



Estudo de primeiros princípios da adsorção de etanol, água e do dímero etanol-água em nanocapilares de grafeno

First Principles study of the adsorption of ethanol, water and the ethanol-water dimer on graphene nanocapillaries

Letícia Finger Basso¹,

Vagner Alexandre Rigo²

RESUMO

Nanocapilares de grafeno (CG) tem sido estudados para emprego como filtros moleculares na separação da mistura água-etanol. Tais nanofiltros possuem grande potencial socioeconômico e ambiental por terem a possibilidade de contribuir ou substituir a destilação fracionada, utilizada em larga escala durante a produção do biocombustível etanol. Avaliou-se a adsorção de etanol, água e dímeros etanol-água em capilares de grafeno de borda aberta por meio da Teoria do Funcional da Densidade, objetivando fornecer um entendimento detalhado da interação moléculas-substrato. Os resultados mostraram que a molécula de etanol é mais estável quando se encontra verticalmente alinhada na borda do CG para quando a distância entre camadas do CG (d) está entre $8 \text{ \AA} \lesssim d \lesssim 10 \text{ \AA}$. Por outro lado, a molécula de etanol no centro do CG, orientada horizontalmente, representa a configuração de maior estabilidade quando $d \lesssim 8 \text{ \AA}$ e $d \gtrsim 10 \text{ \AA}$. Verificou-se que a molécula de água é mais estável na borda do CG, independente da sua orientação e da distância d . O dímero etanol-água encontra sua posição de maior estabilidade quando adsorvido na borda do CG, com a água sendo a doadora e o etanol o receptor na ligação de ponte de hidrogênio.

PALAVRAS-CHAVE: água; DFT; etanol; nanocapilares de grafeno.

ABSTRACT

Graphene nanocapillaries (CG) have been studied for use as molecular filters in the separation of water-ethanol mixtures. Such nanofilters have great socioeconomic and environmental potential as they can contribute to or replace fractional distillation, used on a large scale during ethanol biofuel production. The adsorption of ethanol, water, and ethanol-water dimers in open-edge graphene capillaries was evaluated using Density Functional Theory to provide a detailed understanding of the molecule-substrate interaction. The results showed that the ethanol molecule is more stable when it is vertically aligned at the edge of the CG and when the distance between CG layers (d) is between $8 \text{ \AA} \lesssim d \lesssim 10 \text{ \AA}$. On the other hand, the ethanol molecule in the center of the CG, oriented horizontally, represents the most stable configuration when $d \lesssim 8 \text{ \AA}$ and $d \gtrsim 10 \text{ \AA}$. The water molecule was found to be more stable at the edge of the CG, regardless of its orientation and distance d . The ethanol-water dimer finds its most stable position when adsorbed on the edge of the CG, with water being the donor and ethanol the acceptor in the hydrogen bond.

KEYWORDS: water; DFT; ethanol; graphene nanocapillaries.

INTRODUÇÃO

O grafeno é um material que tem despertado muita atenção por conta de suas propriedades, que apresentam aplicabilidade em diversas áreas (BASSO; RIGO; ANTÔNIO, 2022). Em particular,

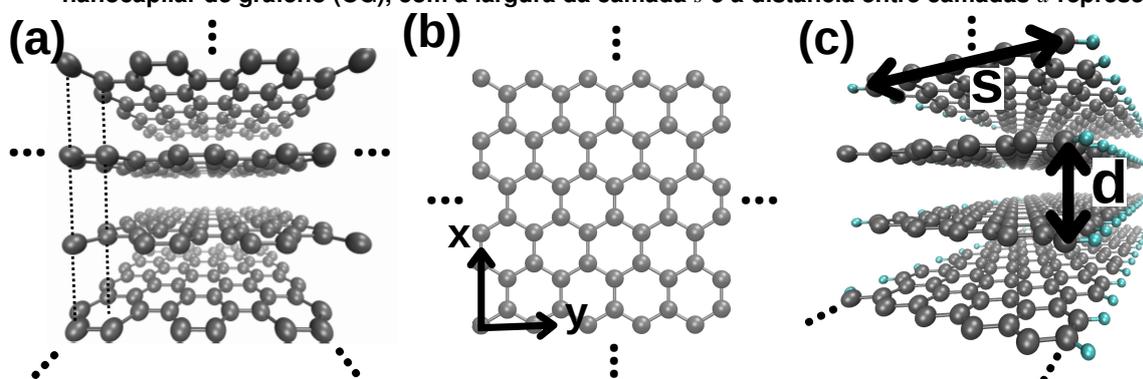
¹ Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Cornélio Procópio, Paraná, Brasil E-mail: leticiabasso@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 6038775369306111.

² Docente no Departamento Acadêmico de Ciências da Natureza. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Cornélio Procópio, Paraná, Brasil E-mail: vagnerrigo@utfpr.edu.br. ID Lattes: 8134733370926343.

nanocapilares de grafeno (CG) tem sido estudados como filtros moleculares na separação da mistura água-etanol. Esses nanofiltros apresentam potencial socioeconômico e ambiental principalmente por poderem contribuir ou mesmo substituir a destilação fracionada, que requer elevado gasto energético e é utilizada em larga escala na separação do etanol e da água durante a produção do biocombustível etanol. Atualmente, o consumo do bioetanol é fortemente influenciado por políticas nacionais, como a RevonaBio, e internacionais, como a COP26 (vigésima sexta Conferência das Nações Unidas sobre o Clima), revelando o grande impacto mundial que a otimização do seu processo de fabricação geraria. Dessa forma, utilizar um nanofiltro na separação da mistura água-etanol poderia reduzir significativamente o custo energético do processo atual da destilação fracionada e também reduzir a emissão de gases poluentes, tal como o gás carbônico, tornando-se uma alternativa mais sustentável.

Para melhor compreensão da estrutura do CG atuando como nanofiltro, a figura 1 apresenta em (a) e estrutura de um grafite, em (b) um grafeno e em (c) o capilar e grafeno. O capilar de grafeno é uma estrutura formada a partir de uma fita de grafite com empilhamento AB (definido pelas linhas finas na figura 1 (a)), com as bordas passivadas por átomos de hidrogênio, onde a distância entre camadas (d) e a largura da fita, definida por s , (figura 1 (c)) é normalmente alterada.

Figura 1 – Diferentes materiais a base de carbono em visualização atômica, as reticências representam a periodicidade da estrutura. (a) representa o grafite, onde as linhas pontilhadas verticais finas evidenciam o empilhamento AB e as laterais as condições periódicas de contorno. (b) o grafeno e em (c) um nanocapilar de grafeno (CG), com a largura da camada s e a distância entre camadas d representadas.



Fonte: Autoria própria

O objetivo dessa pesquisa é realizar um estudo aprofundado das razões da acumulação de moléculas de água e etanol nas bordas do CG, bem como avaliar informações sobre os efeitos da variação do tamanho do nanocapilar e os efeitos da mistura de líquidos sobre a adsorção das moléculas nas imediações do nanocapilar. Tais avaliações são essenciais para o avanço dos estudos e do aperfeiçoamento dos nanofiltros de grafeno para a mistura água-etanol.

METODOLOGIA

Este trabalho adotou cálculos de primeiros princípios como metodologia para avaliar a interação dos nanocapilares de grafeno de borda aberta com moléculas de água, etanol e o dímero etanol-água. Os cálculos foram baseados na Teoria do Funcional da Densidade (*DFT*, do Inglês) a partir do *software* Quantum-ESPRESSO. Foi empregado o funcional de troca e correlação GGA-PBE, pseudopotenciais



ultrasoft e a descrição das forças de van der Waals DFT-D3.

RESULTADOS

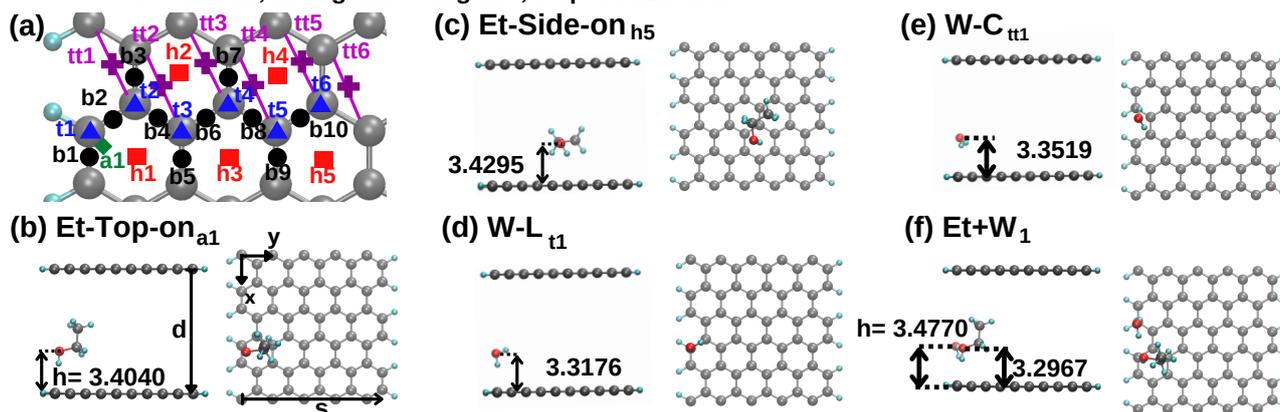
Os capilares de grafeno (CG) verificados nessa pesquisa possuíram diferentes distâncias entre camadas (d), entre elas: 6, 7, 8, 9, 10, 13, 15 e 20 Å. Porém, o CG com d de 10 Å apresenta melhores resultados na literatura como agente filtrante para a mistura água-etanol (SHIN et al., 2019; GRAVELLE et al., 2016; ZHAO; YANG, 2015; NAIR et al., 2012; KOMMU; SINGH, 2017, 2020; BASSO; ANTONIO; RIGO, 2023), justificando assim seu maior destaque na atual pesquisa. As diferentes larguras (s) do CG foram avaliadas apenas para $d= 10$ Å, sendo elas 6,11, 11,07 e 14,77 Å, compostos por 72, 120 e 156 átomos de carbono, respectivamente e 24 de hidrogênio.

A adsorção de moléculas de etanol e água foi considerada ao longo da seção transversal do nanocapilar de grafeno, as posições sobre o CG consideradas podem ser vistas na figura 2 (a). Os resultados mostraram que os locais de adsorção na borda e no centro do CG são energeticamente favoráveis ao etanol. Entretanto, a estabilidade do etanol no CG depende da orientação molecular. Em particular, a molécula com a ligação C-C alinhada verticalmente é mais estável na borda do CG, figura 2 (b) . Em contrapartida, a molécula com a ligação C-C alinhada ao longo do plano do grafeno encontra o local de adsorção mais estável no centro do CG, figura 2 (c). Por outro lado, a molécula de água adsorvida é mais estável na borda do CG para todas as orientações moleculares e sítios de adsorção avaliados, figura 2 (d) e (e). A análise da geometria, redistribuição de carga após a adsorção, densidade de carga e densidade de estados foi usada para entender a interação adsorvato-CG. Os resultados mostram que a água e o etanol orientado verticalmente na borda do CG apresentam um maior compartilhamento de carga com a folha de grafeno do CG com 10 Å de separação entre as camadas, aumentando seu caráter de ligação covalente com o substrato. Esse efeito não é verificado com o mesmo grau que o etanol deitado, que é mais estável no centro do CG.

A adsorção do dímero na borda do CG de 10 Å, figura 2 (f), é mais estável do que no centro do CG, sendo que o local mais estável apresenta ambas as moléculas no topo dos átomos de carbono da borda e o etanol orientado verticalmente. A análise de carga eletrônica mostrou que a interação etanol-CG sofre pequeno aumento no dímero em comparação com a molécula isolada. Por outro lado, a interação água-CG é enfraquecida e a distância água-CG aumenta em 5% com a formação do dímero, em comparação com a molécula de água adsorvida. A redistribuição de carga nas moléculas após a adsorção ocorrer é aumentada no dímero, onde a água recebe cargas enquanto o etanol doa, em comparação com a adsorção de molécula única.



Figura 2 – (a) Posições de adsorção de etanol e água ao longo da seção transversal do capilar. (b) Posições de adsorção *Et-Top-on*_{a1} do etanol e (c) *Et-Side-on*_{h5}. (d) Posições de adsorção *W-L*_{t1} da água e (e) *W-C*_{tt1}. (f) Posição de adsorção *Et+W*₁ do dímero de etanol-água adsorvido no capilar de grafeno de 10 Å. Os painéis à esquerda e à direita em cada figura correspondem à vista lateral e superior, respectivamente. Para melhor visualização, apenas a camada inferior de grafeno é mostrada na vista superior. A distância entre as camadas do CG (*d*) e a largura do CG (*s*) são indicadas à esquerda e à direita de (b), respectivamente. A distância vertical entre a camada de grafeno e o etanol/água-oxigênio (*h*) é mostrada na vista lateral em unidades Å. As esferas cinza, ciano e vermelha representam átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio, respectivamente.

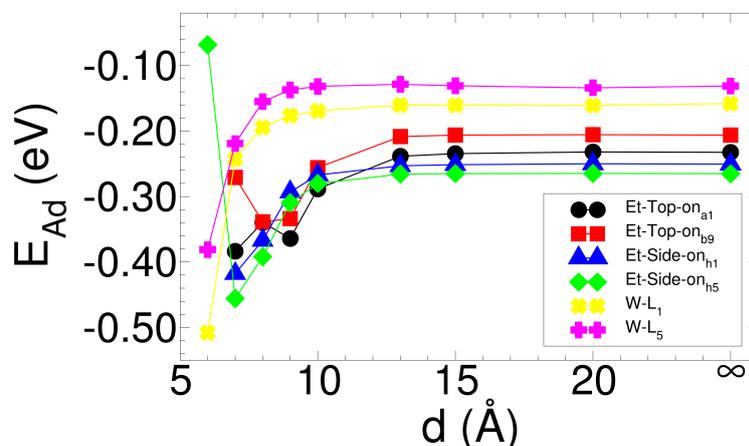


Fonte: Autoria própria

Capilares de grafeno com diferentes espessuras camada-camada foram considerados, e os resultados mostram que a estabilidade é modificada em função da separação entre as camadas de grafeno do CG, figura 3. A adsorção de etanol no centro da seção do CG torna-se a configuração mais estável para uma separação entre camadas maior que 12 Å e menor que 9 Å. Além disso, as moléculas de etanol orientadas verticalmente são instáveis para separações entre camadas inferiores a 9 Å. Por outro lado, a estabilidade da água na borda do CG é aumentada à medida que a separação entre camadas do CG diminui, preservando os sítios *top* como os mais estáveis. Essas descobertas esclarecem alguns resultados da literatura (KOMMU; SINGH, 2017, 2020; SHIN et al., 2019; ABRAHAM et al., 2017) que relataram um CG de 10 Å como inacessível para moléculas de água em condições ambientais, ao mesmo tempo que favorece a seletividade do etanol para misturas de etanol e água. A variação da largura da camada (*s*) mostra que surgem apenas pequenas variações na estabilidade das moléculas.



Figura 3 – Energia de adsorção (E_{Ad}) da molécula de etanol e água no CG como uma função da distância entre camadas (d).



Fonte: Autoria própria

Uma vez que o etanol apresenta mínimos de energia de adsorção ao centro e na borda do CG com espessura de 10 Å, as variações de energia associadas com o deslocamento da molécula de etanol ao longo da seção transversal do nanocapilar de grafeno foram obtidas. A partir dos resultados foi possível determinar a energia térmica mínima necessária para propiciar a difusão do etanol alinhado com o plano do CG entre a borda e o centro do CG como 105K. Para comparação, o perfil de energia de adsorção revela que a molécula de água requer pelo menos 288K para acessar a região central por difusão térmica. Tais resultados ajudam na compreensão dos motivos pelos quais os CGs com dimensões próximas de 10 Å são mais permeáveis ao etanol que à água, conforme resultados experimentais (NAIR et al., 2012).

CONCLUSÃO

No total, os dados relatados esclarecem resultados recentes da literatura, onde misturas de água-etanol não fluem ou fluem com dificuldade em nanocapilares de grafeno, enquanto líquidos formados por apenas um tipo molecular (etanol ou água) fluem com maior facilidade (GRAVELLE et al., 2016). Tais achados colocam os nanocapilares de grafeno, especialmente o CG com ≈ 10 entre as camadas de grafeno, como um material interessante para controlar a seletividade de líquidos filtrados, justificando futuros estudos. Os resultados em íntegra dessa pesquisa constam publicados (DOI: 10.1021/acs.jpcc.3c04084).

Agradecimentos

Agradecemos a Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Cornélio Procópio, ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica CP/PG e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) por todo apoio financeiro e oportunidade dada (Código financeiro 001). Além do apoio da supercomputação do CENAPAD-SP e do CCCT-CP na UTFPR-CP.



Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

REFERÊNCIAS

- ABRAHAM, Jijo et al. Tunable sieving of ions using graphene oxide membranes. **Nature Nanotechnology**, 2017. DOI: [10.1038/nnano.2017.21](https://doi.org/10.1038/nnano.2017.21). Disponível em: [↗](#).
- BASSO, Letícia Finger; ANTONIO, Fernando José; RIGO, Vagner Alexandre. Adsorption of Ethanol, Water, and Ethanol–Water Dimers on Open-Ended Graphene Capillaries Studied by Ab Initio Methods: Unraveling the Ethanol and Water Attachment at the Edges. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 127, n. 31, p. 15122–15138, 2023. DOI: [10.1021/acs.jpcc.3c04084](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c04084). eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c04084>. Disponível em: [↗](#).
- BASSO, Letícia Finger; RIGO, Vagner Alexandre; ANTÔNIO, Fernando José. PASSIVAÇÃO DE BORDA EM NANOPOROS DE GRAFENO: UM ESTUDO DE CASO USANDO CÁLCULOS DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS. In: PESQUISAS científicas e o ensino de química: Divulgando a produção acadêmica teórica. 1. ed. [S.l.]: Atena Editora, fev. 2022. P. 94–110. ISBN 9786559838820. DOI: [10.22533/at.ed.8202201029](https://doi.org/10.22533/at.ed.8202201029). Disponível em: [↗](#). Acesso em: 27 out. 2023.
- GRAVELLE, Simon et al. Carbon membranes for efficient water-ethanol separation. **The Journal of Chemical Physics**, v. 145, n. 12, p. 124708, 2016. DOI: [10.1063/1.4963098](https://doi.org/10.1063/1.4963098). eprint: <https://doi.org/10.1063/1.4963098>. Disponível em: [↗](#).
- KOMMU, Anitha; SINGH, Jayant K. A review on graphene-based materials for removal of toxic pollutants from wastewater. **Soft Materials**, v. 18, n. 2-3, p. 297–322, 2020. DOI: [10.1080/1539445X.2020.1739710](https://doi.org/10.1080/1539445X.2020.1739710). eprint: <https://doi.org/10.1080/1539445X.2020.1739710>. Disponível em: [↗](#).
- KOMMU, Anitha; SINGH, Jayant K. Separation of Ethanol and Water Using Graphene and Hexagonal Boron Nitride Slit Pores: A Molecular Dynamics Study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 14, p. 7867–7880, 2017. DOI: [10.1021/acs.jpcc.7b00172](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b00172). eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b00172>. Disponível em: [↗](#).
- NAIR, R. R. et al. Unimpeded Permeation of Water Through Helium-Leak-Tight Graphene-Based Membranes. **Science**, v. 335, n. 6067, p. 442–444, 2012. DOI: [10.1126/science.1211694](https://doi.org/10.1126/science.1211694).
- SHIN, Yongsoon et al. Highly Selective Supported Graphene Oxide Membranes for Water-Ethanol Separation. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 2251, fev. 2019. ISSN 2045-2322. DOI: [10.1038/s41598-019-38485-y](https://doi.org/10.1038/s41598-019-38485-y). Disponível em: [↗](#).
- ZHAO, Mengyao; YANG, Xiaoning. Segregation Structures and Miscellaneous Diffusions for Ethanol/Water Mixtures in Graphene-Based Nanoscale Pores. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 37, p. 21664–21673, 2015. DOI: [10.1021/acs.jpcc.5b03307](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b03307).