (estrutura 2) até 9,459 eV (estrutura 7). Ao comparar os valores de *gap* das estruturas modeladas a partir da morfologia cúbica, apresentados no quadro da Figura 6.22, com os valores de *gap* dos nanotubos modelados considerando a morfologia do rutilo, apresentados no quadro da Figura 6.23, pode-se observar que as estruturas modeladas a partir do rutilo são as que apresentam maiores valores de *gap* e conseqüentemente uma maior distância entre as bandas de valência e de condução entre todas as estruturas modeladas. Os valores de *gap* para as estruturas obtidas a partir do rutilo apresentam valores de *gap* que variam de 7,620 eV (estrutura 4) até 10,462 eV (estrutura 11).

Considerando-se os valores de *gap* apresentados nos quadros das figuras 6.22 e 6.23 tem-se que os nanotubos de dióxido de zircônio modelados possuem características de isolantes elétricos, com exceção das estruturas 2 e 7 modeladas a partir dos planos 110 da morfologia cúbica com rotação em x (rotx), que possuem características de semi-condutores.

Figura 6.22: Quadro contendo os valores de *gap* dos nanotubos de dióxido de zircônio modelados a partir da morfologia cúbica.

(SWZNT-c, 110, rotz)				(SWZNT-c, 110, rotx)				(SWZNT-c, 111, rotz)			
Nº	n	m	<i>Gap</i> (eV)	Nº	n	m	<i>Gap</i> (eV)	Nº	n	m	<i>Gap</i> (eV)
1	12	4	6,753	1	2	6	3,348	1	4	5	8,272
2	12	8	6,134	2	3	6	2,687	2	4	7	8,034
3	14	4	6,790	3	3	8	3,088	3	5	3	9,262
4	14	8	6,173	4	4	12	4,197	4	5	5	8,931
5	4	5	4,738	5	4	8	4,759	5	6	5	9,164
6	4	7	4,428	6	5	4	3,016	6	6	6	9,389
7	5	5	6,148	7	5	5	2,376	7	7	4	9,459
8	6	4	6,509					8	7	5	9,457

9	6	5	6,275
10	6	6	6,094
11	7	4	6,574
12	7	5	6,345
13	8	5	6,403
14	8	6	6,233

Figura 6.23: Quadro contendo os valores de *gap* dos nanotubos de dióxido de zircônio modelados a partir do rutilo.

(SWZNT-r, 110, rotz)				(SWZNT-r, 110, rotx)			
Nº	n	m	Gap (eV)	Nº	n	m	Gap (eV)
1	10	8	9,753	1	5	7	8,953
2	12	4	9,759				
3	12	6	9,765				
4	14	6	7,620				
5	20	3	8,886				
6	6	4	9,984				
7	6	5	8,646				
8	6	6	9,422				
9	7	4	9,645				
10	8	12	8,863				
11	8	2	10,462				
12	8	3	9,037				
13	8	4	9,174				
14	8	6	9,720				

Os átomos do mesmo elemento podem sofrer variação de carga (SILVA et al., 2017) e no comprimento de ligações principalmente entre átomos de zircônio e de oxigênio da extremidade e do interior da estrutura. A Figura 6.24 mostra que o número e as distâncias de ligações variam para os átomos da extremidade e do interior da estrutura. Os átomos de zircônio da extremidade fazem cinco ligações químicas e os

átomos internos fazem seis ligações, enquanto que os átomos de oxigênio da extremidade fazem duas ligações químicas e os átomos internos fazem três. Os átomos de zircônio e de oxigênio da extremidade apresentaram maiores valores de comprimento de ligação, sendo evidenciado na figura pelo valor (d3).

Figura 6.24: Ligações entre átomos de zircônio e oxigênio na extremidade e no interior da estrutura.

d1 = 2,53667 Å

d2 = 2,24198 Å

d3 = 2,3621 Å



Os cálculos *ab initio* para as estruturas do dióxido de zircônio modelados demandam de recursos computacionais elevados, sendo que no espaço de tempo previsto para o desenvolvimento deste estudo só foi possível otimizar a estrutura SWZNT-r. 110, n8m2, rotz método B3LYP, com a base 3-21G.

6.2 SIMULAÇÃO DAS INTERAÇÕES DOS NANOTUBOS DE DIÓXIDO DE ZIRCÔNIO COM MOLÉCULAS

Foram selecionados dez nanotubos para o estudo da simulação da interação das estruturas com as moléculas já mencionadas.

Para simplificar sua representação, as estruturas cilíndricas serão representadas a partir desse momento, conforme a simbologia apresentada na Tabela 6.15.

Tabela 6.15: Representação dos modelos de nanotubos utilizados na interação com gases.

Nanotubo	Representação
SWZNT-r, 110, n8m2, rotz	N1
SWZNT-r, 110, n8m4, rotz (modificado)	N2
SWZNT-c, 111, n5m3, rotz	N3
SWZNT-r, 110, n8m4, rotz	N4
SWZNT-c, 111, n4m5, rotz	N5

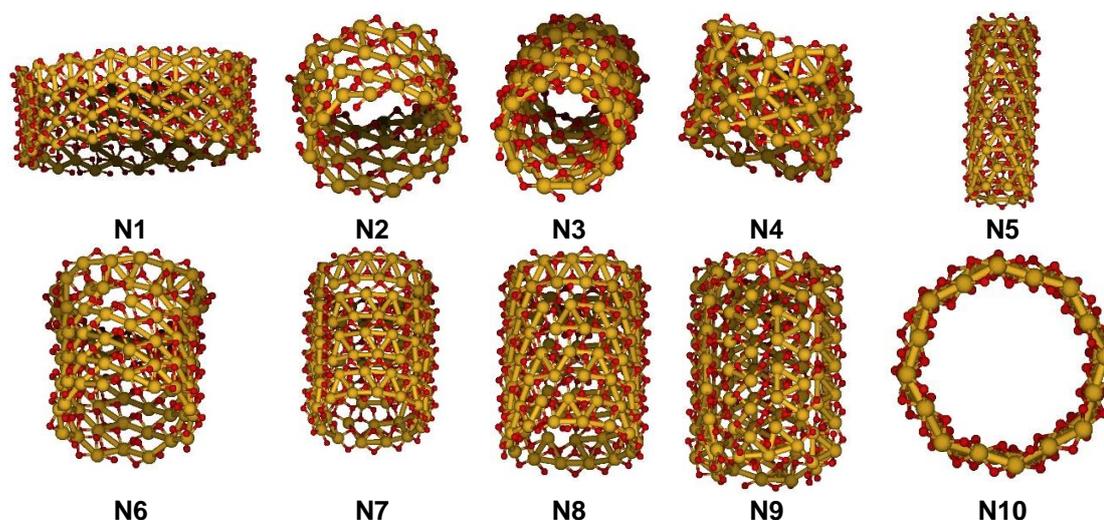
SWZNT-r, 110, n8m6, rotz	N6
SWZNT-c, 110, n7m4, rotz	N7
SWZNT-c, 111, n7m4, rotz	N8
SWZNT-c, 110, n4m8, rotx (modificado)	N9
SWZNT-r, 110, n16m4, rotz	N10

Para a escolha dos nanotubos foram utilizados os seguintes critérios:

- A morfologia do cristal, cúbica e rutilo;
- Os planos cristalinos (110) para o rutilo e os planos (110) e (111) para a morfologia cúbica, por exemplo as estruturas N4, N7 e N5, respectivamente;
- Estruturas com o mesmo número de unidades de repetição na horizontal (n), com rotação em z, que possuem o mesmo diâmetro, tais como as estruturas N1 e N4;
- Modificação nas pontas, diminuindo a quantidade de valências livres nas estruturas N2 e N9;
- Modelos com número de unidades de repetição na horizontal (n) e número de níveis (m) diferentes, advindos da mesma morfologia e mesmo plano, como por exemplo as estruturas N5 e N8;
- Tipo de rotação do eixo cristalino, rotação em relação ao eixo x e ao eixo z do sistema cartesiano.

A Figura 6.25 mostra a imagem dos nanotubos escolhidos para simular a interação com as moléculas.

Figura 6.25: Imagens dos nanotubos escolhidos para simular as interações com as moléculas.



As moléculas foram adicionadas dentro e fora dos nanotubos escolhidos, cujos critérios iniciais para interação foram: (a) inserir as moléculas para verificar a interação com a superfície interna no centro geométrico dos nanotubos e (b) adicionar as moléculas para verificar a interação com a superfície externa a uma distância de 3,5 Å das paredes dos nanotubos, para servir de referencial para comparar todas as possíveis interações entre tais espécies.

Os nanotubos escolhidos têm diâmetros diferenciados, sendo este fator muito relevante ao simular a interação de moléculas nas superfícies das nanoestruturas modeladas, principalmente nas simulações com as superfícies internas, cujo diâmetro do nanotubo interfere na distância inicial entre a molécula e a superfície de dióxido de zircônio.

Foram realizadas simulações das interações das estruturas tubulares com 11 moléculas diferentes, representadas na tabela 6.19. Para tais simulações, foram escolhidas moléculas já estudadas, em trabalhos experimentais ou teóricos, na interação com o dióxido de zircônio em uma de suas formas cristalinas ou dados de trabalhos experimentais que utilizaram interações entre as moléculas e nanotubos de dióxido de zircônio, não sendo encontrados até o presente momento estudos teóricos simulando interações entre moléculas e nanotubos de dióxido de zircônio.

As moléculas escolhidas para as simulações com os nanotubos são apresentadas na Tabela 6.16, juntamente com as abreviações que serão designadas a partir deste ponto do trabalho.

Tabela 6.16: Moléculas utilizadas no estudo das interações com os nanotubos e suas abreviações.

Moléculas	Abreviações
Monóxido de carbono (CO)	g1
Dióxido de carbono (CO ₂)	g2
Oxigênio (O ₂)	g3
Água (H ₂ O)	g4
Metanal (CH ₂ O)	g5
Nitrogênio (N ₂)	g6
Hidrogênio (H ₂)	g7
Metano (CH ₄)	g8
Amônia (NH ₃)	g9
Ácido etanoico (C ₂ H ₄ O ₂)	g10
Dióxido de enxofre (SO ₂)	g11

As moléculas podem interagir com as superfícies das estruturas tubulares, que possuem átomos de Zr e O ligados com conformações, simetrias e regiões diferentes tais como superfície interna e externa das estruturas, regiões eletrófilas e nucleófilas.

A existência de características químicas diferentes nas estruturas associadas às moléculas diferentes, contribuiu para que ocorressem vários tipos de interações, tais como: físicas, químicas sem decomposição da molécula utilizada na simulação e químicas com decomposição da molécula.

A interação das 11 moléculas com os 10 nanotubos, gerou uma quantidade de 220 valores de energias relativas às aproximações das espécies estudadas nas superfícies internas e externas. As considerações a seguir têm como base as energias de ligações obtidas a partir dos cálculos das simulações das interações entre as moléculas estudadas e os nanotubos, utilizando cálculos semi-empíricos PM7 e *ab initio* DFT/B3LYP com as funções de base LANL2DZ e 3-21G, dos quais se calculou as energias de ligação das moléculas (E_{lig}). As energias de ligação foram calculadas

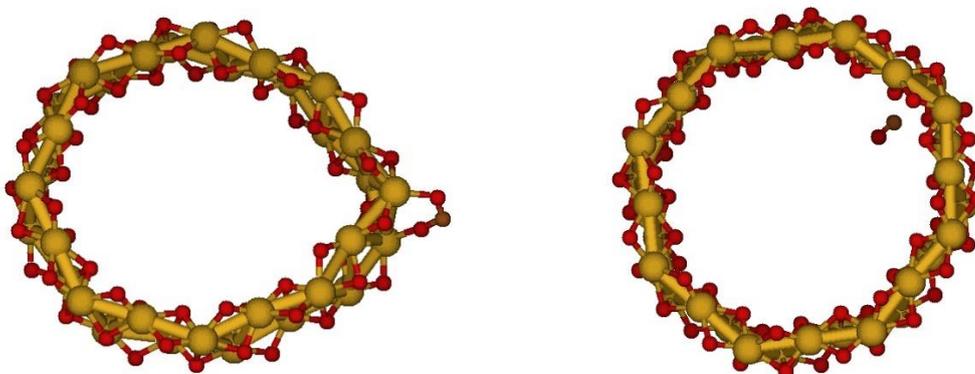
pela fórmula ($E_{lig} = E_{cluster} - E_{nano} - E_{mol}$), na qual E_{nano} representa a energia do nanotubo e E_{mol} representa a energia da molécula otimizada separadamente.

6.2.1 INTERAÇÃO DA MOLÉCULA DE MONÓXIDO DE CARBONO (CO) COM O NANOTUBO N1

A partir dos valores das energias de interação da molécula g1 (CO) com a estrutura N1, obtidas a partir da simulação da interação destas estruturas, pode-se observar que na parede externa do nanotubo ocorreu adsorção com interação química, como pode ser evidenciado pelo valor da energia de interação de -2,51579 eV e na superfície interna a energia de interação apresentou um valor de -0,24921 eV indicando uma adsorção por interação física. Os valores das energias de ligação entre as moléculas e os nanotubos são apresentados na Tabela 6.20.

A Figura 6.26 mostra as imagens obtidas a partir das coordenadas cartesianas dos átomos que formam os *clusters* obtidos após a simulação das interações da molécula de monóxido de carbono e o nanotubo N1, em **(a)** a interação com a superfície externa, evidenciando a interação química, em que o carbono se liga a um átomo de oxigênio da estrutura do dióxido de zircônio e os dois átomos de oxigênio ligados ao carbono se ligam a átomos de zircônio do nanotubo, e em **(b)** a ilustração da simulação da interação com a superfície interna indicando uma aproximação da molécula com a superfície indicando uma interação entre as duas estruturas.

Figura 6.26: Imagens das geometrias dos clusters formados pela simulação das interações do nanotubo N1 com a molécula g1(CO), em **(a)** simulação com a superfície externa e em **(b)** simulação com a superfície interna.

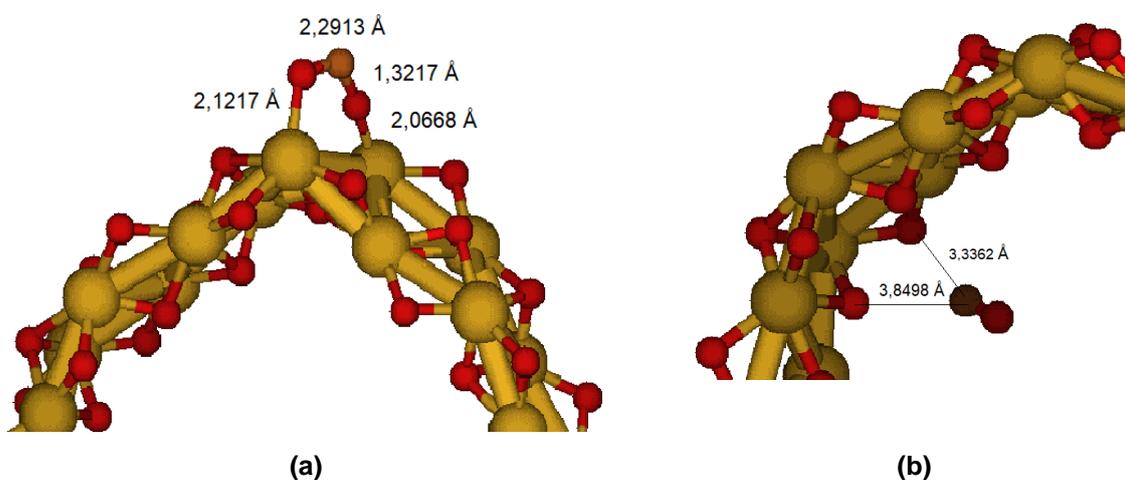


(a)

(b)

A Figura 6.27 (a) mostra os comprimentos de ligações entre a molécula de CO e a superfície externa do nanotubo. Os valores dos comprimentos de ligação entre os átomos de oxigênio ligados ao carbono e os átomos de zircônio da estrutura, 2,1217 e 2,0668 Å, indicam que a molécula de CO se ligou quimicamente ao nanotubo, com o rompimento de uma ligação entre um átomo de oxigênio e um átomo de zircônio do nanotubo (Zr – O) para a formação de duas ligações, uma entre o oxigênio do nanotubo e o átomo de carbono e outra ligação entre o oxigênio da molécula de CO e o átomo de zircônio do nanotubo. A Figura 6.27 (b) mostra a interação entre a molécula de CO e a superfície interna do nanotubo, indicando a aproximação do átomo de carbono com os átomos de oxigênio da estrutura mais próximos da molécula, indicando os valores de 3,3362 e 3,8498 Å.

Figura 6.27: Imagens das interações do nanotubo N1 com a molécula g1(CO) evidenciando os comprimentos de ligações e de interações, em (a) interação da molécula com a superfície externa e em (b) interação da molécula com a superfície interna.



Utilizando o nanotubo N1, a molécula de monóxido de carbono e a interação da molécula com o nanotubo, calculou-se através dos métodos semi-empírico PM7 e *ab initio* DFT/B3LYP com as funções de base 3-21G e LANL2DZ, os orbitais moleculares de fronteira HOMO e LUMO, e conseqüentemente o seu *gap*.

Os valores de *gap* do nanotubo e das interações externas estão são apresentados na Tabela 6.17 e os valores das interações internas são mostrados na Tabela 6.18.

Os valores de *gap* mostrados nas Tabelas 6.17 e 6.18, reapresentados separadamente na Tabela 6.19, indicam que as interações do monóxido de carbono com as superfícies internas e externas do nanotubo N1 geraram *clusters* com menores valores de *gap*, tanto para os valores obtidos pelos cálculos semi-empíricos, quanto para os valores obtidos pelos cálculos *ab initio*. Os valores de *gap* obtidos pelos cálculos *ab initio* na simulação da interação do monóxido de carbono com a superfície externa do nanotubo indicam a formação de um cluster com características de isolantes elétricos, já com a superfície interna o cluster formado apresenta características de semicondutores.

Analizando a redução nos valores dos *gaps* apresentados pode-se observar que ocorreu uma maior redução no *gap* na simulação da interação com a superfície externa, tanto para os valores obtidos pelos cálculos *ab initio* utilizando as funções de base LANL2DZ quanto para os dados obtidos pelos cálculos semi-empíricos PM7. Não se obteve os dados da interação da molécula com a superfície interna do nanotubo utilizando o método *ab initio* utilizando a base 3-21G, em função das limitações de cálculos para os nanotubos de dióxido de zircônio que necessitam de muito tempo de processamento e recursos computacionais muito avançados.

Tabela 6.17: Valores de *gap* obtidos para o nanotubo e para a estrutura após a simulação da interação das moléculas estudadas com a superfície externa do nanotubo SWZNT-r, 110, n8m2, rotz, obtidos pelo método semi-empirico e *ab initio* utilizando as bases LANL2DZ E 3-21G.

Molécula/Nanotubo	GAP (PM7)	GAP (eV)	
		<i>Ab initio</i> LANL2DZ	<i>Ab initio</i> 3-21G
Nanotubo	10,46267	5,24722	5,05047
CH ₄	10,45300	5,21918	5,01373
CO	9,89300	1,71188	1,67732
CH ₃ COOH (ácido etanoico)	10,24800	2,63081	2,40197
H ₂	10,44500	5,23252	5,02299
NH ₃	10,43400	3,63873	3,63873
N ₂	8,62600	5,23088	5,23089
CO ₂	10,25300	4,83822	3,83222
O ₂	7,72300	2,36577	2,36577

H ₂ O	10,26600	4,87468	4,55141
CH ₂ O	9,40600	1,49092	1,49473
SO ₂	7,36000	4,73073	

Tabela 6.18: Valores de *gap* obtidos para o nanotubo e para a estrutura após a simulação da interação das moléculas estudadas com a superfície interna do nanotubo SWZNT-r, 110, n8m2, rotz, obtidos pelo método semi-empírico e *ab initio* utilizando as bases LANL2DZ E 3-21G.

Molécula/Nanotubo	GAP (PM7)	GAP (eV) <i>Ab initio</i> LANL2DZ	GAP (eV) <i>Ab initio</i> 3-21G
Nanotubo	10,46267	5,24722	5,05047
CH ₄	10,45200	5,21755	5,01102
CO	10,42200	4,83822	
CH ₃ COOH (ácido etanoico)	9,98800	0,89226	0,71294
H ₂	10,46200	5,24694	5,04993
NH ₃	10,39500	3,11899	
N ₂	6,63000	5,24748	
CO ₂	7,30900	5,24721	5,04993
O ₂	5,85700	1,90073	
H ₂ O	10,38200	3,70132	3,34649
CH ₂ O	7,11200	3,52934	3,40526
SO ₂	6,09800	4,59576	

Tabela 6.19: Redução nos valores do *gap* do nanotubo para a estrutura obtida pela interação da molécula com o nanotubo nas superfícies externa e interna.

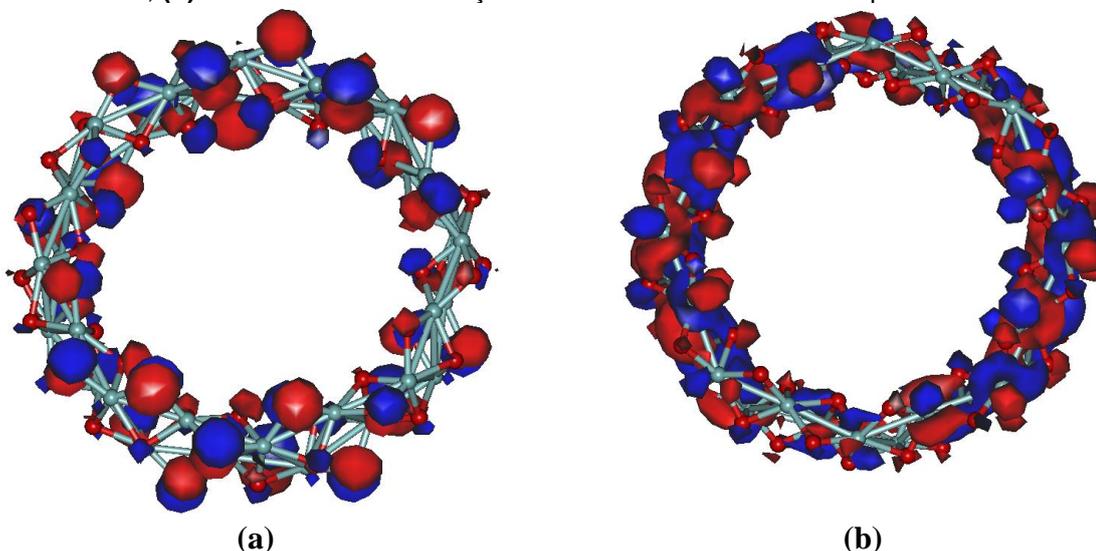
	Nanotubo	Cluster – simulação externa	Cluster- superfície interna
GAP (eV) (PM7)	10,46267	9,89300	10,42200
GAP (eV) <i>Ab initio</i>	5,24722	1,71188	4,83822

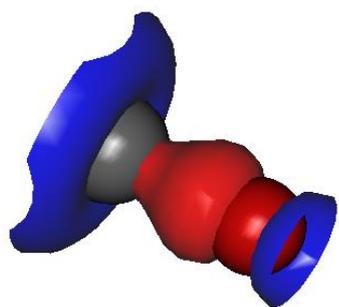
LANL2DZ

GAP (eV)	5,05047	1,67732	-
<i>Ab initio</i>			
3-21G			

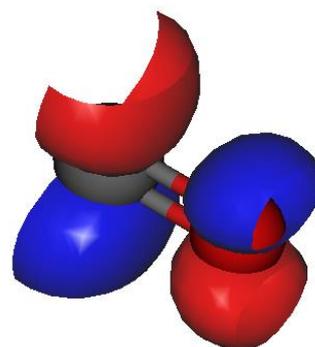
Utilizando-se os valores obtidos para os orbitais atômicos através de cálculos semi-empíricos PM7, foram geradas imagens dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO para o nanotubo, a molécula de CO e os clusters das interações. A Figura 6.28 apresenta as imagens desses orbitais, em **(a)** e **(b)** são mostrados os orbitais HOMO e LUMO do nanotubo, distribuído por toda a estrutura modelada, em **(c)** e **(d)** são mostrados os orbitais HOMO e LUMO para o monóxido de carbono indicando que a região do átomo de carbono possui densidade dos dois orbitais. O CO se liga quimicamente à estrutura externa e se torna o orbital HOMO do cluster formado, imagem **(e)** e o orbital LUMO do cluster fica distribuído de forma assimétrica na estrutura de ZrO₂, imagem **(f)**. O cluster obtido pela simulação da interação da molécula de CO com a superfície interna apresenta o orbital HOMO localizado na região da interação e na molécula, imagem **(g)** e o orbital LUMO ficou distribuído na região do nanotubo de forma assimétrica, imagem **(h)**.

Figura 6.28: Imagens dos orbitais HOMO e LUMO, **(a)** orbital HOMO do nanotubo N1, **(b)** orbital LUMO do nanotubo N1, **(c)** orbital HOMO do CO, **(d)** orbital LUMO do CO, **(e)** orbital HOMO da interação da molécula de CO com a superfície externa, **(f)** orbital LUMO da interação da molécula de CO com a superfície externa, **(g)** orbital HOMO da interação da molécula de CO com a superfície interna, **(h)** orbital LUMO da interação da molécula de CO com a superfície interna.

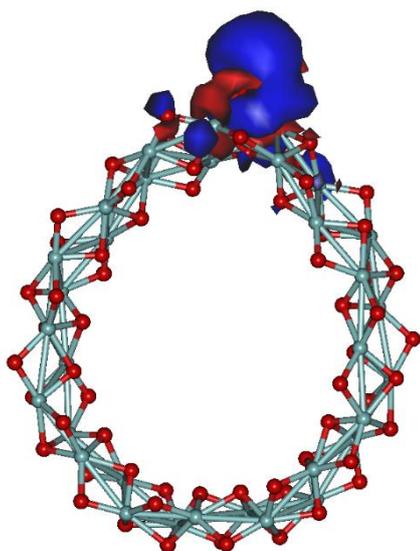




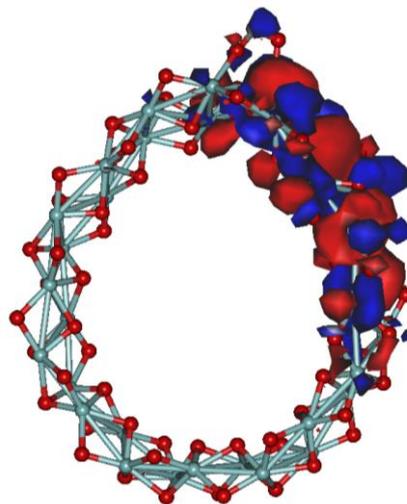
(c)



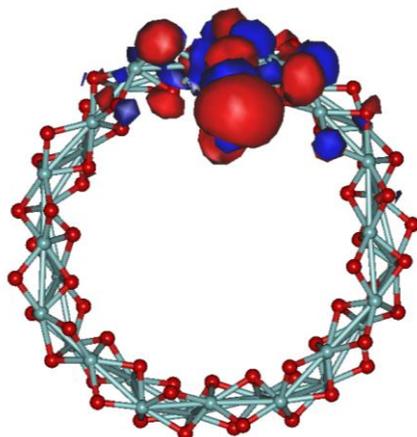
(d)



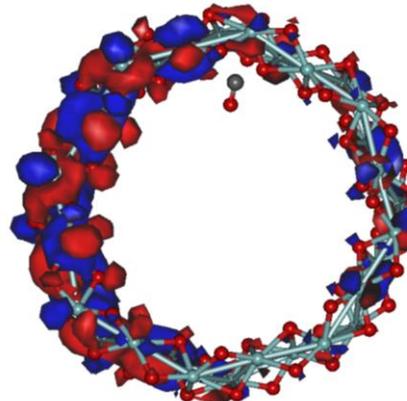
(e)



(f)



(g)



(h)

Tabela 6.20: Energia de interação das moléculas com as superfícies interna e externa do nanotubo N1 obtida através de cálculo semi-empírico PM7.

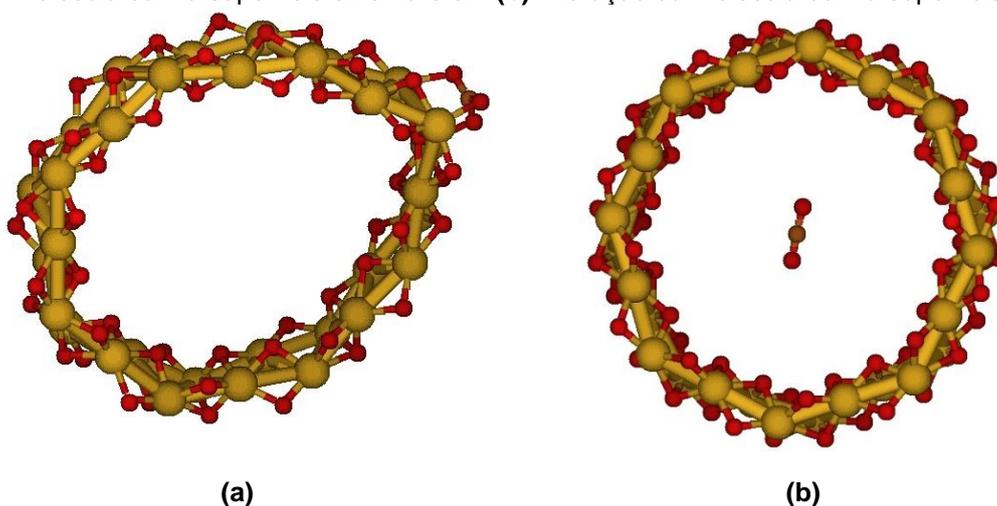
Molécula	Superfície de interação do nanotubo	Ei (PM7)
CH ₄	Externa	-0,27331
	Interna	-0,24721
CO	Externa	-2,51579
	Interna	-0,24921
CH ₃ COOH (ácido etanoico)	Externa	-2,45938
	Interna	-1,71508
H ₂	Externa	-0,40519
	Interna	0,00068
NH ₃	Externa	-0,70888
	Interna	-0,85479
N ₂	Externa	-0,53803
	Interna	0,12871
CO ₂	Externa	-2,75351
	Interna	0,05768
O ₂	Externa	-0,31036
	Interna	0,03032
H ₂ O	Externa	-1,59276
	Interna	-0,97678
CH ₂ O	Externa	-1,34296
	Interna	0,03424
SO ₂	Externa	-0,43111
	Interna	0,00543

6.2.2 INTERAÇÃO DA MOLÉCULA DE DIÓXIDO DE CARBONO (CO₂) COM O NANOTUBO N1

Na simulação da interação da molécula g2 (CO₂) com o nanotubo N1 utilizando o cálculo semi-empírico PM7, os valores das energias de interação foram apresentados na Tabela 6.21, sendo -2,75351 eV para simulação da interação com a superfície externa e 0,05768 eV para a simulação da interação com a superfície interna. Esses valores indicam que o dióxido de carbono sofreu adsorção química e se liga na superfície externa do nanotubo e sofre dessorção com a superfície interna.

As imagens dos *clusters* formados após as simulações das interações da molécula de CO₂ com o nanotubo N1, obtidas pelo método semi-empírico PM7, são apresentadas na Figura 6.29. A imagem **(a)** apresenta o *cluster* formado pela simulação da interação com a superfície externa indicando uma adsorção química da molécula na estrutura do dióxido de zircônio e em **(b)** o resultado da geometria após a simulação da interação com a superfície interna do nanotubo, apresentando a molécula na posição central da geometria indicando uma dessorção com a superfície externa do nanotubo N1.

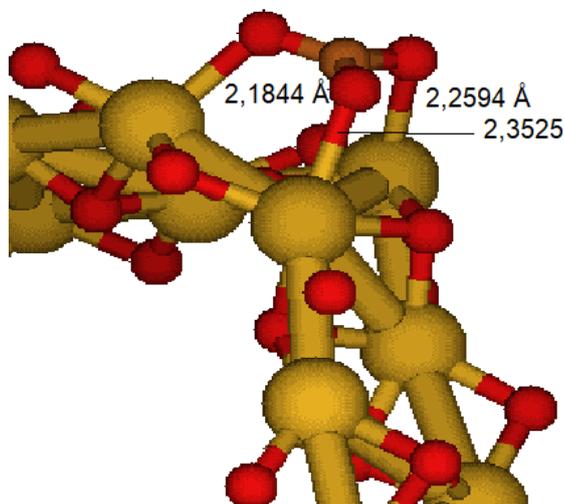
Figura 6.29: Imagens das interações do nanotubo N1 com a molécula g2 (CO₂), em **(a)** interação da molécula com a superfície externa e em **(b)** interação da molécula com a superfície interna.



A Figura 6.30 mostra a imagem ampliada da simulação da interação da molécula de dióxido de carbono com a superfície externa do nanotubo, indicando os comprimentos das ligações químicas entre os átomos de oxigênios que estão ligados ao carbono e os átomos de zircônio do nanotubo (2,1844 Å, 2,3525 Å e 2,2594 Å),

indicando que ocorreu interação entre as estruturas, pois a distância da molécula de CO₂ com a superfície do nanotubo diminuiu em relação a posição inicial, que era de 3,5 Å. A Figura 6.30 indica que ocorreu o rompimento de uma ligação entre um átomo de oxigênio e um átomo de zircônio do nanotubo (Zr – O) para a formação de uma ligação entre o oxigênio do nanotubo e o átomo de carbono da molécula de CO₂, resultando em três átomos de oxigênio que se ligam ao carbono e aos átomos de zircônio da estrutura no nanotubo.

Figura 30: visão ampliada da interação da molécula de CO₂ com a superfície externa do nanotubo, indicando os comprimentos das ligações químicas entre os átomos de oxigênios que estão ligados ao carbono e os átomos de zircônio do nanotubo.



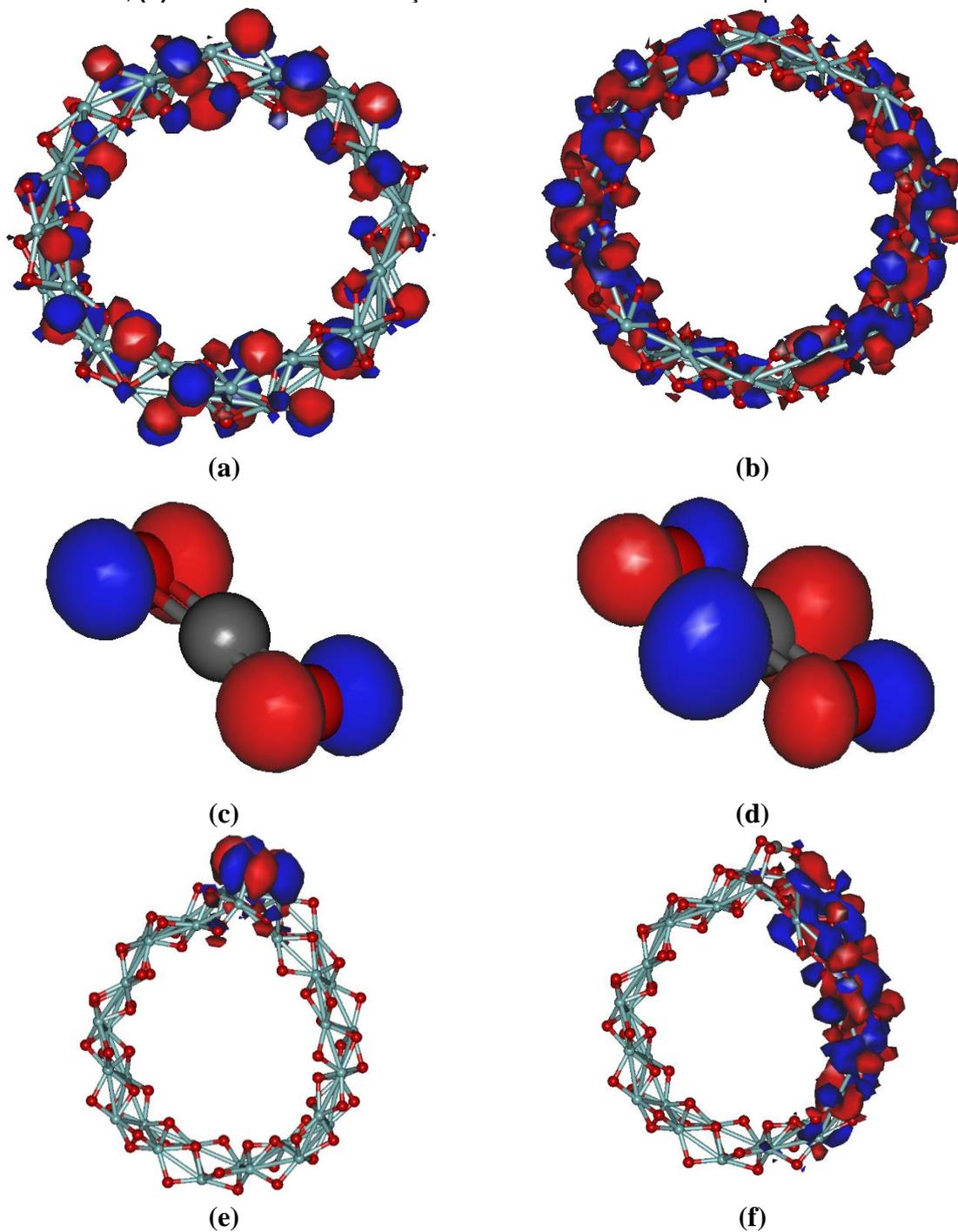
Através dos valores de *gap* do dióxido de carbono mostrados nas Tabelas 6.17 e 6.18, tem-se que a interação do dióxido de carbono com a superfície externa do nanotubo formaram um *cluster* com menores valores de *gap*, tanto para os valores obtidos pelos cálculos semi-empíricos, quanto para os valores obtidos pelos cálculos *ab initio*. Os valores de *gap* obtidos pelos cálculos *ab initio* foram menores do que os apresentados pelos cálculos semi-empíricos, mas os valores obtidos indicam a formação de clusters com características de isolantes elétricos.

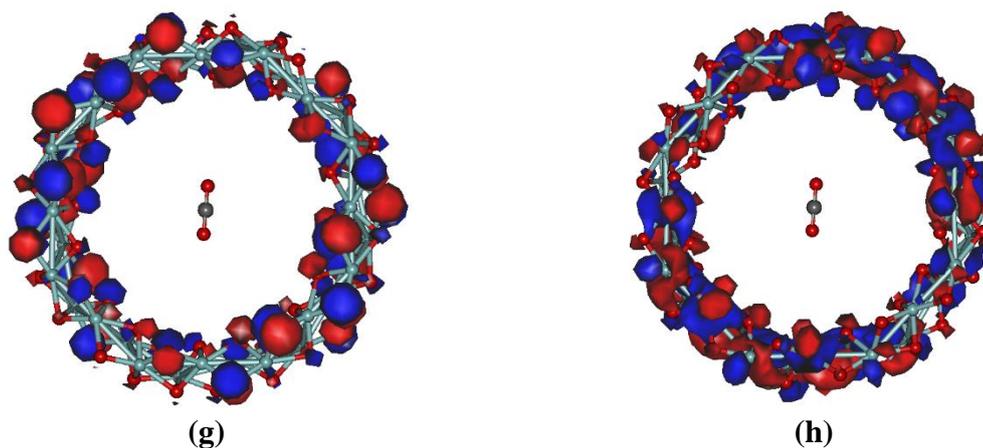
Tabela 21: Redução nos valores do *gap* do nanotubo para a estrutura obtida pela interação da molécula com o nanotubo nas superfícies externa e interna.

	Nanotubo	Cluster – simulação externa	Cluster- superfície interna
GAP (eV) (PM7)	10,46267	10,25300	7,30900
GAP (eV) <i>Ab initio</i> LANL2DZ	5,24722	4,83822	5,24721
GAP (eV) <i>Ab initio</i> 3-21G	5,05047	3,83222	5,04993

Utilizando os valores obtidos para os orbitais atômicos através de cálculos semi-empíricos PM7, foram geradas imagens dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO para o nanotubo, a molécula de CO₂ e os clusters das interações. A Figura 6.31 apresenta as imagens desses orbitais, em **(a)** e **(b)** são mostrados os orbitais HOMO e LUMO do nanotubo, distribuídos por toda a estrutura modelada, em **(c)** é mostrada a imagem do orbital HOMO localizado nos átomos de oxigênio, em **(d)** é mostrado o modelo do orbital LUMO localizado nos átomos de oxigênio e de carbono. O CO₂ se liga quimicamente à estrutura externa e se torna o orbital HOMO do *cluster* formado, imagem **(e)** e o orbital LUMO do *cluster* fica distribuído de forma assimétrica na estrutura de ZrO₂, imagem **(f)**. Os orbitais HOMO e LUMO da geometria cluster obtido pela simulação da molécula com a superfície interna do nanotubo ficaram distribuídos na estrutura do dióxido de zircônio, sem a contribuição da molécula de CO₂, imagens **(g)** e **(h)**.

Figura 6.31: Imagens dos orbitais HOMO e LUMO, **(a)** orbital HOMO do nanotubo N1, **(b)** orbital LUMO do nanotubo N1, **(c)** orbital HOMO do CO₂, **(d)** orbital LUMO do CO₂, **(e)** orbital HOMO da interação da molécula de CO₂ com a superfície externa, **(f)** orbital LUMO da interação da molécula de CO₂ com a superfície externa, **(g)** orbital HOMO da interação da molécula de CO₂ com a superfície interna, **(h)** orbital LUMO da interação da molécula de CO₂ com a superfície interna.



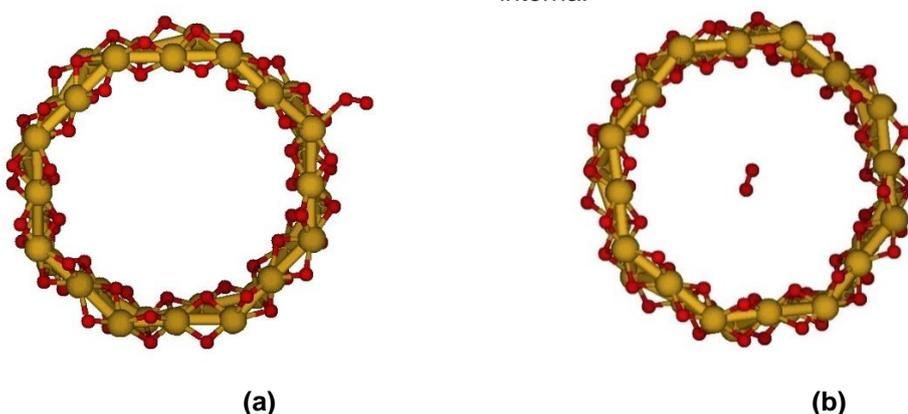


6.2.3 INTERAÇÃO DA MOLÉCULA OXIGÊNIO (O_2) COM O NANOTUBO N1

Utilizando os dados obtidos a partir das simulações das interações da molécula g3 (O_2) com o nanotubo N1 pelo método semi-empírico PM7, constatou-se que a molécula sofreu adsorção por interação física com a superfície externa da estrutura, apresentando uma energia de ligação de $-0,31036$ eV e sofreu dessorção com a superfície interna, apresentando uma energia de ligação igual a $0,03032$ eV.

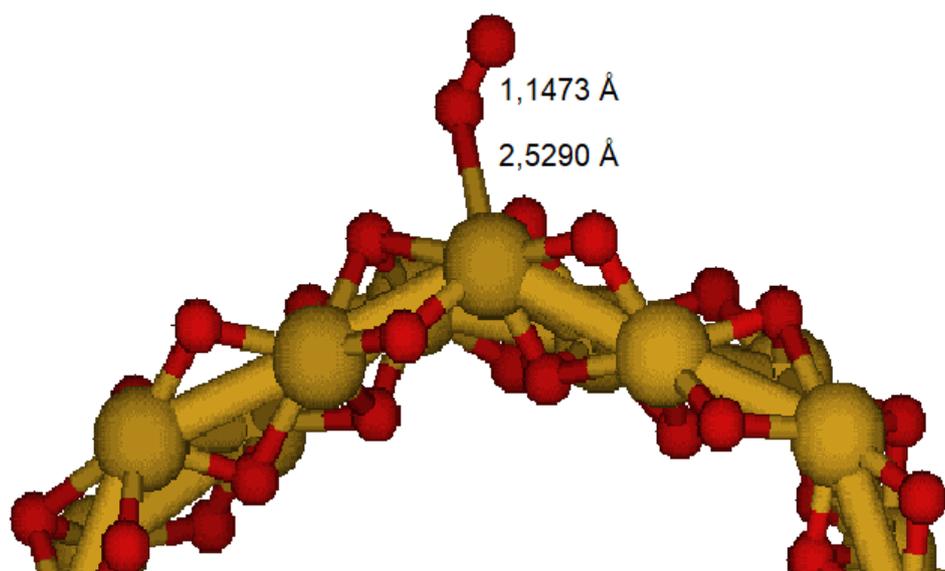
A Figura 6.32 apresenta as imagens obtidas a partir das coordenadas atômicas da estrutura após as simulações das interações da molécula de oxigênio com as superfícies externa e interna do nanotubo, em **(a)** tem-se a imagem da interação entre um átomo de zircônio do nanotubo e um átomo da molécula de oxigênio e em **(b)** tem-se a imagem do cluster formado após a simulação da interação entre a molécula e o nanotubo indicando que a molécula de O_2 sofreu uma dessorção.

Figura 6.32: Imagens da simulação das interações do nanotubo N1 com a molécula g3 (O_2), em **(a)** interação da molécula com a superfície externa e em **(b)** interação da molécula com a superfície interna.



A Figura 6.33 mostra a imagem ampliada da região da interação da molécula de O₂ com a superfície externa do nanotubo, indicando os comprimentos das ligações químicas entre os átomos de oxigênios da molécula adsorvida (1,1473 Å), e entre um dos átomos de oxigênio da molécula com um átomo de zircônio do nanotubo (2,5290 Å). Esses valores de comprimento de ligação, a imagem gerada pela coordenada dos átomos do cluster após a simulação da interação, indicam que a molécula de O₂ se ligou quimicamente ao nanotubo.

Figura 33: visão ampliada da interação da molécula de O₂ com a superfície externa do nanotubo, indicando os comprimentos das ligações químicas entre os átomos de oxigênios e entre um átomo da molécula de oxigênio com um átomo de zircônio do nanotubo.



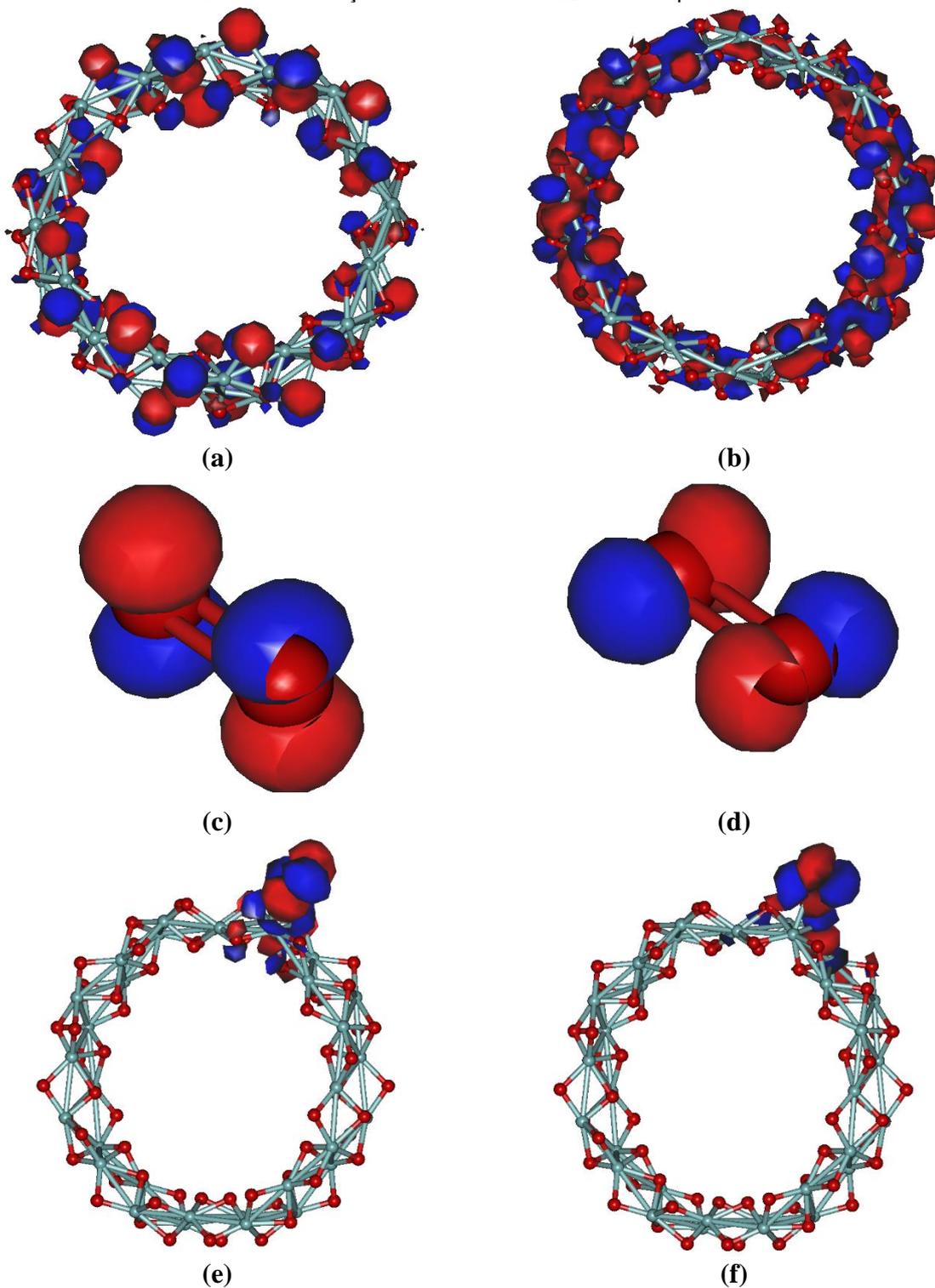
A partir dos valores de *gap* obtidos pelas simulações das interações da molécula de oxigênio com as superfícies externa e interna do nanotubo N1, obtidas pelos métodos semi-empíricos PM7 e *ab initio* DFT/B3LYP utilizando as bases LANL2DZ e 3-21G apresentados na Tabela 6.22, tem-se que a interação da molécula de O₂ com as superfícies externa e interna do nanotubo formaram *clusters* com menores valores de *gap*, tanto para os valores obtidos pelos cálculos semi-empíricos, quanto para os valores obtidos pelos cálculos *ab initio*. As análises dos valores de *gap* obtidos na simulação da interação com as superfícies interna e externa indicam que os *clusters* possuem característica de isolantes elétricos, pelos cálculos semi-empíricos e características de semicondutores pelos valores de *gap* obtidos pelo método *ab initio*.

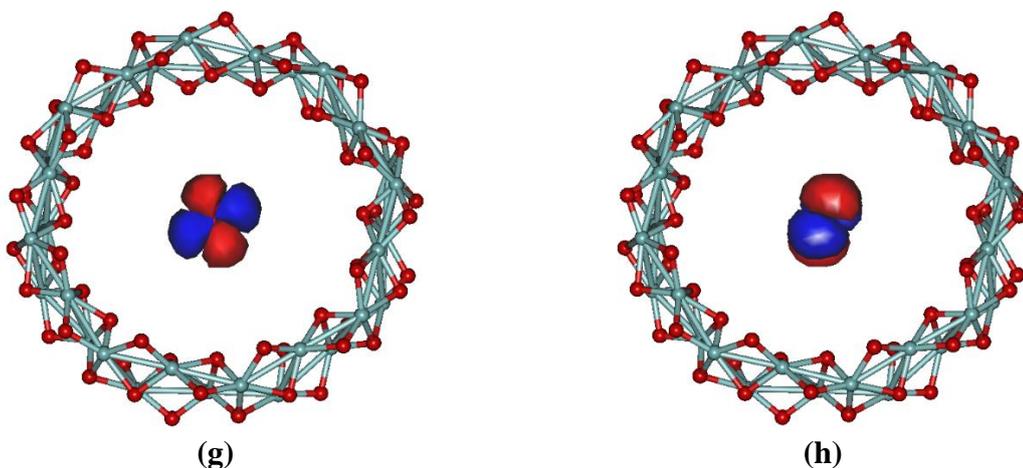
Tabela 6.22: Redução nos valores do *gap* do nanotubo para a estrutura obtida pela interação da molécula com o nanotubo nas superfícies externa e interna.

	Nanotubo	Cluster – simulação externa	Cluster- superfície interna
GAP (eV) (PM7)	10,46267	7,72300	5,85700
GAP (eV) <i>Ab initio</i> LANL2DZ	5,24722	2,36577	1,90073
GAP (eV) <i>Ab initio</i> 3-21G	5,05047	2,36577	-

Utilizando os valores obtidos para os orbitais atômicos através de cálculos semi-empíricos PM7, foram geradas imagens dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO para o nanotubo, a molécula de O₂ e os clusters das interações. A Figura 6.34 apresenta as imagens desses orbitais, em **(a)** e **(b)** são mostrados os orbitais HOMO e LUMO do nanotubo, distribuídos por toda a estrutura modelada, em **(c)** e **(d)** são mostradas as imagens dos orbitais HOMO e LUMO, com as densidades eletrônicas nos átomos de oxigênio. O O₂ se liga quimicamente à estrutura externa, cuja região se encontram as densidades eletrônicas dos orbitais HOMO e LUMO do cluster formado. As densidades eletrônicas dos orbitais HOMO e LUMO obtidos pela interação da molécula de oxigênio com a superfície interna ficaram na região da molécula de O₂, imagens **(g)** e **(h)**.

Figura 34: Imagens dos orbitais HOMO e LUMO, **(a)** orbital HOMO do nanotubo N1, **(b)** orbital LUMO do nanotubo N1, **(c)** orbital HOMO do O_2 , **(d)** orbital LUMO do O_2 , **(e)** orbital HOMO da interação da molécula de O_2 com a superfície externa, **(f)** orbital LUMO da interação da molécula de O_2 com a superfície externa, **(g)** orbital HOMO da interação da molécula de O_2 com a superfície interna, **(h)** orbital LUMO da interação da molécula de O_2 com a superfície interna.





6.2.4 INTERAÇÃO DA MOLÉCULA DE ÁGUA (H₂O) COM O NANOTUBO N1

Utilizando os dados obtidos a partir da simulação da interação da molécula g4 (H₂O) com o nanotubo N1 pelo método semi-empírico PM7, constatou-se que a molécula interagiu com a superfície externa da estrutura, apresentando uma energia de ligação de -1,34296 eV indicando que a molécula sofreu uma adsorção por interação química com a superfície do nanotubo. A análise dos dados obtidos pela simulação com a superfície interna apresentou uma energia de ligação igual a -0,97687 eV indicando que a molécula adsorveu na superfície interna.

A Figura 6.35 apresenta as imagens obtidas a partir das coordenadas atômicas da estrutura após as simulações das interações da molécula de água com as superfícies externa e interna do nanotubo, em **(a)** mostra a imagem da geometria obtida pela coordenada dos átomos após a simulação com a superfície externa do nanotubo indicando a decomposição da molécula de água na superfície do nanotubo, promovendo a hidroxilação da estrutura, e em **(b)** é mostrado a imagem da simulação evidenciando que a molécula sofreu adsorção e se aproximou da superfície interna do nanotubo.

A Figura 6.36 mostra a imagem ampliada da região em que ocorreu a interação da molécula de água com as superfícies interna e externa do nanotubo, a imagem **(a)** mostra os comprimentos das ligações químicas entre os átomos que se ligaram quimicamente à estrutura promovendo a hidroxilação da superfície do nanotubo. Na adsorção da molécula com a superfície interna não ocorreu ligação química entre a molécula de água e a superfície do nanotubo, ocorrendo adsorção por interação física.

A Figura 6.36 **(b)** mostra a distância entre os átomos de hidrogênio da molécula de água e os átomos de oxigênio da superfície do nanotubo mais próximos, sendo as distâncias entre os átomos (1,8322 Å e 1,7058 Å) bem maiores que as distâncias entre os átomos de hidrogênio e oxigênio que formam a hidroxila na interação com a superfície externa (0,8894 Å e 0,9135 Å), indicando uma adsorção por interação física com a superfície interna e a hidroxilação da superfície externa.

Figura 6.35: Ilustrações das interações do nanotubo N1 com a molécula g4 (H₂O), em **(a)** interação da molécula com a superfície externa e em **(b)** interação da molécula com a superfície interna.

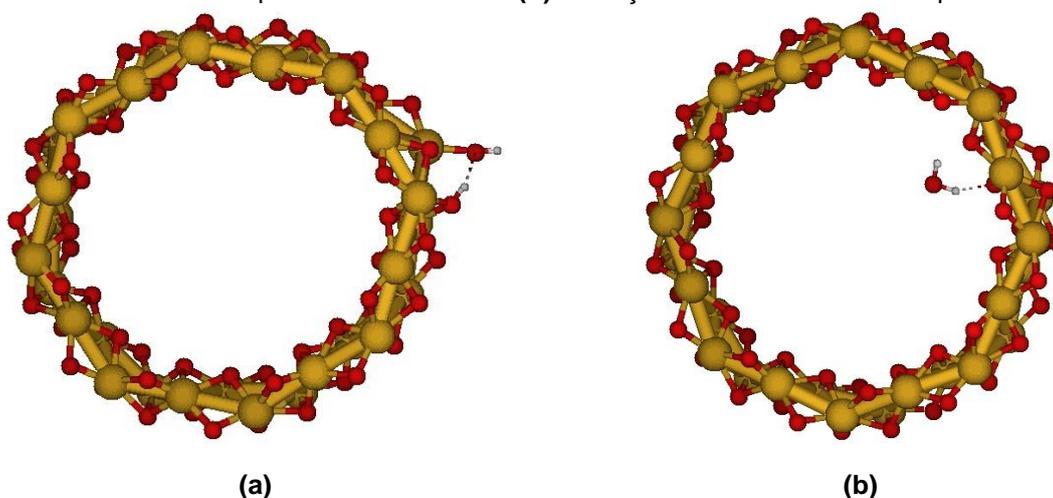
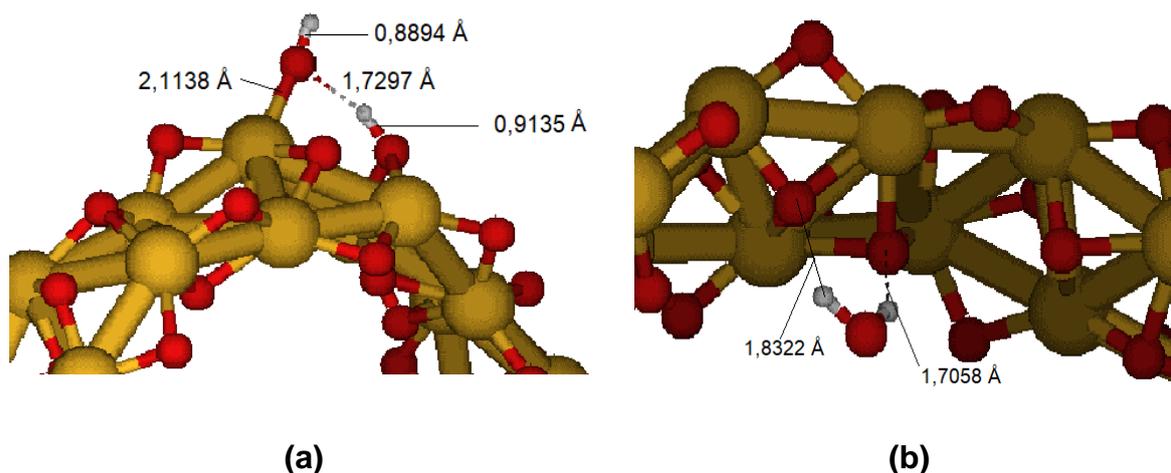


Figura 36: Imagens das interações do nanotubo N1 com a molécula g4(H₂O) evidenciando os comprimentos de ligações e de interações, em **(a)** interação da molécula com a superfície externa e em **(b)** interação da molécula com a superfície interna.



A partir da análise dos valores de *gap* apresentados na Tabela 6.23, pode-se afirmar que a interação da molécula de H₂O com as superfícies externa e interna do nanotubo formaram *clusters* com menores valores de *gap* do que o nanotubo, tanto para os valores obtidos pelos cálculos semi-empíricos, quanto para os valores obtidos

pelos cálculos *ab initio*. Os valores obtidos pelos cálculos *ab initio* foram bem menores do que os valores obtidos pelos cálculos semi-empíricos para as interações com as superfícies interna e externa, mas as estruturas, clusters e nanotubo, apresentam características de isolantes elétricos, pela diferença entre as bandas de valência e de condução, sendo observadas pelos valores de *gap* das estruturas.

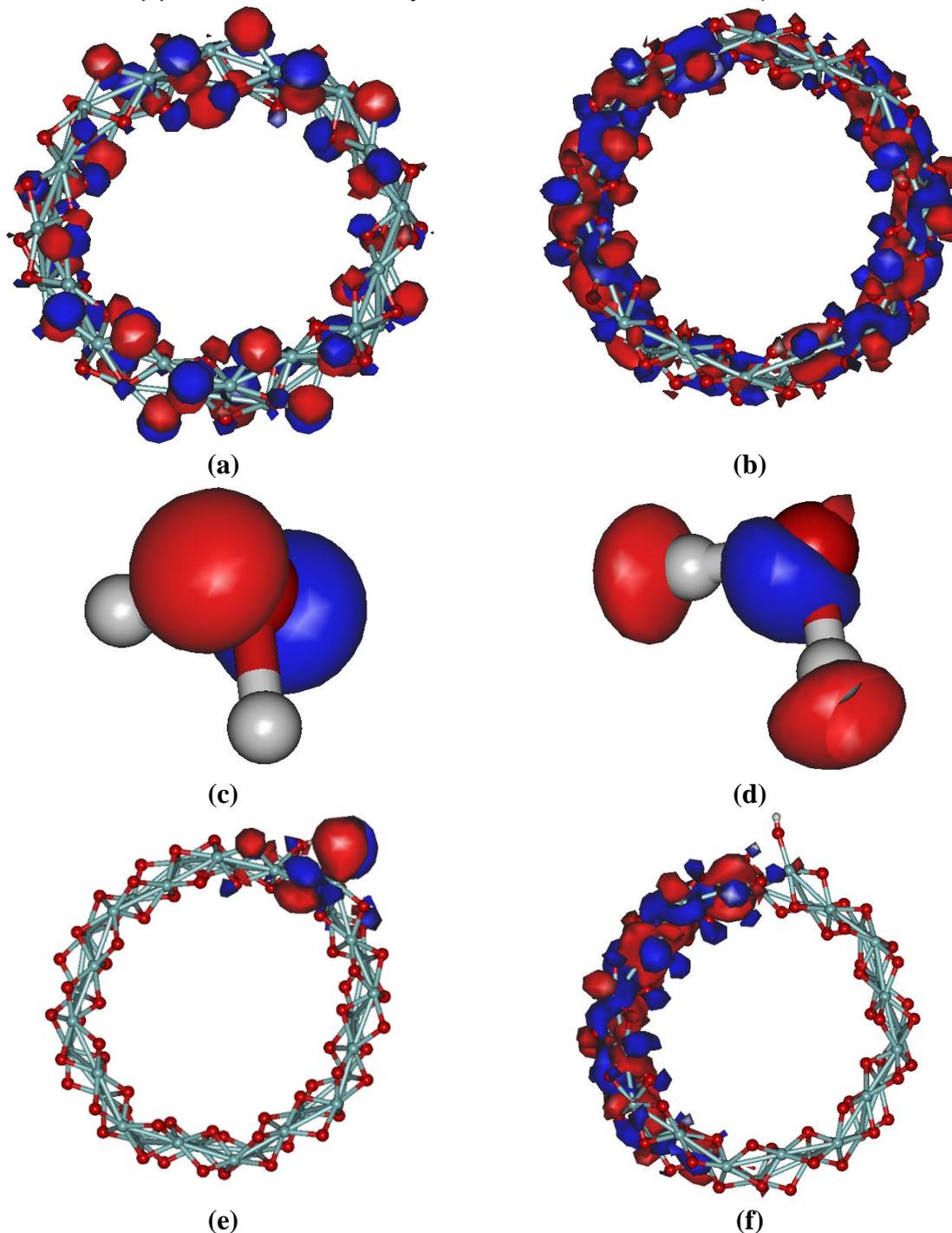
Tabela 6.23: Redução nos valores do *gap* do nanotubo para a estrutura obtida pela interação da molécula com o nanotubo nas superfícies externa e interna.

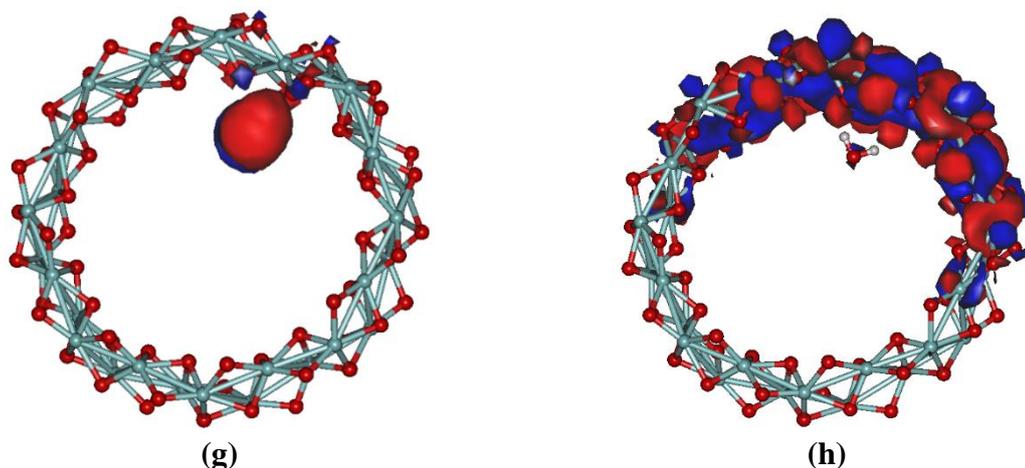
	Nanotubo	Cluster – superfície externa	Cluster- superfície interna
GAP (eV) (PM7)	10,46267	10,26600	10,38200
GAP (eV) <i>Ab initio</i> LANL2DZ	5,24722	4,87468	3,70132
GAP (eV) <i>Ab initio</i> 3-21G	5,05047	4,55141	3,34649

Utilizando-se os valores obtidos para os orbitais atômicos através de cálculos semi-empíricos PM7, foram geradas imagens dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO para o nanotubo, a molécula de CO e os clusters das interações. A Figura 6.37 apresenta as imagens desses orbitais, em **(a)** e **(b)** são mostrados os orbitais HOMO e LUMO do nanotubo, com as densidades eletrônicas distribuídas por toda a estrutura modelada, em **(c)** e **(d)** são mostrados os orbitais HOMO LUMO para a molécula de água, o orbital HOMO está localizado no átomo de oxigênio e o orbital LUMO possui sua densidade distribuída nos três átomos. A imagem **(e)** mostra o orbital HOMO do cluster formado pela interação com a superfície externa e está localizado na região hidroxilada e o orbital LUMO, mostrado na imagem **(f)**, está distribuído de forma assimétrica pela superfície do nanotubo. Na interação com a superfície externa região da interação se torna a região do orbital HOMO do cluster formado, imagem **(e)** e o orbital LUMO do cluster fica distribuído de forma assimétrica na estrutura de ZrO₂, imagem **(f)**. Na interação da molécula de água com a superfície interna o orbital

HOMO ficou concentrado na molécula de água, e o orbital LUMO ficou distribuído no nanotubo de forma assimétrica, na região mais próxima da molécula de água, como pode ser observado nas imagens (g) e (h).

Figura 6.37: Imagens dos orbitais HOMO e LUMO, (a) orbital HOMO do nanotubo N1, (b) orbital LUMO do nanotubo N1, (c) orbital HOMO do H₂O, (d) orbital LUMO do H₂O, (e) orbital HOMO da interação da molécula de H₂O com a superfície externa, (f) orbital LUMO da interação da molécula de H₂O com a superfície externa, (g) orbital HOMO da interação da molécula de H₂O com a superfície interna, (h) orbital LUMO da interação da molécula de H₂O com a superfície interna.

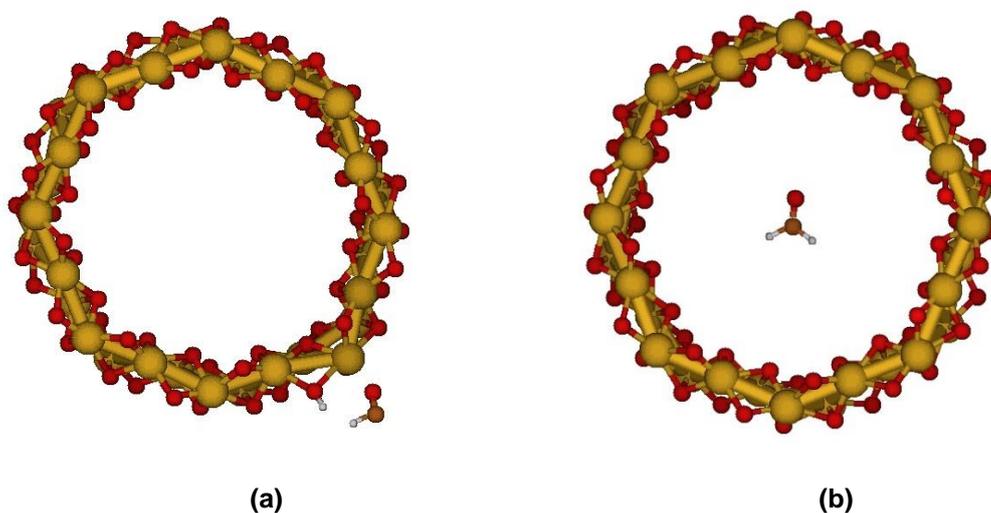




6.2.5 INTERAÇÃO DA MOLÉCULA DE METANAL (CH_2O) COM O NANOTUBO N1

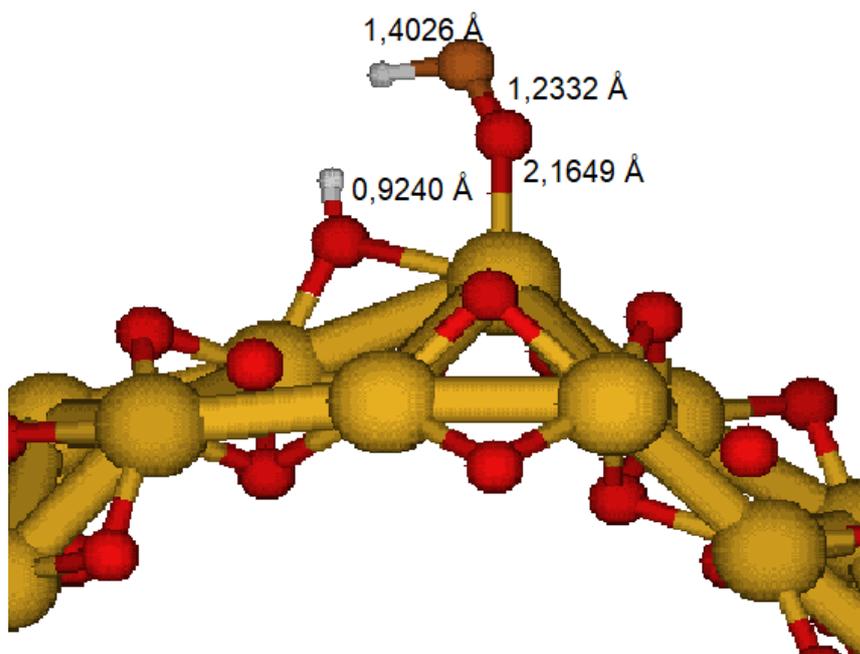
Utilizando os dados obtidos a partir das simulações das interações da molécula g5 (CH_2O) com o nanotubo N1 pelo método semi-empírico PM7, constatou-se que a molécula interagiu com a superfície externa da estrutura com decomposição da molécula de metanal e hidroxilação da estrutura, mostrado na Figura 6.38 (a). Na superfície interna ele sofreu dessorção, conforme mostrado na Figura 6.38 (b), apresentando a molécula CH_2O no centro da estrutura. Esse comportamento de interação do metanal pode ser evidenciado pelas energias de interação, sendo -1,34296 eV para a interação com a superfície externa e 0,03424 eV para a superfície interna.

Figura 6.38: Ilustrações das interações do nanotubo N1 com a molécula g5 (CH_2O), em (a) interação da molécula com a superfície externa e em (b) simulação da interação da molécula com a superfície interna.



A Figura 6.39 mostra a imagem ampliada da região da interação da molécula de CH_2O com a superfície externa do nanotubo promovendo a hidroxilação da estrutura. O comprimento da ligação entre o átomos de hidrogênio e o de oxigênio da hidroxila que se formou na superfície do nanotubo é de $0,9240 \text{ \AA}$, menor do que o comprimento da ligação entre os átomos de hidrogênio e de carbono do grupo derivado do metanal, no valor de $1,4026 \text{ \AA}$, indicando que o hidrogênio se ligou quimicamente à estrutura. O oxigênio do grupo derivado do metanal interagiu com um átomo de zircônio vizinho à hidroxila formada, sendo evidenciado pela distância entre os átomos de oxigênio e zircônio $2,1649 \text{ \AA}$.

Figura 6.39: visão ampliada da interação da molécula de CH_2O com a superfície externa do nanotubo, indicando os comprimentos das ligações químicas entre os átomos de oxigênios e entre um átomo da molécula de oxigênio com um átomo de zircônio do nanotubo.



A partir dos valores de *gap* apresentados na Tabela 6.24, pode-se observar que as simulações das interações da molécula de CH_2O com as superfícies externa e interna do nanotubo geraram *clusters* com geometrias que possuem menores valores de *gap* do que o nanotubo, tanto para os valores obtidos pelos cálculos semi-empíricos, quanto para os valores obtidos pelos cálculos *ab initio*. Os valores obtidos pelos cálculos *ab initio* foram bem menores do que os valores obtidos pelos cálculos semi-empíricos, sendo que os valores de *gap* obtidos pelo método *ab initio* para o

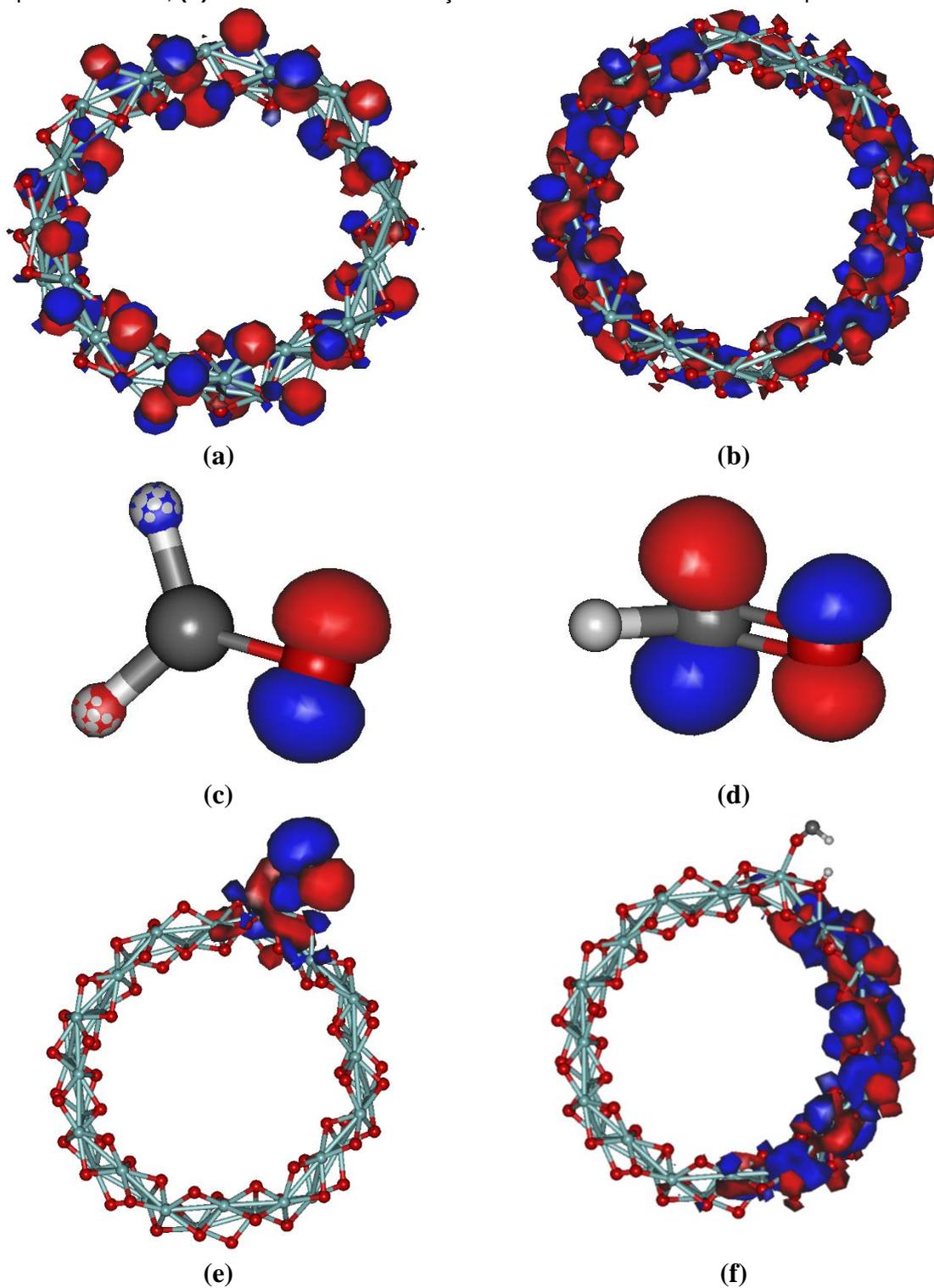
cluster formado pela simulação da interação com a superfície externa do nanotubo indicam característica de semi-condutor. Os outros resultados indicam características de isolantes elétricos.

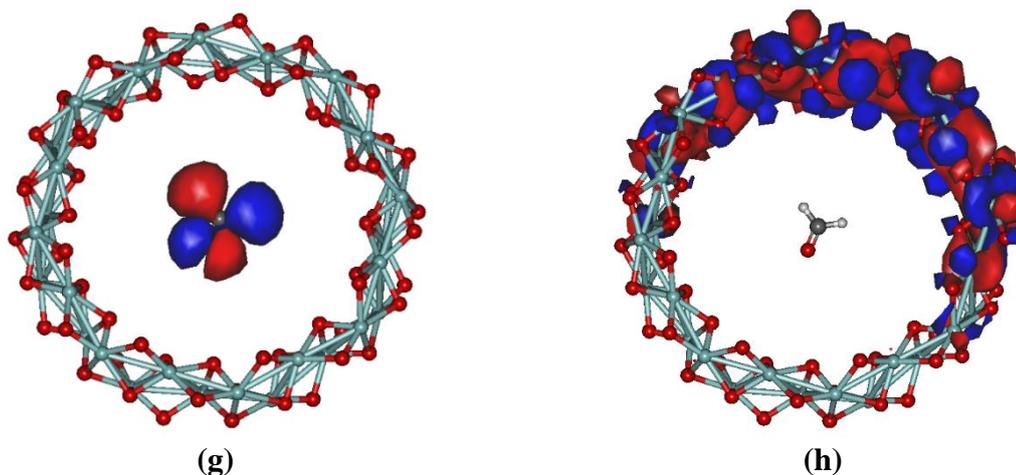
Tabela 6.24: Redução nos valores do *gap* do nanotubo para a estrutura obtida pela interação da molécula com o nanotubo nas superfícies externa e interna.

	Nanotubo	Cluster – superfície externa	Cluster- superfície interna
GAP (eV) (PM7)	10,46267	9,40600	7,11200
GAP (eV) <i>Ab initio</i> LANL2DZ	5,24722	1,49092	3,52934
GAP (eV) <i>Ab initio</i> 3-21G	5,05047	1,49473	3,40526

A partir dos valores obtidos para os orbitais atômicos através de cálculos semi-empíricos PM7, foram geradas imagens dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO para o nanotubo, a molécula de O₂ e os clusters das interações. A Figura 6.40 apresenta as imagens desses orbitais, para facilitar o entendimento, em **(a)** e **(b)** são mostrados os orbitais HOMO e LUMO do nanotubo, distribuídos por toda a estrutura modelada. Em **(c)** é apresentada a imagem do orbital HOMO da molécula de CH₂O, estando este concentrado no átomo de oxigênio, em **(d)** é apresentado o modelo do orbital LUMO distribuído nos átomos de oxigênio e carbono. No cluster formado pela interação com a superfície externa, o orbital HOMO, imagem **(e)**, fica localizado na região do grupo formado pela interação do metanal e o orbital LUMO, imagem **(f)**, ficou localizado no nanotubo, distribuído de forma assimétrica quando comparado ao orbital LUMO do nanotubo antes da interação. Na simulação da interação com a superfície interna, o orbital HOMO fica localizado na molécula de metanal, imagem **(g)**, e o orbital LUMO fica localizado no nanotubo distribuído de forma assimétrica, quando comparado com o nanotubo antes da interação, imagem **(h)**.

Figura 6.40: Imagens dos orbitais HOMO e LUMO, **(a)** orbital HOMO do nanotubo N1, **(b)** orbital LUMO do nanotubo N1, **(c)** orbital HOMO do CH_2O , **(d)** orbital LUMO do CH_2O , **(e)** orbital HOMO da interação da molécula de CH_2O com a superfície externa, **(f)** orbital LUMO da interação da molécula de CH_2O com a superfície externa, **(g)** orbital HOMO da interação da molécula de CH_2O com a superfície interna, **(h)** orbital LUMO da interação da molécula de CH_2O com a superfície interna.



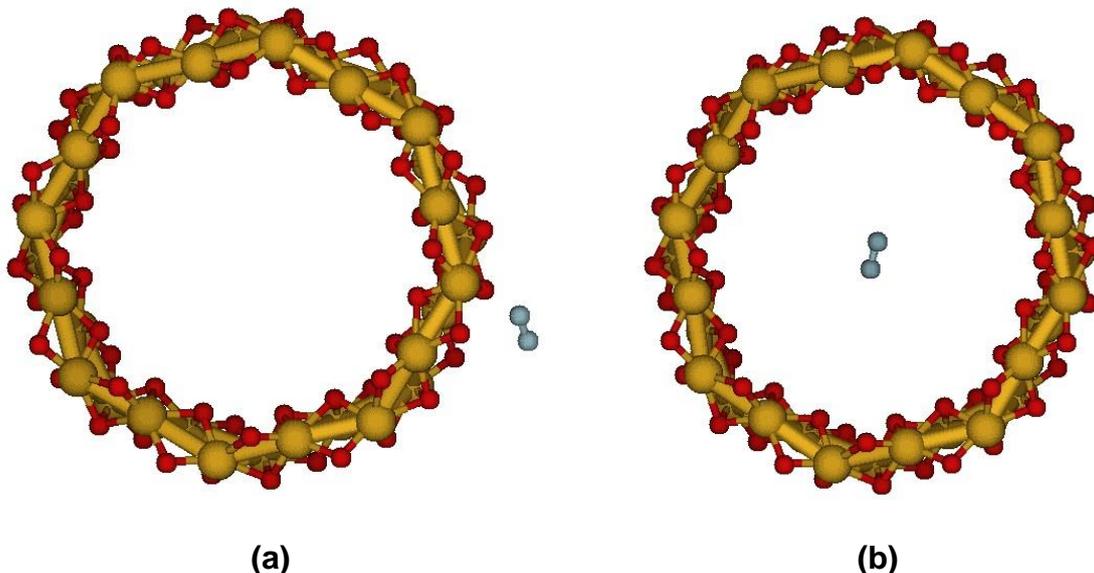


6.2.6 INTERAÇÃO DA MOLÉCULA DE NITROGÊNIO (N₂) COM O NANOTUBO N1

A partir dos valores das energias de ligação da molécula g6 (N₂) com a estrutura N1, obtidas pelas simulações das interações entre a molécula e as superfícies interna e externa do nanotubo pelo método semi-empírico PM7 apresentados, pode-se concluir que ocorreu adsorção por interação física com a superfície externa, com um valor de energia de interação de -0,53803 eV e ocorreu uma dessorção com a superfície interna do nanotubo com um valor de energia de interação de 0,12871 eV.

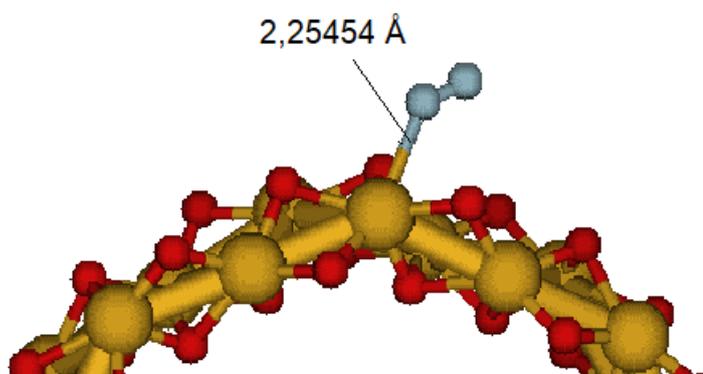
A Figura 6.41 mostra as imagens obtidas a partir das coordenadas atômicas dos *clusters* após a simulação das interações, em **(a)** tem-se a imagem da interação da molécula de nitrogênio com a superfície externa, evidenciando uma aproximação entre um átomo de nitrogênio da molécula e um átomo de zircônio da estrutura do nanotubo e em **(b)** tem-se a imagem do *cluster* após a simulação da interação da molécula N₂ com a superfície interna do nanotubo N1 evidenciando a não aproximação da molécula com a superfície do nanotubo.

Figura 6.41: Imagens dos clusters formados após as simulações do nanotubo N1 com a molécula g6 (N_2), em **(a)** imagem da simulação da interação da molécula N_2 com a superfície externa do nanotubo e em **(b)** simulação da interação da molécula de N_2 com a superfície interna.



A Figura 6.42 mostra a imagem ampliada da região de interação entre a molécula de N_2 com a superfície externa do nanotubo, apresentando uma distância de 2,25454 Å entre um átomo de nitrogênio da molécula de N_2 e um átomo de zircônio da estrutura do nanotubo, indicando que ocorreu uma aproximação entre o N_2 e a estrutura de dióxido de zircônio em relação à posição inicial da molécula antes da simulação da interação (3,5 Å) indicando uma interação entre as duas espécies estudadas.

Figura 6.42: Imagem da geometria do cluster formado após a simulação da interação da molécula N_2 com a superfície externa do nanotubo.



A partir dos valores de *gap* obtidos pelas simulações da interações da molécula de nitrogênio com as superfícies externa e interna do nanotubo N1 utilizando cálculos semi-empíricos PM7 e *ab initio* com as funções de base LANL2DZ e 3-21G, mostrados na Tabela 6.25, pode-se constatar que os valores de *gap* obtidos pelo método semi-empírico foram maiores do que os valores obtidos pelo método *ab initio* e ocorreu uma redução significativa nos valores do nanotubo para os valores dos clusters, tendo uma redução de 1,83667 eV para o cluster obtido pela simulação da interação com a superfície externa e 3,83267 eV para a simulação da interação com a superfície interna, já os valores obtidos pelos cálculos *ab initio* quase não sofreram alterações. As estruturas dos *clusters* formados apresentam características de isolantes elétricos.

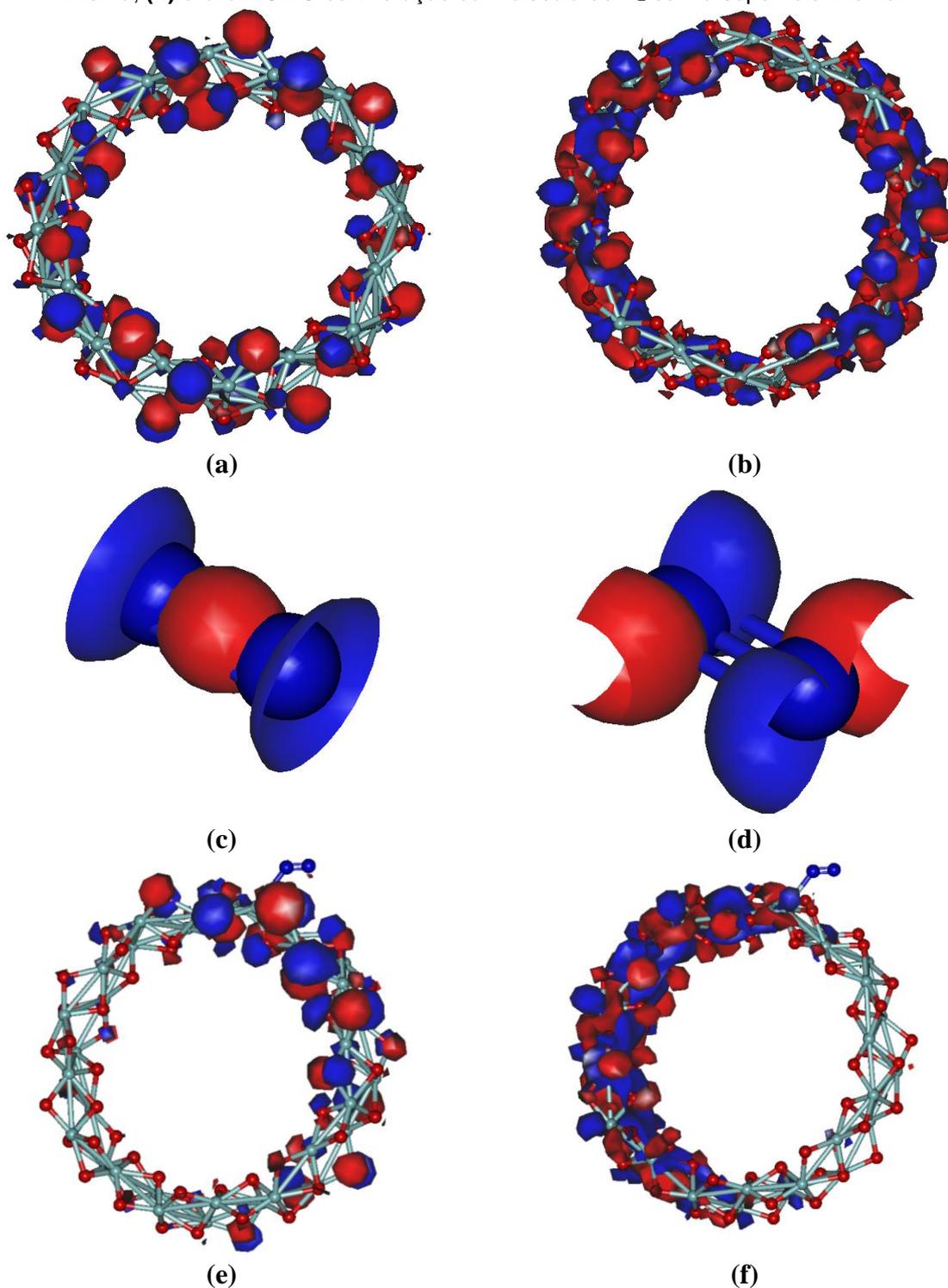
Tabela 25: Redução nos valores do *gap* do nanotubo para a estrutura obtida pela interação da molécula com o nanotubo nas superfícies externa e interna.

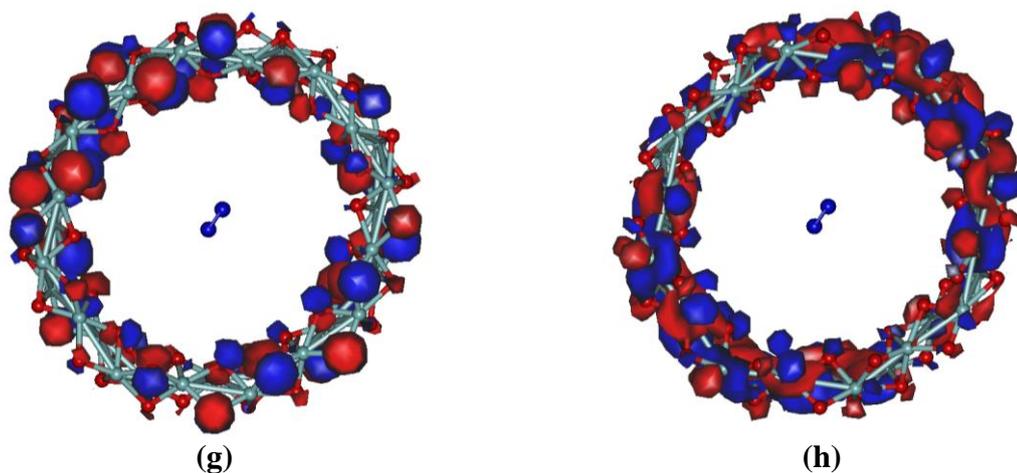
	Nanotubo	Cluster – superfície externa	Cluster- superfície interna
GAP (eV) (PM7)	10,46267	8,62600	6,63000
GAP (eV) <i>Ab initio</i> LANL2DZ	5,24722	5,23088	5,24748
GAP (eV) <i>Ab initio</i> 3-21G	5,05047	5,23089	-

A partir dos valores obtidos para os orbitais atômicos através de cálculos semi-empíricos PM7, foram geradas imagens dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO para o nanotubo, a molécula de O₂ e os clusters das interações. A Figura 6.43 apresenta as imagens desses orbitais, em **(a)** e **(b)** são mostrados os orbitais HOMO e LUMO do nanotubo N1, distribuídos por toda a estrutura modelada. Em **(c)** e **(d)** são apresentadas as imagens dos orbitais HOMO e LUMO da molécula de N₂, ambos concentrados nos átomos de nitrogênio. Verifica-se que a molécula de N₂ não faz parte da região de nenhum dos dois orbitais de fronteira, no cluster formado a partir

da simulação da interação do N_2 com a superfícies externa e interna do nanotubo N1, como pode ser observado nas imagens (e) e (f), (g) e (h).

Figura 6.43: Imagens dos orbitais HOMO e LUMO, (a) orbital HOMO do nanotubo N1, (b) orbital LUMO do nanotubo N1, (c) orbital HOMO do N_2 , (d) orbital LUMO do N_2 , (e) orbital HOMO da interação da molécula de N_2 com a superfície externa, (f) orbital LUMO da interação da molécula de N_2 com a superfície externa, (g) orbital HOMO da interação da molécula de N_2 com a superfície interna, (h) orbital LUMO da interação da molécula de N_2 com a superfície interna.



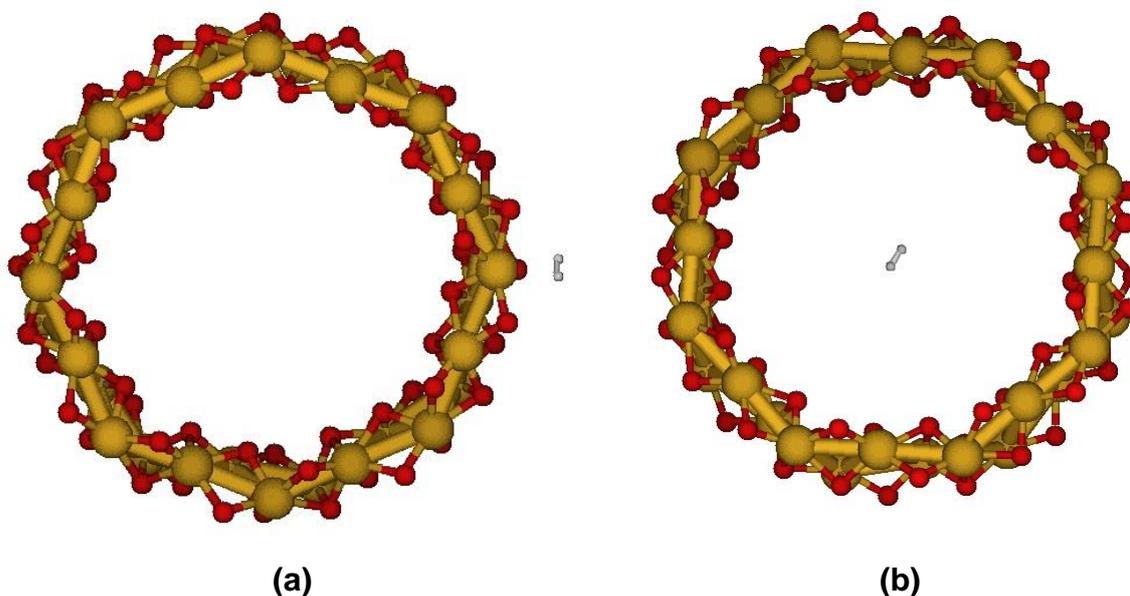


6.2.7 INTERAÇÃO DA MOLÉCULA DE HIDROGÊNIO (H₂) COM O NANOTUBO N1

A partir dos valores das energias de interação da molécula g7 (H₂) com a estrutura N1 obtidas pelas simulações das interações entre a molécula e as superfícies interna e externa do nanotubo, obtidas pelo método semi-empírico PM7, pode-se concluir que ocorreu adsorção com a superfície externa, com um valor de energia de interação de -0,40519 eV indicando uma interação entre as estruturas e ocorreu uma fraca dessorção com a superfície interna do nanotubo com um valor de energia de interação de 0,00068 eV.

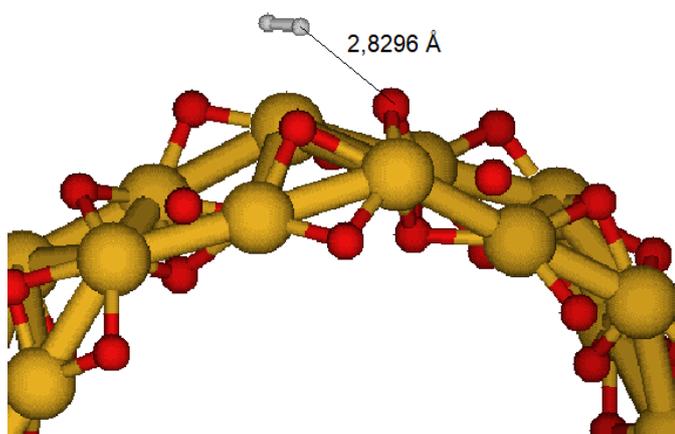
A Figura 6.44 mostra as imagens obtidas a partir das coordenadas atômicas dos *clusters* após a simulação das interações, em **(a)** tem-se a imagem da interação da molécula de hidrogênio com a superfície externa e em **(b)** tem-se a imagem do *cluster* após a simulação da interação da molécula H₂ com a superfície interna do nanotubo N1 evidenciando a não aproximação da molécula com a superfície do nanotubo.

Figura 6.44: Imagens dos clusters formados após as simulações do nanotubo N1 com a molécula g7 (H_2), em **(a)** imagem da simulação da interação da molécula H_2 com a superfície externa do nanotubo e em **(b)** simulação da interação da molécula de H_2 com a superfície interna.



A Figura 6.45 mostra a imagem ampliada da região em que a molécula de H_2 se aproximou da superfície externa do nanotubo indicando a distância entre o átomo de nitrogênio e o de oxigênio da estrutura do nanotubo com um valor de 2,8296 Å, indicando uma aproximação da molécula de H_2 à estrutura do nanotubo, em relação à sua distância inicial do nanotubo antes da simulação da interação no valor de 3,5 Å.

Figura 6.45: Imagem da geometria do cluster formado após a simulação da interação da molécula H_2 com a superfície externa do nanotubo N1.



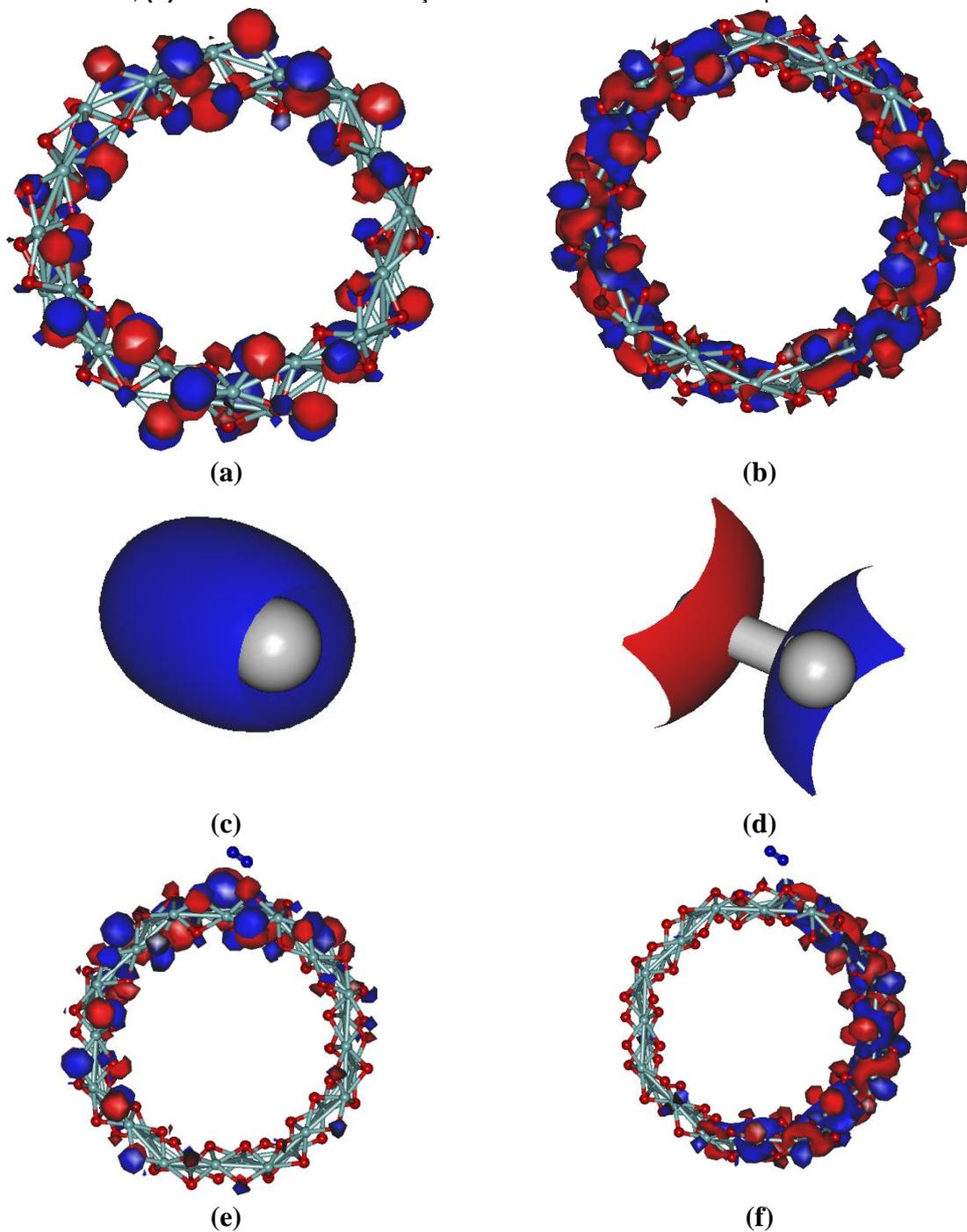
A partir dos valores de *gap* obtidos pelas simulações das interações da molécula de hidrogênio com as superfícies externa e interna do nanotubo N1 utilizando cálculos semi-empíricos PM7 e *ab initio* com as funções de base LANL2DZ e 3-21G, mostrados na Tabela 6.26, pode-se constatar que os valores de *gap* obtidos pelo método semi-empírico foram maiores do que os valores obtidos pelo método *ab initio* obtidos tanto pela base LANL2DZ quanto pela base 3-21G. Os valores de *gap* obtidos para o nanotubo e para os clusters foram muito próximos, mas todos os valores de *gap* indicam que as estruturas formadas possuem características de isolantes elétricos.

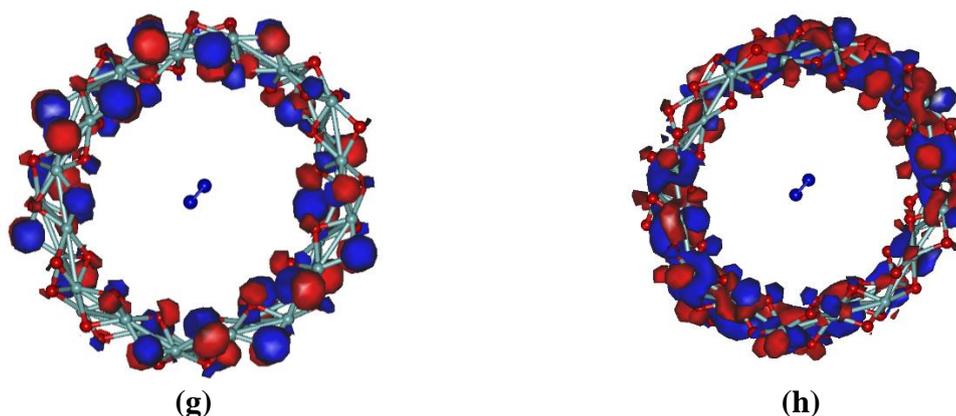
Tabela 6.26: Valores de *gap* do nanotubo N1 e dos *clusters* obtidos pelas interações das moléculas com as superfícies externa e interna, obtidos pelos métodos semi-empíricos PM7 e *ab initio* utilizando as bases LANL2DZ e 3-21G.

	Nanotubo	Cluster – superfície externa	Cluster- superfície interna
GAP (eV) (PM7)	10,46267	10,44500	10,46200
GAP (eV) <i>Ab initio</i> LANL2DZ	5,24722	5,23252	5,24694
GAP (eV) <i>Ab initio</i> 3-21G	5,05047	5,02299	5,04993

A partir dos valores obtidos para os orbitais atômicos através de cálculos semi-empíricos PM7, foram geradas imagens dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO para o nanotubo, a molécula de H₂ e os clusters das interações. A Figura 6.46 apresenta as imagens desses orbitais, em **(a)** e **(b)** são mostrados os orbitais HOMO e LUMO do nanotubo N1, distribuídos por toda a estrutura modelada. Em **(c)** e **(d)** são apresentadas as imagens dos orbitais HOMO e LUMO da molécula de H₂, ambos concentrados nos átomos de hidrogênio. Verifica-se que a molécula de H₂ não faz parte da região de nenhum dos orbitais de fronteira, nos clusters formados a partir da simulação das interações do H₂ com as superfícies externa e interna do nanotubo N1, como pode ser observado nas imagens **(e)**, **(f)**, **(g)** e **(h)**.

Figura 6.46: Imagens dos orbitais HOMO e LUMO, **(a)** orbital HOMO do nanotubo N1, **(b)** orbital LUMO do nanotubo N1, **(c)** orbital HOMO do H_2 , **(d)** orbital LUMO do H_2 , **(e)** orbital HOMO da interação da molécula de H_2 com a superfície externa, **(f)** orbital LUMO da interação da molécula de H_2 com a superfície externa, **(g)** orbital HOMO da interação da molécula de H_2 com a superfície interna, **(h)** orbital LUMO da interação da molécula de H_2 com a superfície interna.



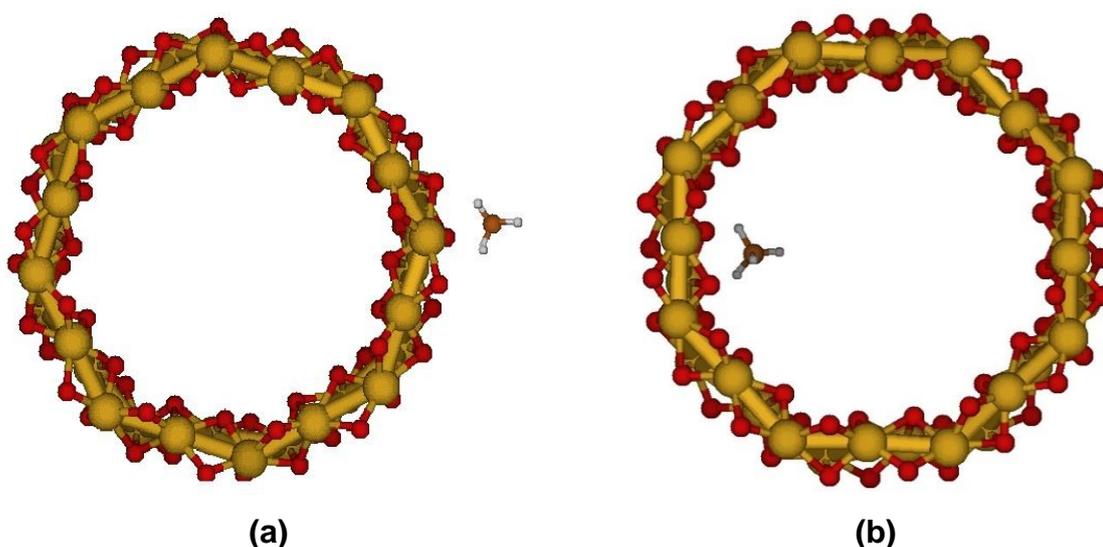


6.2.8 INTERAÇÃO DA MOLÉCULA DE METANO (CH_4) COM O NANOTUBO N1

A partir dos valores das energias de interação da molécula g8 (CH_4) com o nanotubo N1 obtidas pelas simulações das interações entre a molécula e as superfícies interna e externa do nanotubo, obtidas pelo método semi-empírico PM7, pode-se concluir que ocorreu adsorção por interação física com a superfície externa, com um valor de energia de interação de $-0,27331$ eV e uma adsorção também por interação física com a superfície interna do nanotubo com um valor de energia de interação de $-0,24721$ eV.

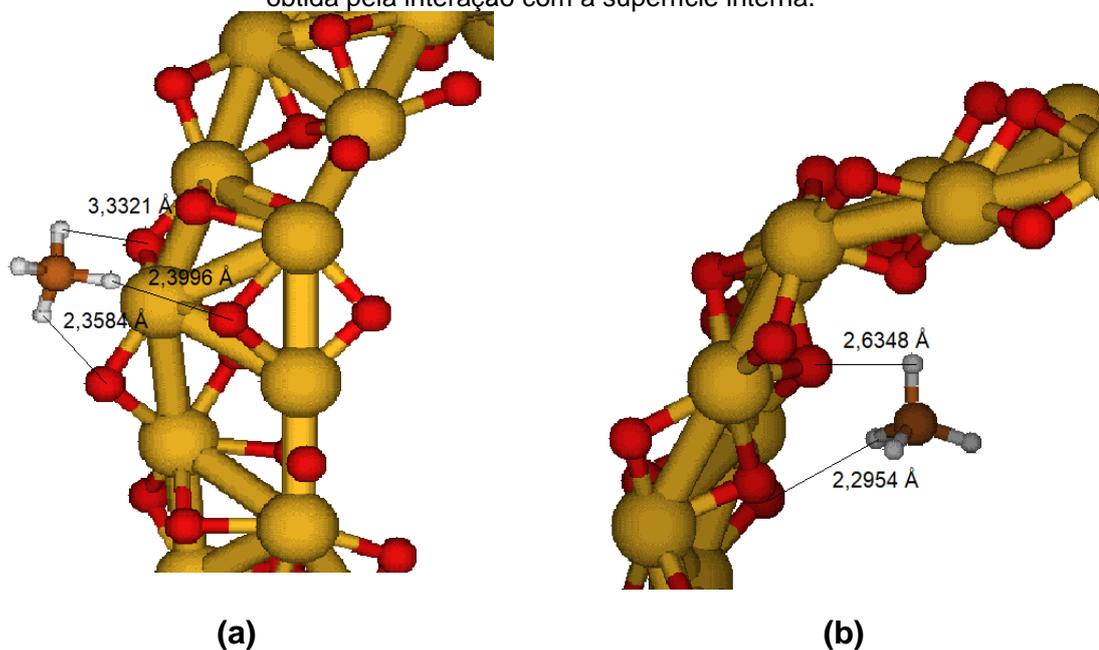
A Figura 6.47 mostra as imagens obtidas a partir das coordenadas atômicas dos *clusters* após a simulação das interações, em **(a)** tem-se a imagem da interação da molécula de metano com a superfície externa, evidenciando uma aproximação da molécula (átomos de hidrogênio da molécula) com os átomos de oxigênio do nanotubo e em **(b)** tem-se a imagem do *cluster* após a simulação da interação da molécula CH_4 com a superfície interna do nanotubo N1, evidenciando uma aproximação da molécula (átomos de hidrogênio da molécula) com os átomos de oxigênio da superfície do nanotubo.

Figura 6.47: Imagens dos clusters formados após as simulações do nanotubo N1 com a molécula g7 (CH_4), em **(a)** imagem da simulação da interação da molécula CH_4 com a superfície externa do nanotubo e em **(b)** simulação da interação da molécula de CH_4 com a superfície interna.



A Figura 6.48 apresenta as imagens geradas a partir das geometrias formadas pelas coordenadas atômicas obtidas pela simulação da interação da molécula de CH_4 com a superfície externa do nanotubo, indicando a distância entre os átomos de hidrogênio do metano e os átomos de oxigênio do nanotubo. A imagem **(a)** apresenta a interação da molécula com a superfície externa, enfatizando as distâncias entre os átomos da molécula de metano e os átomos do nanotubo, indicando uma aproximação da molécula de metano com o nanotubo após a simulação da interação porque a molécula foi adicionada inicialmente a 3,5 Å da superfície externa do nanotubo N1. A imagem **(b)** mostra as distâncias entre os átomos de hidrogênio da molécula de metano e os átomos de oxigênio da superfície do nanotubo mais próximos. As distâncias entre os átomos são iguais a 2,6348 Å e 2,2954 Å, indicando uma aproximação da molécula de metano com a superfície interna do nanotubo, estando de acordo com o valor da energia de interação (-0,24721 eV), que indica uma adsorção por interação física.

Figura 6.48: Imagem ampliada dos clusters obtidos pela interação da molécula de CH₄ com o nanotubo N1, em (a) imagem obtida pela interação do metano com a superfície externa e (b) imagem obtida pela interação com a superfície interna.



A partir dos valores de *gap* obtidos pelas simulações das interações da molécula de metano com as superfícies externa e interna do nanotubo N1 utilizando cálculos semi-empíricos PM7 e *ab initio* com as funções de base LANL2DZ e 3-21G, mostrados na Tabela 6.27, pode-se constatar que os valores de *gap* obtidos pelo método semi-empírico foram maiores do que os valores obtidos pelo método *ab initio*, obtidos pelos cálculos utilizando as bases LANL2DZ e 3-21G. Mesmo com a redução nos valores de *gap* obtidos pelos cálculos *ab initio*, as estruturas modeladas, nanotubo N1 e clusters, continuam tendo uma diferença entre as bandas de valência e de condução que os classifica como isolantes elétricos. Os valores de *gap* obtidos por todos os cálculos realizados mostram que os valores de *gap* dos clusters foram bem próximos dos valores obtidos para o nanotubo N1.

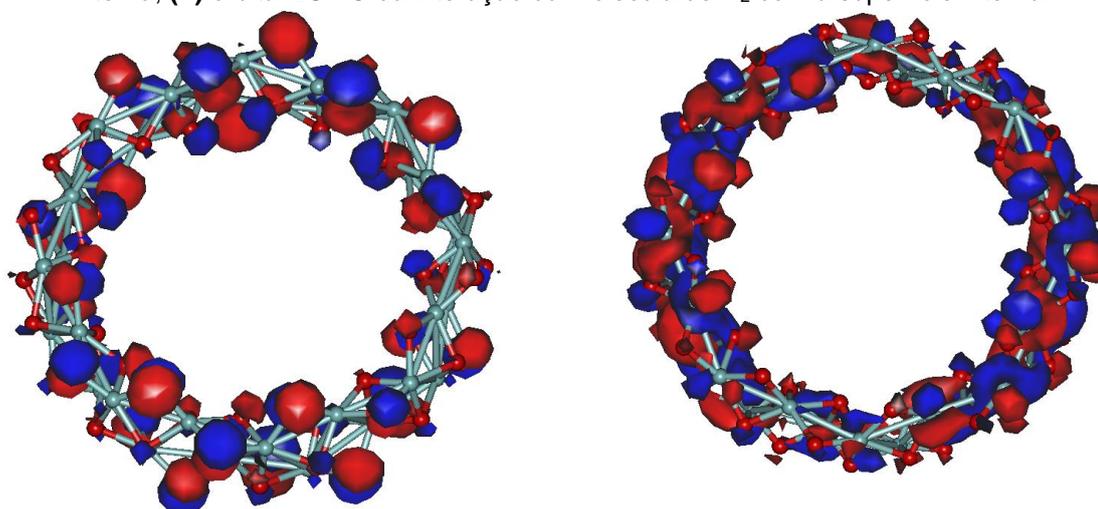
Tabela 6.27: Redução nos valores do *gap* do nanotubo para a estrutura obtida pela interação da molécula com o nanotubo nas superfícies externa e interna.

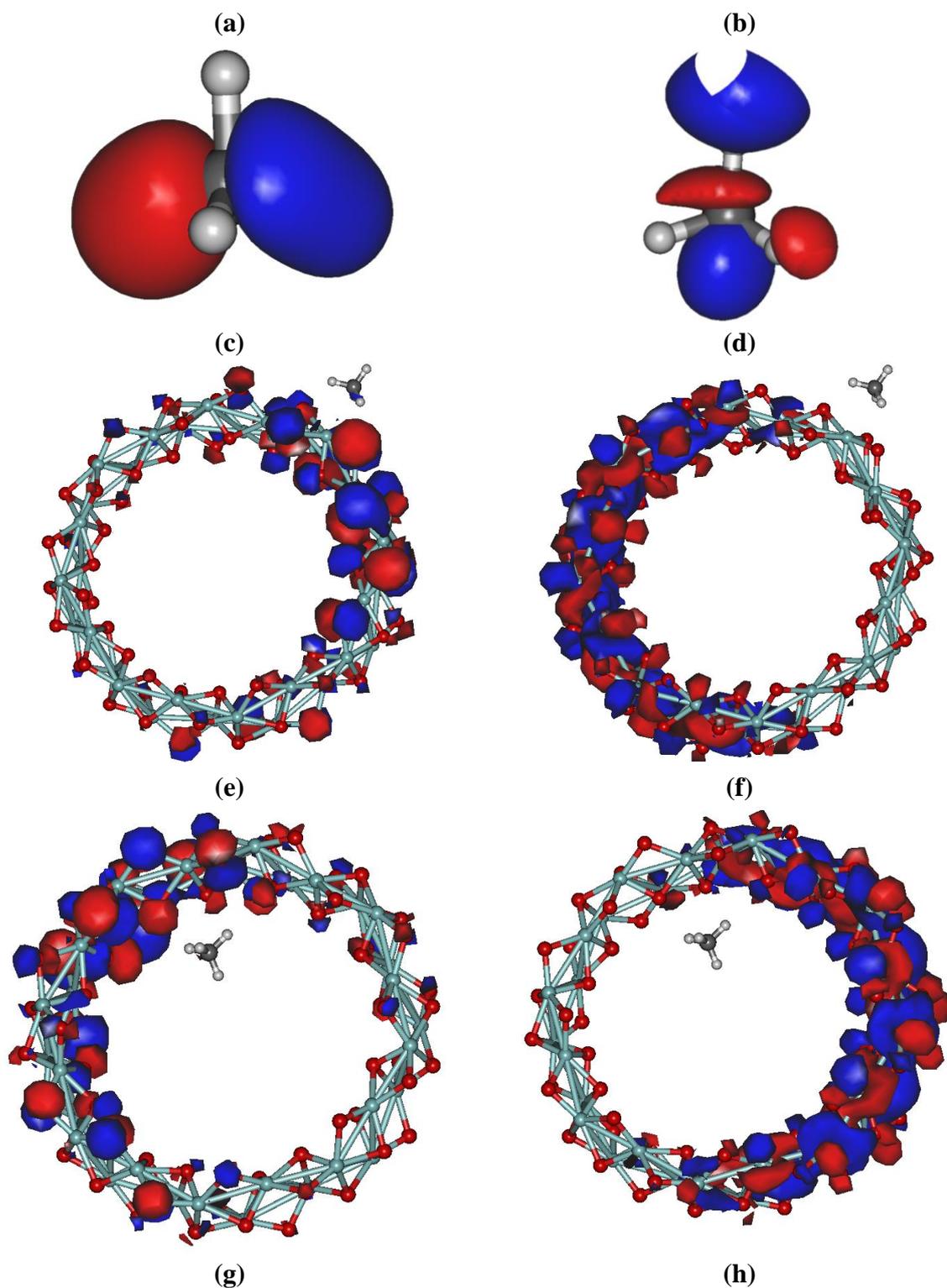
	Nanotubo	Cluster – superfície externa	Cluster- superfície interna
GAP (eV) (PM7)	10,46267	10,45300	10,45200

GAP (eV)	5,24722	5,21918	5,21755
<i>Ab initio</i>			
LANL2DZ			
GAP (eV)	5,05047	5,01373	5,01102
<i>Ab initio</i>			
3-21G			

A partir dos valores obtidos para os orbitais atômicos através de cálculos semi-empíricos PM7, foram geradas imagens dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO para o nanotubo, a molécula de CH₄ e os *clusters* formados após as simulações das interações entre a molécula de metano e as superfícies externa e interna do nanotubo N1. A Figura 6.49 apresenta as imagens desses orbitais, em **(a)** e **(b)** são mostrados os orbitais HOMO e LUMO do nanotubo N1, distribuídos por toda a estrutura modelada. Em **(c)** e **(d)** são apresentadas as imagens dos orbitais, o orbital HOMO com densidades concentradas entre o átomo de carbono e dois átomos de hidrogênio, e do orbital LUMO, concentrado em três átomos de hidrogênio e entre o átomo de carbono e um hidrogênio. Verifica-se que a molécula CH₄ não faz parte da região de nenhum dos dois orbitais de fronteira dos clusters formados a partir da simulação da interação do metano com a superfícies externa e interna do nanotubo N1, como pode ser observado nas imagens **(e)** e **(f)**, **(g)** e **(h)**.

Figura 6.49: Imagens dos orbitais HOMO e LUMO, **(a)** orbital HOMO do nanotubo N1, **(b)** orbital LUMO do nanotubo N1, **(c)** orbital HOMO do N₂, **(d)** orbital LUMO do N₂, **(e)** orbital HOMO da interação da molécula de N₂ com a superfície externa, **(f)** orbital LUMO da interação da molécula de N₂ com a superfície externa, **(g)** orbital HOMO da interação da molécula de N₂ com a superfície interna, **(h)** orbital LUMO da interação da molécula de N₂ com a superfície interna.





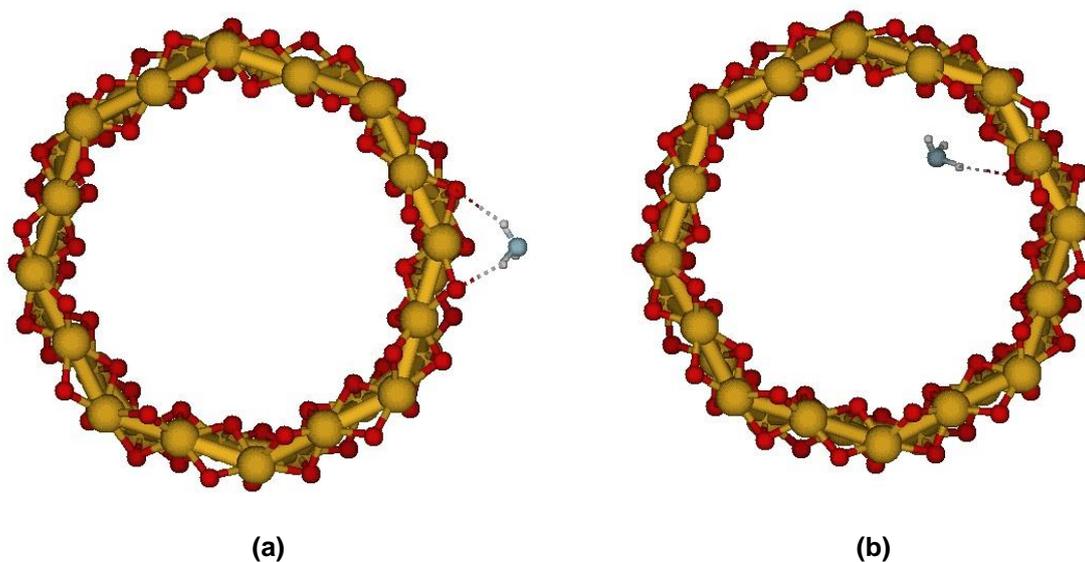
6.2.9 INTERAÇÃO DA MOLÉCULA DE AMÔNIA (NH_3) COM O NANOTUBO N1

A partir dos valores das energias de interação da molécula g9 (NH_3) com a estrutura N1, obtidas pelas simulações das interações entre a molécula e as

superfícies interna e externa do nanotubo pelo método semi-empírico PM7, pode-se concluir que ocorreu adsorção com as superfícies externa e interna, com valores de energia de interação de $-0,70888$ eV com a superfície externa e $-0,85479$ eV com a superfície interna.

A Figura 6.50 mostra as imagens obtidas a partir das coordenadas atômicas dos *clusters* após a simulação das interações, em **(a)** tem-se a imagem da interação da molécula de amônia com a superfície externa e em **(b)** tem-se a imagem do *cluster* após a simulação da interação da molécula NH_3 com a superfície interna do nanotubo N1. As imagens evidenciam a aproximação da molécula com as superfícies externa e interna do nanotubo, indicando que ocorreu interação física entre a molécula e as superfícies da estrutura de dióxido de zircônio.

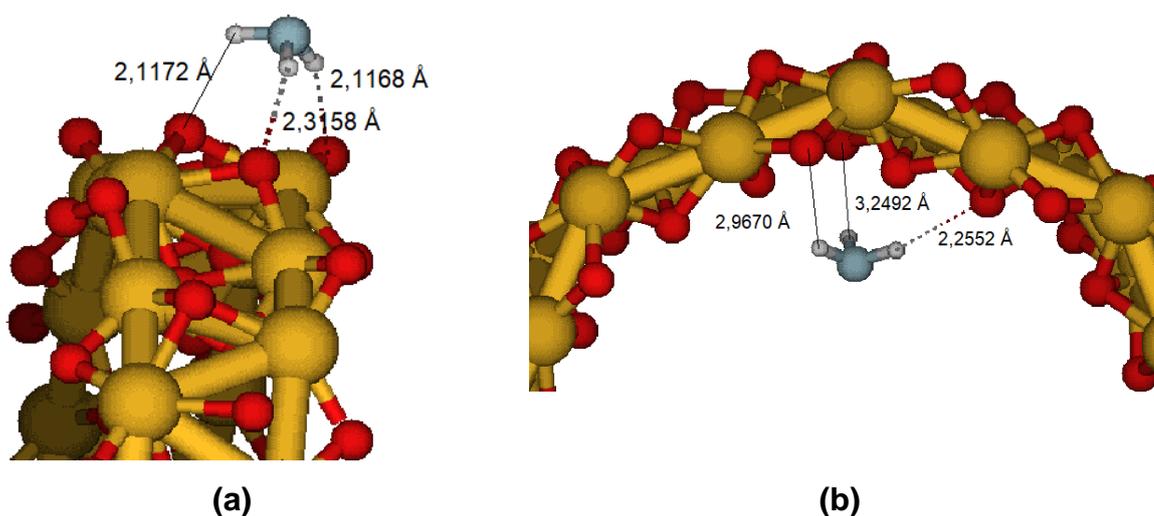
Figura 6.50: Ilustrações das interações do nanotubo N1 com a molécula g4 (H_2O), em **(a)** interação da molécula com a superfície externa e em **(b)** interação da molécula com a superfície interna.



A Figura 6.51 mostra a imagem ampliada das regiões do *cluster* que ocorreram as adsorções da molécula de amônia com as superfícies externa e interna do nanotubo, a imagem **(a)** mostra as distâncias entre os átomos de hidrogênio da molécula de amônia e os átomos de oxigênio da superfície externa do nanotubo, indicando uma aproximação da molécula com a estrutura, em relação à sua posição inicial ($3,5$ Å) antes da simulação da interação entre as substâncias. A Figura 6.51 **(b)** mostra a distância entre os átomos de hidrogênio da molécula de amônia e os átomos de oxigênio da superfície do nanotubo mais próximos, indicando uma aproximação da

molécula em relação à sua posição inicial, centro do nanotubo, com a superfície interna.

Figura 6.51: Imagens das interações do nanotubo N1 com a molécula g4(H₂O) evidenciando os comprimentos de ligações e de interações, em **(a)** interação da molécula com a superfície externa e em **(b)** interação da molécula com a superfície interna.



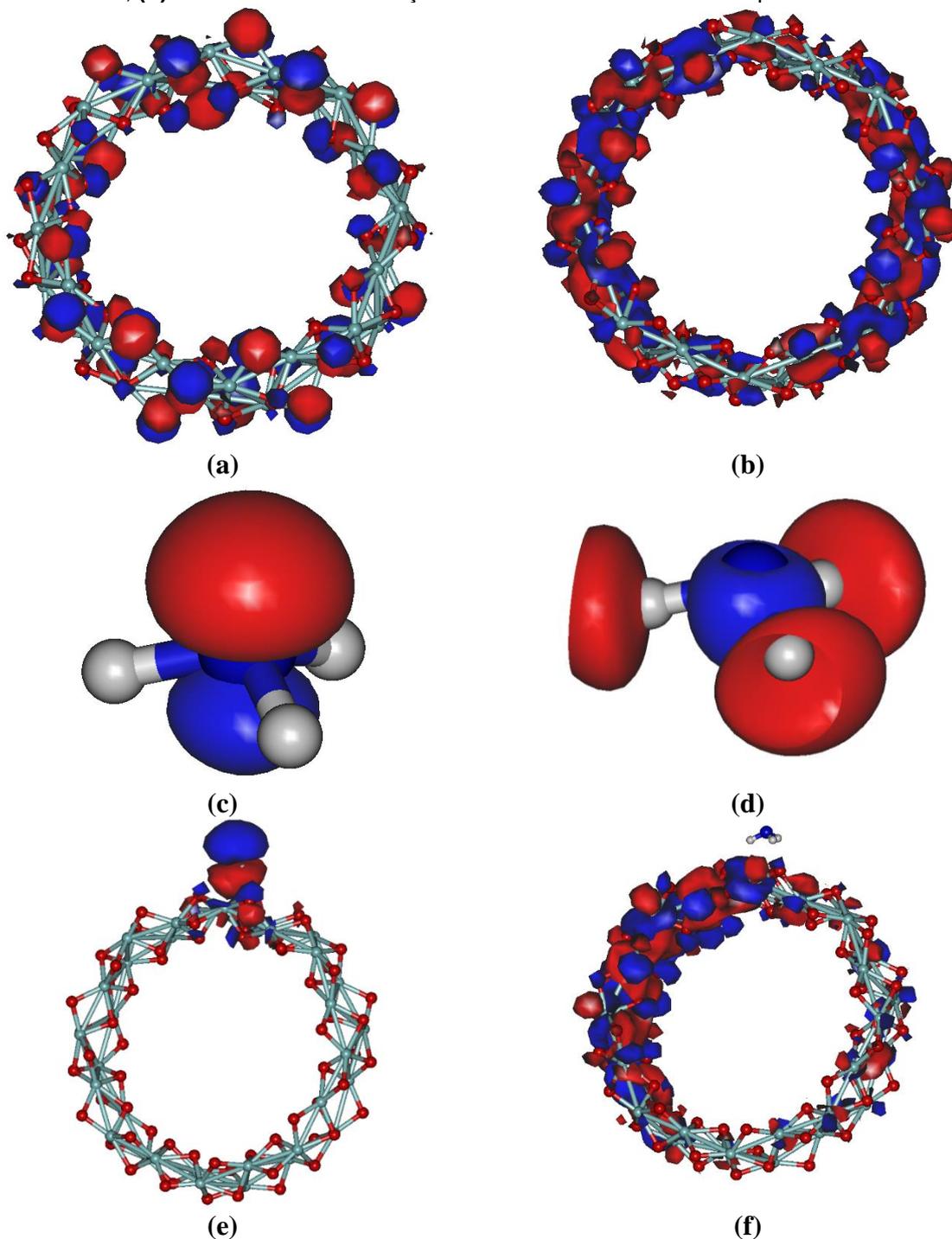
Analisando os valores de *gap* obtidos pelas simulações das interações da molécula de nitrogênio com as superfícies externa e interna do nanotubo N1 utilizando cálculos semi-empíricos PM7 e *ab initio* com as funções de base LANL2DZ e 3-21G, mostrados na Tabela 6.28, observa-se que os valores de *gap* obtidos pelo método semi-empírico foram maiores do que os valores obtidos pelo método *ab initio*, para os valores obtidos pelos cálculos utilizando as bases LANL2DZ e a 3-21G. Mesmo com a redução nos valores de *gap* obtidos pelos cálculos *ab initio* as estruturas modeladas, nanotubo N1 e *clusters*, continuam tendo uma diferença entre as bandas de valência e de condução que os classifica como isolantes elétricos. Os valores de *gap* obtidos pelos métodos *ab initio* indicam que a interação entre a molécula de amônia e o nanotubo provoca uma aproximação entre os valores dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO, diminuindo assim a energia entre as bandas de valência e a banda de condução dos *clusters* formados.

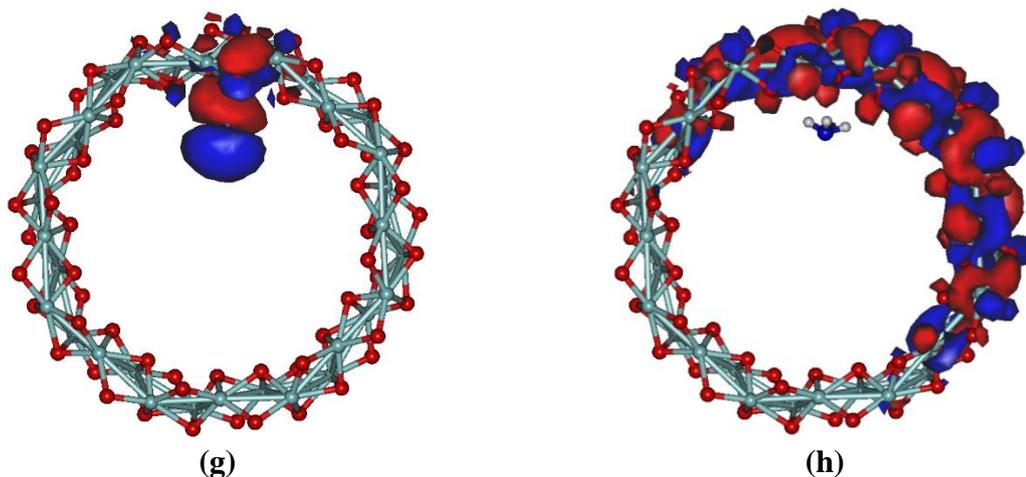
Tabela 6.28: Valores de *gap* do nanotubo N1 e dos *clusters* obtidos pelas interações da molécula de amônia com as superfícies externa e interna, calculados pelos métodos semi-empíricos PM7 e *ab initio* utilizando as bases LANL2DZ e 3-21G.

	Nanotubo	Cluster – superfície externa	Cluster- superfície interna
GAP (eV) (PM7)	10,46267	10,43400	10,39500
GAP (eV) <i>Ab initio</i> LANL2DZ	5,24722	3,63873	3,11899
GAP (eV) <i>Ab initio</i> 3-21G	5,05047	3,63873	-

Utilizando-se os valores obtidos para os orbitais atômicos através de cálculos semi-empíricos PM7, foram geradas imagens dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO para o nanotubo, a molécula de NH₃ e os clusters formados a partir das interações entre a molécula e o nanotubo. A Figura 6.52 apresenta as imagens desses orbitais, em **(a)** e **(b)** são mostrados os orbitais HOMO e LUMO do nanotubo, com as densidades distribuídas por toda a estrutura modelada, em **(c)** e **(d)** são mostrados os orbitais HOMO e LUMO para a molécula de amônia, o orbital HOMO está localizado no átomo de nitrogênio e o orbital LUMO está localizado no átomo de nitrogênio e nos átomos de hidrogênio. A imagem **(e)** mostra que o orbital HOMO do *cluster* formado pela interação com a superfície externa, está localizado na região da molécula de NH₃ e que o orbital LUMO, mostrado na imagem **(f)**, está localizado no nanotubo de forma assimétrica. Na simulação da interação da amônia com a superfície interna do nanotubo, o orbital HOMO do *cluster* formado também está localizado na região da molécula de NH₃ e o orbital LUMO está localizado na estrutura de dióxido de zircônio de forma assimétrica, como mostrado nas imagens **(g)** e **(h)**.

Figura 6.52: Imagens dos orbitais HOMO e LUMO, **(a)** orbital HOMO do nanotubo N1, **(b)** orbital LUMO do nanotubo N1, **(c)** orbital HOMO do NH_3 , **(d)** orbital LUMO do NH_3 , **(e)** orbital HOMO da interação da molécula de NH_3 com a superfície externa, **(f)** orbital LUMO da interação da molécula de NH_3 com a superfície externa, **(g)** orbital HOMO da interação da molécula de NH_3 com a superfície interna, **(h)** orbital LUMO da interação da molécula de NH_3 com a superfície interna.



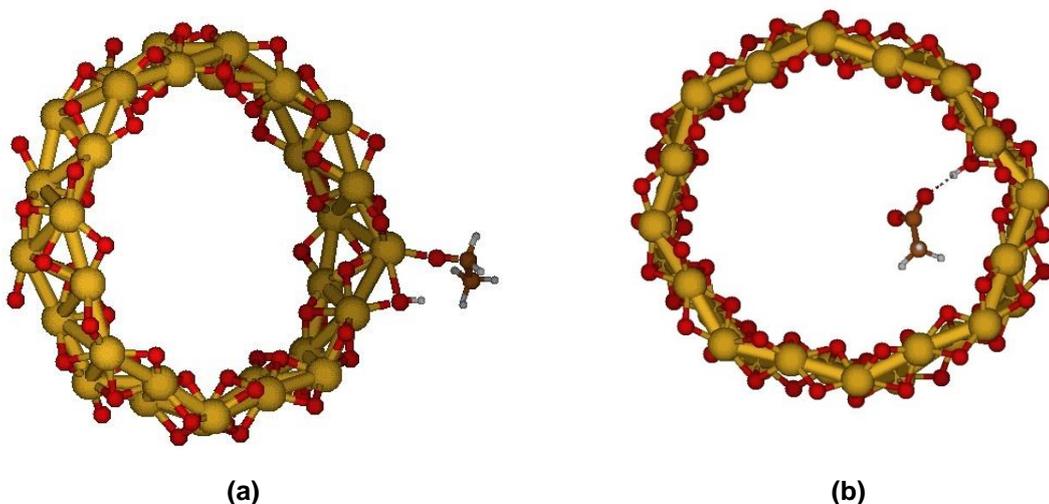


6.2.10 INTERAÇÃO DA MOLÉCULA DE ÁCIDO ETANOICO ($C_2H_4O_2$) COM O NANOTUBO N1

Utilizando os dados obtidos a partir da simulação da interação da molécula g10 ($C_2H_4O_2$) com o nanotubo N1 pelo método semi-empírico PM7, constatou-se que a molécula interagiu com a superfície externa da estrutura, apresentando uma energia de ligação de -2,45938 eV indicando que a molécula sofreu adsorção e se ligou quimicamente à superfície externa do nanotubo. A análise dos dados obtidos pela simulação com a superfície interna apresentou uma energia de ligação igual a -1,71508 eV indicando que a molécula sofreu adsorção por interação química.

A Figura 6.53 apresenta as imagens obtidas a partir das coordenadas atômicas da estrutura após as simulações das interações da molécula de ácido etanoico com as superfícies externa e interna do nanotubo, em **(a)** mostra a imagem da geometria obtida pelas coordenadas cartesianas dos átomos após a simulação com a superfície externa do nanotubo indicando a decomposição da molécula do ácido na superfície do nanotubo, promovendo a hidroxilação da estrutura e a interação do grupo acetato com um dos átomos de zircônio da estrutura do nanotubo, e em **(b)** é mostrado a imagem da geometria do cluster após a simulação da interação da molécula do ácido com o nanotubo, evidenciando que ocorreu uma adsorção por interação química, promovendo a decomposição da molécula do ácido com a hidroxilação da estrutura de dióxido de zircônio e que o grupo acetato interagiu com o hidrogênio da hidroxila formada na estrutura do nanotubo.

Figura 6.53: Ilustrações das interações do nanotubo N1 com a molécula g4 (H₂O), em **(a)** interação da molécula com a superfície externa e em **(b)** interação da molécula com a superfície interna.



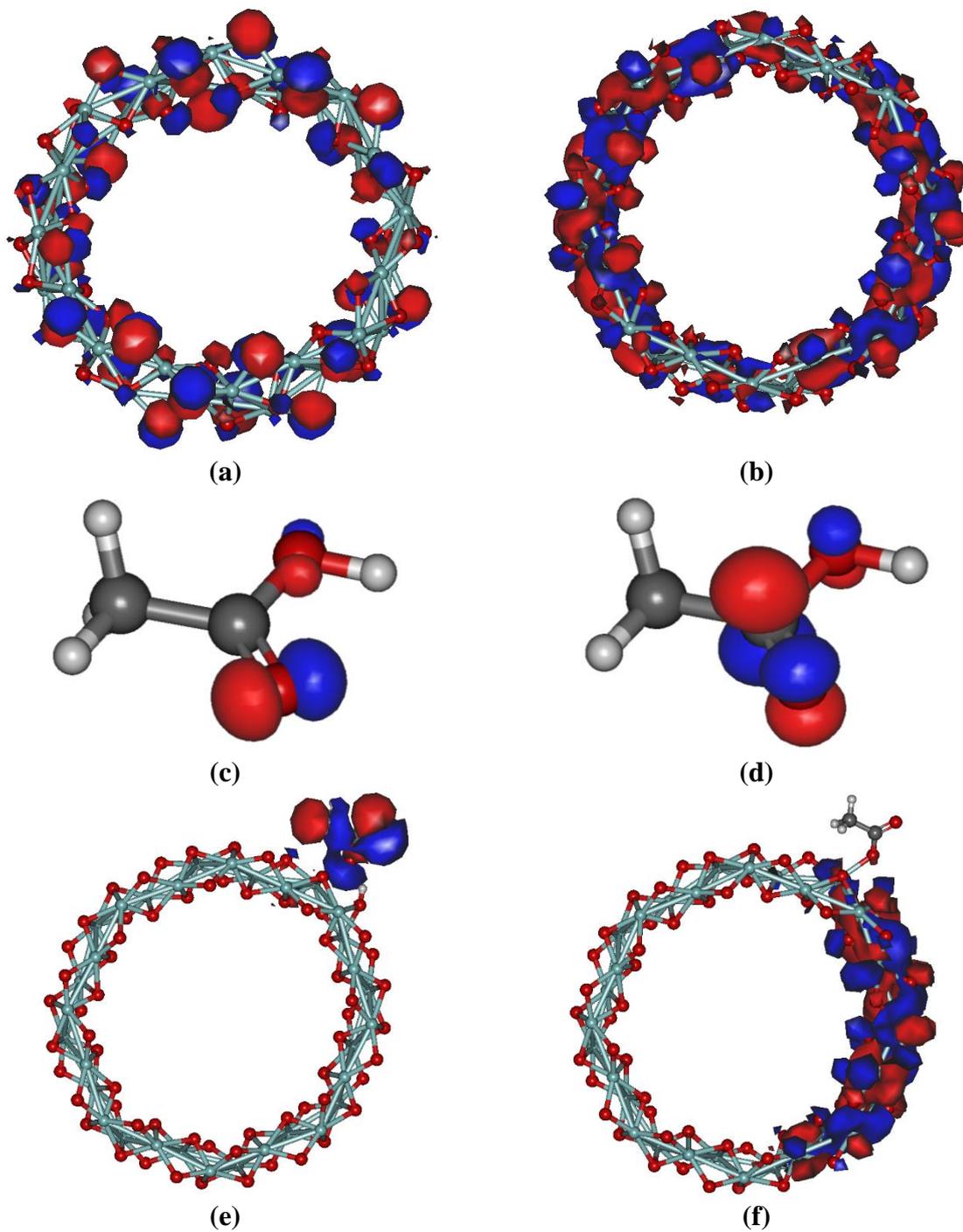
A partir dos valores de *gap* obtidos pelas simulações das interações da molécula de ácido etanóico com as superfícies externa e interna do nanotubo N1, utilizando cálculos semi-empíricos PM7 e *ab initio* com as funções de base LANL2DZ e 3-21G, mostrados na Tabela 6.29, observa-se que os valores de *gap* obtidos pelo método semi-empírico foram maiores do que os valores obtidos pelo método *ab initio*, tanto para os valores obtidos pelos cálculos utilizando a base LANL2DZ quanto pelos valores obtidos ao utilizar a base 3-21G. A redução nos valores de *gap* obtidos pelos cálculos *ab initio*, indicam que estes valores alteraram a condição de isolante do nanotubo N1 para a de semi-condutores dos *clusters* formados com a estrutura externa e interna. Os valores de *gap* obtidos pelos métodos *ab initio* indicam que a interação entre a molécula de ácido etanóico e o nanotubo promoveram uma aproximação entre os valores dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO, diminuindo assim a energia entre as bandas de valência e a banda de condução dos *clusters* formados, tanto para a interação com a superfície externa quanto para a superfície interna. O cluster formado pela interação do ácido com a superfície interna promoveu uma redução mais expressiva nos valores do *gap* tanto para os cálculos obtidos pela base LANL2DZ quanto pela base 3-21G.

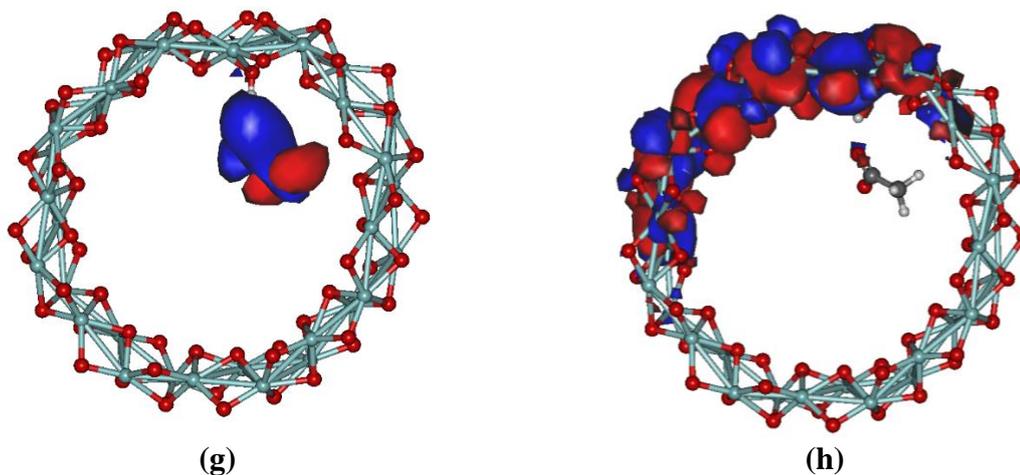
Tabela 6.29: Valores de *gap* do nanotubo N1 e dos *clusters* obtidos pelas interações das moléculas com as superfícies externa e interna, obtidos pelos métodos semi-empíricos PM7 e *ab initio* utilizando as bases LANL2DZ e 3-21G.

	Nanotubo	Cluster – superfície externa	Cluster- superfície interna
GAP (eV) (PM7)	10,46267	10,24800	9,98800
GAP (eV) <i>Ab initio</i> LANL2DZ	5,24722	2,63081	0,89226
GAP (eV) <i>Ab initio</i> 3-21G	5,05047	2,40197	0,71294

A partir dos valores obtidos para os orbitais atômicos através de cálculos semi-empíricos PM7, foram geradas imagens dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO para o nanotubo, a molécula de $C_2H_4O_2$ e os clusters formados a partir das interações entre a molécula e o nanotubo. A Figura 6.54 apresenta as imagens desses orbitais, em **(a)** e **(b)** são mostrados os orbitais HOMO e LUMO do nanotubo, com as densidades eletrônicas distribuídas por toda a estrutura modelada, em **(c)** e **(d)** são mostrados os orbitais HOMO e LUMO para a molécula de ácido acético, o orbital HOMO está localizado nos átomos de oxigênio, com menor intensidade no átomo de oxigênio da hidroxila e o orbital LUMO está localizado no átomo de carbono e nos átomos de oxigênios, com maior intensidade no átomo de carbono. A imagem **(e)** mostra que o orbital HOMO do *cluster*, formado pela interação com a superfície externa, está localizado na região da estrutura do ácido acético que se ligou ao nanotubo e que o orbital LUMO, mostrado na imagem **(f)**, está localizado no nanotubo de forma assimétrica. Na simulação da interação do $C_2H_4O_2$ com a superfície interna do nanotubo, o orbital HOMO do *cluster* formado também está localizado na região da estrutura do íon etanoato e o orbital LUMO está localizado na estrutura de dióxido de zircônio de forma assimétrica, como mostrado nas imagens **(g)** e **(h)**.

Figura 6.54: Imagens dos orbitais HOMO e LUMO, **(a)** orbital HOMO do nanotubo N1, **(b)** orbital LUMO do nanotubo N1, **(c)** orbital HOMO do $C_2H_4O_2$, **(d)** orbital LUMO do $C_2H_4O_2$, **(e)** orbital HOMO da interação da molécula de $C_2H_4O_2$ com a superfície externa, **(f)** orbital LUMO da interação da molécula de $C_2H_4O_2$ com a superfície externa, **(g)** orbital HOMO da interação da molécula de $C_2H_4O_2$ com a superfície interna, **(h)** orbital LUMO da interação da molécula de $C_2H_4O_2$ com a superfície interna.



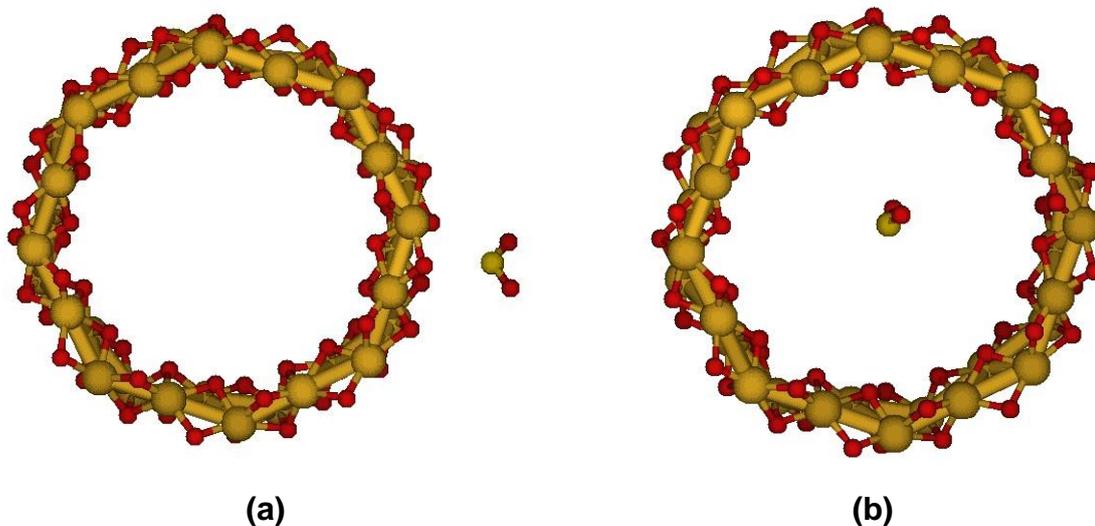


6.2.11 INTERAÇÃO DA MOLÉCULA DE DIÓXIDO DE ENXOFRE (SO₂) COM O NANOTUBO N1

A partir dos valores das energias de interação da molécula g11 (SO₂) com a estrutura N1 obtidas pelas simulações das interações entre a molécula e as superfícies interna e externa do nanotubo, obtidas pelo método semi-empírico PM7, pode-se concluir que ocorreu adsorção por interação física com a superfície externa, com um valor de energia de interação de -0,43111 eV e uma dessorção com a superfície interna do nanotubo com um valor de energia de interação de 0,00543 eV.

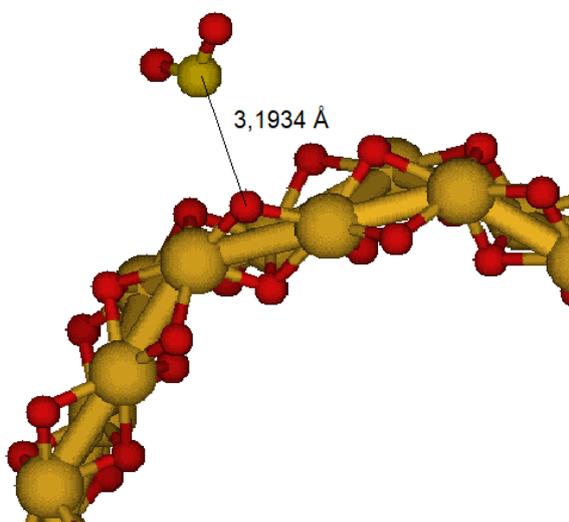
A Figura 6.55 mostra as imagens obtidas a partir das coordenadas atômicas dos *clusters* após a simulação das interações, em **(a)** tem-se a imagem da interação da molécula de dióxido de enxofre com a superfície externa, evidenciando uma orientação do átomo de enxofre do SO₂ e átomos de oxigênio da estrutura de dióxido de zircônio e em **(b)** tem-se a imagem do *cluster* após a simulação da interação da molécula SO₂ com a superfície interna do nanotubo N1 evidenciando a não aproximação da molécula com a superfície do nanotubo.

Figura 6.55: Imagens dos clusters formados após as simulações do nanotubo N1 com a molécula g11 (SO_2), em **(a)** imagem da simulação da interação da molécula SO_2 com a superfície externa do nanotubo e em **(b)** simulação da interação da molécula de SO_2 com a superfície interna.



A Figura 6.56 mostra a imagem ampliada da região da interação da molécula de SO_2 com a superfície externa do nanotubo indicando uma distância de 3,1934 Å entre o átomo de enxofre da molécula de SO_2 e um átomo de oxigênio da estrutura do nanotubo indicando que ocorreu uma aproximação entre o dióxido de enxofre e a estrutura de dióxido de zircônio em relação à posição inicial da molécula antes da simulação da interação (3,5 Å) indicando uma aproximação entre as estruturas.

Figura 6.56: Imagem da geometria do cluster formado após a simulação da interação da molécula SO_2 com a superfície externa do nanotubo.



A partir dos valores de *gap* obtidos pelas simulações das interações da molécula de dióxido de enxofre com as superfícies externa e interna do nanotubo N1 utilizando cálculos semi-empíricos PM7 e *ab initio* com as funções de base LANL2DZ e 3-21G, mostrados na Tabela 30, pode-se constatar que os valores de *gap* obtidos pelo método semi-empírico foram maiores do que os valores obtidos pelo método *ab initio*, mas nos dois casos, os *clusters* formados continuam tendo características de isolantes elétricos. Não foi possível obter os valores de *gap* para os clusters formados utilizando o cálculo *ab initio* com a base 3-21G, por uma questão de limitação de recursos computacionais.

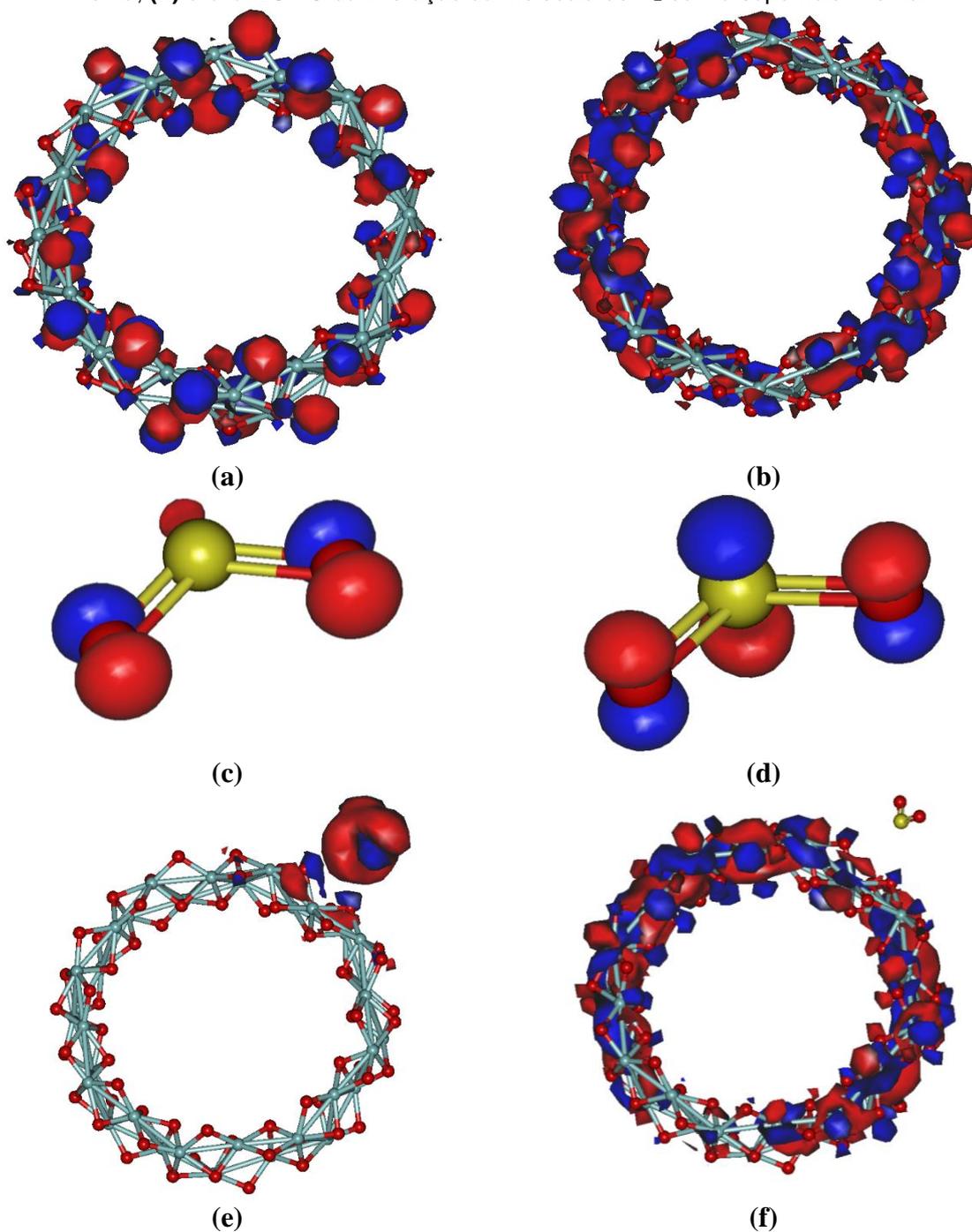
Tabela 30: Redução nos valores do *gap* do nanotubo para a estrutura obtida pela interação da molécula com o nanotubo nas superfícies externa e interna.

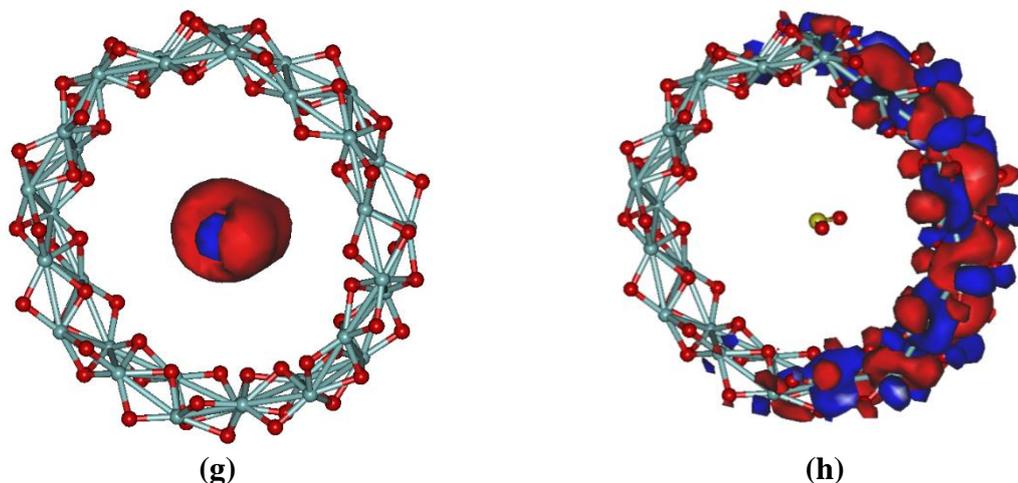
	Nanotubo	Cluster – superfície externa	Cluster- superfície interna
GAP (eV) (PM7)	10,46267	7,36000	6,09800
GAP (eV) <i>Ab initio</i> LANL2DZ	5,24722	4,73073	4,59576
GAP (eV) <i>Ab initio</i> 3-21G	5,05047	-	-

A partir dos valores obtidos para os orbitais atômicos através de cálculos semi-empíricos PM7, foram geradas imagens dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO para o nanotubo, a molécula de SO₂ e os clusters das interações. A Figura 6.57 apresenta as imagens desses orbitais, em **(a)** e **(b)** são mostrados os orbitais HOMO e LUMO do nanotubo N1, distribuídos por toda a estrutura modelada. Em **(c)** e **(d)** são apresentadas as imagens dos orbitais HOMO e LUMO da molécula de SO₂, o orbital HOMO está quase todo localizado nos átomos de oxigênio e o orbital LUMO está localizado no átomo de enxofre e nos átomos de oxigênio. Verifica-se que o orbital HOMO dos clusters formados a partir das simulações com as superfícies externa e interna está concentrado na molécula de SO₂ e o os orbitais LUMO, para os dois

clusters, estão concentrados na estrutura de dióxido de zircônio, como pode ser observado nas imagens (e) e (f), (g) e (h).

Figura 6.57: Imagens dos orbitais HOMO e LUMO, (a) orbital HOMO do nanotubo N1, (b) orbital LUMO do nanotubo N1, (c) orbital HOMO do N₂, (d) orbital LUMO do N₂, (e) orbital HOMO da interação da molécula de N₂ com a superfície externa, (f) orbital LUMO da interação da molécula de N₂ com a superfície externa, (g) orbital HOMO da interação da molécula de N₂ com a superfície interna, (h) orbital LUMO da interação da molécula de N₂ com a superfície interna.





6.2.12 COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS DOS CÁLCULOS SEMI-EMPÍRICOS E *AB INITIO* DAS SIMULAÇÕES DAS INTERAÇÕES ENTRE O NANOTUBO N1 E AS MOLÉCULAS ESTUDADAS

As energias de interação entre as moléculas estudadas e o nanotubo N1, obtidas pelos cálculos semi-empíricos PM7 utilizando o programa MOPAC 2016 e *ab initio* DFT/B3LYP, com as funções de bases LANL2DZ e 3-21G são apresentadas no quadro da Figura 6.58. A partir desses dados pode-se observar que a superfície externa do nanotubo é mais instável do que a superfície interna porque interagiu com um maior número de moléculas estudadas e, na maioria dos casos, com mais intensidade.

Os valores das energias de interação obtidos pelos cálculos semi-empíricos e *ab initio*, utilizando as funções de bases LANL2DZ e 3-21G, possuem divergências mas indicam que os dois métodos de cálculos são consistentes para identificar a superfície mais estável do nanotubo e as moléculas mais reativas, principalmente quando se compara as moléculas que possuem uma maior interação com a estrutura, como as moléculas de água, dióxido de carbono e ácido etanoico.

A partir da análise das imagens geradas dos orbitais de fronteira tendo como base os dados obtidos pelo método semi-empírico PM7, que considera apenas os elétrons da camada de valência para realização dos cálculos, pode-se observar que as moléculas apolares que não possuem átomos de oxigênio, CH₄, H₂ e N₂ não fizeram parte dos orbitais HOMO e LUMO dos *clusters* formados a partir das geometrias obtidas pela simulação das interações com as superfícies interna e externa do nanotubo. As imagens desses orbitais foram mostradas no estudo das

interações das moléculas, mas para facilitar a observação do leitor, elas foram rerepresentadas na Figura 6.59. Todas as moléculas polares, CO, NH₃, H₂O, CH₂O e C₂H₄O₂ e as moléculas apolares que continham oxigênio O₂ e CO₂ interagiram com a superfície externa do nanotubo e se transformaram nas regiões dos orbitais HOMO dos *clusters* formados após as interações, sendo portanto as regiões nucleofílicas das estruturas, para facilitar a observação do leitor, novamente, as imagens desses orbitais foram rerepresentadas na Figura 6.60.

Figura 6.58: Quadro contendo energias de interação das moléculas estudadas com o nanotubo SWZNT-r, 110, n8m2, rotz, obtidas pelo método semi-empírico PM7 e *ab initio* utilizando as bases LANL2DZ E 3-21G.

Molécula	Superfície de interação do nanotubo	Ei (PM7)	Ei (eV) <i>Ab initio</i> LANL2DZ	Ei (eV) <i>Ab initio</i> 3-21G
CH ₄	Externa	-0,27331	-0,03954	-0,17523
	Interna	-0,24721	0,11002	-0,07926
CO	Externa	-2,51579	-0,08044	0,22492
	Interna	-0,24921	0,34632	0,12713
CH ₃ COOH (ácido etanoico)	Externa	-2,45938	-0,83875	-1,29111
	Interna	-1,71508	1,83486	1,49347
H ₂	Externa	-0,40519	0,06463	0,07831
	Interna	0,00068	-0,00889	-0,00882
NH ₃	Externa	-0,70888	0,12594	-0,43137
	Interna	-0,85479	-0,00081	-0,56803
N ₂	Externa	-0,53803	0,01384	-
	Interna	0,12871	-0,14492	-

CO ₂	Externa	-2,75351	-1,36094	-1,88630
	Interna	0,05768	-0,08044	-0,17189

O ₂	Externa	-0,31036	-0,35327	0,09490
	Interna	0,03032	-0,06602	0,92526
H ₂ O	Externa	-1,59276	-1,36001	-1,74195
	Interna	-0,97678	-0,24734	-0,87313
CH ₂ O	Externa	-1,34296	0,65575	0,52090
	Interna	0,03424	-0,08071	-0,11536
SO ₂	Externa	-0,43111	-1,06124	0,52399
	Interna	0,00543	-0,08399	1,51723

Figura 6.59: (a) orbital HOMO da molécula de CH₄ (externa), (b) orbital LUMO da molécula de CH₄ (externa), (c) orbital HOMO da molécula de CH₄ (interna), (d) orbital LUMO da molécula de CH₄ (interna), (e) orbital HOMO da molécula de H₂ (externa) e (f) orbital LUMO da molécula de H₂ (externa) (g) orbital HOMO da molécula de H₂ (interna), (h) orbital LUMO da molécula de H₂ (interna), (i) orbital HOMO da molécula de N₂ (externa), (j) orbital LUMO da molécula de N₂ (externa), (k) orbital HOMO da molécula de N₂ (interna) e (l) orbital LUMO da molécula de N₂ (interna).

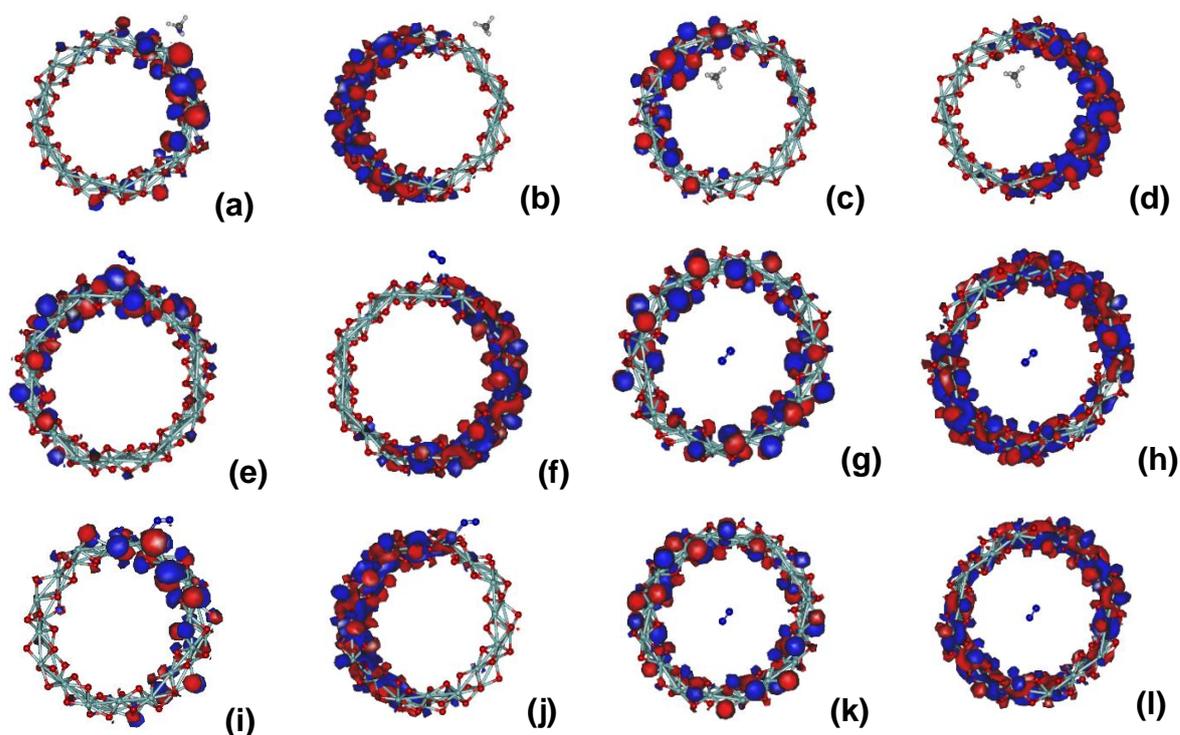
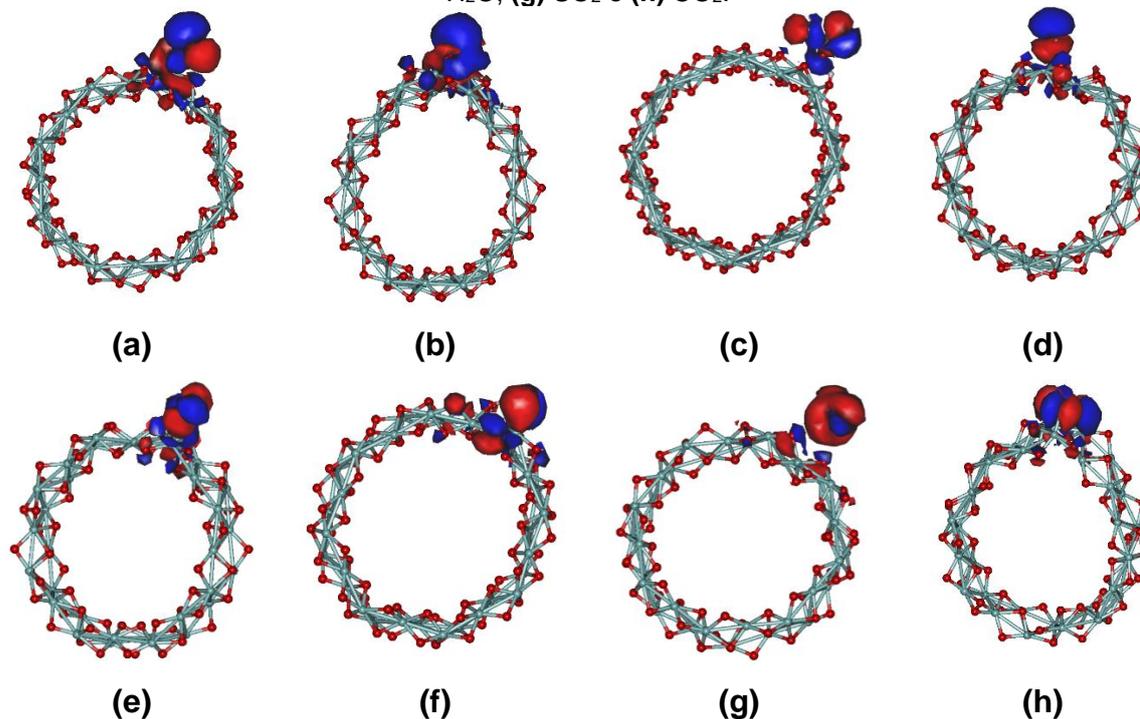


Figura 6.60: Orbitais HOMO dos clusters formados pelas interações das moléculas polares e apolares contendo oxigênio com o nanotubo N1, **(a)** CH₂O, **(b)** CO, **(c)** C₂H₄O₂, **(d)** NH₃, **(e)** O₂, **(f)** H₂O, **(g)** SO₂ e **(h)** CO₂.



Por meio da análise das geometrias dos clusters gerados pelas simulações das interações das moléculas estudadas com as superfícies externa e interna do nanotubo N1, utilizando os cálculos pelo método semi-empírico PM7, constatou-se que ocorreu interação das moléculas com os átomos de zircônio apenas na superfície externa do nanotubo, como consequência da curvatura dos planos cristalinos para formar as estruturas de forma cilíndricas, fazendo com que os átomos de zircônio da superfície interna ficassem menos expostos, o que impediu a interação. Em consequência disto as moléculas apolares que possuem átomos de oxigênio, CO e O₂ sofreram dessorção com a superfície interna do nanotubo e adsorção com a superfície externa, interagindo apenas com os átomos de zircônio da parte externa do nanotubo. Um comportamento semelhante também pode ser observado na simulação da interação do ácido entanoico, em que o íon etanoato, resultante da hidroxilação das superfícies externa e interna, interagiu com o zircônio na estrutura externa e apenas com o hidrogênio da hidroxila formada na estrutura interna, como pode ser observado na Figura 6.49. O fato das interações com a superfície interna ocorrerem apenas com os átomos de oxigênio favorecem a interação da estrutura com espécies polares e positivas, como pode ser observado nas interações das moléculas de H₂O, C₂H₄O₂ e NH₃, em que os

átomos de hidrogênio destas moléculas interagiram com os átomos de oxigênio da superfície interna do dióxido de zircônio.

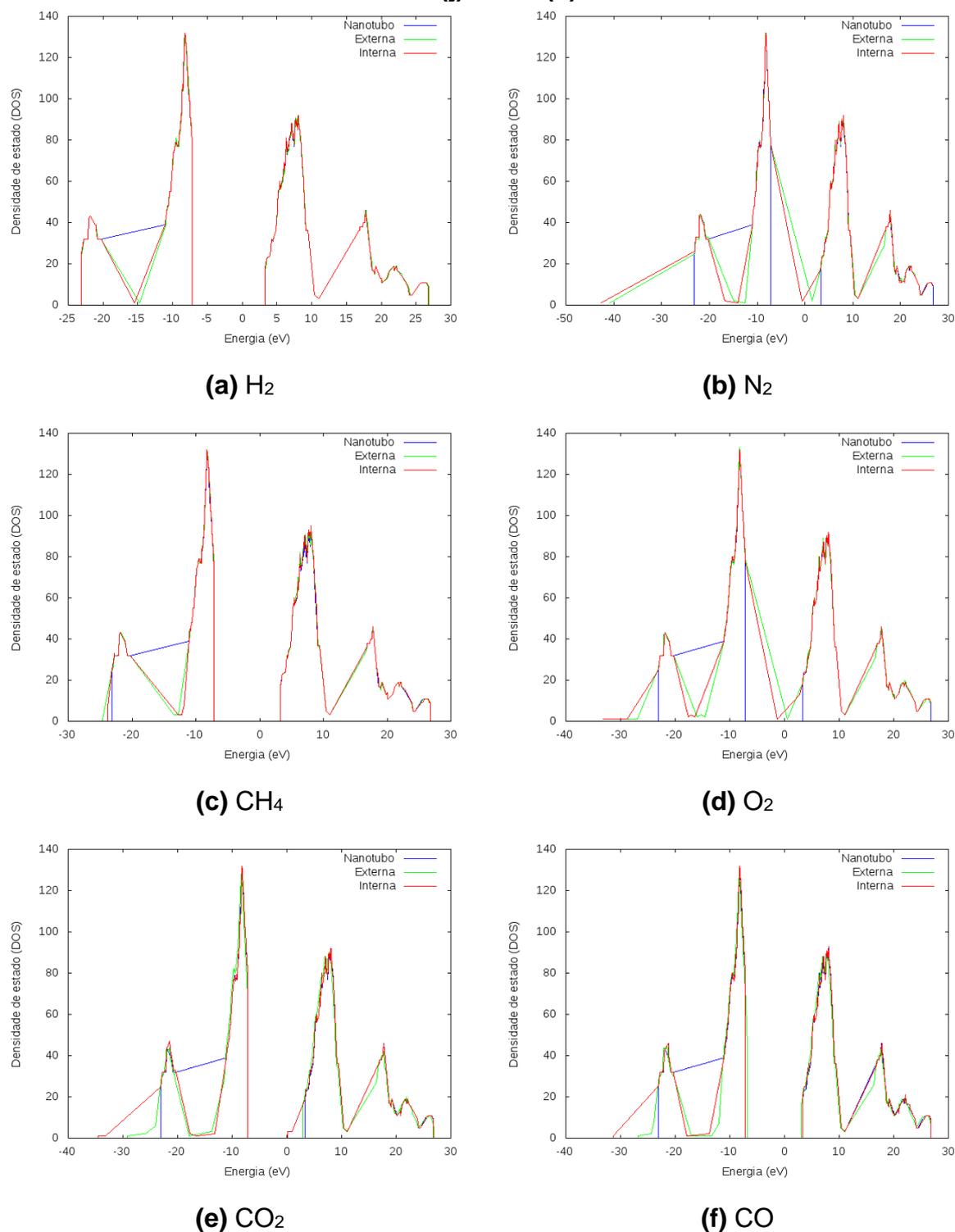
6.2.13 ANÁLISE DA DENSIDADE DE ESTADO (DOS) DOS CLUSTERS FORMADOS PELAS INTERAÇÕES DAS MOLÉCULAS COM O NANOTUBO N1

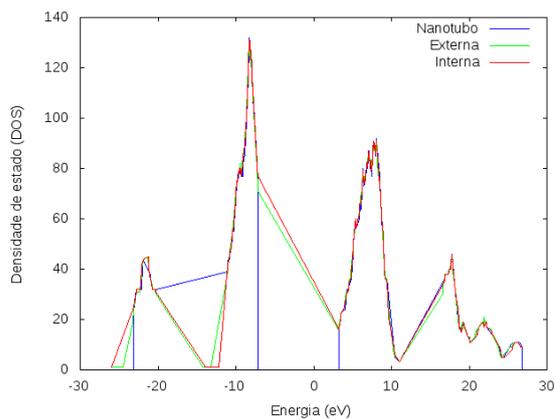
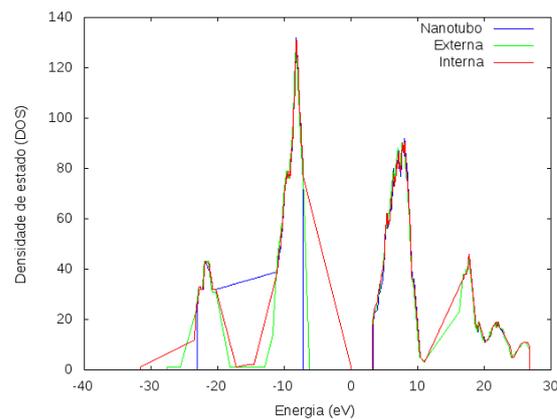
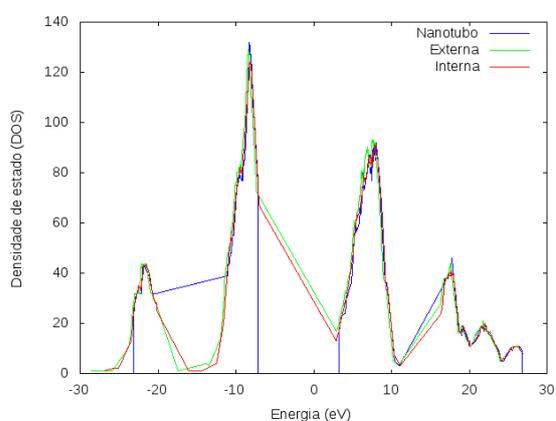
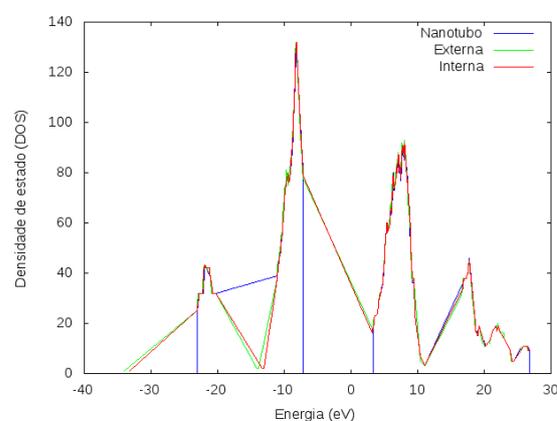
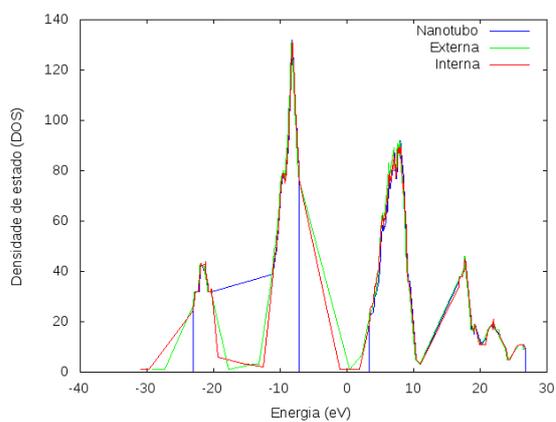
Os valores de densidade de estado (DOS) estão associados a quantidade de níveis de energia disponíveis para o preenchimento de elétrons em um determinado intervalo de energia, sendo assim quanto maior for o DOS em um valor de energia, mais níveis de energia estarão disponíveis para serem preenchidos.

A partir da análise dos gráficos de densidade de estado (DOS) obtidos a partir dos valores de orbitais calculados pelo método semi-empírico PM7, mostrados na figura 6.58 para o nanotubo N1 e os *clusters* formados pelas interações das moléculas com as superfícies interna e externa do nanotubo pode-se observar que os orbitais de fronteira das bandas de valência e banda de condução apresentam valores de DOS distantes com elevados valores de *gap*, o que os classificam como isolantes elétricos.

Analisando os gráficos de DOS apresetados na figura 6.61, construídos a partir de cálculos semi-empíricos PM7, tem-se que os *clusters* formados a partir das interações das moléculas N₂, O₂ e SO₂ com a superfície externa do nanotubo, apesar de possuírem características de isolantes elétricos, apresentaram uma redução nos valores de *gap* provocado principalmente pelo deslocamento da banda de valência no sentido da banda de condução. Este comportamento também foi observado para os *clusters* obtidos pelas interações das moléculas N₂, O₂, CH₂O e SO₂ com a superfície interna do nanotubo e apenas o cluster obtido pela interação do CO provocou uma redução significativa na banda de condução.

Figura 6.61: Gráficos das densidades de estado (DOS) do nanotubo N1 e dos clusters formados pelas simulações das interações das moléculas estudadas com as superfícies externa e interna do nanotubo N1, **(a)** H₂, **(b)** N₂, **(c)** CH₄, **(d)** O₂, **(e)** CO₂, **(f)** CO, **(g)** H₂O, **(h)** CH₂O, **(i)** C₂H₄O₂, **(j)** NH₃ e **(k)** SO₂.



(g) H₂O(h) CH₂O(i) C₂H₄O₂(j) NH₃(k) SO₂

A partir dos valores de *gap* obtidos pelas simulações das interações das moléculas com o nanotubo N1 utilizando o método *ab initio* com as funções de base LANL2DZ e 3-21G e o método semi-empírico PM7, apresentados nas Tabelas 6.17 e 6.18, pode-se concluir que os menores valores de *gap* obtidos pelo método *ab initio* ao utilizar estas duas funções de base indicam uma menor diferença de valores entre

os orbitais HOMO e LUMO e uma aproximação entre as bandas de valência e bandas de condução dos *clusters* formados, quando comparados aos valores obtidos pelos cálculos semi-empíricos.

Os valores mais próximos dos orbitais HOMO e LUMO obtidos pelos cálculos semi-empíricos podem ser comprovados ao analisarmos os valores destes orbitais e dos valores de *gap* obtidos pelo método *ab-initio* utilizando a base LANL2DZ, apresentados na Tabela 6.31 e os dados obtidos pelos cálculos semi-empíricos apresentados na Tabela 6.32, para os clusters obtidos a partir da simulação das moléculas com a superfície externa do nanotubo. A aproximação da banda de valência com a banda de condução, observada nos cálculos *ab initio* em relação aos semi-empíricos, também pode ser observado ao se comparar os valores obtidos pelas simulações das interações das moléculas estudadas com a superfície interna do nanotubo N1, apresentados na Tabela 6.33 para o cálculo *ab initio* com a função de base LANL2DZ e na Tabela 6.34 para os dados os dados obtidos pelos cálculos semi-empíricos.

Tabela 6.31: Valores dos orbitais HOMO, LUMO e GAP obtidos para os *clusters* formados pelas simulações das interações entre as moléculas estudadas e a superfície externa do nanotubo N1, obtidos pelo método *ab initio* utilizando a base LANL2DZ.

Molécula	HOMO	LUMO	GAP (eV) <i>Ab initio</i> LANL2DZ
CH ₄	-8,95996	-3,74078	5,21918
CO	-5,75552	-4,04364	1,71188
C ₂ H ₄ O ₂	-6,61786	-3,98704	2,63081
H ₂	-8,98690	-3,75438	5,23252
NH ₃	-7,45189	-3,81316	3,63873
N ₂	-8,98418	-3,75329	5,23088
CO ₂	-8,04221	-3,94758	4,83822
O ₂	-7,72319	-5,35742	2,36577
H ₂ O	-8,67751	-3,80282	4,87468
CH ₂ O	-5,36095	-3,87003	1,49092
SO ₂	-8,70390	-3,97316	4,73074

Tabela 6.32: Valores dos orbitais HOMO, LUMO e GAP obtidos para os *clusters* formados pelas simulações das interações entre as moléculas estudadas e a superfície externa do nanotubo N1, obtidos pelo método semi-empírico PM7.

Molécula	HOMO	LUMO	GAP (eV) PM7
CH ₄	-7,17200	3,28100	10,45300
CO	-6,76400	3,12900	9,89300
C ₂ H ₄ O ₂	-7,31000	2,93800	10,24800
H ₂	-7,15900	3,28600	10,44500
NH ₃	-7,22200	3,21200	10,43400
N ₂	-7,18100	1,44500	8,62600
CO ₂	-7,25500	2,99800	10,25300
O ₂	-7,20300	0,52000	7,72300
H ₂ O	-7,11800	3,14800	10,26600
CH ₂ O	-6,25000	3,15600	9,40600

SO ₂	-5,63200	1,03500	7,36000
-----------------	----------	---------	---------

Tabela 6.33: Valores dos orbitais HOMO, LUMO e GAP obtidos para os *clusters* formados pelas simulações das interações entre as moléculas estudadas e a superfície interna do nanotubo N1, obtidos pelo método *ab initio* utilizando a base LANL2DZ.

Molécula	HOMO	LUMO	GAP (eV) <i>Ab initio</i> LANL2DZ
CH ₄	-8,98554	-3,76799	5,21755
CO	-8,61764	-3,77942	4,83822
C ₂ H ₄ O ₂	-4,83468	-3,94241	0,89227
H ₂	-9,00840	-3,76146	5,24694
NH ₃	-6,90385	-3,78486	3,11899
N ₂	-9,00123	-3,75329	5,23089
CO ₂	-9,00123	-3,75411	5,24721
O ₂	-6,30112	-4,40038	1,90074
H ₂ O	-7,54387	-3,84255	3,70132
CH ₂ O	-7,31257	-3,78323	3,52934
SO ₂	-8,56567	-3,96990	4,59577

Tabela 6.34: Valores dos orbitais HOMO, LUMO e GAP obtidos para os *clusters* formados pelas simulações das interações entre as moléculas estudadas e a superfície interna do nanotubo N1, obtidos pelo método semi-empírico PM7.

Molécula	HOMO	LUMO	GAP (eV) PM7
CH ₄	-7,18400	3,26800	10,45200
CO	-7,15100	3,27100	10,42200
C ₂ H ₄ O ₂	-7,03400	2,95400	9,98800
H ₂	-7,19000	3,27200	10,46200
NH ₃	-7,18100	3,21400	10,39500
N ₂	-7,18400	-0,55400	6,63000
CO ₂	-7,18200	0,12700	7,30900
O ₂	-7,19000	-1,33300	5,85700

H ₂ O	-7,16000	3,22200	10,38200
CH ₂ O	-7,13400	-0,02200	7,11200
SO ₂	-7,13100	-1,03300	6,09800

A partir dos dados apresentados nas Tabelas 6.17 e 6.18, para os valores de *gap* calculados pelos métodos semi-empírico PM7 e *ab initio* utilizando as bases LANL2DZ e 3-21G, pode-se constatar que os *clusters* obtidos pelas interações das moléculas CO, C₂H₄O₂, O₂ e CH₂O com a superfície externa e os *clusters* formados pelas simulações das interações das moléculas C₂H₄O₂ e O₂ com a superfície interna do nanotubo N1 apresentaram valores de *gap*, calculados pelo método *ab initio* utilizando as duas bases, que os classificam como semicondutores elétricos e valores semi-empíricos que os classificam como isolantes. Para os demais *clusters* formados, a classificação como isolantes elétricos é a mesma para todos os valores obtidos.

6.2.8 INTERAÇÕES DAS MOLÉCULAS ESTUDADAS COM OS NANOTUBOS N1, N2, N3, N4, N5, N6, N7, N8, N9 E N10

Os valores das energias de interação das moléculas estudadas com os nanotubos N1, N2, N3, N4, N5, N6, N7, N8, N9 e N10, obtidos pelo método semi-empírico PM7 serão apresentados em forma de gráficos para dinamizar o estudo.

As análises dos valores das energias de interação entre o monóxido de carbono e os nanotubos, apresentado na Figura 6.62 (f) indicam que o CO sofreu adsorção com a superfície externa de todos os nanotubos sendo que as interações mais fortes ocorreram com as superfícies dos nanotubos N3, N8 e N9 modelados a partir da morfologia cúbica do dióxido de zircônio, sendo os nanotubos N3 e N8 modelados a partir do plano cristalino (111) e o nanotubo N8 modelado a partir do plano cristalino (110). Nas superfícies internas dos nanotubos, os valores das energias de interação indicam que o monóxido de carbono não sofreu adsorção nas simulações de interação com os nanotubos N2, N8, N9 e N10, sendo os nanotubos N2 e N10 modelados a partir do plano (110) do rutilo e os nanotubos N8 e N9 modelados a partir da morfologia

cúbica utilizando os planos cristalinos (111) e (110), indicando que a molécula de CO é mais reativa na superfície externa dos nanotubos do que na superfície interna. Um resultado semelhante pode ser obtido a partir da comparação entre as intensidades das interações, que indicam que as interações com as superfícies externas dos nanotubos foram mais fortes do que as interações com as superfícies internas, menos na interação com o nanotubo N4, em que a interação com a superfície interna foi um pouco mais forte e com o nanotubo N5, em que os valores das energias de interação foram iguais.

Analisando os valores das energias de interação entre o dióxido de carbono e os nanotubos, mostrados no gráfico da Figura 6.62 **(e)**, indicam que o CO₂ sofreu adsorção com a superfície externa dos nanotubos N1, N2, N3, N4, N5, N7 e N10 sendo que as interações mais fortes ocorreram com as superfícies dos nanotubos N3, N1 e N2, respectivamente, sendo o nanotubo N3 modelado a partir do plano (111) da morfologia cúbica e os nanotubos N1 e N2 modelados a partir plano (110) considerando a morfologia do rutilo. Nas superfícies internas dos nanotubos, o dióxido de carbono adsorveu nas superfícies dos nanotubos N3 e N4, sendo o nanotubo N4 modelado a partir do plano (110) da morfologia do rutilo. Esta análise indica que a molécula de CO₂ é mais reativa na superfície externa dos nanotubos do que na superfície interna, sendo que um resultado semelhante pode ser obtido a partir da comparação entre as intensidades das interações, que apresentam interações mais fortes com as superfícies externas dos nanotubos, menos na interação com o nanotubo N4, em que a interação com a superfície interna foi um pouco mais forte e com os nanotubos N6, N8 e N9, em que os valores das energias de interação foram iguais.

Ao analisar os valores das energias de interação entre a molécula de oxigênio e as superfícies dos nanotubos apresentados na Figura 6.62 **(d)** verificou-se que a molécula praticamente não interagiu com a superfície interna dos nanotubos, tendo apenas uma adsorção com o nanotubo N4 indicando uma interação física, apresentando um valor de energia de ligação maior que -0,2 eV, e uma dessorção com o nanotubo N5. Os valores das energias de interação com a superfície externa indicam que a molécula de oxigênio sofreu adsorção com interação química nos nanotubos N4, N8 e N9 e adsorção por interação física nos nanotubos N1, N3, N5 e N10. As adsorções na superfície externa foram mais fortes do que na superfície interna em todos os nanotubos, com exceção do nanotubo N4. A análise destas interações

indicam que a molécula de oxigênio é mais reativa com as superfícies externas dos nanotubos.

A análise dos dados das energias de interação entre a molécula de água e as superfícies externa e interna dos nanotubos, mostrados no gráfico da Figura 6.62 **(I)**, indicam que a molécula de água sofreu adsorção nas superfícies externas dos nanotubos, menos com o nanotubo N10. Os valores das energias de interação indicam que a adsorção da molécula de água foi maior na superfície interna do que na externa apenas nos nanotubos N2 e N4.

Os valores das energias de interação da molécula de metano com as superfícies internas e externas dos nanotubos são apresentados no gráfico da Figura 6.62 **(a)**. Os valores das energias de interação com a superfície externa dos nanotubos indicam adsorções por interação física, com energia de interação maior que -0,3 eV e menor que zero em todas as simulações. As simulações com as superfícies internas indicam que não ocorreu adsorção com os nanotubos N8, N9 e N10. As interações com as superfícies internas dos nanotubos N2 e N3 e N5 foram mais fortes que as interações com as superfícies externas, sendo que, apenas com o nanotubo N5 o valor da energia de interação indica uma adsorção por interação química. O nanotubo N5 foi modelado a partir do plano (111) da morfologia cúbica do dióxido de zircônio.

A análise dos dados das energias de interação entre a molécula de hidrogênio e as superfícies externa e interna dos nanotubos, mostrados no gráfico da Figura 6.62 **(b)**, indicam que a molécula de H₂ não interagiu com a superfície interna com nenhum nanotubo e que sofreu adsorção física com a superfície externa de todos, menos com o nanotubo N7, apresentando uma energia de adsorção acima de -0,5 eV em todos os casos.

Tendo como base as energias de adsorção (interação) da molécula de nitrogênio obtidas através das simulações das interações com as superfícies interna e externa dos nanotubos utilizando os cálculos semi-empíricos PM7, mostradas em forma de gráfico na Figura 6.62 **(c)**, pode-se observar que a molécula de N₂ sofreu adsorção com a superfície externa de todos os nanotubos e que sofreu adsorção com a superfície interna apenas com o nanotubo N4 e N5, tendo uma interação muito mais forte com o nanotubo N5, da ordem de -2 eV, indicando interação química entre estas substâncias.

A partir dos dados das energias de interação obtidos pela simulação das interações entre a molécula de dióxido de enxofre e as superfícies externa e interna

dos nanotubos, apresentados no gráfico da Figura 6.59 **(h)**, observou-se que o dióxido de enxofre sofreu adsorção com a superfície externa dos nanotubos, menos com os nanotubos N5, N6 e N9, tendo uma interação maior com o nanotubo N4, com uma energia de interação de -3,5 eV, indicando uma adsorção por interação química entre as substâncias. Os dados obtidos a partir da simulação das interações com a superfície interna indicam que ocorreu adsorção apenas com os nanotubos N4, N8 e N9, sendo estas interações maiores que -0,6 eV indicando apenas interações físicas.

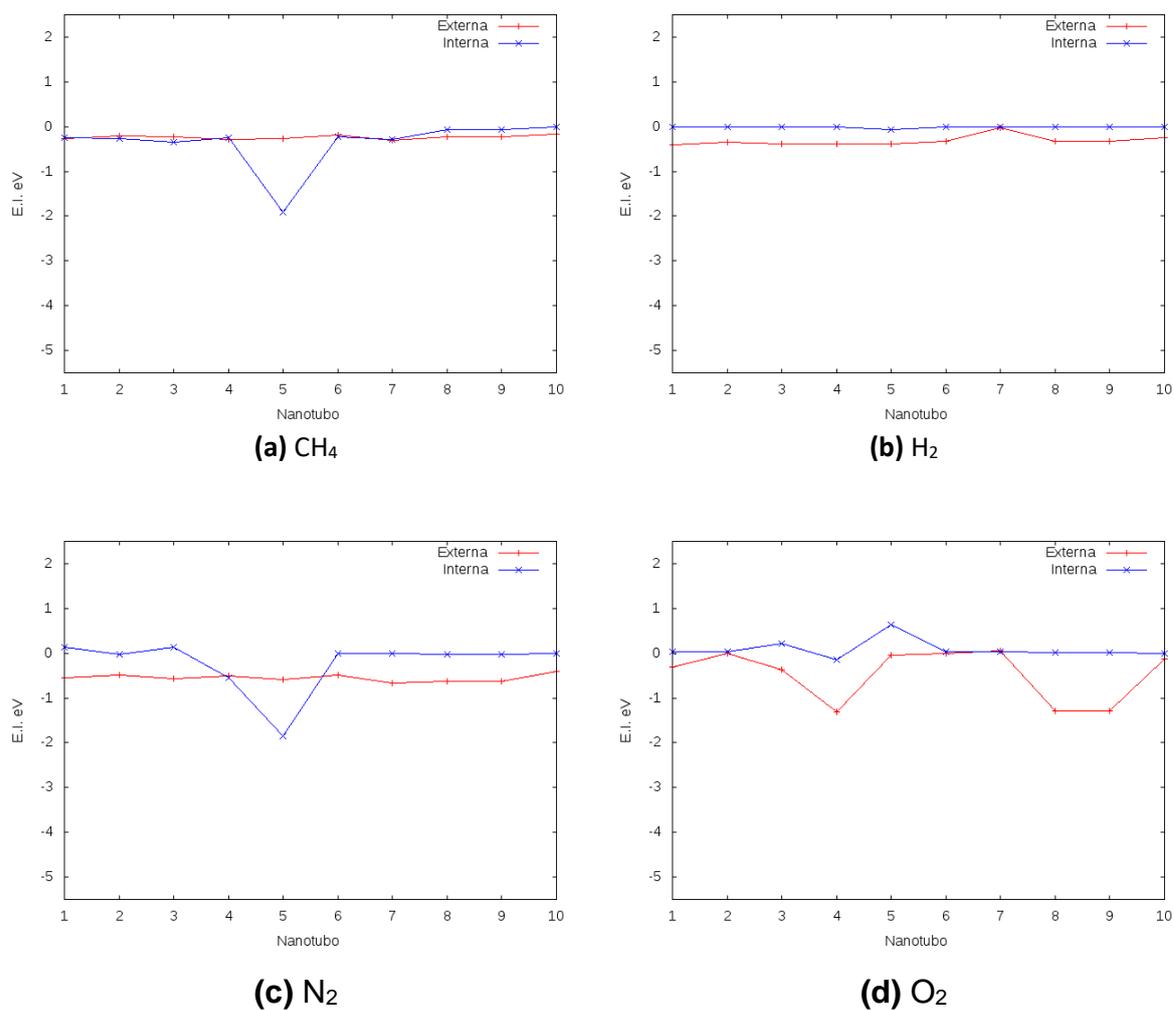
A Figura 6.62 **(j)** apresenta os valores das energias de interação da molécula de metanal com as superfícies externa e interna dos dez nanotubos de dióxido de zircônio utilizados para se fazer o estudo das simulações de interação, organizados em forma de gráficos. Esses dados mostram que a molécula CH_2O sofreu adsorção com a superfície externa de todos os nanotubos sendo mais forte com os nanotubos N6, N5 e N7, com valores de energia de interação de -5,2 eV, -1,9 eV e -1,3 eV, respectivamente, indicando adsorção por interação química, e que a molécula de metanal sofreu adsorção com a superfície interna dos nanotubos N2, N3, N4, N5, N6 e N7, sendo a interação com o nanotubo N5 de maior intensidade, com um valor de energia de interação de -5,2 eV, indicando uma adsorção por interação química.

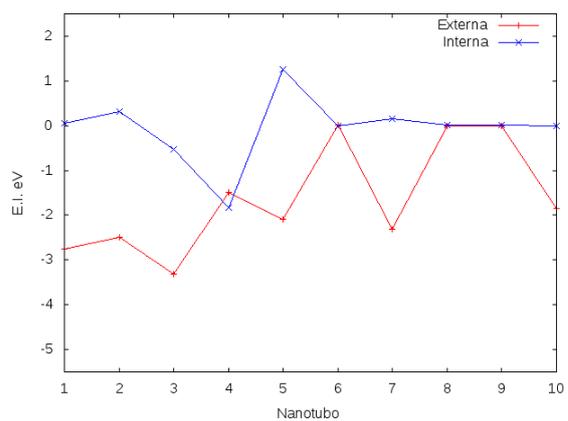
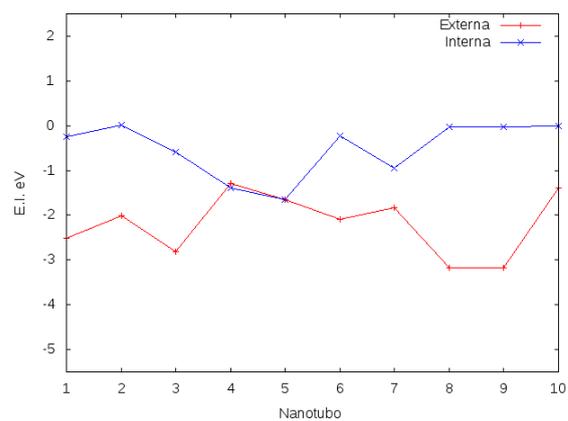
Ao analisar os valores das energias de interação entre a molécula de amônia e as superfícies dos nanotubos, apresentados na Figura 6.62 **(k)**, verificou-se que a molécula sofreu adsorção com a superfície externa de todos os nanotubos, tendo valores de energia de dissociação menores que -0,8 eV e maiores que -1 eV, menos para o nanotubo N4 que possui um valor de energia de interação de -1,7 eV indicando uma adsorção por interação química com a superfície externa do nanotubo N4. Os valores das energias de interação obtidos pela interação da amônia com a superfície interna dos nanotubos indicam que não ocorreu interação com os nanotubos N5 e N10. As interações da amônia na superfície interna foram mais fortes que as interações na superfície externa nos nanotubos N1, N6, N7, N8 e N9.

A análise dos dados das energias de interação obtidas pelas simulações das interações entre a molécula de ácido etanoico e as superfícies externa e interna dos nanotubos, mostrados no gráfico da Figura 6.62 **(g)**, indicam que a molécula de ácido etanoico sofreu adsorção nas superfícies externas de todos os nanotubos estudados, com valores de energia de interação abaixo de -2 eV nas simulações com os nanotubos N1, N4, N5, N6, N7, N8 e N9 indicando interações químicas com estas estruturas. As energias de interação com a superfície interna indicam que o ácido

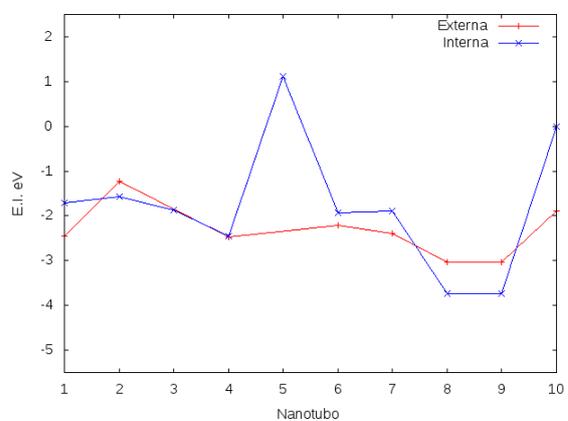
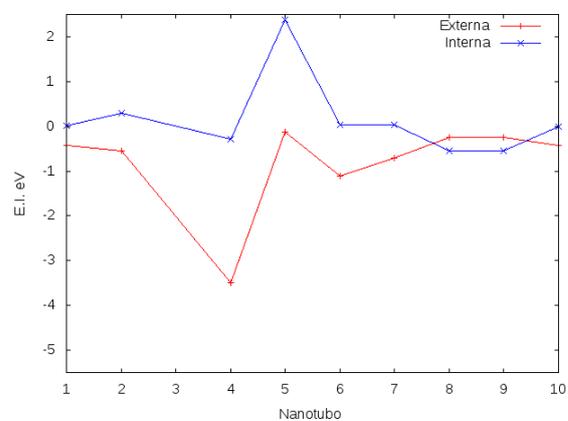
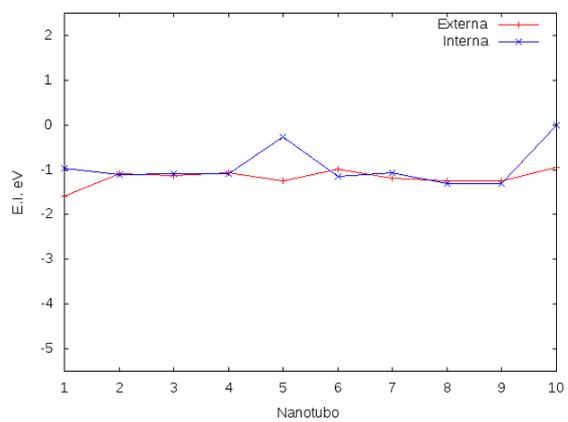
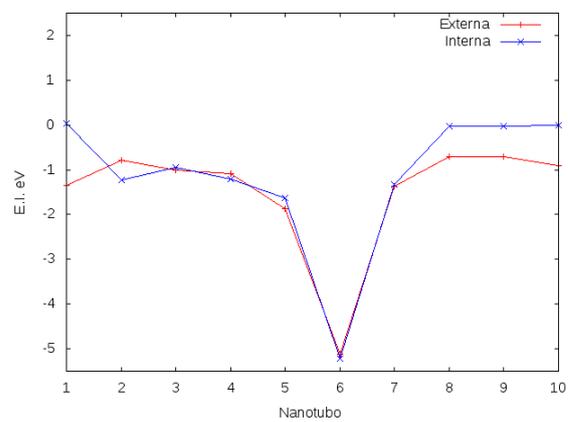
acético não interagiu com o nanotubos N10 e sofreu uma dessorção com o nanotubo N5 com um valor de energia de interação de 1,2 eV. Os valores das energias de interação obtidos pela simulação do ácido etanoico com os nanotubos indicam que as interações com a superfície interna foi mais intensa do que as interações com a superfície externa apenas nos nanotubos N2, N8 e N9.

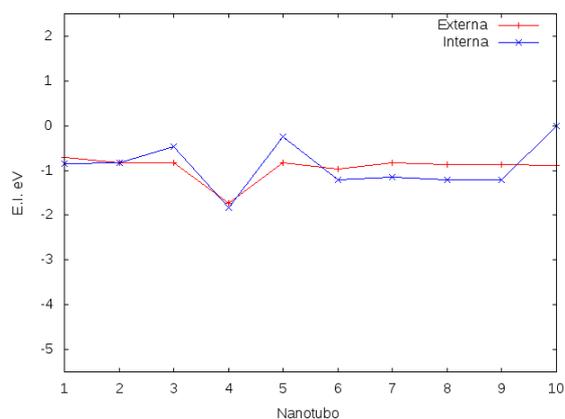
Figura 6.62: Gráfico das energias de interação (E.I.) das moléculas estudadas com as superfícies externa e interna dos nanotubos, (a) CH₄, (b) H₂, (c) N₂, (d) O₂, (e) CO₂, (f) CO, (g) NO₂, (h) SO₂, (i) H₂O, (j) CH₂O, (k) NH₃ e (l) C₂H₄O₂.



(e) CO₂

(f) CO

(g) C₂H₄O₂(h) SO₂(i) H₂O(j) CH₂O

(k) NH₃

A partir dos valores das energias de interação obtidos a partir do método semi-empírico PM7 entre as moléculas e os nanotubos, foram construídos os gráficos apresentados na Figura 6.63, a imagem **(a)** mostra o gráfico das energias de interação de todas as moléculas com a superfície interna dos nanotubos e a imagem **(b)** mostra o gráfico das energias de interação de todas as moléculas com a superfície externa dos nanotubos estudados. A análise desses valores de energia de interação, indica que a superfície externa dos nanotubos é mais reativa do que a superfície interna, sendo portanto menos estáveis. As substâncias apolares que não possuem oxigênio CH₄, H₂ e N₂ são as moléculas menos reativas tanto com a superfície interna quanto com a superfície externa.

A partir da observação das energias de interação obtidas pelas simulações das interações entre as moléculas e os nanotubos, observa-se que as substâncias polares possuem a tendência de serem mais reativas com a superfície interna dos nanotubos, principalmente as que possuem o polo positivo no átomo de hidrogênio, como as moléculas C₂H₄O₂, H₂O, NH₃ e CH₂O, que são as mais reativas com a superfície interna. Esta tendência pode ser justificada pela curvatura dos planos cristalinos modelados para a formação dos nanotubos, fazendo com que os átomos de oxigênio fiquem mais expostos do que os átomos de zircônio, proporcionando uma melhor aproximação dos centros positivos de moléculas polares. Este comportamento também é evidenciado pelas figuras que mostram as geometrias dos *clusters* formados após a simulação das interações entre as moléculas e o nanotubo N1, apresentadas nas seções de 6.2.1 a 6.2.11, indicando que as interações internas ocorreram apenas entre as moléculas e os átomos de oxigênio da estrutura de dióxido

de zircônio, enquanto que na superfície externa dos nanotubos, as moléculas poderiam sofrer adsorção interagindo também com os átomos de zircônio, ficando bem evidente na Figura 6.63 **(a)** e **(b)**, indicando que a molécula de ácido etanoico interagiu apenas com átomos de oxigênio na superfície interna e com átomos de oxigênio e de zircônio na superfície externa.

A partir das energias de interação obtidas pelas simulações das moléculas com a superfície externa dos nanotubos, apresentadas no gráfico da Figura 6.63 **(b)** pode-se concluir que as moléculas polares possuem uma maior tendência a sofrer interação com a estrutura do que as moléculas apolares, sendo que as moléculas apolares, CO_2 , O_2 e N_2 , que possuem elementos muito eletronegativos como o nitrogênio ou o oxigênio, sofreram adsorção em um número maior de estruturas do que as moléculas apolares formadas por elementos menos eletronegativos como as moléculas de H_2 e CH_4 , esta tendência das moléculas apolares pode ser justificada pelo fato dos átomos de oxigênio e nitrogênio interagirem com o elemento zircônio na superfície externa do nanotubo, como foi observado nas imagens obtidas a partir das coordenadas atômicas dos *clusters* formados depois da simulação das interações das moléculas de CO_2 , O_2 e N_2 com o nanotubo N1 rerepresentadas na Figura 6.64.

A partir das energias de adsorção apresentadas no gráfico da Figura 6.63 **(b)** pode-se concluir que as quatro moléculas mais reativas com a superfície externa dos nanotubos são: CO , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, H_2O e CH_2O , sendo todas polares.

Algumas moléculas, principalmente as de maior tamanho, apresentaram valores elevados de energias de desorção, apresentadas na simulação das moléculas com a superfície interna do nanotubo N5. Este fator está relacionado com a metodologia empregada, ou seja de se adicionar a fórmula da molécula para realizar a simulação no centro do nanotubo, como o nanotubo N5 possui um pequeno número de unidades básicas de repetição na horizontal, o que faz com que ele tenha um diâmetro muito pequeno em relação aos outros nanotubos utilizados nas simulações. Um diâmetro pequeno aumentou a energia de interação com as moléculas maiores e com átomos muito eletronegativos, aumentando a energia de repulsão entre estas moléculas e os átomos de oxigênio que formam a superfície interna do nanotubo, como nas interações do nanotubo N5 com as moléculas SO_2 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ e CO_2 . Nenhuma molécula sofreu adsorção ou desorção com a superfície interna do nanotubo N10, este fator também está relacionado com a metodologia empregada. O nanotubo N10 possui 20 unidades de repetição na horizontal, possuindo um diâmetro muito grande, fazendo

com que as moléculas adicionadas no centro geométrico da estrutura ficassem muito distantes, superior a 6 Å da superfície interna e não ocorressem interações entre as moléculas e o nanotubo.

Figura 6.63: Gráfico das energias de interação de todas as moléculas com as superfícies dos dez nanotubos utilizados na simulação das interações, em **(a)** interações com a superfície interna e em **(b)** interações com a superfície externa.

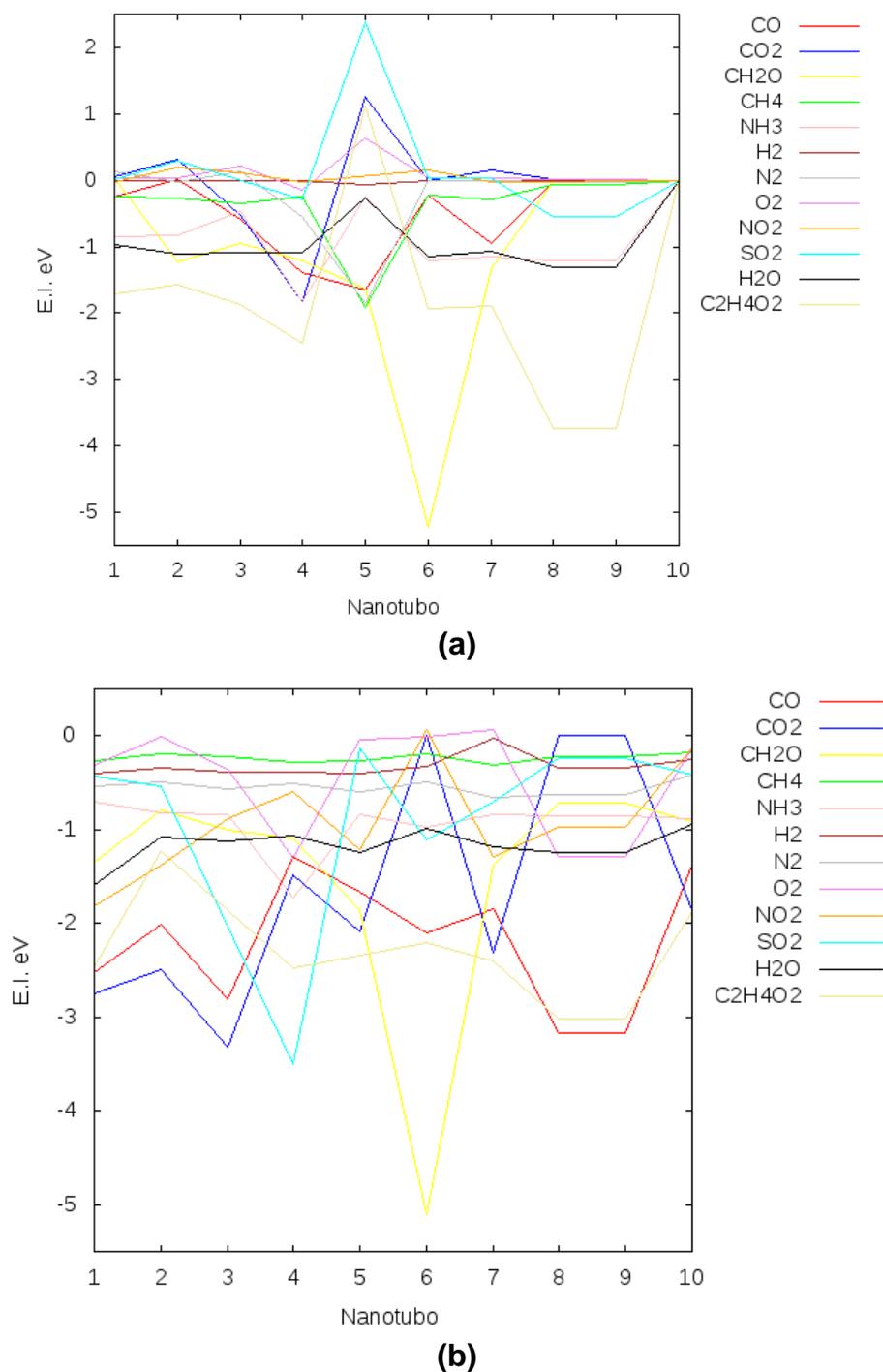
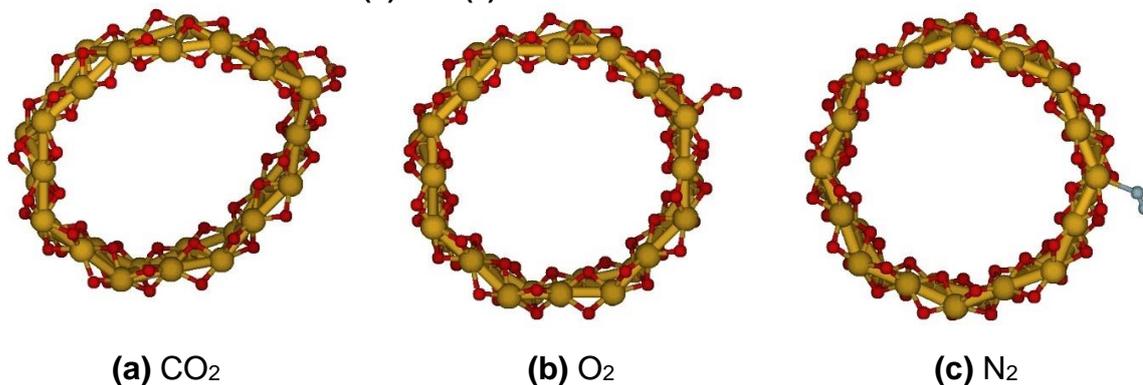


Figura 6.64: Imagens dos *clusters* obtidos pelas simulações das interações das moléculas **(a)** CO₂, **(b)** O₂ e **(c)** N₂ com o nanotubo N1.



7 CONCLUSÃO

A partir dos parâmetros de rede das células unitárias do dióxido de zircônio, considerando as morfologias cúbica e em forma de rutilo, foi possível construir modelos que simulam a estrutura cristalina, os modelos de planos cristalográficos nas direções (110) e (111) da morfologia cúbica e (110) considerando a morfologia rutilo e os modelos de nanotubos de dióxido de zircônio aplicando operações matemáticas utilizando programas de computadores construídos na linguagem *shell bash* do *Linux* para executar as operações e automatizar o processo.

Os modelos de nanotubos mais estáveis obtidos foram as estruturas obtidas a partir da morfologia cúbica na direção cristalográfica (111), que apresentaram um gap médio de isolantes elétricos, variando de 8,034 a 9,459 eV.

Os modelos de nanotubos com maior diâmetro possuem maior estabilidade, considerando estruturas isômeras modeladas a partir de um mesmo plano e uma mesma morfologia.

Os modelos obtidos a partir da direção (110) da morfologia cúbica com rotação em x (rotx) foram os que apresentaram um menor valor médio do gap, variando de 2,376 a 4,759 eV.

As superfícies externas dos modelos de nanotubos sofreram uma maior interação com as moléculas estudadas, indicando que as superfícies externas são menos estáveis do que as superfícies internas.

As superfícies internas dos modelos de nanotubos são mais reativas com moléculas polares, principalmente as que possuem o polo positivo no átomo de hidrogênio, estando de acordo com os valores de energia de interação obtidas pelas simulações entre as moléculas e as estruturas cilíndricas. As moléculas $C_2H_4O_2$, H_2O , NH_3 e CH_2O são as que sofreram uma maior interação. Isto também pode ser justificado pela aproximação entre os átomos de oxigênio nas superfícies internas do nanotubo tornado, dificultando a aproximação dos átomos das moléculas estudadas com os átomos de zircônio dos modelos de nanotubos, o que justifica o fato das moléculas interagirem apenas com os átomos de oxigênio da superfície interna.

As superfícies externas dos modelos de nanotubos apresentaram uma maior interação com as moléculas polares, sendo as moléculas CO , $C_2H_4O_2$, H_2O e CH_2O as que apresentaram uma maior interação. As moléculas apolares que possuem elementos muito eletronegativos, como as moléculas N_2 , O_2 e CO_2 também interagiram com a estrutura, aproximando-se dos átomos de zircônio, que possuem menos impedimento estereoquímico devido ao distanciamento dos átomos de oxigênio das superfícies externas dos nanotubos ao curvar os modelos dos planos obtidos para a formação dos nanotubos. As moléculas apolares que não possuem átomos muito eletronegativos, como as moléculas de H_2 e de CH_4 são as menos reativas com as superfícies externas.

Os cálculos semi empíricos mostraram-se consistentes ao analisar a interação entre os modelos de nanotubos e as moléculas estudadas, apresentando poucas divergências em relação aos dados obtidos pelo método *ab initio*, sendo possível analisar a interação de modelos de nanotubos de dióxido de zircônio e moléculas por esse método, mas para análise de *gap*, o método semi empírico apresentou grandes divergências em relação aos resultados dos cálculos obtidos pelo método *ab initio*, fazendo com que um estudo utilizando apenas cálculos semi empíricos não seja tão preciso para se estudar os orbitais de fronteira, bem como o *gap* de energia.

O tempo de processamento dos cálculos *ab initio* para os modelos de nanotubos de dióxido de zircônio é a maior dificuldade para o estudo desses compostos, o avanço tecnológico e o desenvolvimento de recursos computacionais mais rápidos auxiliará no estudo destas substâncias.

8 REFERÊNCIAS

- AKBAR, S.; DUTTA, P.; LEE, C. High-Temperature Ceramic Gas Sensors : A Review. v. 311, n. x, p. 302–311, 2006.
- ALBANESE, E. et al. Magnetic properties of nitrogen-doped ZrO₂: Theoretical evidence of absence of room temperature ferromagnetism. **Scientific Reports**, v. 6, n. August, p. 31435, 2016.
- ANGGRAINI, S. A.; BREEDON, M.; MIURA, N. Effect of Sintering Temperature on Hydrogen Sensing Characteristics of Zirconia Sensor Utilizing Zn-Ta-O-Based Sensing Electrode. v. 160, n. 9, p. 164–169, 2013.
- BANDURA, A. V.; EVARESTOV, R. A. Ab initio structure modeling of ZrO₂ nanosheets and single-wall nanotubes. **Computational Materials Science**, v. 65, p. 395–405, 2012.
- BAO, J. et al. An array of concentric composite nanostructure of metal nanowires encapsulated in zirconia nanotubes: Preparation, characterization, and magnetic properties. **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 11, p. 4709–4713, 2002.
- BAUER, S. et al. Size selective behavior of mesenchymal stem cells on ZrO₂ and TiO₂ nanotube arrays. **Integrative Biology**, v. 1, n. 8–9, p. 525, 2009.
- BERGER, S.; JAKUBKA, F.; SCHMUKI, P. Formation of hexagonally ordered nanoporous anodic zirconia. **Electrochemistry Communications**, v. 10, n. 12, p. 1916–1919, 2008.
- BRAMMER, K. S.; FRANDBSEN, C. J.; JIN, S. TiO₂ nanotubes for bone regeneration. **Trends in Biotechnology**, v. 30, n. 6, p. 315–322, 2012.
- BREEDON, M.; ZHUIYKOV, S.; MIURA, N. The synthesis and gas sensitivity of CuO micro-dimensional structures featuring a stepped morphology. **Materials Letters**, v. 82, n. 3, p. 51–53, 2012.
- CHARPENTIER, P. et al. Preparation of thin film SOFCs working at reduced temperature. **Solid State Ionics**, v. 135, n. 1–4, p. 373–380, 2000.
- CLARKE, D. R.; LEVI, C. G. Materials Design for the Next Generation Thermal Barrier Coatings. **Annual Review of Materials Research**, v. 33, n. July, p. 383–417, 2003.
- DARGOUTH, S.; MINOT, C.; TANGOUR, B. Structural study of TiO₂ nanotube based to the (101) anatase surface. **Superlattices and Microstructures**, n. 101, 2016.
- DAVIS, B. H.; GANESAN, P. Catalytic Conversion of Alcohols. 11. Influence of Preparation and Pretreatment on the Selectivity of Zirconia. **Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development**, v. 18, n. 3, p. 191–198, 1979.
- ESPINOZA-GONZÁLEZ, R. A. et al. Hydrothermal growth of zirconia nanobars on zirconium oxide. **Materials Letters**, v. 65, n. 14, p. 2121–2123, 2011.
- ESPOSITO, V. et al. Accelerated ceria-zirconia solubilization by cationic diffusion inversion at low oxygen activity. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 43, p.

16871–16878, 2016.

FRANSEN, C. J. et al. Zirconium oxide nanotube surface prompts increased osteoblast functionality and mineralization. **Materials Science and Engineering C**, v. 31, n. 8, p. 1716–1722, 2011.

GALLINO, F.; VALENTIN, C. DI; PACCHIONI, G. Band gap engineering of bulk ZrO₂ by Ti doping. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 13, p. 17667–17675, 2011.

GIONCO, C. et al. Cerium-doped zirconium dioxide, a visible-light-sensitive photoactive material of third generation. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 5, n. 3, p. 447–451, 2014.

GOATE; APP. © 19 9 1 Nature Publishing Group. **Letters To Nature**, v. 353, p. 737–740, 1991.

GU, D. et al. Atomic layer deposition of ZrO₂ and HfO₂ nanotubes by template replication. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 12, n. 4, p. K25–K28, 2009.

GUAN, Y. et al. Sub-ppm H₂S sensor based on YSZ and hollow balls NiMn₂O₄ sensing electrode. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 193, p. 501–508, 2014.

GUO, L. et al. Structure and bioactivity of zirconia nanotube arrays fabricated by anodization. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 6, n. 5, p. 636–641, 2009a.

GUO, L. et al. Synthesis and growth mechanism of zirconia nanotubes by anodization in electrolyte containing Cl⁻. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 13, n. 9, p. 1321–1326, 2009b.

HIBINO, T. High-Temperature Hydrocarbon Sensors Based on a Stabilized Zirconia Electrolyte and Metal Oxide Electrodes. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 2, n. 12, p. 651, 1999.

HIBINO, T.; KAKIMOTO, S.; SANO, M. Non-Nernstian behavior at modified Au electrodes for hydrocarbon gas sensing. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 146, n. 9, p. 3361–3366, 1999.

HOYER, P. Formation of a Titanium Dioxide Nanotube Array. n. 6, p. 1411–1413, 1996.

INABA, T.; SAJI, K.; SAKATA, J. Characteristics of an HC sensor using a Pr₆O₁₁ electrode. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 108, n. 1–2 SPEC. ISS., p. 374–378, 2005.

ISMAIL, S. et al. Effect of applied voltage and fluoride ion content on the formation of zirconia nanotube arrays by anodic oxidation of zirconium. **Corrosion Science**, v. 53, n. 4, p. 1156–1164, 2011.

JIANG, H. et al. Electronic band structure of zirconia and hafnia polymorphs from the GW perspective. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 81, n. 8, p. 1–9, 2010.

JIANG, W. et al. Preparation and photocatalytic performance of ZrO₂ nanotubes fabricated with anodization process. **Applied Surface Science**, v. 307, p. 407–413, 2014.

KIDA, T. et al. Gas sensing properties of a stabilized zirconia-based sensor with a porous MoO₃ electrode prepared from a molybdenum polyoxometallate-alkylamine hybrid film. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 119, n. 2, p. 562–569, 2006.

KIRCHNER, B.; NEESE, F. Theoretical chemistry developments: from electronic structure to simulations. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 17, n. 22, p. 14268–14269, 2015.

KISI, E. H.; HOWARD, C. J. Crystal Structures of Zirconia Phases and their Inter-Relation. **Key Engineering Materials**, v. 153–154, p. 1–36, 1998.

KOROTCENKOV, G. Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice? **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 139, n. 1, p. 1–23, 2007.

KRISHNAN, C. K.; HAYASHI, T.; OGURA, M. A new method for post-synthesis coating of zirconia on the mesopore walls of SBA-15 without pore blocking. **Advanced Materials**, v. 20, n. 11, p. 2131–2136, 2008.

LEACH, A. R. **Molecular modelling: principles and applications** Culture Ethnicity and Conflict, 2001. Disponível em: <<http://books.google.de/books?id=kB7jsbV-uhkC>>

LEE, I. et al. Mixed potential nh₃ sensor with lacoo₃ reference electrode. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 176, p. 966–970, 2013.

LIANG, X. et al. Mixed-potential-type zirconia-based NO₂ sensor with high-performance three-phase boundary. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 158, n. 1, p. 1–8, 2011.

LIU, N. et al. A review on TiO₂-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications. **Catalysis Today**, 2013.

LOUIS, R. Dear Author , Please , note that changes made to the HTML content will be added to the article before publication , but are not reflected in this PDF . Note also that this file should not be used for submitting. 2015.

LU, G.; MIURA, N.; YAMAZOE, N. High-temperature hydrogen sensor based on stabilized zirconia and a metal oxide electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 35, n. 1–3, p. 130–135, 1996.

LYAPUNOVA, E. A.; MOROZOV, I. A.; NAIMARK, O. B. Electroconductive properties of zirconia/carbon nanotube aerogel composite. **Inorganic Materials**, v. 53, n. 2, p. 185–189, 2017.

MA, L. et al. The n-ZnO/n-In2/O3 heterojunction formed by a surface-modification and their potential barrier-control in methanal gas sensing. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 222, p. 508–516, 2016.

MACAK, J. M. et al. TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 11, n. 1–2, p. 3–18, 2007.

MELDRUM, A.; BOATNER, L. A.; EWING, R. C. Nanocrystalline zirconia can be amorphized by ion irradiation. **Physical Review Letters**, v. 88, n. 2, p. 255031–

255034, 2002.

MIURA, N. et al. Sensing properties and mechanism of a planar carbon dioxide sensor using magnesia-stabilized zirconia and lithium carbonate auxiliary phase. **Journal of Materials Chemistry**, v. 5, n. 9, p. 1391–1394, 1995.

MIURA, N. et al. Stabilized zirconia-based sensor using oxide electrode for detection of NO_x in high-temperature combustion-exhausts. **Solid State Ionics**, v. 86–88, n. PART 2, p. 1069–1073, 1996.

MIURA, N. et al. Highly selective CO sensor using stabilized zirconia and a couple of oxide electrodes. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 47, n. 1–3, p. 84–91, 1998.

MIURA, N. et al. Mixed-potential-type propylene sensor based on stabilized zirconia and oxide electrode. **Electrochemistry Communications**, v. 2, n. 2, p. 77–80, 2000.

MUHAMMAD, I. D. et al. Estimating Young ' s Modulus of Single-Walled Zirconia Nanotubes Using Nonlinear Finite Element Modeling. v. 2015, 2015.

MUHAMMAD, I. D.; AWANG, M. Modeling the Bending Behavior of Single-walled Cubic Zirconia Nanotubes. **Journal of Nano Research**, v. 38, n. Md, p. 88--+, 2016.

MURATORE, F. et al. Anodic zirconia nanotubes: Composition and growth mechanism. **Electrochemistry Communications**, v. 12, n. 12, p. 1727–1730, 2010.

NAGARAJAN, V.; SARAVANAKANNAN, V.; CHANDIRAMOULI, R. Quantum chemical insights on structural and electronic properties of anionic, cationic and neutral ZrO₂ nanostructures. **International Journal of ChemTech Research**, v. 6, n. 5, p. 2962–2970, 2014.

PLASHNITSA, V. V et al. Zirconia-based planar NO₂ sensor using ultrathin NiO or laminated NiO-Au sensing electrode. **Ionics**, v. 14, n. 1, p. 15–25, 2008.

PLASHNITSA, V. V; ANGGRAINI, S. A.; MIURA, N. CO sensing characteristics of YSZ-based planar sensor using Rh-sensing electrode composed of tetrahedral sub-micron particles. **Electrochemistry Communications**, v. 13, n. 5, p. 444–446, 2011.

RAJAGOPAL, A. K.; CALLAWAY, J. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review B**, v. 7, n. 5, p. 1912–1919, 1973.

RAMAMURTHY, S. S. et al. Carbon Nanotube-Zirconium Dioxide Hybrid for Defluoridation of Water. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 11, n. 4, p. 3552–3559, 2011.

ROY, P.; BERGER, S.; SCHMUKI, P. TiO₂ Nanotubes : Synthesis and Applications *Angewandte*. p. 2904–2939, 2011.

SATO, T.; BREEDON, M.; MIURA, N. Reduction in Ethanol Interference of Zirconia-Based Sensor for. v. 160, n. 9, p. 146–151, 2013.

SEKHAR, P. K. et al. Application of commercial automotive sensor manufacturing methods for NO_x/NH₃ mixed potential sensors for on-board emissions control. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 144, n. 1, p. 112–119, 2010.

SHIMIZU, Y.; YAMASHITA, N. Solid electrolyte CO₂sensor using NASICON and perovskite-type oxide electrode. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 64, n. 1–3, p. 102–106, 2000.

- SILVA, J. C. F. et al. Stability of rolled-up GaAs nanotubes. **Journal of Molecular Modeling**, v. 23, n. 7, 2017.
- STEWART, J. J. P. Optimization of Parameters for Semiempirical Methods .2. Applications. **J. Comput. Chem.**, v. 10, n. 2, p. 221–264, 1989a.
- STEWART, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods II. Applications. **Journal of Computational Chemistry**, v. 10, n. 2, p. 221–264, 1989b.
- STEWART, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements. **Journal of Molecular Modeling**, v. 13, n. 12, p. 1173–1213, 2007.
- STRIKER, T. et al. Effect of nanocomposite Au-YSZ electrodes on potentiometric sensor response to NO_x and CO. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 181, p. 312–318, 2013.
- SUN, F. et al. Sensors and Actuators B: Chemical Novel Zn – M – O (M = Sn , Co) sensing electrodes for selective mixed potential CO / C₃H₈ sensors. **Sensors & Actuators: B. Chemical**, v. 184, p. 220–227, 2013.
- SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory** Introduction to Advanced Electronic Structure Theory, 1996.
- TANAKA, Y. et al. Cobalt-based solid reference-electrode usable in zirconia-based sensors for detection of oxygen or volatile organic compounds. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 203, p. 899–903, 2014.
- THIEMANN, S. et al. Modified Au/YSZ electrodes - Preparation, characterization and electrode behaviour at higher temperatures. **Solid State Ionics**, v. 86–88, n. PART 2, p. 873–876, 1996.
- TSUCHIYA, H. et al. Self-organized high-aspect-ratio nanoporous zirconium oxides prepared by electrochemical anodization. **Small**, v. 1, n. 7, p. 722–725, 2005.
- UNEME, Y.; TAMURA, S.; IMANAKA, N. Sulfur dioxide gas sensor based on Zr⁴⁺ and O²⁻ ion conducting solid electrolytes with lanthanum oxysulfate as an auxiliary sensing electrode. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 177, p. 529–534, 2013.
- VITTADINI, A.; CASARIN, M.; SELONI, A. Chemistry of and on TiO₂-anatase surfaces by DFT calculations: A partial review. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 117, n. 5–6, p. 663–671, 2007.
- WESTPHAL, D.; JAKOBS, S.; GUTH, U. Gold-composite electrodes for hydrocarbon sensors based on YSZ solid electrolyte. **Ionics**, v. 7, n. 3, p. 182–186, 2001.
- WU, R. J. et al. Nanogold on powdered cobalt oxide for carbon monoxide sensor. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 96, n. 3, p. 596–601, 2003.
- YAMAGUCHI, M. et al. Selective hydrogen detection at high temperature by using yttria-stabilized zirconia-based sensor with coupled metal-oxide-based sensing electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 76, p. 152–158, 2012.
- YAMAZOE, N.; MIURA, N. Environmental gas sensing. **Sensors and Actuators: B. Chemical**, v. 20, n. 2–3, p. 95–102, 1994.

YIN, C. et al. Highly sensitive mixed-potential-type NO₂ sensor using porous double-layer YSZ substrate. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 183, n. 2, p. 474–477, 2013.

ZHAO, J. et al. Fabrication of high aspect ratio zirconia nanotube arrays by anodization of zirconium foils. **Materials Letters**, v. 62, n. 29, p. 4428–4430, 2008.

ZHAO, J. et al. Degradation of methyl orange through synergistic effect of zirconia nanotubes and ultrasonic wave. **Journal of Hazardous Materials**, v. 188, n. 1–3, p. 231–234, 2011.

ZHU, Y. F. et al. Synthesis of zirconia nanoparticles on carbon nanotubes and their potential for enhancing the fracture toughness of alumina ceramics. **Composites Part B: Engineering**, v. 39, n. 7–8, p. 1136–1141, 2008.

APÊNDICE A – Algoritmos desenvolvidos na linguagem Shell Bash do Linux para a construção dos modelos dos cristais, planos e nanotubos de dióxido de zircônio na morfologia cúbica e em forma de rutilo

```
#!/bin/bash

#programa translação e rotação do plano 110 - Rotx

#José Antonio e JD, v4, 03/05/16

####Exemplo de execução:

#./trans-rotx-xz.sh ZrO2-cub110 -5.0000 0.0000 0.0000 45.0000 6 5 5.0000 5.0000 5.0000

nome=$1 #arquivo base sem (.mol) plano (110)
tx=$2 #transx
ty=$3 #transy
tz=$4 #transz
te=$5 #angulo de rotação
n=$6 #Numero de unidades - arq base plano (110)
m=$7 #Numero de níveis
a=$8 #Param a
b=$9 #Param b
shift; shift; shift; shift; shift; shift; shift; shift; shift;
c=$1 #Param c

####Constantes

pi=`echo "scale=5;4*a(1)"|bc -l` #Mudei a escala para scale=5
inc=0.00001

####Leitura do arquivo base e contrucao do modelo com n unidades
nl=`wc -l ${nome}.mol |awk '{print $1}'`
```

```

nat=` echo "((${nl} - 2)*${n})*${m}" | bc `
echo "  ${nat} " > ${nome}-n${n}m${m}.mol
echo "      " >> ${nome}-n${n}m${m}.mol

tx0=0.00000 ; ty0=0.00000 ; tz0=0.00000 ;

k=1
while [ ${k} -le ${m} ]
do

j=1
while [ ${j} -le ${n} ]
do

i=3
while [ ${i} -le ${nl} ]
do

at=` head -${i} ${nome}.mol | tail -1 | awk '{print $1}' `
x=` head -${i} ${nome}.mol | tail -1 | awk '{print $2}' `
y=` head -${i} ${nome}.mol | tail -1 | awk '{print $3}' `
z=` head -${i} ${nome}.mol | tail -1 | awk '{print $4}' `

x0=` echo "scale=5;${x} + ${tx0} + ${inc}" | bc -l `
y0=` echo "scale=5;${y} + ${ty0} + ${inc}" | bc -l `
z0=` echo "scale=5;${z} + ${tz0} + ${inc}" | bc -l `

echo "${at}  ${x0}  ${y0}  ${z0} " >> ${nome}-n${n}m${m}.mol

i=` expr ${i} + 1 `

```

done

```
tx0=` echo "scale=5;${tx0} - ${a} " | bc -l `
```

```
ty0=` echo "scale=5;${ty0} + ${b} " | bc -l `
```

```
j=` expr ${j} + 1 `
```

done

```
k=` expr ${k} + 1 `
```

```
tx0=0.00000 ; ty0=0.00000
```

```
tz0=` echo "scale=5;${tz0} + ${c} " | bc -l `
```

done

```
#####Translação de -a e Rotação pi/4
```

```
nl1=` echo "${nat} + 2" | bc `
```

```
echo " ${nat} " > ${nome}-n${n}m${m}-XZ.mol
```

```
echo "      " >> ${nome}-n${n}m${m}-XZ.mol
```

```
i=3
```

```
while [ ${i} -le ${nl1} ]
```

```
do
```

```
at=` head -${i} ${nome}-n${n}m${m}.mol | tail -1 | awk '{print $1}' `
```

```
x=` head -${i} ${nome}-n${n}m${m}.mol | tail -1 | awk '{print $2}' `
```

```
y=` head -${i} ${nome}-n${n}m${m}.mol | tail -1 | awk '{print $3}' `
```

```
z=` head -${i} ${nome}-n${n}m${m}.mol |tail -1| awk '{print $4}'`
```

```
####colocando o plano (110) no plano XZ
```

```
x0=` echo "scale=5;(${x} + ${tx})*c(${pi}*${te}/180) - (${y} + ${ty})*s(${pi}*${te}/180) + ${inc}" |bc -l`
```

```
y0=` echo "scale=5;(${x} + ${tx})*s(${pi}*${te}/180) + (${y} + ${ty})*c(${pi}*${te}/180) + ${inc}" |bc -l`
```

```
z0=` echo "scale=5;${z} + ${tz} + ${inc}" |bc -l`
```

```
echo "${at}  ${x0}  ${y0}  ${z0}  " >> ${nome}-n${n}m${m}-XZ.mol
```

```
i=` expr ${i} + 1 `
```

```
done
```

```
####Enrolando o plano (110) rotacionado para o plano XZ
```

```
nl2=` echo "${nat} + 2" |bc `
```

```
#dxy=` echo "scale=5;sqrt( (${a}^2) + (${b}^2) )" |bc -l ` #unidade xy - dist diagonal
```

```
dc=` echo "scale=5;sqrt( (${a}^2) )" |bc -l ` #unidade xy - dist diagonal
```

```
per=` echo "scale=5;${m}*${c}" |bc -l ` #Perimetro
```

```
ra=` echo "scale=5;${per}/(2*${pi})" |bc -l ` #raio
```

```
####te=` echo "scale=5;2*${pi}*${z0}/${per}" |bc -l ` #teta qualquer no circulo
```

```
#f=0.963
```

```
f=0.600
```

```
echo "  ${nat}  " > nano${nome}-n${n}m${m}-XZrx.mol
```

```
echo "      " >> nano${nome}-n${n}m${m}-XZrx.mol
```

```
i=3
```

```
while [ ${i} -le ${nl2} ]
```

```
do
```

```
at=` head -${i} ${nome}-n${n}m${m}-XZ.mol | tail -1 | awk '{print $1}' `
```

```
x=` head -${i} ${nome}-n${n}m${m}-XZ.mol | tail -1 | awk '{print $2}' `
```

```
y=` head -${i} ${nome}-n${n}m${m}-XZ.mol | tail -1 | awk '{print $3}' `
```

```
z=` head -${i} ${nome}-n${n}m${m}-XZ.mol | tail -1 | awk '{print $4}' `
```

```
####Criando o nanotubo - Enrolamento em X
```

```
zc=` echo "scale=5;(${ra} + ${f}*${y})*c(2*${pi}*${z}/${per}) + ${inc}" | bc -l `
```

```
yc=` echo "scale=5;(${ra} + ${f}*${y})*s(2*${pi}*${z}/${per}) + ${inc}" | bc -l `
```

```
xc=` echo "scale=5;${x} + ${inc}" | bc -l `
```

```
echo "${at} ${xc} ${yc} ${zc} " >> nano${nome}-n${n}m${m}-XZrx.mol
```

```
i=` expr ${i} + 1 `
```

```
done
```

```
#####Criando o input para MOPAC2012
```

```
echo " PM7 PREC SHIFT1000 DEBUG LET T=1999999 + " > nano${nome}-n${n}m${m}-XZrx.dat
```

```
echo " DUMP=250000 XYZ PL GEO-OK SINGLET CHARGE=0 " >> nano${nome}-n${n}m${m}-XZrx.dat
```

```
echo " nano${nome}-n${n}m${m}-XZrx ${nat} atomos " >> nano${nome}-n${n}m${m}-XZrx.dat
```

```
echo " " >> nano${nome}-n${n}m${m}-XZrx.dat
```

```
tail -${nat} nano${nome}-n${n}m${m}-XZrx.mol | awk '{print $1" "$2" 1 "$3" 1 "$4" 1 "'}' >>
nano${nome}-n${n}m${m}-Xzrx.da
```

```

#!/bin/bash

#programa translação e rotação do plano 110 - RotZ

#José Antonio e JD, v4, 03/05/16

###Exemplo de execução:

#./trans-rotz-xz.sh plano110rz-cub -5.0000 0.0000 0.0000 45.0000 6 5 5.0000 5.0000 5.0000

nome=$1 #arquivo base sem (.mol) plano (110)
tx=$2 #transx
ty=$3 #transy
tz=$4 #transz
te=$5 #angulo de rotação
n=$6 #Numero de unidades - arq base plano (110)
m=$7 #Numero de níveis
a=$8 #Param a
b=$9 #Param b
shift; shift; shift; shift; shift; shift; shift; shift; shift;
c=$1 #Param c

#####Constantes
pi=`echo "scale=5;4*a(1)"|bc -l` #Mudei a escala para scale=5
inc=0.00001

#####Leitura do arquivo base e construação do modelo com n unidades
nl=`wc -l ${nome}.mol |awk '{print $1}'`

nat=`echo "((($nl) - 2)*${n})*${m}"|bc `
echo " ${nat} " > ${nome}-n${n}m${m}.mol
echo " " >> ${nome}-n${n}m${m}.mol

tx0=0.00000 ; ty0=0.00000 ; tz0=0.00000 ;

```

```

k=1
while [ ${k} -le ${m} ]
do

j=1
while [ ${j} -le ${n} ]
do

i=3
while [ ${i} -le ${nl} ]
do

at=` head -${i} ${nome}.mol | tail -1 | awk '{print $1}' `
x=` head -${i} ${nome}.mol | tail -1 | awk '{print $2}' `
y=` head -${i} ${nome}.mol | tail -1 | awk '{print $3}' `
z=` head -${i} ${nome}.mol | tail -1 | awk '{print $4}' `

x0=` echo "scale=5;${x} + ${tx0} + ${inc} " | bc -l `
y0=` echo "scale=5;${y} + ${ty0} + ${inc} " | bc -l `
z0=` echo "scale=5;${z} + ${tz0} + ${inc} " | bc -l `

echo "${at}  ${x0}  ${y0}  ${z0}  " >> ${nome}-n${n}m${m}.mol

i=` expr ${i} + 1 `

done

tx0=` echo "scale=5;${tx0} - ${a} " | bc -l `
ty0=` echo "scale=5;${ty0} + ${b} " | bc -l `

```

```

j=`expr ${j} + 1 `

done

k=`expr ${k} + 1 `

tx0=0.00000 ; ty0=0.00000
tz0=`echo "scale=5;${tz0} + ${c} " |bc -l `

done

#####Translação de -a e Rotação pi/4
nl1=`echo "${nat} + 2" |bc `

echo "  ${nat} " > ${nome}-n${n}m${m}-XZ.mol
echo "      " >> ${nome}-n${n}m${m}-XZ.mol

i=3
while [ ${i} -le ${nl1} ]
do

at=`head -${i} ${nome}-n${n}m${m}.mol |tail -1| awk '{print $1}' `
x=`head -${i} ${nome}-n${n}m${m}.mol |tail -1| awk '{print $2}' `
y=`head -${i} ${nome}-n${n}m${m}.mol |tail -1| awk '{print $3}' `
z=`head -${i} ${nome}-n${n}m${m}.mol |tail -1| awk '{print $4}' `

#####colocando o plano (110) no plano XZ

x0=`echo "scale=5;(${x} + ${tx})*c(${pi}*${te}/180) - (${y} + ${ty})*s(${pi}*${te}/180) + ${inc} " |bc -
l `

```

```
y0=` echo "scale=5;(${x} + ${tx})*s(${pi}*${te}/180) + (${y} + ${ty})*c(${pi}*${te}/180) + ${inc} " | bc
-l `
```

```
z0=` echo "scale=5;${z} + ${tz} + ${inc} " | bc -l `
```

```
echo "${at}  ${x0}  ${y0}  ${z0}  " >> ${nome}-n${n}m${m}-XZ.mol
```

```
i=` expr ${i} + 1 `
```

```
done
```

```
#####Enrolando o plano (110) rotacionado para o plano XZ
```

```
nl2=` echo "${nat} + 2" | bc `
```

```
dxy=` echo "scale=5;sqrt( (${a}^2) + (${b}^2) )" | bc -l ` #unidade xy - dist diagonal
```

```
per=` echo "scale=5;${n}*${dxy}" | bc -l ` #Perimetro
```

```
ra=` echo "scale=5;${per}/(2*${pi})" | bc -l ` #raio
```

```
#####te=` echo "scale=5;2*${pi}*${x0}/${per}" | bc -l ` #teta qualquer no circulo
```

```
echo "  ${nat}  " > nano${nome}-n${n}m${m}-XZ.mol
```

```
echo "      " >> nano${nome}-n${n}m${m}-XZ.mol
```

```
i=3
```

```
while [ ${i} -le ${nl2} ]
```

```
do
```

```
at=` head -${i} ${nome}-n${n}m${m}-XZ.mol | tail -1 | awk '{print $1}' `
```

```
x=` head -${i} ${nome}-n${n}m${m}-XZ.mol | tail -1 | awk '{print $2}' `
```

```
y=` head -${i} ${nome}-n${n}m${m}-XZ.mol | tail -1 | awk '{print $3}' `
```

```
z=` head -${i} ${nome}-n${n}m${m}-XZ.mol | tail -1 | awk '{print $4}' `
```

```
#####Criando o nanotubo - Enrolamento em Z
```

```
xc=` echo "scale=5;(${ra} + ${y})*c(2*${pi}*${x}/${per}) + ${inc}" | bc -l `
```

```
yc=` echo "scale=5;(${ra} + ${y})*s(2*${pi}*${x}/${per}) + ${inc}" | bc -l `
```

```
zc=` echo "scale=5;${z} + ${inc}" | bc -l `
```

```
echo "${at} ${xc} ${yc} ${zc} " >> nano${nome}-n${n}m${m}-XZ.mol
```

```
i=` expr ${i} + 1 `
```

```
done
```

```
#####Criando o input para MOPAC2012
```

```
echo " PM7 PREC SHIFT1000 DEBUG LET T=1999999 + " > nano${nome}-n${n}m${m}-XZ.dat
```

```
echo " DUMP=250000 XYZ PL GEO-OK SINGLET CHARGE=0 " >> nano${nome}-n${n}m${m}-XZ.dat
```

```
echo " nano${nome}-n${n}m${m}-XZ ${nat} atomos " >> nano${nome}-n${n}m${m}-XZ.dat
```

```
echo " " >> nano${nome}-n${n}m${m}-XZ.dat
```

```
tail -${nat} nano${nome}-n${n}m${m}-XZ.mol |awk '{print $1" "$2" 1 "$3" 1 "$4" 1 "'}' >>
nano${nome}-n${n}m${m}-XZ.dat
```

```
#!/bin/bash
```

```
#programa translação e rotação do plano 111 - RotZ
```

```
#José Antonio e JD, v4, 03/05/16
```

```
#####Exemplo de execução:
```

```
#!/trans-rotz-xzr.sh plano111-ZrO2-cubico -5.0000 0.0000 0.0000 45.0000 6 5 5.0000 5.0000
5.0000
```

```
nome=$1 #arquivo base sem (.mol) plano (110)
```

```

tx=$2 #transx
ty=$3 #transy
tz=$4 #transz
te=$5 #angulo de rotação
n=$6 #Numero de unidades - arq base plano (110)
m=$7 #Numero de nıveis
a=$8 #Param a
b=$9 #Param b
shift; shift; shift; shift; shift; shift; shift; shift; shift;
c=$1 #Param c

#####Constantes
pi=`echo "scale=5;4*a(1)"|bc -l` #Mudei a escala para scale=5
inc=0.00001

#####Leitura do arquivo base e contrucao do modelo com n unidades
nl=`wc -l ${nome}.mol |awk '{print $1}'`

nat=`echo "((${nl} - 2)*${n})*${m}"|bc `
echo " ${nat} " > ${nome}-n${n}m${m}.mol
echo " " >> ${nome}-n${n}m${m}.mol

echo " ${nat} " > ${nome}-n${n}m${m}-rot.mol
echo " " >> ${nome}-n${n}m${m}-rot.mol

tx0=0.00000 ; ty0=0.00000 ; tz0=0.00000 ;

k=1
while [ ${k} -le ${m} ]
do

```

```

j=1
while [ ${j} -le ${n} ]
do

    i=3
    while [ ${i} -le ${nl} ]
    do

        at=` head -${i} ${nome}.mol |tail -1| awk '{print $1}' `
        x=` head -${i} ${nome}.mol |tail -1| awk '{print $2}' `
        y=` head -${i} ${nome}.mol |tail -1| awk '{print $3}' `
        z=` head -${i} ${nome}.mol |tail -1| awk '{print $4}' `

        x0=` echo "scale=5;${x} + ${tx0} + ${inc} " |bc -l `
        y0=` echo "scale=5;${y} + ${ty0} + ${inc} " |bc -l `
        z0=` echo "scale=5;${z} + ${tz0} + ${inc} " |bc -l `

        echo "${at}  ${x0}  ${y0}  ${z0}  " >> ${nome}-n${n}m${m}.mol

        i=` expr ${i} + 1 `

    done

    tx0=` echo "scale=5;${tx0} - ${a} " |bc -l `
    ty0=` echo "scale=5;${ty0} + ${b} " |bc -l `

    j=` expr ${j} + 1 `

done

tx0=` echo "scale=5;(-1)*${k}*${a} " |bc -l `

```

```
ty0=0.00000
```

```
tz0=` echo "scale=5;${tz0} + ${c} " | bc -l `
```

```
k=` expr ${k} + 1 `
```

```
done
```

```
#####Translação de -a e Rotação pi/4
```

```
nl1=` echo "${nat} + 2" | bc `
```

```
echo " ${nat} " > ${nome}-n${n}m${m}-XZ.mol
```

```
echo "      " >> ${nome}-n${n}m${m}-XZ.mol
```

```
echo " ${nat} " > ${nome}-n${n}m${m}-XZR.mol
```

```
echo "      " >> ${nome}-n${n}m${m}-XZR.mol
```

```
i=3
```

```
while [ ${i} -le ${nl1} ]
```

```
do
```

```
at=` head -${i} ${nome}-n${n}m${m}.mol | tail -1 | awk '{print $1}' `
```

```
x=` head -${i} ${nome}-n${n}m${m}.mol | tail -1 | awk '{print $2}' `
```

```
y=` head -${i} ${nome}-n${n}m${m}.mol | tail -1 | awk '{print $3}' `
```

```
z=` head -${i} ${nome}-n${n}m${m}.mol | tail -1 | awk '{print $4}' `
```

```
####colocando o plano (111) no plano XZ
```

```
x0=` echo "scale=5;(${x} + ${tx})*c(${pi}*${te}/180) - (${y} + ${ty})*s(${pi}*${te}/180) + ${inc} " | bc -l `
```

```

y0=` echo "scale=5;(${x} + ${tx})*s(${pi}*${te}/180) + (${y} + ${ty})*c(${pi}*${te}/180) + ${inc} " | bc
-l `

z0=` echo "scale=5;${z} + ${tz} + ${inc} " | bc -l `

echo "${at}  ${x0}  ${y0}  ${z0} " >> ${nome}-n${n}m${m}-XZ.mol

x1=${x0}
y1=` echo "scale=5;(${y0})*c((-1)*${pi}*${te}/180) - (${z0})*s((-1)*${pi}*${te}/180) + ${inc} " | bc -l `
z1=` echo "scale=5;(${y0})*s((-1)*${pi}*${te}/180) + (${z0})*c((-1)*${pi}*${te}/180) + ${inc} " | bc -l `

echo "${at}  ${x1}  ${y1}  ${z1} " >> ${nome}-n${n}m${m}-XZR.mol

i=` expr ${i} + 1 `

done

####Enrolando o plano (111) rotacionado para o plano XZ

nl2=` echo "${nat} + 2" | bc `

dxy=` echo "scale=5;sqrt( (${a}^2) + (${b}^2) )" | bc -l ` #unidade xy - dist diagonal
per=` echo "scale=5;${n}*${dxy}" | bc -l `          #Perimetro
ra=` echo "scale=5;${per}/(2*${pi})" | bc -l `      #raio
####te=` echo "scale=5;2*${pi}*${x0}/${per}" | bc -l ` #teta qualquer no circulo

echo "  ${nat} " > nano${nome}-n${n}m${m}-XZR.mol
echo "      " >> nano${nome}-n${n}m${m}-XZR.mol

i=3
while [ ${i} -le ${nl2} ]
do

```

```
at=` head -${i} ${nome}-n${n}m${m}-XZR.mol |tail -1| awk '{print $1}' `
x=` head -${i} ${nome}-n${n}m${m}-XZR.mol |tail -1| awk '{print $2}' `
y=` head -${i} ${nome}-n${n}m${m}-XZR.mol |tail -1| awk '{print $3}' `
z=` head -${i} ${nome}-n${n}m${m}-XZR.mol |tail -1| awk '{print $4}' `
```

```
#####Criando o nanotubo - Enrolamento em Z
```

```
xc=` echo "scale=5;(${ra} + ${y})*c(2*${pi}*${x}/${per}) + ${inc}" |bc -l `
yc=` echo "scale=5;(${ra} + ${y})*s(2*${pi}*${x}/${per}) + ${inc}" |bc -l `
zc=` echo "scale=5;${z} + ${inc}" |bc -l `
```

```
echo "${at} ${xc} ${yc} ${zc} " >> nano${nome}-n${n}m${m}-XZR.mol
```

```
i=` expr ${i} + 1 `
```

```
done
```

```
#####Criando o input para MOPAC2012
```

```
echo " PM7 PREC SHIFT1000 DEBUG LET T=1999999 + " > nano${nome}-n${n}m${m}-XZR.dat
echo " DUMP=250000 XYZ PL GEO-OK SINGLET CHARGE=0 " >> nano${nome}-n${n}m${m}-XZR.dat
echo " nano${nome}-n${n}m${m}-XZR ${nat} atomos " >> nano${nome}-n${n}m${m}-XZR.dat
echo " " >> nano${nome}-n${n}m${m}-XZR.dat
tail -${nat} nano${nome}-n${n}m${m}-XZR.mol |awk '{print $1" "$2" 1 "$3" 1 "$4" 1 "'}' >>
nano${nome}-n${n}m${m}-XZR.da
```

```
#!/bin/bash
```

```
#programa translação e rotação do plano 110 - RotX
```

```

#José Antonio e JD, v4, 03/05/16
#####Exemplo de execução:
#./trans-rotx-xz.sh plano110-a6 -4.5000 0.0000 0.0000 45.0000 6 5 4.5000 4.5000 4.2000

nome=$1 #arquivo base sem (.mol) plano (110)
tx=$2 #transx
ty=$3 #transy
tz=$4 #transz
te=$5 #angulo de rotação
n=$6 #Numero de unidades - arq base plano (110)
m=$7 #Numero de níveis
a=$8 #Param a
b=$9 #Param b
shift; shift; shift; shift; shift; shift; shift; shift; shift;
c=$1 #Param c

#####Constantes
pi=`echo "scale=5;4*a(1)"|bc -l` #Mudei a escala para scale=5
inc=0.00001

#####Leitura do arquivo base e contrucao do modelo com n unidades
nl=`wc -l ${nome}.mol |awk '{print $1}'`

nat=`echo "((${nl} - 2)*${n})*${m}"|bc `
echo " ${nat} " > ${nome}-n${n}m${m}.mol
echo " " >> ${nome}-n${n}m${m}.mol

tx0=0.00000 ; ty0=0.00000 ; tz0=0.00000 ;

k=1
while [ ${k} -le ${m} ]

```

```
do
```

```
  j=1
```

```
  while [ ${j} -le ${n} ]
```

```
  do
```

```
    i=3
```

```
    while [ ${i} -le ${nl} ]
```

```
    do
```

```
      at=` head -${i} ${nome}.mol |tail -1| awk '{print $1}' `
```

```
      x=` head -${i} ${nome}.mol |tail -1| awk '{print $2}' `
```

```
      y=` head -${i} ${nome}.mol |tail -1| awk '{print $3}' `
```

```
      z=` head -${i} ${nome}.mol |tail -1| awk '{print $4}' `
```

```
      x0=` echo "scale=5;${x} + ${tx0} + ${inc} " |bc -l `
```

```
      y0=` echo "scale=5;${y} + ${ty0} + ${inc} " |bc -l `
```

```
      z0=` echo "scale=5;${z} + ${tz0} + ${inc} " |bc -l `
```

```
      echo "${at}  ${x0}  ${y0}  ${z0}  " >> ${nome}-n${n}m${m}.mol
```

```
      i=` expr ${i} + 1 `
```

```
    done
```

```
    tx0=` echo "scale=5;${tx0} - ${a} " |bc -l `
```

```
    ty0=` echo "scale=5;${ty0} + ${b} " |bc -l `
```

```
    j=` expr ${j} + 1 `
```

```
done
```

```
k=`expr ${k} + 1 `
```

```
tx0=0.00000 ; ty0=0.00000
```

```
tz0=`echo "scale=5;${tz0} + ${c} " |bc -l `
```

```
done
```

```
#####Translação de -a e Rotação pi/4
```

```
nl1=`echo "${nat} + 2" |bc `
```

```
echo " ${nat} " > ${nome}-n${n}m${m}-XZ.mol
```

```
echo "      " >> ${nome}-n${n}m${m}-XZ.mol
```

```
i=3
```

```
while [ ${i} -le ${nl1} ]
```

```
do
```

```
at=`head -${i} ${nome}-n${n}m${m}.mol |tail -1| awk '{print $1}' `
```

```
x=`head -${i} ${nome}-n${n}m${m}.mol |tail -1| awk '{print $2}' `
```

```
y=`head -${i} ${nome}-n${n}m${m}.mol |tail -1| awk '{print $3}' `
```

```
z=`head -${i} ${nome}-n${n}m${m}.mol |tail -1| awk '{print $4}' `
```

```
#####colocando o plano (110) no plano XZ
```

```
x0=`echo "scale=5;(${x} + ${tx})*c(${pi}*${te}/180) - (${y} + ${ty})*s(${pi}*${te}/180) + ${inc} " |bc -l `
```

```
y0=`echo "scale=5;(${x} + ${tx})*s(${pi}*${te}/180) + (${y} + ${ty})*c(${pi}*${te}/180) + ${inc} " |bc -l `
```

```
z0=`echo "scale=5;${z} + ${tz} + ${inc} " |bc -l `
```

```

echo "${at} ${x0} ${y0} ${z0} " >> ${nome}-n${n}m${m}-XZ.mol

i=`expr ${i} + 1 `

done

####Enrolando o plano (110) rotacionado para o plano XZ

nl2=`echo "${nat} + 2" |bc `

#dxy=`echo "scale=5;sqrt( (${a}^2) + (${b}^2) )" |bc -l ` #unidade xy - dist diagonal
dc=`echo "scale=5;sqrt( (${a}^2) )" |bc -l ` #unidade xy - dist diagonal
per=`echo "scale=5;${m}*${c}" |bc -l `          #Perimetro
ra=`echo "scale=5;${per}/(2*${pi})" |bc -l `    #raio
####te=`echo "scale=5;2*${pi}*${z0}/${per}" |bc -l ` #teta qualquer no circulo
#f=0.963
f=0.200

echo " ${nat} " > nano${nome}-n${n}m${m}-XZrx.mol
echo "      " >> nano${nome}-n${n}m${m}-XZrx.mol

i=3
while [ ${i} -le ${nl2} ]
do

at=`head -${i} ${nome}-n${n}m${m}-XZ.mol |tail -1| awk '{print $1}' `
x=`head -${i} ${nome}-n${n}m${m}-XZ.mol |tail -1| awk '{print $2}' `
y=`head -${i} ${nome}-n${n}m${m}-XZ.mol |tail -1| awk '{print $3}' `
z=`head -${i} ${nome}-n${n}m${m}-XZ.mol |tail -1| awk '{print $4}' `

####Criando o nanotubo - Enrolamento em X

```

```
zc=` echo "scale=5;(${ra} + ${f}*${y})*c(2*${pi}*${z}/${per}) + ${inc}" |bc -l `
yc=` echo "scale=5;(${ra} + ${f}*${y})*s(2*${pi}*${z}/${per}) + ${inc}" |bc -l `
xc=` echo "scale=5;${x} + ${inc}" |bc -l `
```

```
echo "${at}  ${xc}  ${yc}  ${zc}  " >> nano${nome}-n${n}m${m}-XZrx.mol
```

```
i=` expr ${i} + 1 `
```

done

#####Criando o input para MOPAC2012

```
echo " PM7 PREC SHIFT1000 DEBUG LET T=1999999 + " > nano${nome}-n${n}m${m}-XZrx.dat
echo " DUMP=250000 XYZ PL GEO-OK SINGLET CHARGE=0 " >> nano${nome}-n${n}m${m}-XZrx.dat
echo " nano${nome}-n${n}m${m}-XZrx  ${nat} atomos " >> nano${nome}-n${n}m${m}-XZrx.dat
echo "                               " >> nano${nome}-n${n}m${m}-XZrx.dat
tail -${nat} nano${nome}-n${n}m${m}-XZrx.mol |awk '{print $1" "$2" 1 "$3" 1 "$4" 1 "'}' >>
nano${nome}-n${n}m${m}-XZrx.dat
```

```
#!/bin/bash
```

```
#programa translação e rotação do plano 110 - RotZ
```

```
#José Antonio e JD, 15/05/16
```

```
#####Exemplo de execução:
```

```
#!/trans-rot3.sh plano110-a6 -4.5000 0.0000 0.0000 45.0000 6 5 4.5000 4.5000 4.2000
```

```
#!/trans-rot3.sh plano110-a6 -4.5000 0.0000 0.0000 45.0000 20 3 4.5000 4.5000 4.2000
```

```
nome=$1 #arquivo base sem (.mol) plano (110)
```

```
tx=$2 #transx
```

```

ty=$3 #transy
tz=$4 #transz
te=$5 #angulo de rotação
n=$6 #Numero de unidades - arq base plano (110)
m=$7 #Numero de níveis
a=$8 #Param a
b=$9 #Param b
shift; shift; shift; shift; shift; shift; shift; shift; shift;
c=$1 #Param c

#####Constantes
pi=` echo "scale=5;4*a(1)"|bc -l `
inc=0.00001

#####Leitura do arquivo base e contrucao do modelo com n unidades
nl=` wc -l ${nome}.mol |awk '{print $1}' `

nat=` echo "((${nl} - 2)*${n})*${m}"|bc `
echo " ${nat} " > ${nome}-n${n}m${m}.mol
echo " " >> ${nome}-n${n}m${m}.mol

tx0=0.00000 ; ty0=0.00000 ; tz0=0.00000 ;

k=1
while [ ${k} -le ${m} ]
do

j=1
while [ ${j} -le ${n} ]
do

```

```

i=3
while [ ${i} -le ${nl} ]
do

    at=` head -${i} ${nome}.mol |tail -1| awk '{print $1}' `
    x=` head -${i} ${nome}.mol |tail -1| awk '{print $2}' `
    y=` head -${i} ${nome}.mol |tail -1| awk '{print $3}' `
    z=` head -${i} ${nome}.mol |tail -1| awk '{print $4}' `

    x0=` echo "scale=5;${x} + ${tx0} + ${inc} " |bc -l `
    y0=` echo "scale=5;${y} + ${ty0} + ${inc} " |bc -l `
    z0=` echo "scale=5;${z} + ${tz0} + ${inc} " |bc -l `

    echo "${at}  ${x0}  ${y0}  ${z0}  " >> ${nome}-n${n}m${m}.mol

    i=` expr ${i} + 1 `

done

tx0=` echo "scale=5;${tx0} - ${a} " |bc -l `
ty0=` echo "scale=5;${ty0} + ${b} " |bc -l `

j=` expr ${j} + 1 `

done

k=` expr ${k} + 1 `

tx0=0.00000 ; ty0=0.00000
tz0=` echo "scale=5;${tz0} + ${c} " |bc -l `

```

done

#####Translação de -a e Rotação pi/4

```
nl1=`echo "${nat} + 2" | bc `
```

```
echo " ${nat} " > ${nome}-n${n}m${m}-XZ.mol
```

```
echo "      " >> ${nome}-n${n}m${m}-XZ.mol
```

```
i=3
```

```
while [ ${i} -le ${nl1} ]
```

```
do
```

```
at=`head -${i} ${nome}-n${n}m${m}.mol | tail -1 | awk '{print $1}' `
```

```
x=`head -${i} ${nome}-n${n}m${m}.mol | tail -1 | awk '{print $2}' `
```

```
y=`head -${i} ${nome}-n${n}m${m}.mol | tail -1 | awk '{print $3}' `
```

```
z=`head -${i} ${nome}-n${n}m${m}.mol | tail -1 | awk '{print $4}' `
```

#####colocando o plano (110) no plano XZ

```
x0=`echo "scale=5;(${x} + ${tx})*c(${pi}*${te}/180) - (${y} + ${ty})*s(${pi}*${te}/180) + ${inc}" | bc -l `
```

```
y0=`echo "scale=5;(${x} + ${tx})*s(${pi}*${te}/180) + (${y} + ${ty})*c(${pi}*${te}/180) + ${inc}" | bc -l `
```

```
z0=`echo "scale=5;${z} + ${tz} + ${inc}" | bc -l `
```

```
echo "${at} ${x0} ${y0} ${z0} " >> ${nome}-n${n}m${m}-XZ-rotx.mol
```

```
i=`expr ${i} + 1 `
```

done

####Enrolando o plano (110) rotacionado para o plano XZ

```
nl2=` echo "${nat} + 2" | bc `
```

```
dxy=` echo "scale=5;sqrt( (${a}^2) + (${b}^2) )" | bc -l ` #unidade xy - dist diagonal
```

```
#per=` echo "scale=5;${n}*${dxy}" | bc -l ` #Perimetro
```

```
#ra=` echo "scale=5;${per}/(2*${pi})" | bc -l ` #raio
```

```
####te=` echo "scale=5;2*${pi}*${x0}/${per}" | bc -l ` #teta qualquer no circulo
```

```
per=` echo "scale=5;${m}*${dxy}" | bc -l ` #Perimetro
```

```
ra=` echo "scale=5;${per}/(2*${pi})" | bc -l ` #raio
```

```
echo " ${nat} " > nano${nome}-n${n}m${m}-XZ.mol
```

```
echo " " >> nano${nome}-n${n}m${m}-XZ.mol
```

```
i=3
```

```
while [ ${i} -le ${nl2} ]
```

```
do
```

```
at=` head -${i} ${nome}-n${n}m${m}-XZ.mol | tail -1 | awk '{print $1}' `
```

```
x=` head -${i} ${nome}-n${n}m${m}-XZ.mol | tail -1 | awk '{print $2}' `
```

```
y=` head -${i} ${nome}-n${n}m${m}-XZ.mol | tail -1 | awk '{print $3}' `
```

```
z=` head -${i} ${nome}-n${n}m${m}-XZ.mol | tail -1 | awk '{print $4}' `
```

####Criando o nanotubo - Enrolamento em x

```
#xc=` echo "scale=5;(${ra} + ${y})*c(2*${pi}*${x}/${per}) + ${inc}" | bc -l `
```

```
#yc=` echo "scale=5;(${ra} + ${y})*s(2*${pi}*${x}/${per}) + ${inc}" | bc -l `
```

```
#zc=` echo "scale=5;${z} + ${inc}" | bc -l `
```

```
xc=` echo "scale=5;(${x} + ${inc})" | bc -l `
```

```
yc=` echo "scale=5;(${ra} + ${y})*c(2*${pi}*${z}/${per}) + ${inc}" | bc -l `
```

```
zc=` echo "scale=5;(${ra} + ${y})*s(2*${pi}*${z}/${per}) + ${inc}" | bc -l `
```

```
echo "${at} ${xc} ${yc} ${zc} " >> nano${nome}-n${n}m${m}-XZ-rotx.mol
```

```
i=` expr ${i} + 1 `
```

```
done
```

```
#####Criando o input para MOPAC2012
```

```
echo " PM7 PREC SHIFT1000 DEBUG LET T=1999999 + " > nano${nome}-n${n}m${m}-XZ.dat
```

```
echo " DUMP=250000 XYZ PL GEO-OK SINGLET CHARGE=0 " >> nano${nome}-n${n}m${m}-XZ.dat
```

```
echo " nano${nome}-n${n}m${m}-XZ ${nat} atomos " >> nano${nome}-n${n}m${m}-XZ.dat
```

```
ocho " " >> nano${nome}-n${n}m${m}-XZ.dat
```

```
tail -${nat} nano${nome}-n${n}m${m}-XZ.mol |awk '{print $1" "$2" 1 "$3" 1 "$4" 1 "'}' >>
nano${nome}-n${n}m${m}-XZ-rotx.dat
```

```
#!/bin/bash
```

```
#programa para gerar a estrutura da zircônia cúbica
```

```
#José Antonio e JD; v.2; 20/05/2016
```

```
a=$1
```

```
b=$2
```

```
c=$3
```

```
nx=$4
```

```
ny=$5
```

```
nz=$6
```

```
nat=`echo "({nx})*({ny})*({nz}) + ({nx} - 1)*({ny} - 1)*({nz}) + ({nx})*({ny} - 1)*({nz} - 1) +
({nx} - 1)*({ny})*({nz} - 1) + 8*({nx} - 1)*({ny} - 1)*({nz} - 1)" |bc `
```

```
echo " ${nat} " > cubo-zirc-x${nx}-y${ny}-z${nz}.mol
```

```
echo "      " >> cubo-zirc-x${nx}-y${ny}-z${nz}.mol
```

```
inc=0.0001
```

```
x1=0.0000; y1=0.0000; z1=0.0000 # átomo do vértice
```

```
x2=`echo "scale=4; ${a}/2" |bc -l `; y2=`echo "scale=4; ${b}/2" |bc -l `; z2=`echo "scale=4;
${c}*0.0000 + ${inc}" |bc -l ` # átomo de Zr do plano xy
```

```
x3=`echo "scale=4; ${a}*0.0000 + ${inc}" |bc -l `; y3=`echo "scale=4; ${b}/2" |bc -l `; z3=`echo
"scale=4; ${c}/2" |bc -l ` # átomo de Zr do plano yz
```

```
x4=`echo "scale=4; ${a}/2" |bc -l `; y4=`echo "scale=4; ${b}*0.0000 + ${inc}" |bc -l `; z4=`echo
"scale=4; ${c}/2" |bc -l ` # átomo de Zr do plano xz
```

```
x5=`echo "scale=4; ${a}/4" |bc -l `; y5=`echo "scale=4; ${b}/4" |bc -l `; z5=`echo "scale=4; ${c}/4"
|bc -l ` # átomo de oxigênio
```

```
x6=`echo "scale=4; ${a}/4" |bc -l `; y6=`echo "scale=4; ${b}/4" |bc -l `; z6=`echo "scale=4; 3*${c}/4"
|bc -l ` # átomo de oxigênio
```

```
x7=`echo "scale=4; ${a}/4" |bc -l `; y7=`echo "scale=4; 3*${b}/4" |bc -l `; z7=`echo "scale=4; ${c}/4"
|bc -l ` # átomo de oxigênio
```

```
x8=`echo "scale=4; ${a}/4" |bc -l `; y8=`echo "scale=4; 3*${b}/4" |bc -l `; z8=`echo "scale=4;
3*${c}/4" |bc -l ` # átomo de oxigênio
```

```
x9=`echo "scale=4; 3*${a}/4" |bc -l `; y9=`echo "scale=4; ${b}/4" |bc -l `; z9=`echo "scale=4; ${c}/4"
|bc -l ` # átomo de oxigênio
```

```
x10=`echo "scale=4; 3*${a}/4" |bc -l `; y10=`echo "scale=4; ${b}/4" |bc -l `; z10=`echo "scale=4;
3*${c}/4" |bc -l ` # átomo de oxigênio
```

```
x11=`echo "scale=4; 3*${a}/4" |bc -l `; y11=`echo "scale=4; 3*${b}/4" |bc -l `; z11=`echo "scale=4;
${c}/4" |bc -l ` # átomo de oxigênio
```

```
x12=`echo "scale=4; 3*${a}/4" |bc -l `; y12=`echo "scale=4; 3*${b}/4" |bc -l `; z12=`echo "scale=4;
3*${c}/4" |bc -l ` # átomo de oxigênio
```

```
k=1
while [ ${k} -le ${nz} ]
do

    i=1
    while [ ${i} -le ${ny} ]
    do

        j=1
        while [ ${j} -le ${nx} ]
        do

            echo " Zr  ${x1}  ${y1}  ${z1} " >> cubo-zirc-x${nx}-y${ny}-z${nz}.mol

            x1=` echo "scale=4;${x1} + ${a}" |bc -l `

            j=` expr ${j} + 1 `

        done

        x1=0.0000

        y1=` echo " scale=4; ${y1} + ${b} " |bc -l `

        i=` expr ${i} + 1 `

    done

    y1=0.0000

    z1=` echo "scale=4; ${z1} + ${c} " |bc -l `
```

```
k=`expr ${k} + 1`

done

nx2=`expr ${nx} - 1`; ny2=`expr ${ny} - 1`; nz2=`expr ${nz}`
k=1
while [ ${k} -le ${nz2} ]
do

    i=1
    while [ ${i} -le ${ny2} ]
    do

        j=1
        while [ ${j} -le ${nx2} ]
        do

            echo " Zr  ${x2}  ${y2}  ${z2} " >> cubo-zirc-x${nx}-y${ny}-z${nz}.mol

            x2=`echo "scale=4; ${x2} + ${a}" |bc -l`

            j=`expr ${j} + 1`

        done

        y2=`echo " scale=4; ${y2} + ${b}" |bc -l`

        i=`expr ${i} + 1`

    done

    x2=`echo "scale=4; ${a}/2" |bc -l`

    k=`expr ${k} + 1`

done

x2=`echo "scale=4; ${a}/2" |bc -l`

y2=`echo " scale=4; ${y2} + ${b}" |bc -l`
```

```

i=` expr ${i} + 1 `

done

y2=` echo "scale=4; ${b}/2" |bc -l `

z2=` echo "scale=4; ${z2} + ${c}" |bc -l `

k=` expr ${k} + 1 `

done

nx3=` expr ${nx} `; ny3=` expr ${ny} - 1 `; nz3=` expr ${nz} - 1 `
k=1
while [ ${k} -le ${nz3} ]
do

    i=1
    while [ ${i} -le ${ny3} ]
    do

        j=1
        while [ ${j} -le ${nx3} ]
        do

            echo " Zr  ${x3}  ${y3}  ${z3} " >> cubo-zirc-x${nx}-y${ny}-z${nz}.mol

            x3=` echo "scale=4; ${x3} + ${a}" |bc -l `

            j=` expr ${j} + 1 `

```

```
done
```

```
x3=`echo "scale=4; ${a}*0.0000 + ${inc}" |bc -l`
```

```
y3=`echo " scale=4; ${y3} + ${b}" |bc -l`
```

```
i=`expr ${i} + 1`
```

```
done
```

```
y3=`echo "scale=4; ${b}/2" |bc -l`
```

```
z3=`echo "scale=4; ${z3} + ${c}" |bc -l`
```

```
k=`expr ${k} + 1`
```

```
done
```

```
nx4=`expr ${nx} - 1`; ny4=`expr ${ny}`; nz4=`expr ${nz} - 1`
```

```
k=1
```

```
while [ ${k} -le ${nz4} ]
```

```
do
```

```
    i=1
```

```
    while [ ${i} -le ${ny4} ]
```

```
    do
```

```
        j=1
```

```
        while [ ${j} -le ${nx4} ]
```

```
        do
```

```
echo " Zr  ${x4}  ${y4}  ${z4} " >> cubo-zirc-x${nx}-y${ny}-z${nz}.mol
```

```
x4=` echo "scale=4; ${x4} + ${a}" | bc -l `
```

```
j=` expr ${j} + 1 `
```

```
done
```

```
x4=` echo "scale=4; ${a}/2 + ${inc}" | bc -l `
```

```
y4=` echo " scale=4; ${y4} + ${b}" | bc -l `
```

```
i=` expr ${i} + 1 `
```

```
done
```

```
y4=` echo "scale=4; ${b}*0.0000 + ${inc}" | bc -l `
```

```
z4=` echo "scale=4; ${z4} + ${c}" | bc -l `
```

```
k=` expr ${k} + 1 `
```

```
done
```

```
nxo=` expr ${nx} - 1 `; nyo=` expr ${ny} - 1 `; nzo=` expr ${nz} - 1 `
```

```
k=1
```

```
while [ ${k} -le ${nzo} ]
```

```
do
```

```
  i=1
```

```
  while [ ${i} -le ${nyo} ]
```

```
do
```

```
  j=1
```

```
  while [ ${j} -le ${nxo} ]
```

```
  do
```

```
    echo " O  ${x5}    ${y5}    ${z5} " >> cubo-zirc-x${nx}-y${ny}-z${nz}.mol
```

```
    echo " O  ${x6}    ${y6}    ${z6} " >> cubo-zirc-x${nx}-y${ny}-z${nz}.mol
```

```
    echo " O  ${x7}    ${y7}    ${z7} " >> cubo-zirc-x${nx}-y${ny}-z${nz}.mol
```

```
    echo " O  ${x8}    ${y8}    ${z8} " >> cubo-zirc-x${nx}-y${ny}-z${nz}.mol
```

```
    echo " O  ${x9}    ${y9}    ${z9} " >> cubo-zirc-x${nx}-y${ny}-z${nz}.mol
```

```
    echo " O  ${x10}   ${y10}   ${z10} " >> cubo-zirc-x${nx}-y${ny}-z${nz}.mol
```

```
    echo " O  ${x11}   ${y11}   ${z11} " >> cubo-zirc-x${nx}-y${ny}-z${nz}.mol
```

```
    echo " O  ${x12}   ${y12}   ${z12} " >> cubo-zirc-x${nx}-y${ny}-z${nz}.mol
```

```
  x5=` echo "scale=4; ${x5} + ${a}" | bc -l `
```

```
  x6=` echo "scale=4; ${x6} + ${a}" | bc -l `
```

```
  x7=` echo "scale=4; ${x7} + ${a}" | bc -l `
```

```
  x8=` echo "scale=4; ${x8} + ${a}" | bc -l `
```

```
  x9=` echo "scale=4; ${x9} + ${a}" | bc -l `
```

```
  x10=` echo "scale=4; ${x10} + ${a}" | bc -l `
```

```
  x11=` echo "scale=4; ${x11} + ${a}" | bc -l `
```

```
  x12=` echo "scale=4; ${x12} + ${a}" | bc -l `
```

```
  j=` expr ${j} + 1 `
```

```
done
```

```
x5=` echo "scale=4; ${a}/4" | bc -l `
```

```
x6=` echo "scale=4; ${a}/4" | bc -l `
```

```
x7=` echo "scale=4; ${a}/4" | bc -l `
```

```
x8=` echo "scale=4; ${a}/4" | bc -l `
```

```
x9=` echo "scale=4; 3*${a}/4" | bc -l `
```

```
x10=` echo "scale=4; 3*${a}/4" | bc -l `
```

```
x11=` echo "scale=4; 3*${a}/4" | bc -l `
```

```
x12=` echo "scale=4; 3*${a}/4" | bc -l `
```

```
y5=` echo " scale=4; ${y5} + ${b}" | bc -l `
```

```
y6=` echo " scale=4; ${y6} + ${b}" | bc -l `
```

```
y7=` echo " scale=4; ${y7} + ${b}" | bc -l `
```

```
y8=` echo " scale=4; ${y8} + ${b}" | bc -l `
```

```
y9=` echo " scale=4; ${y9} + ${b}" | bc -l `
```

```
y10=` echo " scale=4; ${y10} + ${b}" | bc -l `
```

```
y11=` echo " scale=4; ${y11} + ${b}" | bc -l `
```

```
y12=` echo " scale=4; ${y12} + ${b}" | bc -l `
```

```
i=` expr ${i} + 1 `
```

done

```
y5=` echo "scale=4; ${b}/4" | bc -l `
```

```
y6=` echo "scale=4; ${b}/4" | bc -l `
```

```
y7=` echo "scale=4; 3*${b}/4" | bc -l `
```

```
y8=` echo "scale=4; 3*${b}/4" | bc -l `
```

```
y9=` echo "scale=4; ${b}/4" | bc -l `
```

```
y10=` echo "scale=4; ${b}/4" | bc -l `
```

```
y11=` echo "scale=4; 3*${b}/4" | bc -l `
```

```
y12=` echo "scale=4; 3*${b}/4" | bc -l `
```

```
z5=` echo " scale=4; ${z5} + ${c}" | bc -l `
```

```
z6=` echo " scale=4; ${z6} + ${c}" | bc -l `
```

```
z7=` echo " scale=4; ${z7} + ${c}" | bc -l `
```

```
z8=` echo " scale=4; ${z8} + ${c}" | bc -l `
```

```
z9=` echo " scale=4; ${z9} + ${c}" | bc -l `
```

```
z10=` echo " scale=4; ${z10} + ${c}" | bc -l `
```

```
z11=` echo " scale=4; ${z11} + ${c}" | bc -l `
```

```
z12=` echo " scale=4; ${z12} + ${c}" | bc -l `
```

```
k=` expr ${k} + 1 `
```

```
done
```

```
#!/bin/bash
```

```
# Programa para gerar a estrutura cristalina do dióxido de zircônio em forma de rutilo
```

```
a=$1
```

```
b=$2
```

```
c=$3
```

```
nx=$4
```

```
ny=$5
```

```
nz=$6
```

```
nat=` echo " (${nx})*(${ny})*(${nz}) + 3*(${nx} - 1)*(${ny} - 1)*(${nz} - 1) + 2*(${nx} - 1)*(${ny} - 1)*(${nz})" | bc `
```

```
echo " ${nat} " > rutilo-3d-${nx}-${ny}-${nz}.mol
```

```
echo " " >> rutilo-3d-${nx}-${ny}-${nz}.mol
```

```
x1=0.0000; y1=0.0000; z1=0.0000 #átomo do vértice
```

```
x2=` echo " scale=4; ${a}/2" | bc -l `; y2=` echo " scale=4; ${b}/2" | bc -l `; z2=` echo " scale=4; ${c}/2" | bc -l `
```

```
x3=`echo " scale=4; 3*${a}/4" |bc -l `; y3=`echo " scale=4; ${b}/4" |bc -l `; z3=`echo " scale=4;
${c}/2" |bc -l `
```

```
x4=`echo " scale=4; ${a}/4" |bc -l `; y4=`echo " scale=4; 3*${b}/4" |bc -l `; z4=`echo " scale=4;
${c}/2" |bc -l `
```

```
x5=`echo " scale=4; ${a}/4" |bc -l `; y5=`echo " scale=4; ${b}/4" |bc -l `; z5=0.0000
```

```
x6=`echo " scale=4; 3*${a}/4" |bc -l `; y6=`echo " scale=4; 3*${b}/4" |bc -l `; z6=0.0000
```

```
i=1
```

```
while [ ${i} -le ${nz} ]
```

```
do
```

```
  j=1
```

```
  while [ ${j} -le ${ny} ]
```

```
  do
```

```
    k=1
```

```
    while [ ${k} -le ${nx} ]
```

```
    do
```

```
      echo " Zr  ${x1}  ${y1}  ${z1} " >> rutilo-3d-${nx}-${ny}-${nz}.mol
```

```
      k=`expr ${k} + 1 `
```

```
      x1=`echo "scale=5;${x1} + ${a}" |bc -l `
```

```
    done
```

```
  x1=0.0000
```

```
  j=`expr ${j} + 1 `
```

```
  y1=`echo "scale=5;${y1} + ${b}" |bc -l `
```

```
done
```

```
y1=0.0000
```

```
i=`expr ${i} + 1`
```

```
z1=`echo "scale=5;${z1} + ${c}" |bc -l`
```

```
done
```

```
nx1=`expr ${nx} - 1`; ny1=`expr ${ny} - 1`; nz1=`expr ${nz} - 1`;
```

```
i=1
```

```
while [ ${i} -le ${nz1} ]
```

```
do
```

```
  j=1
```

```
  while [ ${j} -le ${ny1} ]
```

```
  do
```

```
    k=1
```

```
    while [ ${k} -le ${nx1} ]
```

```
    do
```

```
      echo " Zr  ${x2}  ${y2}  ${z2}" >> rutilo-3d-${nx}-${ny}-${nz}.mol
```

```
      echo " O   ${x3}  ${y3}  ${z3}" >> rutilo-3d-${nx}-${ny}-${nz}.mol
```

```
      echo " O   ${x4}  ${y4}  ${z4}" >> rutilo-3d-${nx}-${ny}-${nz}.mol
```

```
    k=`expr ${k} + 1`
```

```
  x2=`echo "scale=5;${x2} + ${a}" |bc -l`
```

```
  x3=`echo "scale=5;${x3} + ${a}" |bc -l`
```

```
  x4=`echo "scale=5;${x4} + ${a}" |bc -l`
```

```
done
```

```
x2=`echo "${a}/2" |bc -l`;
```

```
x3=`echo "3*${a}/4" |bc -l`;
```

```
x4=` echo " ${a}/4" |bc -l `;
```

```
j=` expr ${j} + 1 `
```

```
y2=` echo "scale=5;${y2} + ${b}" |bc -l `
```

```
y3=` echo "scale=5;${y3} + ${b}" |bc -l `
```

```
y4=` echo "scale=5;${y4} + ${b}" |bc -l `
```

```
done
```

```
y2=` echo " ${b}/2" |bc -l `;
```

```
y3=` echo " ${b}/4" |bc -l `;
```

```
y4=` echo " 3*${b}/4" |bc -l `;
```

```
i=` expr ${i} + 1 `
```

```
z2=` echo "scale=5;${z2} + ${c}" |bc -l `
```

```
z3=` echo "scale=5;${z3} + ${c}" |bc -l `
```

```
z4=` echo "scale=5;${z4} + ${c}" |bc -l `
```

```
done
```

```
nx2=` expr ${nx} - 1 `; ny2=` expr ${ny} - 1 `; nz2=${nz}
```

```
i=1
```

```
while [ ${i} -le ${nz2} ]
```

```
do
```

```
  j=1
```

```
  while [ ${j} -le ${ny2} ]
```

```
  do
```

```
    k=1
```

```
    while [ ${k} -le ${nx2} ]
```

do

```
echo " O  ${x5}  ${y5}  ${z5}" >> rutilo-3d-${nx}-${ny}-${nz}.mol
```

```
echo " O  ${x6}  ${y6}  ${z6}" >> rutilo-3d-${nx}-${ny}-${nz}.mol
```

```
k=`expr ${k} + 1`
```

```
x5=`echo "scale=5;${x5} + ${a}" |bc -l`
```

```
x6=`echo "scale=5;${x6} + ${a}" |bc -l`
```

done

```
x5=`echo "${a}/4" |bc -l`;
```

```
x6=`echo "3*${a}/4" |bc -l`;
```

```
j=`expr ${j} + 1`
```

```
y5=`echo "scale=5;${y5} + ${b}" |bc -l`
```

```
y6=`echo "scale=5;${y6} + ${b}" |bc -l`
```

done

```
y5=`echo "${b}/4" |bc -l`;
```

```
y6=`echo "3*${b}/4" |bc -l`;
```

```
i=`expr ${i} + 1`
```

```
z5=`echo "scale=5;${z5} + ${c}" |bc -l`
```

```
z6=`echo "scale=5;${z6} + ${c}" |bc -l`
```

done