

ESTUDO COMPUTACIONAL DA INFLUÊNCIA DE CO₂ NO EMPILHAMENTO- π DE MONÔMEROS DE CORONENO SUBSTITUÍDOS COM ENXOFREKelly F. P. Laeber^{a,*}, Leticia M. Prates^b, Leonardo Baptista^c e Maurício T. M. Cruz^a^aDepartamento de Química, Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), 20550-900 Rio de Janeiro – RJ, Brasil^bCentro de Tecnologia Mineral (CETEM), 21941-908 Rio de Janeiro – RJ, Brasil^cDepartamento de Química e Ambiental, Faculdade de Tecnologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro (FAT-UERJ), 27537-000 Resende – RJ, Brasil

Recebido: 08/05/2024; aceito: 27/06/2024; publicado online: 26/08/2024

COMPUTATIONAL STUDY OF THE INFLUENCE OF CO₂ ON THE π -STACKING OF SULFUR-SUBSTITUTED CORONENE MONOMERS. Asphaltenes are complex molecules with a tendency to aggregate. This property can be an issue for the oil industry due to CO₂ reinjection into reservoirs to mitigate these gas emissions. The present theoretical study aimed to study the CO₂ interaction with no-substitute and substituted coronene as an asphaltene model compound at CAM-B3LYP-D3/6-311G(d,p) level. The electronic properties were evaluated using harmonic oscillator model of aromaticity (HOMA), quantum theory of atoms in molecules (QTAIM), and reduced density gradient (RDG) methods. The results showed that the coronene's functionalization by a sulfur atom changes the coronene's electronic structure. However, functionalization does not change the type of interactions between the monomers, as they remain predominantly van der Waals interactions. CO₂ interaction with substituted coronene barely changed due to the presence of sulfur atoms. However, in dimers, the position of the heteroatom directly influences the interaction with CO₂, although it is insufficient to change the interaction's magnitude. For this reason, our results indicate that the sulfur heteroatom in asphaltenes should be addressed. However, new studies must be conducted by increasing the number of substituents, CO₂ numbers, and the model size.

Keywords: CO₂; asphaltene; sulfur; coronene; DFT.**INTRODUÇÃO**

A temperatura do planeta Terra pode aumentar em até 1,5° até 2030, segundo o Painel Internacional de Mudanças Climáticas (IPCC),^{1,2} caso as emissões dos gases de efeito estufa (GEE) continuarem crescendo de maneira desordenada e ininterruptas. Com isso, a busca por soluções que possam diminuir a emissão dos GEE, em especial o dióxido de carbono (CO₂), tem se intensificado, visto que o aumento da sua concentração na atmosfera é considerado o principal causador das mudanças climáticas.³

Somente em 2022, o Brasil emitiu cerca de 2,3 bilhões de toneladas brutas de gases de efeito estufa, onde só o setor de energia, o qual está inserido a indústria de petróleo, foi responsável por emitir 412 milhões de toneladas de CO₂ medição.⁴ Por este motivo, a indústria petrolífera cada vez mais tem buscado investir no reaproveitamento do CO₂ ao invés de simplesmente liberar na atmosfera. Uma das soluções já muito utilizadas é a chamada recuperação avançada do petróleo – EOR, na qual o CO₂ é capturado, separado e reinjetado no reservatório para aumentar a produção de óleo num campo já em declínio.⁵⁻⁸

Um dos tratamentos desta técnica pode estar atrelado às moléculas conhecidas como asfaltenos. Os asfaltenos são espécies de elevado peso molecular contendo anéis aromáticos poli condensados, que possuem cadeias laterais alifáticas e proporções de heteroátomos (sendo oxigênio, nitrogênio e enxofre^{9,10} os mais encontrados) e grupos funcionais ácidos.^{11,12} Estas estruturas são complexas possuem uma forte tendência à agregação, e podem precipitar caso ocorram desequilíbrio nas fases da mistura,¹³ o que resulta em graves problemas operacionais, desde a produção nos poços, bloqueando poros e

reduzindo o fluxo de óleo dentro dos dutos, dificultando o transporte do óleo após o processo de extração.^{14,15}

Este comportamento torna importante a necessidade da compreensão da natureza intrínseca das forças que regulam o equilíbrio de fases no petróleo, visto que qualquer tipo de perturbação nas condições do meio no reservatório, como variação na pressão e temperatura,^{9,14} o tipo de composto e proporção do precipitante¹⁶ e o próprio CO₂¹⁷⁻²⁰ podem influenciar na estabilidade do óleo e fazer com que os asfaltenos agreguem e precipitem.^{21,22}

Alguns estudos indicam que os asfaltenos podem precipitar, agregar e se depositar nos reservatórios devido, principalmente, às interações π - π , que levam à formação de dímeros, trímeros e até de tetrâmeros destas espécies.²³⁻²⁶ Entretanto, os heteroátomos, presentes principalmente na porção aromática dos asfaltenos,²⁷ e que estão associadas a uma grande variedade de interações físico-químicas no petróleo bruto ainda em fase condensada, podem contribuir ativamente para o processo de agregação.²⁸

Esse efeito dos heteroátomos não é ainda bem compreendido, apesar de alguns estudos disponíveis na literatura,^{27,29-31} indicarem que um aumento no teor deles, pode promover um desequilíbrio na densidade de carga, induzindo os dipolos permanentes ou parciais que estão ausentes em espécies não polares^{31,32} e com isso contribuir para o aumento do fenômeno de agregação. No caso do enxofre, em específico, a literatura^{27,29,33-35} mostra que sua presença no asfaleno aumenta a tendência a agregação, visto que uma molécula com alto teor de enxofre pode formar densos nanoagregados fortemente consolidados e dados experimentais mostram que essa agregação é dependente da posição onde o heteroátomo está inserido.

A diversidade da estrutura molecular e a conseqüente incapacidade de obter uma classificação clara dificultam estabelecer uma relação única entre as propriedades químicas e estruturais das moléculas de asfaltenos, sua solubilidade e seu comportamento de agregação.^{16,32,36}

*e-mail: fpkelly@hotmail.com

Editor responsável pelo artigo: Nelson H. Morgon

Essa dificuldade levou os estudos teóricos e experimentais a usarem modelos para o estudo dos asfaltenos de modo a facilitar a compreensão do processo de agregação que visam entender, a nível microscópico, as forças que comandam a agregação, assim como explorar as estruturas dos agregados.^{31,37-39}

O coroneno ($C_{12}H_{24}$) é um modelo promissor pela viabilidade em termos do custo computacional,⁴⁰⁻⁴⁵ e por disponibilizar uma região aromática razoavelmente grande para possibilitar substituições com os heteroátomos, em diferentes posições, e avaliar se eles vão influenciar as interações π - π de um aglomerado.

Devido à alta complexidade do processo de agregação de asfaltenos e tendo em vista que a interação envolvendo a parte aromática dos mesmos é parte fundamental no processo,^{16,38,39} a investigação dos principais fatores que governam essa interação é de suma importância para descrição do mecanismo de agregação na presença e ausência de heteroátomos. Embora muitos avanços tenham ocorrido com o suporte de modelos teóricos, permanecem lacunas no entendimento claro de todas as variáveis envolvidas e da magnitude de cada uma delas dentro do processo de formação de agregados asfálticos. Somando-se a isto, a avaliação do comportamento de tais fatores quando moléculas de CO_2 estão presentes no sistema.

Este trabalho contém uma avaliação minuciosa do comportamento de uma série de parâmetros de cálculo (eletrônicos, estruturais e de energia) de interesse, envolvidos na interface de interação de modo empilhamento- π entre monômeros de coroneno e de coroneno substituído com enxofre, com auxílio da teoria do funcional de densidade^{46,47} com correção de dispersão,⁴⁸ DFT-D3, da análise topológica QTAIM⁴⁹ e do método de análise das interações não covalentes (NCI).⁵⁰ Adicionalmente, a mesma sistemática de análise é refeita após a adição simultânea de duas moléculas de CO_2 na parte externa do dímero de coroneno formado (uma acima e outra abaixo dos planos do dímero) para verificar se há alterações significativas nos parâmetros de análise selecionados. Desta forma, este estudo tem por finalidade fornecer informações relevantes para o entendimento dos possíveis efeitos promovidos pelo CO_2 (e pelo heteroátomo enxofre) no processo de agregação asfáltica (em sua contribuição aromática) por meio da utilização de um protótipo molecular aromático simples, o coroneno.

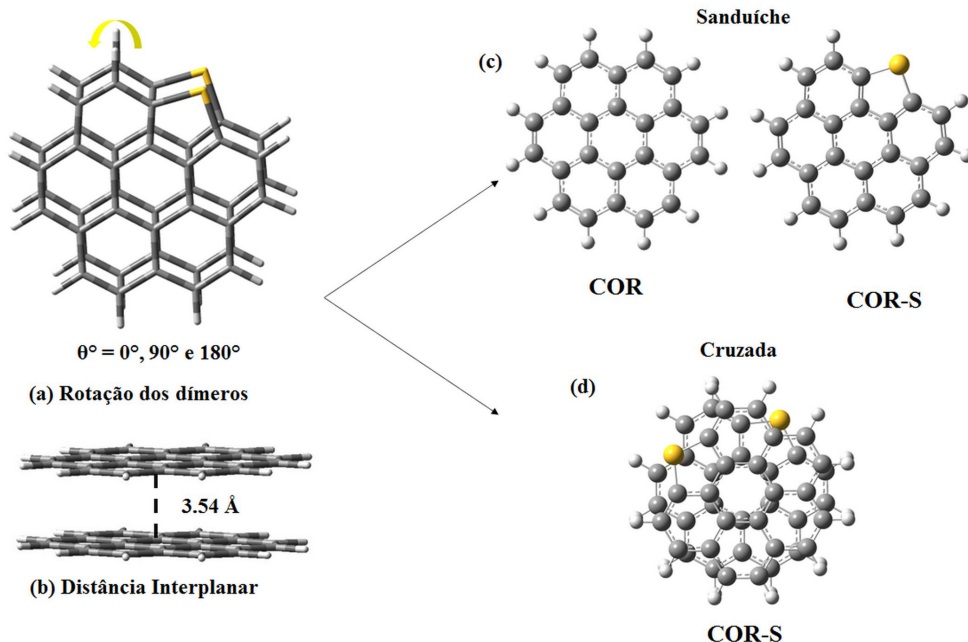


Figura 2. Esquema da formação dos dímeros com e sem substituição: (a) orientações relativa de cada monômero substituído; (b) distância inicial entre os planos aromáticos; (c) configuração sanduíche e (d) configuração cruzada

METODOLOGIA

Como ponto de partida, as coordenadas atômicas de uma unidade de coroneno foram construídas partindo de coordenadas cartesianas encontradas na literatura e pacotes gráficos. Para avaliar as mudanças nas propriedades eletrônicas, estruturais do coroneno, devido à presença de um heteroátomo enxofre, denominado neste trabalho de COR-S, foi construído substituindo um dos átomos de carbono da borda por um átomo de enxofre, transformando um anel de seis para um de cinco membros, devido ao enxofre ser preferivelmente divalente. Estas duas estruturas estão mostradas na Figura 1, com a numeração dos anéis aromáticos usadas neste trabalho.

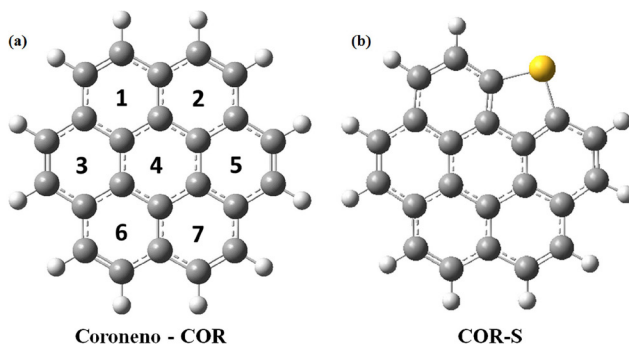


Figura 1. Estruturas do coroneno sem e com substituição de um átomo de enxofre. (a) Coroneno não substituído com a numeração dos anéis aromáticos usada neste trabalho; (b) coroneno substituído com um átomo de enxofre (em amarelo)

Para a formação das estruturas diméricas (Figura 2), restringiu-se a interação entre os monômeros, via seus planos aromáticos (configuração *face-to-face*), com o intuito de avaliar a natureza e o comportamento das conhecidas interações π - π *stacking*. Nos asfaltenos, essa posição favorece a agregação²⁶ já que privilegia a interação π - π , um dos principais efeitos associados a agregação de asfaltenos. Além disso, estruturas diméricas não empilhadas de coroneno, possuem energia maior que as empilhadas, pois o fator estérico exerce uma

influência considerável na estabilidade das estruturas,⁵¹ o que também está de acordo com o processo de agregação asfáltica.

Na construção dos complexos diméricos, houve imposição de simetria (quando possível), para auxiliar na busca de diferentes conformações estruturais de mínimo de energia, presentes na superfície de energia potencial. O monômero inferior foi fixado como referência enquanto o superior foi girado no sentido anti-horário, por meio dos ângulos (0°, 90° e 180°) produzindo diferentes conformações nas estruturas substituídas (Figura 2a), gerando dois modelos de configuração, a sanduíche e a cruzada conforme Figuras 2c e 2d.⁵² No modelo do coroneno apenas a configuração sanduíche foi adotada.

A distância interplanar de partida adotada foi de 3,54 Å (Figura 2b), estabelecida previamente em cálculos do dímero de coroneno sem substituição.⁵³ Este valor está em bom acordo com o valor experimental encontrado na literatura (3,46 Å).⁵⁴ Entretanto, esta foi a distância inicial, visto que os dímeros foram relaxados no processo de otimização. A energia de interação entre os monômeros foi calculada segundo a Equação 1:

$$E_{\text{int}} = E_{\text{dim}} - (E_{\text{mon(s)}} + E_{\text{mon(i)}}) \quad (1)$$

onde a E_{int} é a energia total do sistema, E_{dim} é a energia do dímero, $E_{\text{mon(s)}}$ a energia do monômero superior e $E_{\text{mon(i)}}$ a energia do monômero inferior.

Para avaliar a influência do CO₂ nas estruturas, foram realizados testes iniciais, a molécula de CO₂ foi aproximada dos monômeros, a uma distância de 3,12 Å (Figura 3a), em duas geometrias diferentes: de forma paralela à estrutura e de forma perpendicular e em três diferentes sítios sobre a molécula: borda, centro e S-borda⁴⁵ (Figura 3b). As aproximações ocorreram sempre sobre as estruturas buscando uma aproximação do modelo com uma molécula de asfalto real, que possui cadeias laterais que poderiam impedir a aproximação da molécula de CO₂ por conta do efeito estérico.

Os resultados mostraram que em ambas as aproximações e nos diferentes sítios, as moléculas sempre se posicionaram sobre a parte aromática da estrutura, de forma paralela como mostra a literatura encontrada. De todas as conformações testadas, a de maior interação, COR-CO₂, foi escolhida para o estudo das propriedades: a aproximação paralela sobre o centro da estrutura, a uma distância inicial de 3,12 Å.

No caso dos dímeros, a única opção testada foi a aproximação da molécula de CO₂ na geometria paralela sobre o centro dos dímeros, pois esta foi a configuração, de maior interação, encontrada nos monômeros. Como o objetivo do presente trabalho é observar o empilhamento- π do coroneno, a molécula de CO₂ não foi testada entre os dímeros.

Para analisar a interação entre estas estruturas, coroneno e o CO₂, e dímero CO₂, a energia foi calculada segundo a Equação 2:

$$E_{\text{int}} = E_{\text{COR/CO}_2} - (E_{\text{COR}} + E_{\text{CO}_2}) \quad (2)$$

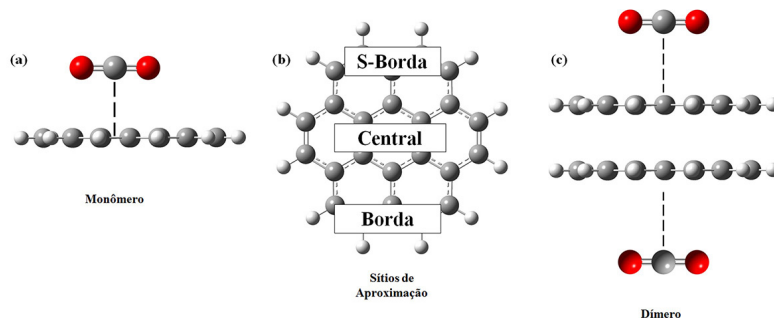


Figura 3. Esquema de aproximação da molécula de CO₂: (a) distância inicial entre as estruturas do coroneno e o CO₂; (b) regiões de aproximação CO₂ em relação ao monômero do coroneno e (c) região de aproximação CO₂ em relação ao dímero

onde a E_{int} é a energia total, $E_{\text{COR/CO}_2}$ a energia do complexo monômero/CO₂ ou dímero/CO₂, E_{COR} a energia do monômero isolado e E_{CO_2} a energia da molécula de CO₂ isolada.

A teoria do funcional da densidade (DFT)^{46,47} foi empregada para a otimização da geometria considerando todas as espécies como gasosas (impondo simetria quando possível). O método CAM-B3LYP,^{55,56} com a adição da correção de dispersão de Grimme D3⁴⁸ e o conjunto de função base 6-311G(d,p),⁵⁷⁻⁶¹ foram usados para descrever todas as estruturas consideradas neste trabalho. As estruturas de mínimo de energia foram confirmadas por meio de cálculos das frequências vibracionais harmônicas e, em todos os casos, as estruturas otimizadas só apresentaram frequências positivas. As energias de interação foram corrigidas para o erro de superposição de base (BSSE), calculado pelo método de correção *counterpoise*, de Boys e Bernardi,⁶² dentro da aproximação do monômero congelado. Todos os cálculos DFT foram realizados no programa Gaussian 16.⁶³

Além disso, um conjunto de parâmetros estruturais (comprimento de ligação, ângulos de ligação e ângulos diedros), eletrônicos (*gap* HOMO/LUMO (orbital molecular ocupado mais alto/ orbital molecular não ocupado mais baixo), distribuição de carga, mapas de potencial eletrostático e análise QTAIM (do inglês *quantum theory of atoms in molecules*)^{49,64} e parâmetros energéticos foram utilizados para avaliar as estruturas obtidas. As cargas atômicas foram calculadas usando o método Merz-Kollman-Singh (MKS).^{65,66} A análise QTAIM para cada estrutura foi realizada usando o *software* AIMAll versão 19.10.12⁶⁷ e foi utilizado para calcular os pontos críticos de ligação (BCP) e os laplacianos da densidade ($\nabla^2\rho$) das estruturas além de auxiliarem na caracterização das interações do coroneno com a molécula de CO₂.

A aromaticidade dos modelos foi avaliada utilizando dois critérios: (i) geométrico: representado pelo método *harmonic oscillator model of aromaticity* (HOMA)^{68,69} e (ii) energético: representado pelo *gap* HOMO/LUMO. O HOMA foi calculado usando o programa Multiwfn 3.8⁷⁰ de acordo com a sequência dos anéis mostrada na Figura 1a e pela Equação 3.

$$\text{HOMA} = 1 - \sum_i \frac{1}{N} \frac{j}{N} (R_{\text{Ref}} - R_{ij})^2 \quad (3)$$

onde N é o número de átomos considerados, j denota o átomo próximo ao átomo i , α e R_{Ref} são constantes pré-calculadas fornecidas no artigo original para cada tipo de par de átomos. O caráter não covalente dos dímeros de COR e COR-S e da interação com o CO₂ em todas as estruturas foi confirmado pela análise NCI (*non-covalent interaction*)⁵⁰ e expressa através dos gráficos em 2D e 3D do gradiente de densidade reduzida (RDG). O RDG e $\text{sing}(\lambda_2)_\rho$ são um par de funções que juntas revelam regiões de interações não covalentes. Ambas estão correlacionadas com a Equação 4 abaixo:

$$RDG(r) = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)^{4/3}} \quad (4)$$

onde $\rho(r)$ e $\nabla\rho(r)$ são a densidade e o gradiente da densidade de r , respectivamente. No RDG, o sinal da segunda derivada do gradiente de densidade ($s(\text{sign}\lambda_2)\rho$) permite distinguir qual tipo de interação está ocorrendo. Três diferentes cores representam o valor do sinal da função $\text{sing}(\lambda_2)\rho$ e reproduzem os três tipos de interação não covalentes: as ligações de hidrogênio, as interações de van der Waals e o efeito estérico. Os gráficos em 2D foram calculados no programa Atomística online,^{71,72} assim como as figuras do gráfico 3D foram geradas no software *Visual Molecular Dynamics* (VMD).^{73,74}

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados foram divididos para mostrar primeiro a influência da substituição do átomo de carbono pelo heteroátomo nos monômeros e dímeros do coroneno e em seguida a discussão será relativa à influência da molécula de CO_2 na formação de dímeros substituídos.

Influência da substituição

Monômeros

O trabalho foi iniciado pela otimização dos monômeros com e sem substituição para avaliar a influência do átomo de enxofre na estrutura molecular do coroneno. As estruturas otimizadas são mostradas na Figura 4. Após otimização de geometria, os comprimentos de ligação C–C e C–H no coroneno (COR) (Figura 4Aa) assumem valores médios de 1,41 e 1,08 Å, respectivamente. Os ângulos de

ligação, C–C–C e C–C–H assumem valores médios de 121,1° e 118,6°, respectivamente. Os ângulos diedros, nas diversas possibilidades de escolha de átomos, apresentam valores iguais a 0° (ou a 180°), indicando que a estrutura do coroneno otimizado se mantém perfeitamente planar. Este conjunto de parâmetros estruturais obtidos apresenta bom acordo com os respectivos valores experimentais encontrados na literatura (1,42 Å para ligações C–C, 1,07 Å para ligação C–H e 120° para os ângulos).⁷⁵

No monômero substituído pelo átomo de enxofre (COR-S) (Figura 4Ab), os comprimentos das ligações C–C e C–H também permanecem em valores médios semelhantes aos dos sistemas COR (1,41 e 1,08 Å, respectivamente). Os comprimentos das ligações C–S são iguais a 1,77 Å, o que está próximo do encontrado na literatura (1,73 Å) para uma molécula aromática, o tiofeno.⁷⁶ Os ângulos de ligação C–S–C variam pouco entre as estruturas, sendo igual a 91,9° e o monômero, assim como no COR, é perfeitamente plano. Os valores de todas as distâncias encontradas estão disponíveis no material suplementar na Tabela 1S.

A análise de distribuição de cargas (Figura 4B) é de extrema importância para analisar como a substituição afeta a estrutura, pois segundo a literatura^{31,77} o mecanismo de auto agregação nos asfaltenos pode ser afetado pela presença dos heteroátomos por causa das interações eletrostáticas. Para facilitar a visualização das cargas, os números são substituídos por uma cor código, onde o vermelho representa lugares negativos e a cor verde representa o positivo em diferentes intensidades (de tons escuros a claros).

A análise de distribuição de cargas no COR (Figura 4Ba), realizada com a utilização do método MKS, mostrou que os átomos de carbono da borda (ligados a hidrogênio) mantêm cargas negativas

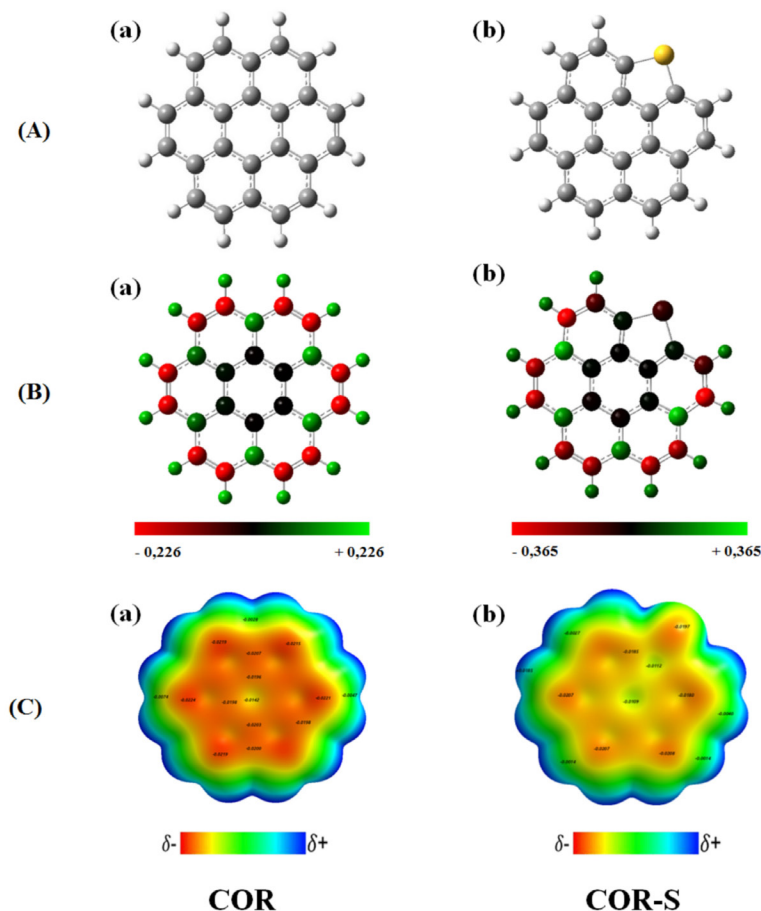


Figura 4. Estruturas pós otimizadas dos monômeros. (A) Monômeros; (B) distribuição de cargas; (C) mapa do potencial eletrostático. (a) Monômero de coroneno; (b) monômero de coroneno substituído com um átomo de enxofre

(cor vermelha) na região da borda ($-2,536 \bar{e}$), enquanto os carbonos intermediários (ligados apenas a átomos de carbono) se mantêm positivos (cor verde) ($+0,700 \bar{e}$), e aqueles localizados no anel central, permanecem neutros ou com carga muito próxima a zero ($+0,014 \bar{e}$). De acordo com a literatura, HPAs contendo anéis de 6 membros devem apresentar distribuição de carga simétrica, com os átomos de carbono ligados a hidrogênio localizados na borda ($\sim C-H$) exibindo cargas negativas, por consequência do conhecido efeito de borda.⁴³

A substituição pelo átomo de enxofre (Figura 4Bb), promove uma redistribuição nas regiões da estrutura. O átomo de enxofre assume uma carga levemente negativa ($q = -0,085 \bar{e}$), levando a uma diminuição na carga positiva sobre os átomos de carbono diretamente ligados a ele ($\Delta q_C = +0,109$ e $\Delta q_C = +0,101 \bar{e}$), onde essa alteração vai influenciar no somatório das cargas. A região da borda fica menos negativa, quando comparado ao COR ($\Sigma q_b = -2,340 \bar{e}$). A região intermediária fica mais positiva ($\Sigma q_i = +0,904 \bar{e}$) e na região central, a carga decresce ($\Sigma q_c = -0,028 \bar{e}$). Os valores de todas as cargas encontradas estão disponíveis no material suplementar nas Tabelas 2S e 3S, além da Figura 2S que é uma representação das regiões.

A avaliação dos mapas de potencial eletrostático (Figura 4C), dos monômeros pode facilitar a compreensão da redistribuição da densidade eletrônica alterada pela substituição e pode ajudar a prever os NClis.^{16,78} As cores amarela e vermelha sobre os núcleos estão relacionadas às áreas ricas em elétrons, que são mais propensas a substituições eletrofilicas e fixação de prótons e as cores verde e azul representam porções deficientes em elétrons responsáveis por ataques nucleofílicos e repulsão de prótons.

O mapa de potencial eletrostático mostra uma distribuição simétrica de carga no COR (Figura 4Ca), consequência esperada devido à simetria D_{6h} . A maior densidade de elétrons está dentro dos anéis periféricos, o que pode ser atribuído ao deslocamento do sistema de elétrons π , enquanto a menor está localizada nos átomos de hidrogênio na borda do coroneno. À medida que avançamos da borda para o centro do coroneno, a disponibilidade de elétrons aumenta e a cor muda na ordem azul \rightarrow verde \rightarrow amarelo \rightarrow vermelho, onde ocorre uma diminuição na densidade eletrônica no anel central. Além disso, regiões do mapa de potencial eletrostático altamente negativa mostram que esses locais podem ser doadores de elétrons para interações hóspede-hospedeiro.¹⁶

No COR-S (Figura 4Cb), não há uma distribuição eletrônica simétrica em toda a estrutura, como foi visto no COR. Entretanto, é possível observar uma concentração de densidade eletrônica no átomo de enxofre nesta estrutura, com o aumento do potencial nesta área ($-0,0197$ contra $-0,0028$ do COR), no qual este mesmo perfil foi apresentado anteriormente para tiofeno e trímero de tiofeno.^{79,80}

A aromaticidade do monômero de COR e COR-S foi avaliada segundo critérios estruturais, pelo método HOMA^{68,81} e energéticos, via *gap* HOMO/LUMO. A aromaticidade é um fator extremamente relevante que auxilia na compreensão da agregação asfáltica, visto que estruturas com diferentes graus de aromatização podem produzir agregados com tamanhos diferentes.^{21,82,83} Neste caso, o critério de aromaticidade é aqui utilizado como índice para avaliar a reatividade de regiões do anel aromático. De acordo com nossos critérios, afirmar que os carbonos periféricos são mais aromáticos que os internos indicam que a porção mais reativa do coroneno são os átomos de carbono internos e isso será importante na avaliação da influência da estrutura com o CO₂. A Tabela 1 mostra os valores do HOMA calculados para cada anel constituinte nos monômeros. Nela pode ser observado que os anéis externos, no COR, apresentam valores de HOMA mais próximos de 1,0 (0,79-0,80) do que o anel interno (0,69), sendo um indicativo da maior aromaticidade destes anéis e muito próximos aos encontrados na literatura⁸⁴ para a molécula de coroneno. Essa diferença entre os anéis externo e interno do coroneno

pode ser explicado pela Teoria de Clar, onde cada anel externo de coroneno possui meio sexteto- π , enquanto nenhum sexteto- π está localizado no anel interno.⁸⁴⁻⁸⁶ Esta conclusão está de acordo com as imagens de microscopia de varredura por tunelamento que mostram o coroneno como uma estrutura semelhante a um anel, que contém uma região central oca, com uma protuberância nos anéis externos e uma pequena depressão no anel central (considerado vazio).^{87,88} Os mapas de potencial eletrostáticos, Figura 4, também corroboram o dado experimental, ao mostrarem uma região central quase neutra em densidade de elétrons e uma região intermediária rica em densidade eletrônica. A Figura 4Cb, para o COR-S, mostra a existência da região central quase neutra em densidade eletrônica, mas a presença do heteroátomo gera uma redistribuição de densidade eletrônica devido a eletronegatividade do enxofre.

Tabela 1. Valores de HOMA para cada anel dos modelos de coroneno

Anel	Superior			Central		Inferior	
	1	2	3	4	5	6	7
COR	0,79	0,79	0,80	0,69	0,80	0,79	0,79
COR-S	0,93	0,62	0,93	0,82	0,93	0,82	0,74

COR: monômero de coroneno; COR-S: monômero substituído com um átomo de enxofre.

No COR-S, ocorre um aumento nos valores de HOMA para quase todos os anéis quando comparado ao COR. A exceção ocorre no anel 2, justamente onde ocorreu a substituição, onde o valor do HOMA (0,62) é o menor de todos, inclusive do anel central. Acreditamos que isso possa ser atribuído a mudança da configuração do anel (de seis para cinco membros) atrelado a substituição pelo átomo de enxofre, visto que o comprimento da ligação C-S é maior (1,77 Å) que a ligação C-C (1,42 Å) encontrada nos anéis do COR.

A diminuição dos valores de HOMA poderia indicar quais anéis são mais suscetíveis a reações, apontando possíveis centros de reação na estrutura. Se compararmos COR e COR-S, os resultados estão de acordo com a reatividade do benzeno e tiofeno, uma vez que o primeiro é menos reativo que o segundo, corroborando o uso da atribuição de aromaticidade como indicativo de estabilidade/reatividade.^{87,89,90}

A energia do *gap* HOMO/LUMO é um índice importante para prever a estabilidade de moléculas, e a energia de ressonância pode ser medida por ele.⁹¹ A maior diferença entre os orbitais HOMO/LUMO indica uma maior estabilidade.^{27,87,90} A Tabela 2 indica uma diminuição da aromaticidade da estrutura do COR-S, quando comparado ao COR, pois o valor encontrado (6,01 eV) foi menor do que o valor encontrado no COR (6,25 eV). Entretanto os valores individuais do HOMO aumentam (de $-6,85$ para $-6,82$ eV) e do LUMO diminuem (de $-0,60$ para $-0,81$ eV) quando comparados ao COR. Essa pequena variação é um indicativo de que o efeito do heteroátomo no *gap* é quase desprezível, como visto na literatura¹⁶ visto que o átomo de enxofre não participa da formação dos orbitais HOMO/LUMO. Para a formação do HOMO, a maior contribuição vem dos C₃ e C₁₄ (10,75% cada) e do LUMO a maior contribuição vem do C₁₄ (9,8%).

Tabela 2. Energia HOMO/LUMO pós otimização de geometria dos compostos aromáticos

Estrutura	HOMO / eV	LUMO / eV	Gap _{HOMO/LUMO} / eV
COR	-6,85	-0,60	6,25
COR-S	-6,82	-0,81	6,01

HOMO: orbital molecular ocupado mais alto; LUMO: orbital molecular não ocupado mais baixo; COR: monômero de coroneno; COR-S: monômero substituído com um átomo de enxofre.

Como consequência, a substituição de um átomo de carbono por enxofre na estrutura do coroneno altera a estrutura eletrônica e distribuição de carga sobre o anel. Afetando diretamente a reatividade deste HPA, sendo o composto substituído menos reativo que o composto não substituído.

Dímeros de coroneno

Após a otimização das estruturas do monômero de coroneno substituído e não substituído, estruturas diméricas foram construídas e otimizadas, onde as geometrias otimizadas estão mostradas (Figura 5).

Na Tabela 3 podemos observar a análise conformacional dos dímeros de coroneno (COR) e de coroneno substituído pelo átomo de enxofre (COR-S), onde no dímero de COR (Figura 5a) o resultado encontrado ($-16,19 \text{ kcal mol}^{-1}$) está em bom acordo com valor obtido para a energia de interação entre monômeros de coroneno calculados com método *CCSD(T)/aug-cc-pVDZ*.⁵² Assim como a distância interplanar encontrada, após otimização, foi de $3,41 \text{ \AA}$, valor em bom acordo com resultado experimental de $3,46 \text{ \AA}$.⁵⁴

Essa interação pode ter sido facilitada pelo deslocamento dos planos aromáticos, onde tal resultado pode ser atribuído à diminuição da energia de repulsão, consequência do aumento das distâncias H-H interatômicas entre os monômeros. Como a densidade eletrônica nas moléculas aromáticas possui máximos diretamente acima dos elétrons π , o efeito de repulsão entre eles é o fator que impede o encaixe paralelo, por este motivo, o arranjo deslocado lateralmente é o mais estável, sendo este comportamento também observado entre folhas de grafeno e grafite.^{27,52}

Na análise conformacional dos dímeros de COR-S, o cálculo das energias de interação no dímero mostra que a substituição e a posição do heteroátomo influenciam diretamente no valor da energia encontrada. Entretanto, as estruturas S-substituídas apresentaram menor interação entre os planos aromáticos independente da conformação

quando comparados ao dímero de COR. Este comportamento foi observado por Castellano *et al.*²⁷ ao estudarem dímeros de benzeno, piridina e tiofeno em diferentes posições com o método DFT/GGA PW91 e o conjunto base DNP, onde o dímero de benzeno apresentou melhor interação na conformação paralela, pois privilegiava a interação π - π . Entretanto, no caso dos dímeros de tiofeno, essa interação não era favorecida por ser fortemente repulsiva, pois, para este dímero, a conformação ideal seria a em forma de T, já que privilegiaria a interação σ - π .²⁷ Contudo, a conformação em T não é adequada para o estudo da agregação asfáltica que privilegia as interações π - π , por conta do efeito estérico causado pelas cadeias laterais destas estruturas e as dificuldades para se estabilizar esta estrutura asfáltica em fase condensada.^{24,26,32}

Em outro trabalho, Sodero *et al.*²⁹ estudaram por meio da dinâmica molecular, com o campo de força GROMOS96, quatro modelos diferentes de asfaltenos de modo a avaliar a influência da posição do átomo de enxofre na parte aromática e lateral destas estruturas. Eles concluíram que a posição do átomo de enxofre tem um efeito nas interações intermoleculares não covalentes, existentes nesses sistemas, mesmo que a cadeia lateral seja importante para determinar a agregação, as principais interações entre as moléculas são produzidas pelos núcleos aromáticos, que orientam de forma paralela as moléculas. Além disso, eles concluíram que um átomo de enxofre no anel aromático não impede a agregação, o que está de acordo com os presentes resultados obtidos com um método DFT.

Nas estruturas COR-S, a conformação $\theta = 0^\circ$ (Figura 5b) apresentou a menor interação ($-11,28 \text{ kcal mol}^{-1}$) dentre todas as estruturas, provavelmente por conta da repulsão entre os planos aromáticos, que não deslocaram, deixando os átomos de enxofre bem próximos. A conformação $\theta = 90^\circ$ (Figura 5c) apresentou a maior estabilidade e a maior interação entre os monômeros ($-15,83 \text{ kcal mol}^{-1}$), com uma variação mínima da distância entre os planos e uma distância intermediária entre os átomos de enxofre. Na conformação $\theta = 180^\circ$

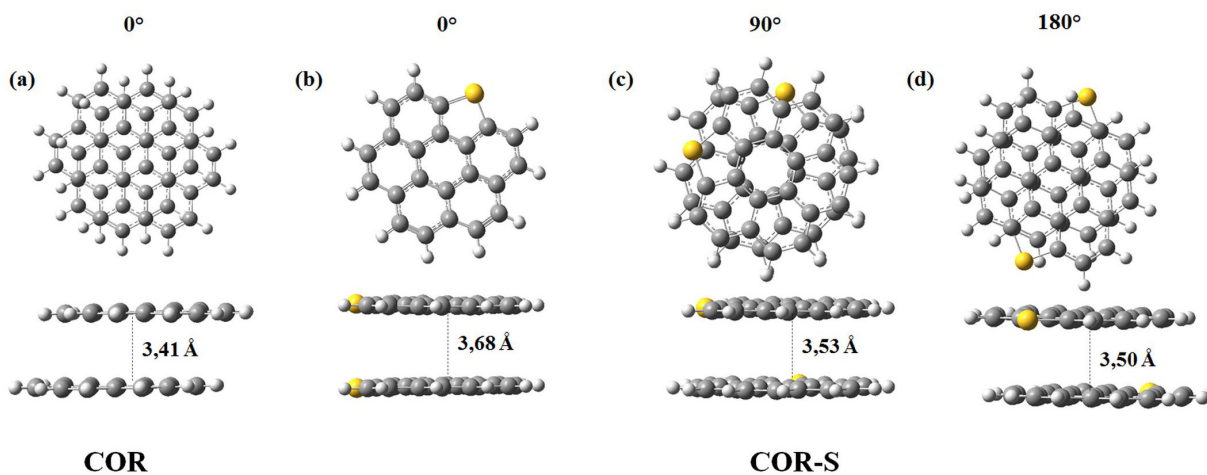


Figura 5. Estrutura dos dímeros após otimização de geometria, visão superfície e lateral com as distâncias entre os planos. (a) Dímero de coroneno na conformação 0° ; (b-d) dímeros de coroneno substituído com um átomo de enxofre nas conformações 0° , 90° e 180° , respectivamente

Tabela 3. Parâmetros estruturais para os dímeros de coroneno com e sem substituição

	Conformação	Simetria	$\theta / ^\circ$	$d_{\text{imp}} / \text{\AA}$	$d_{\text{s-s}} / \text{\AA}$		$E_{\text{int}} / (\text{kcal mol}^{-1})$
					inicial	final	
COR	SA	C_1	0	3,41	–	–	-16,19
COR-S	SA	C_{2v}	0	3,68	3,50	3,85	-11,28
		C_{2h}	180	3,50	7,64	9,43	-15,73
	CR	C_2	90	3,53	5,94	5,94	-15,83

COR: dímeros de coroneno; COR-S: dímeros substituídos com um átomo de enxofre; SA: configuração sanduíche; CR: configuração cruzada; θ : ângulo diedro; d_{imp} : distância entre os planos aromáticos; $d_{\text{s-s}}$: distância entre os átomos de enxofre; E_{int} : energia de interação.

(Figura 5d), os planos aromáticos se deslocam e a distância entre eles é a menor dentre as estruturas S-substituídas, entretanto, apresentou uma interação intermediária ($-15,73 \text{ kcal mol}^{-1}$).

Os parâmetros topológicos densidade eletrônica (ρ) e o Laplaciano ($\nabla^2\rho$) são ferramentas bem definidas da QTAIM para avaliar a interação de dois quaisquer átomos num sistema molecular.^{49,92} O chamado ponto crítico de ligação (BCP) representa um ponto de sela da densidade eletrônica entre dois átomos formando uma ligação química, ou no nosso caso, indicando também uma interação entre dois pontos específicos. Ligações covalentes são representadas por linhas sólidas e não covalentes por linhas pontilhadas. Conforme os resultados apresentados na Figura 6, as linhas entre os dímeros são pontilhadas, indicativo de interações não covalentes, o que é corroborado pelos BCPs que apresentaram valores de ρ e $\nabla^2\rho$ dentro da faixa de valores esperado as interações de van der Waals ($\sim 10^{-3}$ u.a. e positivas, respectivamente).⁹³ As propriedades dos pontos críticos das estruturas estão disponíveis no material suplementar nas Tabelas 6S a 9S.

Além disso, a análise mostra que existem três tipos diferentes de interação nas estruturas dos dímeros: C \cdots C, C \cdots S e S \cdots S. Dentre elas a estabilidade relativa das estruturas diméricas indica que as ligações C \cdots C (BCP: $\rho = 0,0059$ e $\nabla^2\rho = +0,15786$ u.a. são as ligações mais fortes no dímero de COR (Figura 6a) quando comparado aos dímero de COR-S, onde o maior valor para BCP C \cdots C está na conformação $\theta = 180^\circ$ (Figura 6d) (BCP: $\rho = 0,0056$ e $\nabla^2\rho = +0,01478$ u.a.). Este resultado pode estar atrelado a magnitude da interação, visto que o dímero do COR possui maior interação do que as estruturas COR-S, corroborando para a ideia de que a agregação é um efeito causado pela interação entre os planos aromáticos, a π - π stacking.

Entretanto cabe ressaltar que, nos dímeros COR-S, os átomos de enxofre formam pontos críticos de ligação com valores maiores do que os encontrados no restante da estrutura. Além disso, quanto mais afastado os átomos de enxofre estão, menor é a magnitude da ligação as quais eles participam. Na conformação $\theta = 0^\circ$ (Figura 6b), o BCP S \cdots S é igual a $\rho = 0,0053$ e $\nabla^2\rho = +0,01674$ u.a. e a maior dentro dessa conformação, podendo ser um indicativo de que a repulsão entre os átomos de enxofre causa uma diminuição na interação entre os átomos. Na conformação $\theta = 90^\circ$ (Figura 6c), a de maior interação, são formados dois pontos críticos entre os átomos de enxofre e os átomos de carbono BCP C \cdots S e são iguais a $\rho = 0,0063$ e $\nabla^2\rho = +0,01903$ u.a. Na conformação $\theta = 180^\circ$ (Figura 6d), são formados dois pontos

críticos entre os átomos de enxofre e os átomos de carbono BCP C \cdots S sendo iguais a $\rho = 0,0050$ e $\nabla^2\rho = +0,01512$ u.a., a menor magnitude encontrada quando comparada as outras três conformações.

A análise da distribuição de cargas, nos dímeros do COR e do COR-S (Figura 7), mostrou que o dímero que mais agregou (dímero COR) apresenta a região intermediária com carga parcial mais positiva e que ocorreu um aumento na magnitude das cargas quando comparado aos monômeros, reforçando a ideia de que os heteroátomos podem influenciar a agregação por meio de uma interação eletrostática. No dímero do coroneno (Figura 7a), a magnitude das cargas é maior ($+0,268 \text{ e}$) e mais positiva do que no monômero isolado ($+0,042 \text{ e}$). A região da borda fica mais negativa ($-2,667 \text{ e}$), a região intermediária mais positiva ($+0,963 \text{ e}$) e a região central levemente negativa ($-0,029 \text{ e}$).

Nos dímeros substituídos pelo átomo de enxofre, é possível observar uma variação na magnitude das cargas dependendo da posição do heteroátomo. Na conformação $\theta = 0^\circ$ (Figura 7b), as cargas não se diferenciam nos monômeros superior e inferior, nos quais ambos os átomos de enxofre assumem carga igual a $-0,128 \text{ e}$, ficando mais negativa que no monômero isolado ($-0,028 \text{ e}$). As regiões também sofrem variações na carga. A região da borda fica mais negativa ($-2,593 \text{ e}$), a região intermediária fica mais positiva ($+1,048 \text{ e}$) e a região central mais negativa ($-0,076 \text{ e}$).

Na conformação $\theta = 90^\circ$ (Figura 7c), a de maior interação, a carga do enxofre não só ficou mais negativa que no monômero isolado, como foi a mais negativa comparada as outras conformações do COR-S, sendo igual a $-0,373 \text{ e}$. Essa mudança influenciou nas regiões dentro do dímero que no geral ficou mais positivo e houve um aumento de $0,121 \text{ e}$ na magnitude quando comparado ao monômero isolado. A carga da região da borda ficou menos negativa ($-2,385 \text{ e}$), a região intermediária mais positiva ($+1,039 \text{ e}$) e o diferencial passa a ser a região do centro que fica positiva ($+0,076 \text{ e}$). Na conformação $\theta = 180^\circ$ (Figura 7d), os átomos de enxofre assumem carga igual a $-0,099$ e $-0,089 \text{ e}$, ficando mais negativa que no monômero isolado ($-0,028 \text{ e}$). As regiões também sofrem variações na carga e a estrutura, no geral, fica mais positiva. A região da borda fica menos negativa ($-2,340 \text{ e}$), a região intermediária fica menos positiva ($+0,718 \text{ e}$) e a região central positiva como na conformação anterior ($+0,018 \text{ e}$). Os valores de todas as cargas encontradas estão disponíveis no material suplementar na Tabelas 4S e 5S.

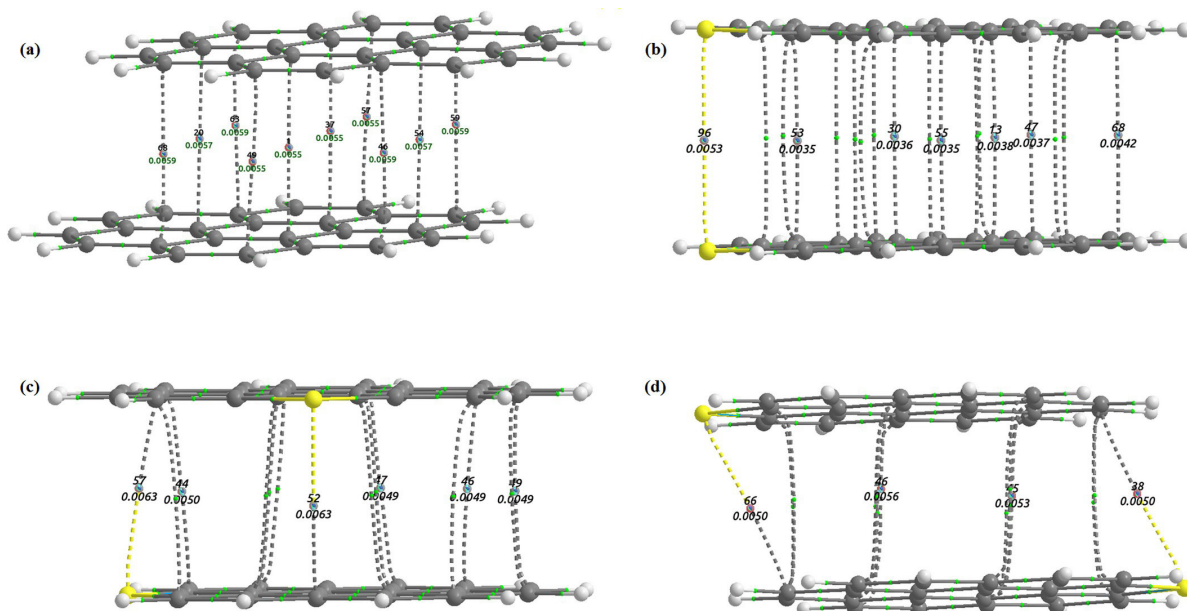


Figura 6. Esquemas dos BCPs(ρ) nos dímeros de COR (a) e COR-S nas conformações $\theta = 0^\circ$ (b), $\theta = 90^\circ$ (c) e $\theta = 180^\circ$ (d)

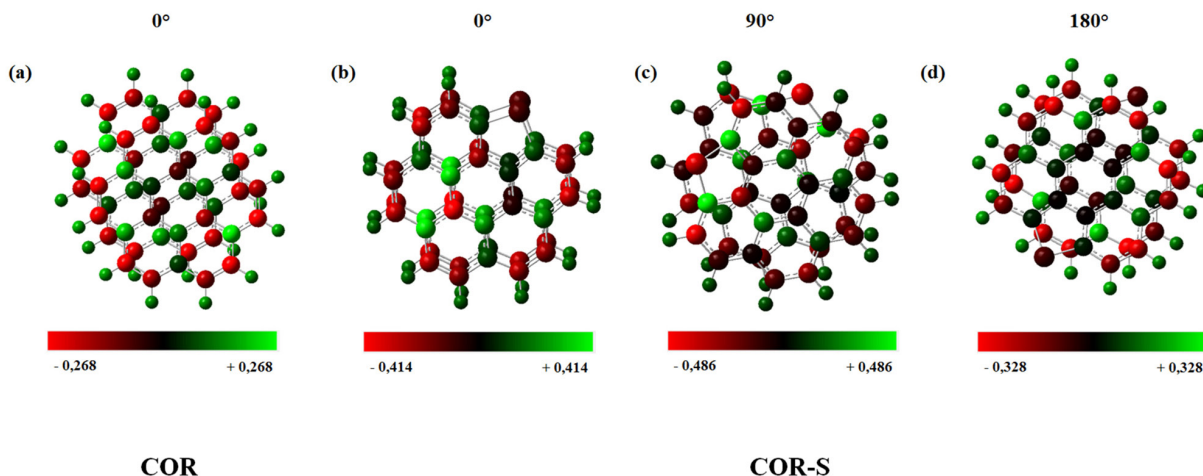


Figura 7. Esquema da distribuição de cargas nos dímeros (calculadas pelo método MSK): COR (a), COR-S nas conformações $\theta = 0^\circ$ (b), $\theta = 90^\circ$ (c) e $\theta = 180^\circ$ (d)

A análise dos orbitais de fronteira (Tabela 4) mostra uma diminuição nos valores de *gap*, quando comparados aos monômeros sem e com substituição, o que é atribuído ao empilhamento π .⁹⁴ Quando a comparação é relacionada a estabilidade, podemos observar que o maior *gap* é o do dímero de maior interação, ou seja, o dímero de coroneno (6,01 eV). Agora, nos dímeros do COR-S o maior *gap* não é da estrutura de maior interação, e sim da intermediária, a conformação $\theta = 180^\circ$ (5,64 eV).

Tabela 4. Energia HOMO/LUMO dos dímeros pós otimização

Dímero	$\theta / ^\circ$	HOMO / eV	LUMO / eV	$Gap_{HOMO/LUMO} / eV$
COR	0	-6,82	-0,81	6,01
	0	-6,37	-0,90	5,47
COR-S	90	-6,46	-0,88	5,58
	180	-6,43	-0,79	5,64

COR: dímero de coroneno; COR-S: dímeros substituídos com um átomo de enxofre.

Para uma melhor identificação das características das interações entre os monômeros sem ou com substituição em seus dímeros, o método NCI (interações não covalentes) foi utilizado⁵⁰ e expressa através dos gráficos em 2D do gradiente de densidade reduzida (RDG) (Figuras 8a-8d) e 3D (Figuras 8e-8h). Nos gráficos 2D de *s* versus ρ (Figuras 8a-8d), as NCIs são refletidas pelos picos característicos que aparecem em baixa densidade eletrônica por causa da perda do gradiente de densidade nesses pontos. As interações são diferenciadas pela cor das isosuperfícies, onde a cor azul representa as interações atrativa, a cor verde as interações fracas de van der Waals e a cor vermelha as interações repulsivas.

Os resultados mostram que a presença um pico verde na região $s(\text{sign}\lambda_2)\rho$ de baixa densidade, indica que as interações entre os monômeros, dentro de cada dímero, são do tipo van der Waals em todas as estruturas, como era esperado devido as interações de empilhamento π - π .⁷⁷ De acordo com o gráfico 3D (Figura 8e), é possível observar a diferença na distribuição da densidade por causa da mudança da conformação, onde grande “região esférica” verde entre os planos aromáticos, indica que o fator essencial para a agregação dos asfaltenos são as interações de van der Waals, que abragem toda a estrutura e decorrem da interação entre os anéis aromáticos (a interação π - π) e está bem definida, no dímero de COR.^{31,77}

A presença de um pico vermelho na região $s(\text{sign}\lambda_2)\rho$ de densidade 0,002 u.a. indica uma repulsão estérica causada pela proximidade entre os monômeros no dímero. No COR (Figura 8a), este pico é

contínuo, diferente dos picos encontrados nas conformações do COR-S. Esta intensidade pode estar relacionada à distância (3,41 Å) entre os monômeros nesse dímero, que é a menor encontrada dentro das estruturas diméricas.

No gráfico 2D dos dímeros de COR-S (Figuras 8b-8d) é possível observar a presença de um pico vermelho na região $s(\text{sign}\lambda_2)\rho$ de densidade 0,004 u.a. causado pela presença do heteroátomo na estrutura. Na conformação $\theta = 0^\circ$ (Figura 8b), esse pico é mais intenso do que nas outras conformações substituídas. O efeito dessa proximidade entre os átomos de enxofre causa uma falha na grande “região esférica” verde entre os planos aromáticos vista na Figura 8e, característicos de gráficos que mostram o anel central do coroneno, como já mencionado⁸⁴⁻⁸⁸ Este resultado mostra que o átomo de enxofre interfere na interação de van der Waals e, provavelmente por este motivo, os dímeros COR-S apresentaram menor interação do que o dímero de COR.

Na conformação $\theta = 90^\circ$ (Figura 8c), a de maior interação, o pico intenso na região de baixa densidade (cor verde), indica que as interações predominantemente são do tipo van der Waals. Na região do efeito estérico, como os átomos de enxofre estão mais distantes do que na conformação $\theta = 0^\circ$, o pico vermelho aparece depois região $s(\text{sign}\lambda_2)\rho$ de densidade 0,004 u.a., e, embora presente, é menos intenso. No gráfico 3D (Figura 8g), a grande “região esférica” verde entre os planos aromáticos apresenta uma “falha”, com aspecto de um buraco na densidade eletrônica, no mapeamento da densidade eletrônica dos anéis aromáticos. Este buraco é observado somente na região do anel central, referente a estrutura que não apresentou um deslocamento relativo dos planos dos anéis aromáticos. Logo, a simetria da estrutura permite que a sobreposição das nuvens eletrônicas mantenha essa região de densidade tendendo a zero de cada coroneno frente a frente, gerando assim o buraco no mapa do gradiente da densidade eletrônica.

Na conformação $\theta = 180^\circ$ (Figura 8d), o pico intenso na região de baixa densidade (cor verde) indica que as interações predominantemente são do tipo van der Waals. Na região do efeito estérico, como os átomos de enxofre estão mais distantes ainda, o pico vermelho aparece depois da região $s(\text{sign}\lambda_2)\rho$ de densidade 0,004 u.a., e, embora presente, é o menos intenso quando comparado as outras conformações substituídas. No gráfico 3D (Figura 8h), a grande “região esférica” verde entre os planos aromáticos não apresenta “falhas” no mapeamento da densidade dos anéis aromáticos, muito parecido com o gráfico do COR. Isso pode estar relacionado ao deslocamento entre os planos aromáticos, e a distância entre os átomos de enxofre, diminuindo o efeito de repulsão entre os monômeros, sendo assim as nuvens eletrônicas interagem e a região central, de densidade eletrônica quase nula, desaparece.

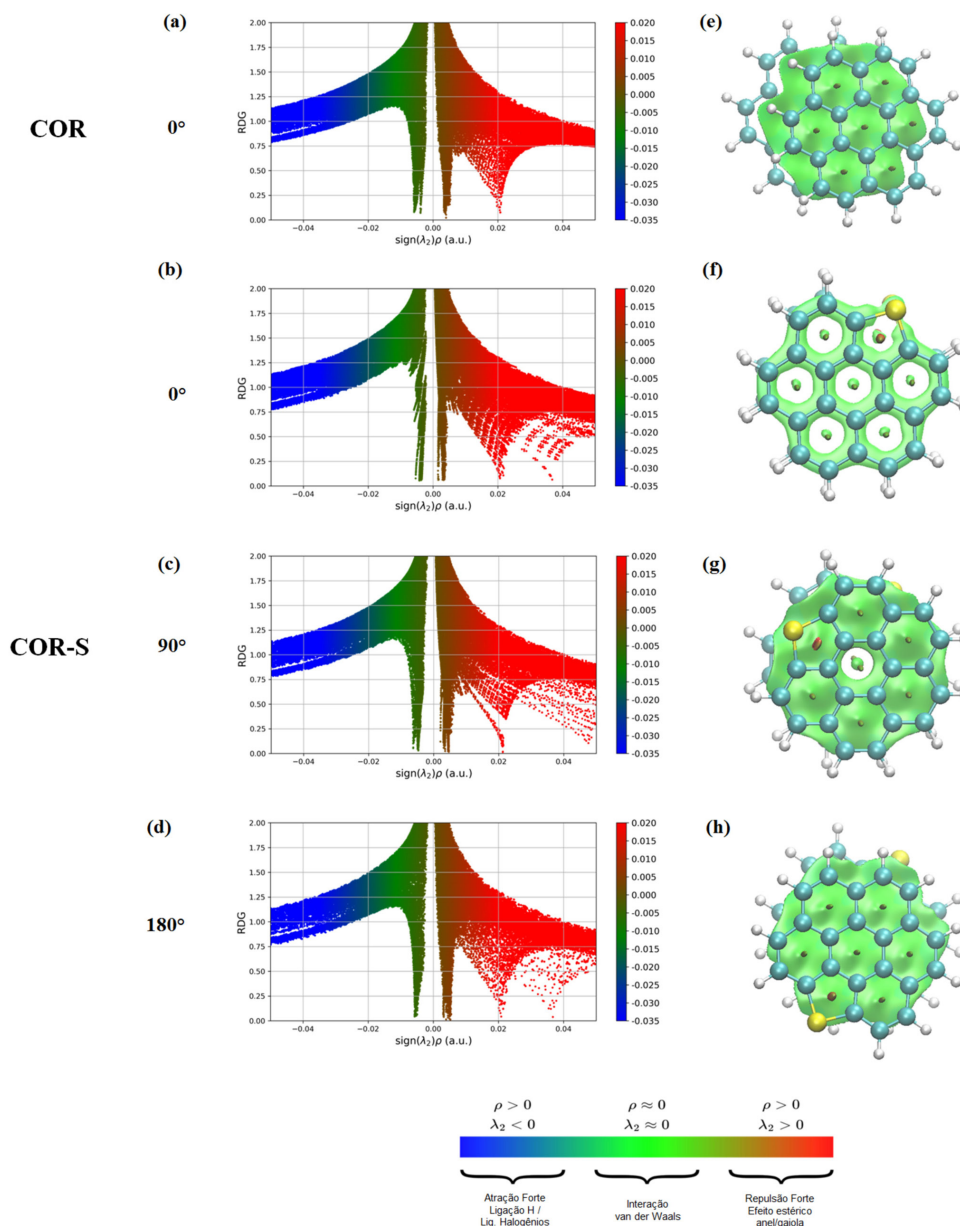


Figura 8. (a-d) Diagramas de $s(\text{sign}\lambda_2)\rho$ para os dímeros; (e-h) isosuperfícies RDG dos dímeros. A isosuperfície tem como $s = 0.6$ e foi colorida de acordo com o esquema RGB variando entre 0,020 e -0,035 u.a.

Diante das análises aqui realizadas podemos concluir que a adição do heteroátomo de enxofre não favorece a interação entre os planos aromáticos quando comparado ao dímero sem substituição, entretanto se torna ainda mais importante entender se o heteroátomo afeta a adsorção de CO₂.

Influência do CO₂ na dimerização do coroneno

Interação com monômeros

Nesta etapa do trabalho, uma única molécula de CO₂ foi aproximada dos monômeros de COR e COR-S (previamente otimizados) (Figura 9A), e os resultados de otimização de geometria indicam que a molécula CO₂ adsorve preferencialmente sobre a superfície aromática via interações fracas não ligadas, sem a participação direta do enxofre. Este resultado fica mais evidente na análise QTAIM (Figura 9B) que foi utilizada para caracterizar os BCP entre as moléculas de CO₂ e os monômeros estudados. Os BCPs presentes nos sistemas COR/CO₂ e COR-S/CO₂ possuem valores de densidade eletrônica

na faixa proposta pela literatura⁹³ que caracterizam interações fracas ($\sim 10^{-3}$ u.a. e positivas, respectivamente), sendo possível observar que a magnitude da interação é bem semelhante em ambas as estruturas. Logo, a primeira vista, a funcionalização do coroneno não altera apreciavelmente sua interação com CO₂, entretanto, a análise QTAIM mostra que a interação MON/CO₂ é levemente maior no monômero COR-S.

No monômero COR (Figura 9Aa), a posição preferencial do CO₂, dentre todos os sítios testados, é sobre um par de átomos de carbono diretamente ligados, posicionados na região central do monômero, mantendo os átomos de oxigênio posicionados no centro de anéis aromáticos vizinhos. A distância entre o CO₂ e o plano aromático, após otimização, para esta configuração é 3,18 Å e a energia de interação é de $-3,33 \text{ kcal mol}^{-1}$ próximas aos valores encontrados na literatura.^{45,95} As energias dos demais complexos COR/CO₂ e suas figuras estão disponíveis no material suplementar na Tabela 10S e Figura 3S, respectivamente.

A análise QTAIM no complexo COR/CO₂ (Figura 9Ba) mostra

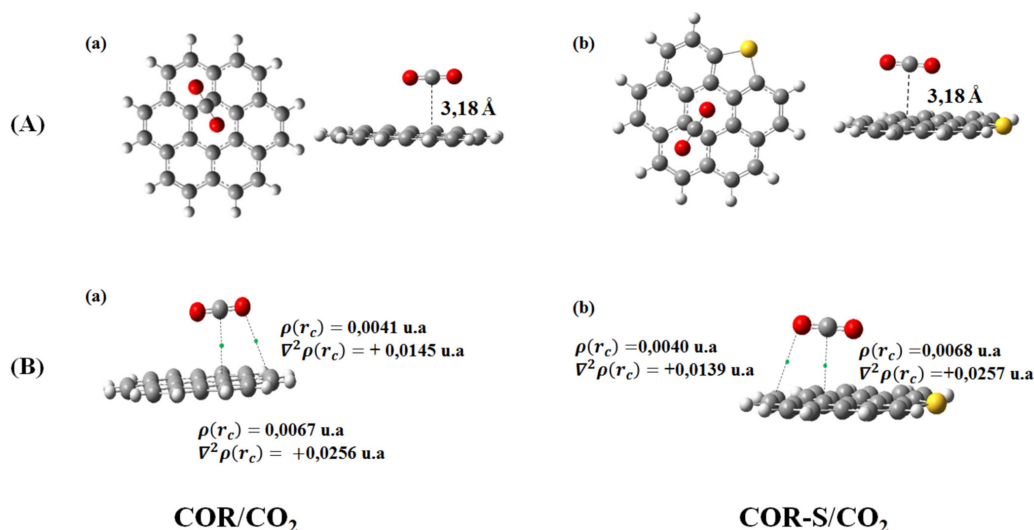


Figura 9. (A) Estruturas de mais baixa energia dos complexos mon/CO₂, onde (a) COR; (b) COR-S. (B) Esquemas dos BCps(ρ) nos dímeros de COR (a) e COR-S (b). As esferas em verde representam os BCPs

que existem dois tipos diferentes de interação entre o CO₂ e o monômero: O...C e C...C. A estabilidade relativa dos complexos indica que as ligações C...C (BCP: $\rho = 0,0067$ e $\nabla^2\rho = +0,0256$ u.a. são ligações menos fortes quando comparado as ligações C...C no complexo COR-S/CO₂. As ligações O...C possuem BCP: $\rho = 0,0041$ e $\nabla^2\rho = +0,0145$ u.a. As propriedades dos pontos críticos das estruturas estão disponíveis no material suplementar na Tabela 15S.

No monômero COR-S (Figura 9Ab), a posição preferencial para o CO₂ é ligada diretamente em átomos de carbono posicionados na região central da estrutura, assim como no coroneno. A distância entre o CO₂ e o plano aromático para este arranjo é 3,18 Å, e a energia de adsorção do CO₂ é $-3,33$ kcal mol⁻¹, a mesma encontrada no complexo COR/CO₂. Este resultado pode estar atrelado ao fato da molécula de CO₂ não interagir diretamente com o heteroátomo, preferindo aos anéis aromáticos opostos à substituição.

A análise QTAIM no complexo COR/CO₂ (Figura 9Bb), mostra que, assim como no complexo COR/CO₂, existem dois tipos diferentes

de interação entre o CO₂ e o monômero: a interação O...C com BCP: $\rho = 0,0040$ e $\nabla^2\rho = +0,0139$ u.a., e a interação C...C BCP: $\rho = 0,0068$ e $\nabla^2\rho = +0,0257$ u.a.

A análise das cargas atômicas obtidas com o método de Merz-Kollman mostra que a adição da molécula de CO₂ promove uma redistribuição nas cargas atômicas nos monômeros COR e COR-S (Figura 10A) e na própria molécula, o que já era esperado, pois a presença do CO₂ na proximidade do anel gera polarização da estrutura eletrônica dos anéis aromáticos impactando no potencial eletrostático do sistema.

A redistribuição das cargas atômicas (Figura 10Aa) sobre os átomos de carbono localizados na borda do coroneno fornece um somatório de cargas mais negativo nessa região devido a presença do CO₂ (de $-2,536$ e para $-2,630$ e), na região intermediária, esse somatório fica significativamente mais positivo (de $+0,348$ e para $+0,828$ e) e a região do centro da estrutura do coroneno torna-se suavemente negativa (saindo de $+0,014$ e para $-0,016$ e). Após adsorver

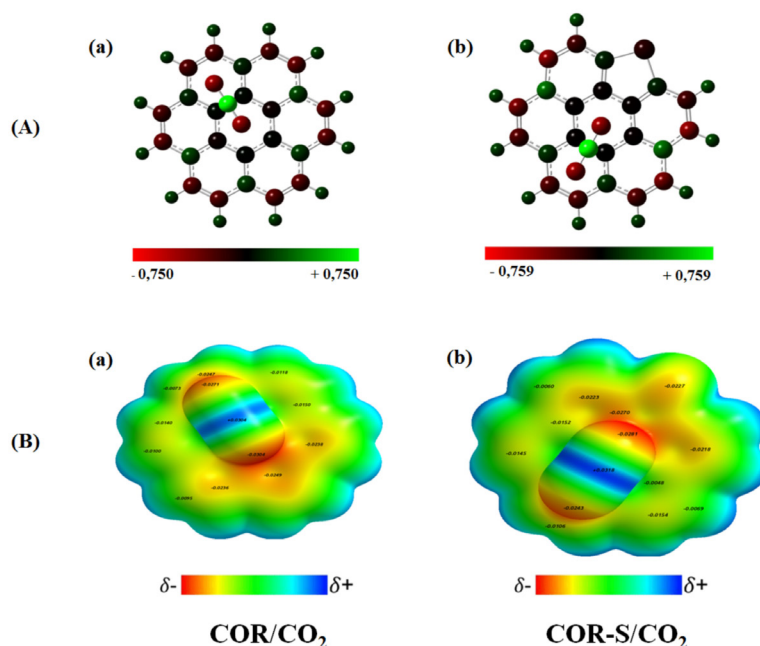


Figura 10. (A) Esquema da distribuição de cargas nos complexos mon/CO₂ (calculadas pelo método MSK): COR (a), COR-S (b). (B) Mapas do potencial eletrostático dos complexos mon/CO₂ COR (a), COR-S (b)

no coroneno, o CO₂ apresenta um pequeno aumento em sua carga parcial (carga total = -0,005 e).

A redistribuição das cargas atômicas (Figura 10Ab) sobre os átomos de carbono na estrutura substituída também sofre alterações. A região da borda do COR-S fornece um somatório de cargas mais negativo nessa região com a presença do CO₂ (de -2,525 e para -2,564 e), na região intermediária, esse somatório fica um pouco mais positivo (de +0,904 e para +0,974 e) e possui a maior variação (cerca de 0,070 e), e a região do centro da estrutura fica mais negativo (saíndo de -0,028 e para -0,085 e). Após a adsorção do CO₂ no monômero de COR-S é verificado um aumento um pouco mais expressivo na magnitude da carga do CO₂ em relação ao visto no complexo do COR ($q_{\text{CO}_2} = -0,013$ e), ainda que a influência dele na estrutura seja menor do que a observada no COR. A adsorção do CO₂ promove uma mudança na carga do enxofre que se torna mais negativa (de -0,085 e a -0,105 e), mesmo não estando próximo a ele. Os valores de todas as cargas encontradas estão disponíveis no material suplementar nas Tabelas 12S e 13S.

Na análise da densidade eletrônica observada pelo mapa de potencial eletrostático (Figura 10B), é possível notar que a adsorção da molécula de CO₂ sobre a estrutura de COR (Figura 10Ba) modifica a distribuição de carga, redistribuindo a carga na estrutura, ocorrendo uma diminuição na densidade do monômero visto que, regiões antes vermelhas, agora estão amarelas, apontando menor densidade eletrônica. Entretanto, as áreas deficientes em elétrons (cor azul) diminuem consideravelmente quando comparadas ao mapa sem CO₂. Cabe ressaltar que o maior potencial dos átomos de oxigênio na molécula de CO₂ está no oxigênio oposto ao que interage com o átomo de carbono da estrutura como visto na análise QTAIM (Figura 9Ba).

No complexo COR-S/CO₂ (Figura 10Bb) ocorre uma mudança na distribuição eletrônica menos significativa na estrutura como um todo, pois somente é observado uma variação onde está adsorvida

a molécula de CO₂. A área que antes possuía uma concentração de elétrons, cor vermelha, agora está amarela. Entretanto, assim como no complexo COR/CO₂, o maior potencial dos átomos de oxigênio na molécula de CO₂ está no oxigênio oposto ao que interage com o átomo de carbono da estrutura como visto na análise QTAIM (Figura 9Bb), e neste caso influenciando na diminuição do potencial do átomo de enxofre (-0,0197 para -0,0281 u.a.).

O caráter não covalente da interação entre a molécula de CO₂ e os monômeros, já vista pela análise QTAIM, foi confirmado também pela análise NCI.⁵⁰ Esta análise está expressa por meio dos gráficos em 2D do gradiente de densidade reduzida (RDG) (Figuras 11a e 11b) e 3D (Figuras 11c e 11d).

Na Figura 11, a presença de um segundo pico verde na região de baixa densidade indica que as interações entre as estruturas e o CO₂ são do tipo van der Waals, corroborada pela presença da região verde presente entre a molécula e o monômero conforme os gráficos em 3D (Figuras 11c e 11d). Os picos de cor vermelha na região $s(\text{sign}\lambda_2)\rho$ de densidade 0,004 u.a. (Figura 11d) são referentes ao efeito de repulsão estérica causado pelo átomo de enxofre, que não interage com o CO₂ (círculo laranja).

Interação do CO₂ com os dímeros de COR e COR-S

Nesta etapa do trabalho, uma única molécula de CO₂ foi aproximada em cada superfície dos dímeros de COR e COR-S (previamente otimizados e mantidos fixos) (Figura 12), de modo a avaliar a influência do gás em um aglomerado. Os resultados de otimização de geometria indicam que, assim como no monômero isolado, a molécula CO₂ adsorve preferencialmente sobre a superfície aromática, em ambos os lados, via interações fracas não ligadas, a princípio sem interação direta do enxofre e dependente da conformação do dímero e da funcionalização. Pelas distâncias CO₂-Dim (CO₂-dímero) expostas na Figura 12, é possível observar que a molécula de CO₂ tem mais afinidade com os dímeros substituídos, do que com o dímero de COR.

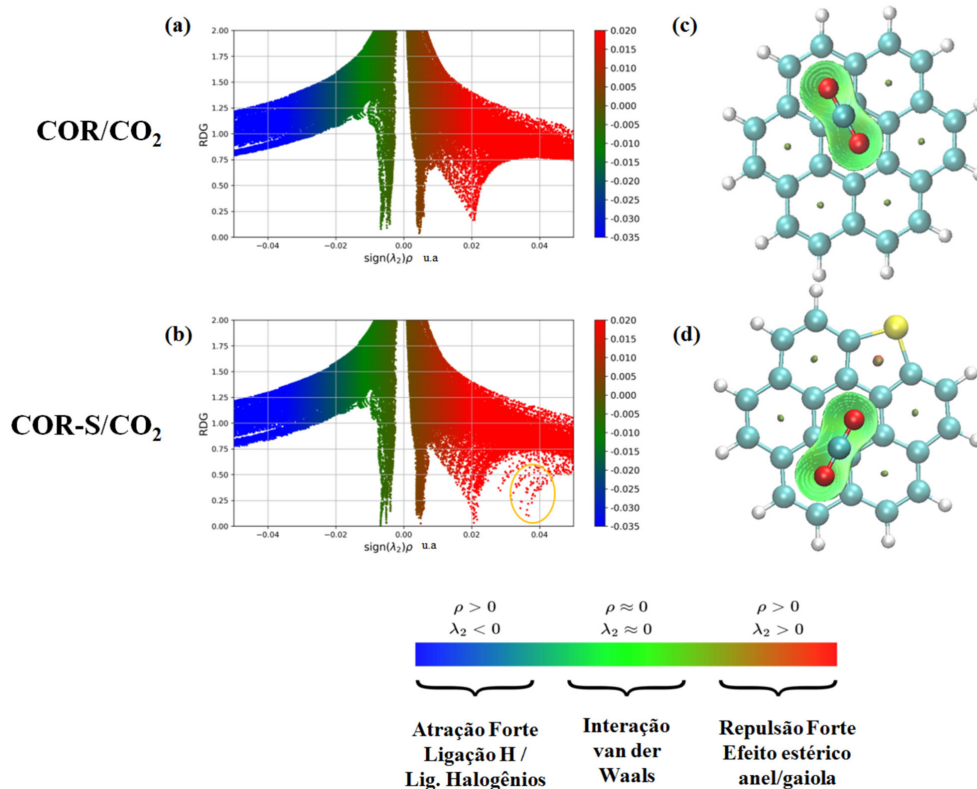


Figura 11. (a,b) Diagramas de $s(\text{sign}\lambda_2)\rho$ para os complexos mon/CO₂, e (c,d) isosuperfícies RDG dos complexos. A isosuperfície tem como $s = 0.6$ e foi colorida de acordo com o esquema RGB variando entre 0,020 e -0,035 u.a.

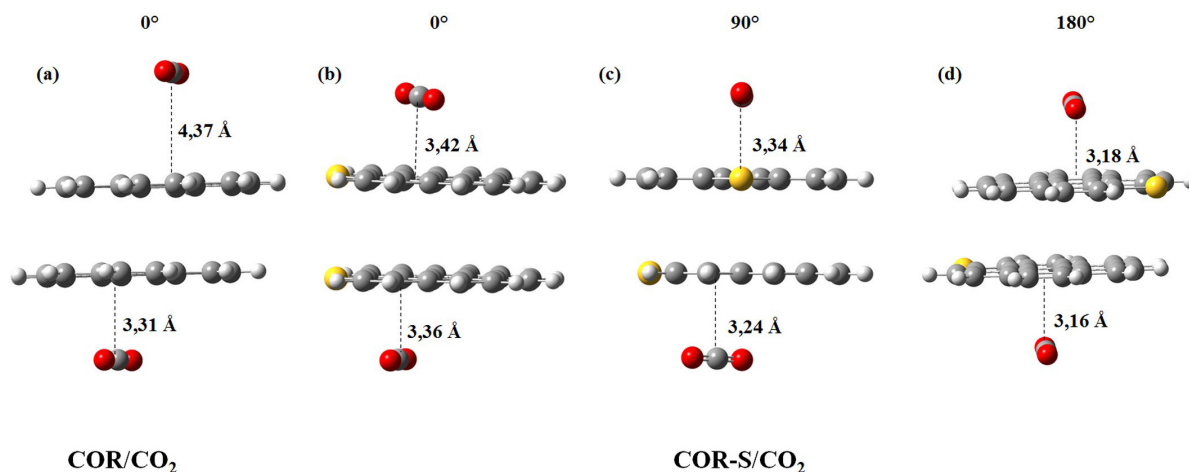


Figura 12. Estruturas de mais baixa energia dos complexos Dim/CO₂, onde (a) COR, (b-d) COR-S. Em destaque, as distâncias entre a molécula de CO₂ e as superfícies do dímero

O comportamento distinto das moléculas de CO₂ em relação a aproximação das estruturas pode estar atrelado à “quebra” da simetria que pode ter contribuído para a orientação relativa dos planos do coroneno. Nas conformações substituídas, os átomos de enxofre estão em distâncias diferentes em relação a molécula de CO₂, o que é corroborado pela análise QTAIM, que mostra diferentes interações do CO₂ dependendo da conformação do dímero. No dímero sem substituição, o deslocamento dos planos aromáticos pode ter contribuído para a diferença entre as aproximações observadas que fica mais claro na Tabela 5, onde podemos observar a análise conformacional dos dímeros de coroneno (COR) e de coroneno substituído pelo átomo de enxofre (COR-S) na presença do CO₂. A maior influência é percebida nos dímeros substituídos, onde na conformação $\theta = 180^\circ$ (Figura 12d), esse aumento foi de 9,61 kcal mol⁻¹ quando comparado a interação no dímero sem CO₂. Entretanto, esse aumento não foi suficiente para ultrapassar a interação no dímero de COR (-16,48 kcal mol⁻¹) que ainda é a maior e nem a conformação $\theta = 90^\circ$ (Figura 12c), que dentre as estruturas substituídas, obteve a maior interação com as moléculas de CO₂ (-16,20 kcal mol⁻¹).

Essa diferença fica mais evidente na análise QTAIM (Figura 13), onde foram avaliados apenas os BCPs entre o CO₂ e os dímeros, visto que estes foram mantidos fixos durante o processo de otimização. Os valores encontrados estão na faixa proposta pela literatura⁹³ que caracterizam interações fracas ($\sim 10^{-3}$ u.a. e positivas, respectivamente) e, assim como nos monômeros, a magnitude da interação vai depender da proximidade com a molécula de CO₂.

A partir dos valores de densidade eletrônica, é possível observar que a magnitude da interação C...C entre o átomo de carbono do CO₂ e o átomo de carbono dos monômeros nos dímeros é maior na interação da molécula com os dímeros substituídos do que no dímero sem substituição, logo, a funcionalização do coroneno altera apreciavelmente sua interação com CO₂, quando as estruturas estão agregadas.

A análise QTAIM no complexo COR/CO₂ (Figura 13a) mostra que existem três tipos diferentes de interação entre o CO₂ e o dímero COR. No monômero superior, a molécula interage pelos átomos de oxigênio formando dois pontos críticos, o O...C com BCP: $\rho = 0,0007$ e $\nabla^2\rho = +0,0030$ e o O...C com BCP: $\rho = 0,0008$ e $\nabla^2\rho = +0,0033$. Nota-se que a magnitude da interação CO₂/mon é a menor de todas as conformações e pode estar associado a distância entre a molécula e o CO₂ que é a maior encontrada dentre monômeros e dímeros ($d = 4,37 \text{ \AA}$). No monômero inferior, como a molécula de CO₂ está mais próxima, ela forma dois pontos críticos, de maior magnitude, sendo um O...C com BCP: $\rho = 0,0053$ u.a. e $\nabla^2\rho = +0,0169$ u.a. e um C...C com BCP: $\rho = 0,0053$ u.a. e $\nabla^2\rho = +0,0184$ u.a. No complexo COR-S/CO₂ (Figuras 13b-13d), a molécula de CO₂ também interagiu diferentemente com as superfícies do dímero. Na conformação $\theta = 0^\circ$ (Figura 13b), no monômero superior, a molécula interage pelos átomos de carbono formando um ponto crítico C...C BCP: $\rho = 0,0070$ u.a. e $\nabla^2\rho = +0,0264$ u.a. No monômero inferior, como a molécula de CO₂ está mais próxima, ela forma três interações, sendo uma C...C BCP: $\rho = 0,0071$ u.a. e $\nabla^2\rho = +0,0260$ u.a. e duas interações O...C BCP: $\rho = 0,0048$ u.a. e $\nabla^2\rho = +0,0166$ u.a.

Na conformação $\theta = 90^\circ$ (Figura 13c), que é o dímero de maior agregação, apresentou um novo tipo de interação, onde neste caso envolve diretamente o átomo de enxofre, o que não foi percebido somente pela avaliação da energia de interação e nem na interação da molécula de CO₂ com o monômero isolado, pois essa interação surge na interação da molécula com o dímero. No monômero inferior a molécula de CO₂ interage por meio de três diferentes tipos de interação: a primeira entre o O...S BCP: $\rho = 0,0050$ u.a. e $\nabla^2\rho = +0,0200$ u.a., a segunda entre C...C BCP: $\rho = 0,0067$ u.a. e $\nabla^2\rho = +0,0252$ u.a. e a terceira entre O...C BCP: $\rho = 0,0059$ u.a. e $\nabla^2\rho = +0,0208$ u.a. No monômero superior a molécula de CO₂ interage por meio de duas interações, entretanto um mesmo átomo de oxigênio forma duas

Tabela 5. Parâmetros estruturais para os dímeros de coroneno com e sem substituição na presença do CO₂

Conformação	$\theta / ^\circ$	D _{CO₂/mon} / Å		D _{CO₂S} / Å		E _{int} / (kcal mol ⁻¹)	
		Superior	inferior	Superior	inferior		
COR	SA	0	4,37	3,31	–	–	-16,48
COR-S	SA	0	3,42	3,36	4,37	3,97	-11,63
		180	3,18	3,16	4,72	4,72	-16,12
	CR	90	3,34	3,24	3,47	3,51	-16,20

COR: dímero de coroneno; COR-S: dímeros substituídos com um átomo de enxofre; SA: configuração sanduíche; CR: configuração cruzada; θ : ângulo diedro; D_{CO₂/mon}: distância entre cada monômero e uma molécula de CO₂; D_{CO₂S}: distância entre o átomo de enxofre presente no monômero e CO₂; E_{int}: energia de interação.

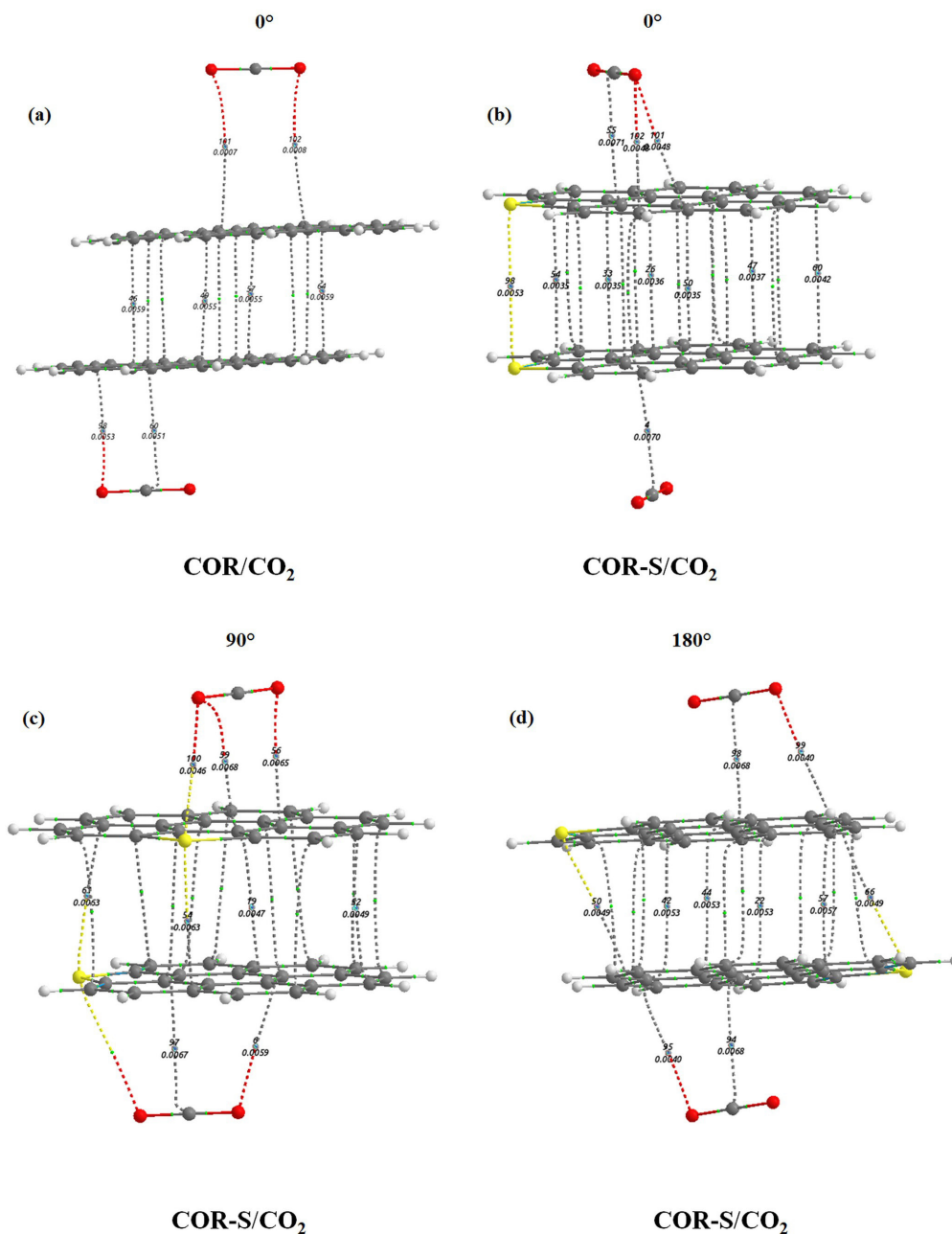


Figura 13. Esquemas dos BCPs(ρ) nos dímeros de COR (a) e COR-S (b-d). As esferas em verde representam os BCPs

interações distintas, sendo a primeira O...S BCP: $\rho = 0,0046$ u.a. e $\nabla^2\rho = +0,0193$ u.a. e a segunda O...C BCP: $\rho = 0,0068$ u.a. e $\nabla^2\rho = +0,0248$ u.a. O outro átomo de oxigênio forma uma interação O...C BCP: $\rho = 0,0065$ u.a. e $\nabla^2\rho = +0,0216$ u.a.

Na conformação $\theta = 180^\circ$ (Figura 13d), a interação entre as moléculas de CO₂ e os monômeros é a mesma, visto que elas possuem a distância CO₂/mon bem semelhante, onde a molécula de CO₂ e o monômero interagem formando dois pontos críticos, um entre os carbonos C...C BCP: $\rho = 0,0068$ u.a. e $\nabla^2\rho = +0,0260$ u.a. e um ponto crítico O...C BCP: $\rho = 0,0040$ u.a. e $\nabla^2\rho = +0,0134$ u.a. Estes resultados indicam que a orientação e distância do CO₂ em relação a cada anel do coroneno, gera diferentes BCP e, por consequência, interações mais efetivas ou não. As propriedades dos pontos críticos das estruturas estão disponíveis no material suplementar nas Tabelas 18S a 21S.

Como já mostrado nas seções anteriores, a análise das cargas atômicas parciais mostra que a adição da molécula de CO₂ promove uma redistribuição nas cargas atômicas nos complexos COR e

COR-S (Figura 14) e na própria molécula de CO₂. Este efeito está associado ao de polarização das moléculas no complexo, a medida que o CO₂ se aproxima das estruturas ele induz uma redistribuição de cargas parciais.

Essa variação pode influenciar no processo de desagregação realizada por um inibidor, pois o conhecimento destas características facilita uma remoção mais pontual da agregação, otimizando o trabalho numa linha de produção do óleo. Um dímero formado por estruturas negativas precisará de um inibidor com caráter ácido, assim como um dímero positivo precisará de um inibidor com caráter alcalino.

No complexo do dímero COR/CO₂ (Figura 14a), a magnitude das cargas parciais sobre os átomos de carbono muda quando comparado ao dímero de COR, sendo a ordem de grandeza das cargas maior (+0,757 \bar{e}) e mais positiva do que no dímero sem a influência do CO₂ (+0,268 \bar{e}). Após adsorver no dímero de COR, o CO₂ apresenta um aumento em sua carga parcial (carga no CO₂ superior = -0,016 \bar{e} e

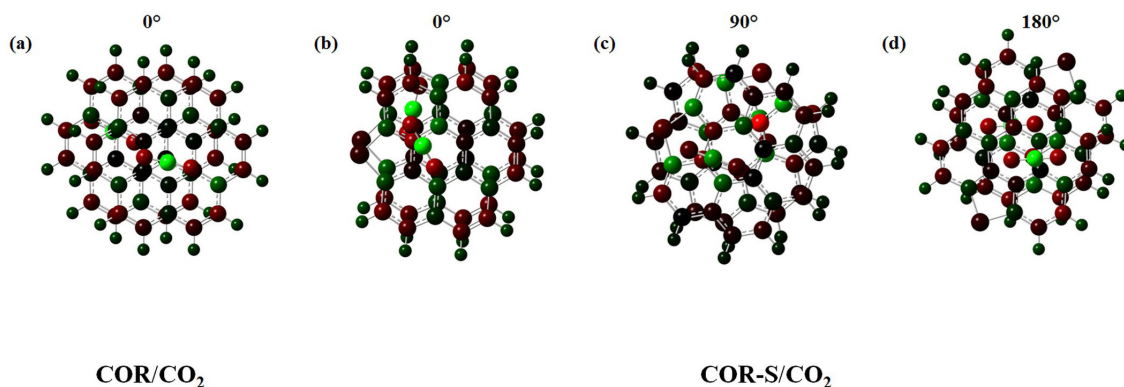


Figura 14. Esquema da distribuição de cargas nos complexos DIM/CO₂ (calculadas pelo método MSK): COR (a), COR-S (b-d)

carga no CO₂ inferior = $-0,026 \text{ e}$) quando comparado a adsorção no monômero isolado (carga total = $-0,005 \text{ e}$) e esse aumento é mais significativo na molécula mais próxima do dímero.

Nos dímeros substituídos pelo átomo de enxofre, é possível observar a variação na magnitude das cargas dependendo da posição do heteroátomo, assim como nos dímeros sem a influência do CO₂. Esta característica fica mais evidente na conformação $\theta = 0^\circ$ (Figura 14b), onde na ausência do CO₂, existia uma simetria entre as cargas parciais, e cada monômero apresentou a mesma distribuição de cargas, o que muda com a aproximação do CO₂, que quebra esta simetria, criando um reordenamento das cargas parciais de acordo com a posição relativa do CO₂. A carga do átomo de enxofre, que antes era igual, passa a ter valores distintos, $q_{S_{\text{superior}}} = -0,160 \text{ e}$ e $q_{S_{\text{inferior}}} = -0,143 \text{ e}$ e maiores do que no dímero sem a presença do CO₂ ($q_S = -0,128 \text{ e}$), e quanto mais distante da molécula de CO₂, mais negativa é a carga sobre o heteroátomo. A magnitude das cargas parciais muda quando comparado ao dímero sem CO₂, sendo maior ($+0,801 \text{ e}$) e mais positiva. Após adsorver no dímero nesta conformação, o CO₂ apresenta um aumento em sua carga parcial (carga no CO₂ superior = $-0,053 \text{ e}$ e carga no CO₂ inferior = $-0,051 \text{ e}$) quando comparado a adsorção no monômero isolado (carga total = $-0,013 \text{ e}$) e esse aumento é mais significativo na molécula mais distante do dímero.

Na conformação $\theta = 90^\circ$ (Figura 14c), a estrutura mais agregada dentre as substituídas, a magnitude das cargas parciais aumenta bastante quando comparado ao dímero sem CO₂, sendo maior ($+0,561 \text{ e}$) e mais positiva do que no dímero sem a influência do CO₂ ($+0,486 \text{ e}$). A carga do átomo de enxofre fica mais negativa em ambos os monômeros e passa a ter valores distintos, $q_{S_{\text{superior}}} = -0,473 \text{ e}$ e $q_{S_{\text{inferior}}} = -0,503 \text{ e}$ do que no dímero ($q_S = -0,373 \text{ e}$) e quanto mais distante da molécula de CO₂, menos negativa é a carga do heteroátomo. Após adsorver no dímero nesta conformação, o CO₂ apresenta diferentes variações em sua carga parcial (carga no CO₂ superior = $-0,031 \text{ e}$ e carga no CO₂ inferior = $-0,006 \text{ e}$) quando comparado a adsorção no monômero isolado (carga total = $-0,013 \text{ e}$) o aumento é mais significativo na molécula mais distante do dímero, visto que na mais próxima ocorre uma diminuição.

Na conformação $\theta = 180^\circ$ (Figura 14d), a magnitude das cargas parciais muda quando comparado ao dímero sem CO₂, sendo maior ($+0,797 \text{ e}$) e mais positiva do que no dímero sem a influência do CO₂ ($+0,328 \text{ e}$). A carga do átomo de enxofre aumenta ($q_{S_{\text{superior}}} = -0,130$ contra $-0,099 \text{ e}$ e $q_{S_{\text{inferior}}} = -0,133$ contra $-0,089 \text{ e}$) e, quanto mais próxima da molécula de CO₂, mais negativa é a carga do heteroátomo. Após adsorver no dímero nesta conformação, o CO₂ apresenta um aumento em sua carga parcial (carga no CO₂ = $-0,039 \text{ e}$) quando comparado a adsorção no monômero isolado (carga total = $-0,013 \text{ e}$) e é a mesma para ambas as moléculas de CO₂. Os valores de todas as cargas encontradas estão disponíveis no material suplementar nas Tabelas 16S e 17S.

A análise NCI expressa pelos gráficos em 2D do RDG (Figuras 15a-15d) mostra que a interação das moléculas de CO₂ com os dímeros é de magnitude fraca, representada pelo pico verde na região de baixa densidade e corroborado pela presença da região verde entre a molécula e o monômero conforme os gráficos em 3D (Figuras 15e-15h). Além disso, a magnitude dessa interação diminui com a distância entre a molécula de CO₂ e o dímero, pois quanto mais próximo do dímero, mais evidente e uniforme fica o gráfico de densidade entre as estruturas.

A presença do pico vermelho indica uma repulsão estérica causada pela proximidade entre os anéis aromáticos e o efeito do átomo de enxofre no anel o qual ele está substituído, não tendo sido encontrado entre a molécula de CO₂ e os dímeros.

CONCLUSÕES

Neste trabalho, o método CAM-B3LYP-D3 foi empregado para estudar o efeito da funcionalização de um modelo representativo de asfaltenos e assim avaliar a influência na agregação, na ausência e presença da molécula de CO₂. Os resultados mostraram que a funcionalização do coroneno, por um átomo de enxofre, altera a parte aromática e eletrostática da estrutura isolada. Entretanto, a funcionalização não altera o tipo de interação entre os monômeros, visto que elas permanecem predominantemente interações de van der Waals. Essas interações foram mais fracas nos dímeros substituídos com o átomo de enxofre do que no dímero não substituído, como mostraram as análises de energia de interação, mapa de potencial eletrostático, análise topológica via métodos QTAIM e NCI.

Quando a influência do CO₂ é avaliada em conjunto a funcionalização, a funcionalização não altera apreciavelmente a interação do CO₂ com os monômeros isolados. Entretanto, nos dímeros a posição do heteroátomo influencia diretamente a interação com o CO₂, ainda que não seja suficiente para alterar a magnitude de interação. Contudo, a análise da distribuição de cargas mostrou que a presença do CO₂ induziu, em todos os sistemas, um aumento das diferenças de cargas, seja positiva ou negativa. Nas estruturas mais agregadas, complexos COR/CO₂ e COR-S/CO₂ (conformação $\theta = 90^\circ$), essa variação ficou mais positiva que na ausência do CO₂. O conhecimento destas características facilita uma remoção mais pontual da agregação, otimizando o trabalho numa linha de produção do óleo, ao utilizar, nestes casos em específico, inibidores com caráter alcalino por exemplo.

Por este motivo, a presença do heteroátomo de enxofre nos asfaltenos não deve ser negligenciada, visto que afeta as interações com CO₂, apesar da dimerização e, por consequência, agregação asfáltica serem pouco afetadas pela presença de um átomo de enxofre.

Como próximos passos, é importante investigar se a quantidade de substituintes afeta a agregação, se o efeito dos átomos de enxofre em

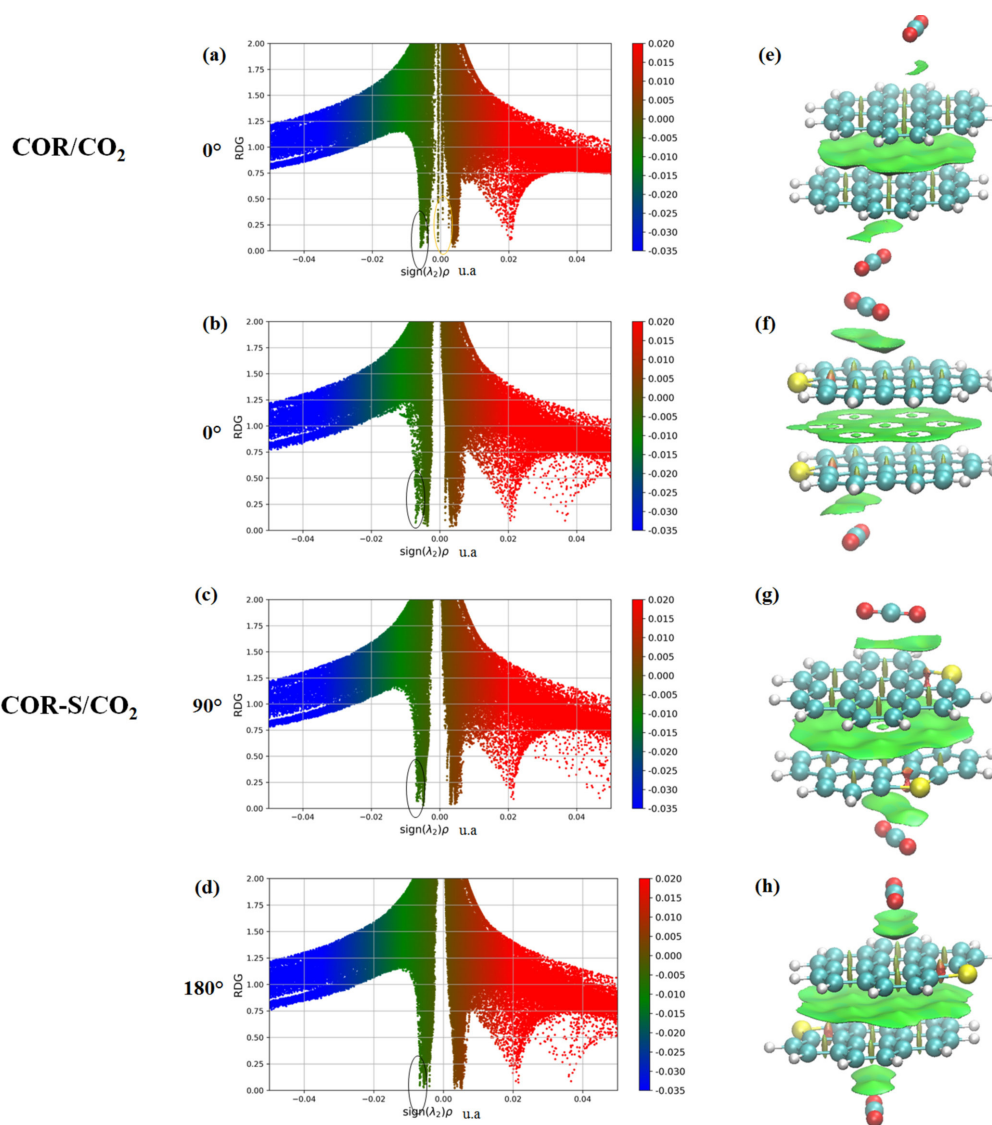


Figura 15. (a-d) Diagramas de $s(\text{sign}(\lambda_2)\rho)$ para os complexos DIM/CO₂, e (e-h) isosuperfícies RDG dos complexos DIM/CO₂. A isosuperfície tem como $s = 0.6$ e foi colorida de acordo com o esquema RGB variando entre 0,020 e -0,035 u.a.

cadeias laterais tem algum impacto na agregação e estudar diferentes heteroátomos como oxigênio e nitrogênio.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Algumas imagens dos sistemas e alguns dados utilizados neste trabalho estão disponíveis em <http://quimicanova.sbjq.org.br>, na forma de arquivo PDF, com acesso livre.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código Financeiro 001, e a FAPERJ pelo financiamento deste estudo.

REFERÊNCIAS

1. Fawzy, S.; Osman, A. I.; Doran, J.; Rooney, D. W.; *Environ. Chem. Lett.* **2020**, *18*, 2069. [Crossref]
2. Hanifa, M.; Agarwal, R.; Sharma, U.; Thapliyal, P. C.; Singh, L. P.; *J. CO2 Util.* **2023**, *67*, 102292. [Crossref]
3. Cox, P. M.; Betts, R. A.; Jones, C. D.; Spall, S. A.; Totterdell, I. J.; *Nature* **2000**, *408*, 184. [Crossref]
4. Tsai, D.; Potenza, R.; Quintana, G.; Cardoso, A. M.; Barcellos e Silva, F.; Graces, I.; Carvalho, K.; Zimbres, B.; Silva, C.; Silva-Junior, C. H. L.; Souza, E.; Shimbo, J.; Alencar, A.; Angelo, C.; Herschmann, S.; Araújo, S.; *Análise das Emissões de Gases de Efeito Estufa e suas Implicações para as Metas Climáticas do Brasil 1970-2022*; Sistema de Estimativas de Emissões e Remoções de Gases de Efeito Estufa (SEEG), Piracicaba, Brasil, 2023. [Link] acessado em agosto 2024
5. Meylan, F. D.; Moreau, V.; Erkman, S.; *J. CO2 Util.* **2015**, *12*, 101. [Crossref]
6. Liu, B.; Li, J.; Qi, C.; Li, X.; Mai, T.; Zhang, J.; *RSC Adv.* **2017**, *7*, 50786. [Crossref]
7. Zanganeh, P.; Dashti, H.; Ayatollahi, S.; *Fuel* **2015**, *160*, 132. [Crossref]
8. Mac Dowell, N.; Fennell, P. S.; Shah, N.; Maitland, G. C.; *Nat. Clim. Change* **2017**, *7*, 243. [Crossref]
9. Afonso, J. C.; Pereira, K. S.; *Quim. Nova* **2010**, *33*, 957. [Crossref]
10. Santos, I. G. A.; Wisniewski Junior, A.; *Rev. Virtual Quim.* **2023**, *15*, 553. [Crossref]
11. Sedghi, M.; Goual, L.; Welch, W.; Kubelka, J.; *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 5765. [Crossref]

12. Azevedo, D. A.; da Silva, T. F.; da Silva, D. B.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 1770. [Crossref]
13. de Moura, L. G. M.; Rolemberg, Pinheiro, M. P.; Ramos, A. C. S.; dos Santos, M. F. P.; Zilio, E. L.; *Quim. Nova* **2011**, *34*, 226. [Crossref]
14. Zendejboudi, S.; Shafiei, A.; Bahadori, A.; James, L. A.; Elkamel, A.; Lohi, A.; *Chem. Eng. Res. Des.* **2014**, *92*, 857. [Crossref]
15. Soleymanzadeh, A.; Yousefi, M.; Kord, S.; Mohammadzadeh, O.; *J. Pet. Explor. Prod. Technol.* **2019**, *9*, 1375. [Crossref]
16. Dastjerdi, M. V.; Sayahi, H.; Koochaki, A.; Jamshidi, Z.; *Colloids Surf., A* **2023**, *671*, 131660. [Crossref]
17. Li, B.; Liu, G.; Xing, X.; Chen, L.; Lu, X.; Teng, H.; Wang, J.; *J. CO₂ Util.* **2019**, *33*, 303. [Crossref]
18. Lei, H.; Pingping, S.; Ying, J.; Jigen, Y.; Shi, L.; Aifang, B.; *Petroleum Exploration and Development* **2010**, *37*, 349. [Crossref]
19. Cruz, A. A.; Amaral, M.; Santos, D.; Palma, A.; Franceschi, E.; Borges, G. R.; Coutinho, J. A. P.; Palácio, J.; Dariva, C.; *J. Supercrit. Fluids* **2019**, *143*, 24. [Crossref]
20. Mahdavi, S.; Jalilian, M.; Dolati, S.; *Fuel* **2024**, *368*, 131574. [Crossref]
21. Henriques, C. B.; Winter, A.; Koroishi, E. T.; Maciel Filho, R.; Bueno, M. I. M. S.; *Quim. Nova* **2011**, *34*, 424. [Crossref]
22. de Moura, L. G. M.; Rosa, P. T. V.; *Quim. Nova* **2018**, *41*, 157. [Crossref]
23. Dickie, J. P.; Yen, T. F.; *Anal. Chem.* **1967**, *39*, 1847. [Crossref]
24. Balestrin, L. B. S.; Loh, W.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2020**, *31*, 230. [Crossref]
25. Mullins, O. C.; Sabbah, H.; Eyssautier, J.; Pomerantz, A. E.; Barré, L.; Andrews, A. B.; Ruiz-Morales, Y.; Mostowfi, F.; McFarlane, R.; Goual, L.; Lepkowitz, R.; Cooper, T.; Orbulescu, J.; Leblanc, R. M.; Edwards, J.; Zare, R. N.; *Energy Fuels* **2012**, *26*, 3986. [Crossref]
26. Carauta, A. N. M.; Correia, J. C. G.; Seidl, P. R.; Silva, D. M.; *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2005**, *755*, 1. [Crossref]
27. Castellano, O.; Gimon, R.; Soscun, H.; *Energy Fuels* **2011**, *25*, 2526. [Crossref]
28. Gray, M. R.; Tykwinski, R. R.; Stryker, J. M.; Tan, X.; *Energy Fuels* **2011**, *25*, 3125. [Crossref]
29. Sodero, A. C. R.; Silva, H. S.; Level, P. G.; Bouyssiere, B.; Korb, J.-P.; Carrier, H.; Alfarra, A.; Bégué, D.; Baraille, I.; *Energy Fuels* **2016**, *30*, 4758. [Crossref]
30. Silva, H. S.; Sodero, A. C. R.; Bouyssiere, B.; Carrier, H.; Korb, J.-P.; Alfarra, A.; Vallverdu, G.; Bégué, D.; Baraille, I.; *Energy Fuels* **2016**, *30*, 5656. [Crossref]
31. Ekramipooya, A.; Valadi, F. M.; Farisabadi, A.; Gholami, M. R.; *J. Mol. Liq.* **2021**, *334*, 116109. [Crossref]
32. Rashid, Z.; Wilfred, C. D.; Gnanasundaram, N.; Arunagiri, A.; Murugesan, T.; *J. Pet. Sci. Eng.* **2019**, *176*, 249. [Crossref]
33. Zaluzec, N. J.; Janssen, A.; Kulzick, M. A.; Burke, M. G.; *Microsc. Microanal.* **2017**, *23*, 932. [Crossref]
34. Pomerantz, A. E.; Seifert, D. J.; Bake, K. D.; Craddock, P. R.; Mullins, O. C.; Kodalen, B. G.; Mitra-Kirtley, S.; Bolin, T. B.; *Energy Fuels* **2013**, *27*, 4604. [Crossref]
35. Hammond, C. B.; Aghaaminhi, M.; Sharma, S.; Shen, C.; Chen, H.; Wu, L.; *Langmuir* **2022**, *38*, 6896. [Crossref]
36. Zhang, Y.; Siskin, M.; Gray, M. R.; Walters, C. C.; Rodgers, R. P.; *Energy Fuels* **2020**, *34*, 9094. [Crossref]
37. Rakotondrandany, F.; Fenniri, H.; Rahimi, P.; Gawrys, K. L.; Kilpatrick, P. K.; Gray, M. R.; *Energy Fuels* **2006**, *20*, 2439. [Crossref]
38. da Costa, L. M.; Stoyanov, S. R.; Gusarov, S.; Tan, X.; Gray, M. R.; Stryker, J. M.; Tykwinski, R.; Carneiro, J. W. M.; Seidl, P. R.; Kovalenko, A.; *Energy Fuels* **2012**, *26*, 2727. [Crossref]
39. da Costa, L. M.; Stoyanov, S. R.; Gusarov, S.; Seidl, P. R.; Carneiro, J. W. M.; Kovalenko, A.; *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 896. [Crossref]
40. Ruiz-Morales, Y.; Miranda-Olvera, A. D.; Portales-Martínez, B.; Domínguez, J. M.; *Energy Fuels* **2019**, *33*, 7950. [Crossref]
41. Lee, J.-S. M.; *Nat. Rev. Mater.* **2023**, *8*, 223. [Crossref]
42. Zheng, Z.; Wang, H.; *Chem. Phys. Lett.* **2019**, *721*, 33. [Crossref]
43. Velázquez-López, L. F.; Pacheco-Ortín, S.-M.; Mejía-Olvera, R.; Agacino-Valdés, E.; *J. Mol. Model.* **2019**, *25*, 91. [Crossref]
44. dos Santos, T. C.; Mancera, R. C.; Rocha, M. V. J.; da Silva, A. F. M.; Furtado, I. O.; Barreto, J.; Stavale, F.; Archanjo, B. S.; de Carneiro, J. W. M.; Costa, L. T.; Ronconi, C. M.; *J. CO₂ Util.* **2021**, *48*, 101517. [Crossref]
45. Osouledini, N.; Rastegar, S. F.; *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2019**, *232*, 105. [Crossref]
46. Hohenberg, P.; Kohn, W.; *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864. [Crossref]
47. Kohn, W.; Sham, L. J.; *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133. [Crossref]
48. Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H.; *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104. [Crossref]
49. Bader, R. F. W.; *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*; Oxford University Press: Oxford, 1990. [Crossref]
50. Johnson, E. R.; Keinan, S.; Mori-Sánchez, P.; Contreras-García, J.; Cohen, A. J.; Yang, W.; *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6498. [Crossref]
51. Podeszwa, R.; Rice, B. M.; Szalewicz, K.; *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 115503. [Crossref]
52. Podeszwa, R.; *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 044704. [Crossref]
53. Laeber, K. F. P.; Prates, L. M.; Cruz, M. T. M.; Carauta, A. N. M.; Seidl, P. R.; *XX Simpósio Brasileiro de Química Teórica*; João Pessoa, Brasil, 2019, p. 76. [Link] acessado em Agosto 2024.
54. Gusarov, S.; Pujari, B. S.; Kovalenko, A.; *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 1478. [Crossref]
55. Tawada, Y.; Tsuneda, T.; Yanagisawa, S.; Yanai, T.; Hirao, K.; *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 8425. [Crossref]
56. Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C.; *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51. [Crossref]
57. Glukhovtsev, M. N.; Pross, A.; McGrath, M. P.; Radom, L.; *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 1878. [Crossref]
58. Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A.; *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654. [Crossref]
59. Curtiss, L. A.; McGrath, M. P.; Blaudeau, J.-P.; Davis, N. E.; Binning Jr., R. C.; Radom, L.; *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 6104. [Crossref]
60. Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A.; *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650. [Crossref]
61. McLean, A. D.; Chandler, G. S.; *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639. [Crossref]
62. Boys, S. F.; Bernardi, F.; *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553. [Crossref]
63. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J.; *Gaussian 16, Revision C.01*; Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2016.
64. Kumar, P. S. V.; Raghavendra, V.; Subramanian, V.; *J. Chem. Sci.* **2016**, *128*, 1527. [Crossref]
65. Singh, U. C.; Kollman, P. A.; *J. Comput. Chem.* **1984**, *5*, 129. [Crossref]
66. Besler, B. H.; Merz Jr., K. M.; Kollman, P. A.; *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 431. [Crossref]

67. Keith, T. A.; *AIMAll*, version 19.10.12; TK Gristmill Software, Overland Park, KS, USA, 2019.
68. Kruszewski, J.; Krygowski, T. M.; *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 3839. [Crossref]
69. Krygowski, T. M.; *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1993**, *33*, 70. [Crossref]
70. Lu, T.; Chen, F.; *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 580. [Crossref]
71. Armaković, S.; Armaković, S. J.; *Mol. Simul.* **2024**, *50*, 560. [Crossref]
72. Armaković, S.; Armaković, S. J.; *Mol. Simul.* **2023**, *49*, 117. [Crossref]
73. Stone, J.; Gullingsrud, J.; Grayson, P.; Schulten, K. Em *2001 ACM Symposium on Interactive 3D Graphics*; Hughes, J. F.; Séquin, C. H., orgs.; ACM SIGGRAPH: New York, 2001.
74. Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K.; *J. Mol. Graph.* **1996**, *14*, 33. [Crossref]
75. Robertson, J. M.; White, J. G.; *J. Chem. Soc.* **1945**, 607. [Crossref]
76. Trinajstić, N.; *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9*, 1529. [Crossref]
77. Wang, H.; Xu, H.; Jia, W.; Liu, J.; Ren, S.; *Energy Fuels* **2017**, *31*, 2488. [Crossref]
78. Wheeler, S. E.; Houk, K. N.; *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 2301. [Crossref]
79. Köse, M. E.; *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 12503. [Crossref]
80. Zeng, Y.; Zhang, X.; Li, X.; Meng, L.; Zheng, S.; *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 1080. [Crossref]
81. Palusiak, M.; Krygowski, T. M.; *Chem. - Eur. J.* **2007**, *13*, 7996. [Crossref]
82. Cunha, S.; *Quim. Nova* **2018**, *41*, 825. [Crossref]
83. Caramori, G. F.; de Oliveira, K. T.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 1871. [Crossref]
84. Kumar, A.; Duran, M.; Solà, M.; *J. Comput. Chem.* **2017**, *38*, 1606. [Crossref]
85. Clar, E. Em *Mobile Source Emissions Including Polycyclic Organic Species*; Rondia, D.; Cooke, M.; Haroz, R. K., eds.; Springer: Dordrecht, 1983, p. 49. [Crossref]
86. Solà, M.; *Front. Chem.* **2013**, *1*, 22. [Crossref]
87. Dappe, Y. J.; Andersen, M.; Balog, R.; Hornekær, L.; Bouju, X.; *Phys. Rev. B* **2015**, *91*, 045427. [Crossref]
88. Walzer, K.; Sternberg, M.; Hietschold, M.; *Surf. Sci.* **1998**, *415*, 376. [Crossref]
89. Karelson, M.; Lobanov, V. S.; Katritzky, A. R.; *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1027. [Crossref]
90. Ejub, G. W.; Nya, F. T.; Djongyang, N.; Ndjaka, J. M. B.; *SN Appl. Sci.* **2020**, *2*, 1247. [Crossref]
91. Chen, D.; Wang, H.; *Proc. Combust. Inst.* **2019**, *37*, 953. [Crossref]
92. Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Ramos, M. N.; *Quim. Nova* **2010**, *33*, 1155. [Crossref]
93. Koch, U.; Popelier, P. L. A.; *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9747. [Crossref]
94. Adkins, E. M.; Giaccari, J. A.; Miller, J. H.; *Proc. Combust. Inst.* **2017**, *36*, 957. [Crossref]
95. Arango Hoyos, B. E.; Osorio, H. F.; Valencia Gómez, E. K.; Guerrero Sánchez, J.; Del Canto Palominos, A. P.; Larrain, F. A.; Prías Barragán, J. J.; *Sci. Rep.* **2023**, *13*, 14476. [Crossref]