MARCO AURÉLIO EUFLAUZINO MARIA

SIMULAÇÃO DA NANOESTRUTURAÇÃO DE NANOFOLHAS DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO ATRAVÉS DE DINÂMICA MOLECULAR

Bauru

2015

MARCO AURÉLIO EUFLAUZINO MARIA

SIMULAÇÃO DA NANOESTRUTURAÇÃO DE NANOFOLHAS DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO ATRAVÉS DE DINÂMICA MOLECULAR

Trabalho apresentado como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Antonio Riul Jr. e coorientação do Prof. Dr. Douglas Soares Galvão.

Bauru

2015

Maria, Marco Aurélio Euflauzino.

Simulação da Nanoestruturação de Óxido de Grafeno Reduzido Através de Dinâmica Molecular / Marco Aurélio Euflauzino Maria, 2015

60 f. : il.

Orientador: Antonio Riul Junior

Tese (Doutorado)–Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2015

1. Nanoestruturação. 2. Dinâmica Molecular. 3. Óxido de Grafeno Reduzido . I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

unesp UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CAMPUS DE BAURU
FACULDADE DE CIENCIAS DE BAURU

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE MARCO AURÉLIO EUFLAUZINO MARIA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIENCIAS DE BAURU.

Aos 26 dias do mês de outubro do ano de 2015, às 10:00 horas, no(a) Anfiteatro da Pós-graduação, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. ANTONIO RIUL JÚNIOR do(a) Instituto de Física Gleb Wataghin / Universidade Estadual de Campinas, Prof. Dr. ALEXYS BRUNO ALFONSO do(a) Departamento de Matemática / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. AUGUSTO BATAGIN NETO do(a) Coordenadoria de Curso de Engenharia de Produção / Unidade de Itapeva, Prof. Dr. CRISTIANO WOELLNER do(a) Instituto de Física Gleb Wataghin / Universidade Estadual de Campinas, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de MARCO AURÉLIO EUFLAUZINO MARIA, intitulado "SIMULAÇÃO DA NANOESTRUTURAÇÃO DE NANOFOLHAS DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO EM FILMES AUTOMONTADOS (LAYER-BY-LAYER) ATRAVÉS DE DINÂMICA MOLECULAR". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Antônio Riul Júnior
Prof. Dr. ANTONIO RIUL JÚNIOR

Bruno
Prof. Dr. ALEXYS BRUNO ALFONSO

Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO

Prof. Dr. AUGUSTO BATAGIN NETO

Woellner
Prof. Dr. CRISTIANO WOELLNER

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida, pela força e orientação em cada momento da mesma;

À minha esposa Gizela pela paciência, compreensão e apoio;

Aos meus pais (Marta e José), irmãos (Silvio e Rafael) e demais familiares pelo apoio;

Ao Prof. Antonio Riul Junior (Totó) pela orientação, estímulo, paciência e principalmente pela amizade;

Ao Prof. Douglas Galvão pelo apoio e orientação;

Agradeço enormemente ao Prof. Alexandre Fonseca, o Dr. Gustavo Brunetto, e o Dr. Cristiano Woellner pela inestimável ajuda no desenvolvimento dos trabalhos;

À Dra. Celina Miyazaki pelo desenvolvimento e discussões sobre o trabalho experimental;

Aos amigos Rogério Hoffart e Mateus Laranjeira pelo apoio e compreensão;

Aos Profs. Alexys Bruno, André Malvezzi, Luis Scalvi, Paulo Noronha, Francisco Lavarda e Augusto Batagin pela amizade e apoio;

À Regiane e esposo, e todos os participantes do grupo de estudos (na casa de Rosana e Acácio) pela amizade e apoio;

A todos os meus amigos e colegas;

Agradeço a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização do trabalho aqui apresentado e que, por uma razão óbvia, não pude aqui citar todos os nomes.

“Ora, a fé é a certeza de coisas que se esperam, a convicção de fatos que não se vêem.”

Hebreus 11:1

RESUMO

Estudamos a nanoestruturação de uma nanofolha de óxido de grafeno reduzido “envelopada” com o polímero poliestireno sulfonado de sódio (GPSS) através de simulação computacional. Demos um primeiro passo no estudo sobre a formação das nanofolhas de GPSS, pois futuramente pretendemos estudar filmes automontados de GPSS depositados sobre uma membrana de Nafion®. A motivação é uma melhor compreensão do mecanismo de redução da passagem de metanol e aumento da condução de íons H^+ observada experimentalmente em uma célula combustível de metanol direto realizado pela Dra. Celina Miyazaki (POSMAT/UNESP). Neste trabalho, realizamos a simulação de uma nanofolha de óxido de grafeno reduzido (rGO) que se aproximasse o máximo possível daquela obtida experimentalmente, contendo defeitos (vacâncias) e os grupos químicos hidroxila, epóxido, carboxila e carbonila, resultantes da síntese química. Adicionalmente, verificamos como o rGO fica “envelopado” pelo polímero PSS, mesmo na presença de água, ocorrendo isso principalmente devido à atração eletrostática entre os oxigênios presentes no PSS com os hidrogênios pertencentes aos grupos hidroxila e carboxila da nanofolhas de rGO. Observou-se que esse “envelopamento” é favorecido pela presença de água. Essas observações corroboram com os resultados experimentais.

ABSTRACT

We studied the nanostructuration of reduced graphene oxide nanoplatelets wrapped by the polymer poly (sodium4 styrenesulfonate) (GPSS), using computational simulation. A first step was taken for the study about formation of GPSS nanoplatelets, using computational simulation, as we intend to study in a near future a self-assembled film of GPSS deposited onto Nafion® membranes. The motivation is a better comprehension of the blocking barrier mechanism to the passage of methanol and increasing the H^+ ions conductivity observed experimentally in a direct methanol fuel cell setup made by Dra Celina M. Miyazaki (POSMAT, UNESP). We have made here the simulation of a reduced graphene oxide (rGO) nanoplatelet closer to that obtained experimentally, having defects (vacancies) and hydroxyl, epoxy, carboxyl and carbonyl chemical groups, resultant from the chemical synthesis. In addition, it was verified how rGO is surrounded by the PSS polymer, even in the presence of water, putting the system as close as possible to the experimental condition. The “enveloping” of rGO by PSS happened mainly by electrostatic attraction between oxygen atoms present in PSS with hydrogen atoms present at hydroxyl and carbonyl groups in rGO, and it was favored by the presence of water. These observations are corroborated by the experimental results.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 7

1.1 FILMES AUTOMONTADOS POR ADSORÇÃO FÍSICA 11
1.2 GRAFENO E ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO 12

2 MATERIAIS E MÉTODOS 15

2.1 MECÂNICA MOLECULAR 15
2.2 DINÂMICA MOLECULAR 20
2.3 LAMMPS 24

3. AMBIENTE DE SIMULAÇÃO 24

3.1 TERMOSTATO E BAROSTATO 24
3.2 ALGORITMO DE INTEGRAÇÃO 25

4 CONSTRUÇÃO/ MODELAGEM DO SISTEMA E SIMULAÇÃO 26

4.1 SISTEMA NANOFOLHA DE rGO - PSS 26
4.2 SISTEMA NANOFOLHA DE rGO- PSS- ÁGUA 32
4.3 SIMULAÇÃO 32

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES 33

5.1 PARÂMETROS DE ANÁLISE 33
5.2 RESULTADOS rGO – PSS – ÁGUA 35

6. CONCLUSÕES 48

7. PERSPECTIVA DE TRABALHOS FUTUROS 49

9. REFERÊNCIAS 50

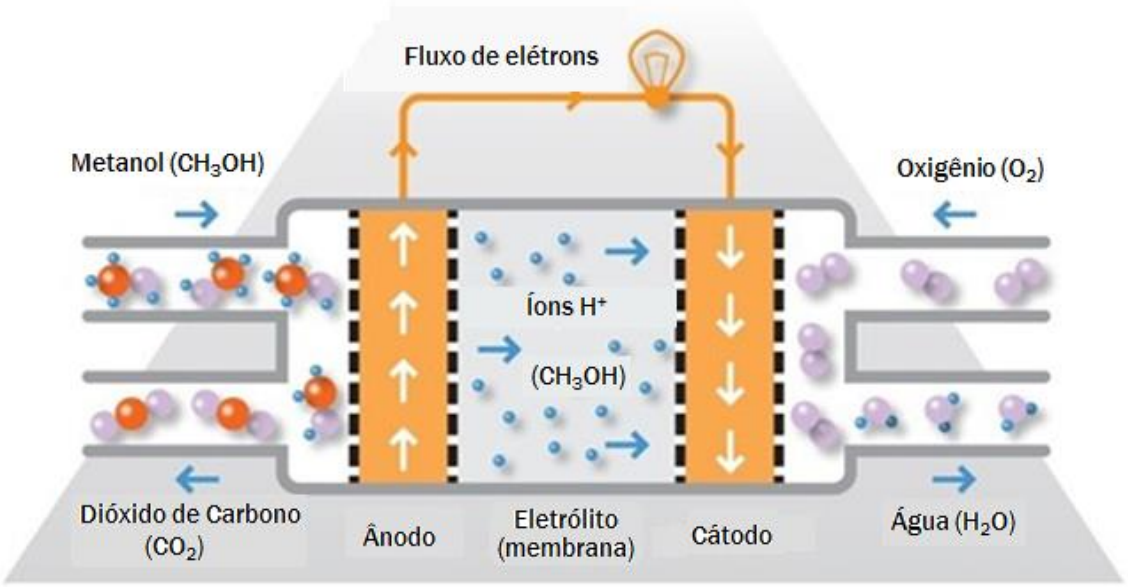
ANEXO 1 – MODELO DA ÁGUA 58

1. INTRODUÇÃO

Este trabalho tem como objetivo estudar a nanoestruturação (através da análise da conformação espacial) do polímero poliestireno sulfonado de sódio (PSS) sobre nanofolhas de óxido de grafeno reduzido (rGO, do inglês *reduced graphene oxide*) em meio aquoso. Denominaremos GPSS o sistema composto por uma nanofolha de rGO "envelopada" por PSS. A importância deste estudo deve-se ao fato de o GPSS ser a base para a formação de filmes ultrafinos automontados a partir de adsorção física (LbL, do inglês *layer-by-layer*) juntamente com o polímero poli(cloridrato de alilamina) (PAH). Recentemente, a Dra. Celina Miyazaki (MIYAZAKI, 2014) observou que filmes LbL $(PAH/GPSS)_n$, sendo *n* o número de bicamadas depositadas sobre uma membrana de Nafion®, melhoram o bloqueio à permeação do metanol com o aumento da condução de íons H^+ em uma célula a combustível de metanol direto (DMFC, do inglês *Direct Methanol Fuel Cell*). O termo direto (*Direct*) refere-se à forma como o combustível (metanol) é utilizado na célula, isto é, sem a necessidade de qualquer outro processo (reforma) para a obtenção de íons de hidrogênio (H^+).

Uma célula a combustível é um sistema que tem por finalidade a conversão de energia química em energia elétrica (O'HAYRE et al., 2006). Uma DMFC realiza esse processo de conversão a partir da oxidação do metanol (combustível) no ânodo, liberando elétrons que percorrerão um circuito elétrico externo, e íons H^+ que migrarão do ânodo em direção ao cátodo através um meio eletrólito (membrana de troca iônica). No cátodo os elétrons se recombinam com os íons H^+ na presença de oxigênio, resultando na formação de água. Um esquema simplificado desse processo está ilustrado na Figura 1.

Figura 1. Esquema simplificado de operação de uma célula a combustível de metanol direto (DMFC). A oxidação do metanol (CH_3OH) no ânodo libera elétrons, que percorrem um circuito elétrico externo, enquanto íons H^+ permeiam a membrana de troca iônica (meio eletrólito) até alcançar o cátodo. O efeito de *crossover* está ilustrado por moléculas de metanol que atravessam a membrana na direção do cátodo.



Fonte: Adaptado de ("Fuel Cell Today, the leading authority on fuel cells", [s.d.]).

O interesse por este tipo de célula a combustível é que há a liberação de seis elétrons durante a oxidação do metanol, o que representa uma alta densidade de energia com pouco volume de material (ANTONUCCI et al., 1999; FALCÃO et al., 2015; HAMNETT, 1997; HEINZEL; BARRAGÁN, 1999; LIU et al., 2006; MONDAL; SOAM; KUNDU, 2015; REN et al., 2000a). Entretanto, um dos problemas que impedem a inserção desse tipo de célula a combustível no mercado de energia é a migração de metanol presente no ânodo para o cátodo (mostrada na Figura 1), efeito conhecido como *crossover* (HEINZEL; BARRAGÁN, 1999). O *crossover* do metanol inviabiliza a comercialização das DMFCs, pois ao chegar ao cátodo o metanol é adsorvido em sua superfície, bloqueando sítios ativos. Isso atrapalha toda a cinética de reação envolvida, reduzindo o potencial de operação da célula a combustível.

Em uma célula a combustível de metanol direto a membrana de troca iônica é um meio eletrólito cujas funções principais são (PEIGHAMBARDOUST; ROWSHANZAMIR; AMJADI, 2010): (i) conduzir íons H^+ (ii) separar os reagentes presentes no ânodo e no cátodo e (iii) não permitir a passagem de elétrons (forçando-os a percorrer um circuito elétrico externo). Comumente tem-se utilizado membranas de Nafion® devido à sua elevada estabilidade química e alta condutividade de íons H^+ quando encharcadas com água (SCHULTZ; ZHOU; SUNDMACHER, 2001). O movimento de íons H^+ ocorre por microporos existentes no Nafion quando o mesmo está encharcado com água, sendo, então, transportados através da membrana. Como o metanol é um álcool de cadeia curta, ele consegue migrar facilmente do ânodo para o cátodo quando solvatado por moléculas de água (SCHULTZ; SUNDMACHER, 2006), passando, por difusão, pelos poros do Nafion® preenchidos com água, "envenenando" a DMFC (SCHULTZ; ZHOU; SUNDMACHER, 2001). Portanto, para viabilizar a comercialização de uma DMFC é necessário reduzir o efeito de *crossover* sem diminuir a condução de íons H^+, o que tem-se mostrado uma tarefa difícil de alcançar experimentalmente.

Estudos recentes sobre a condução de íons H^+ em nanofolhas de grafeno e de óxido de grafeno reduzido (ACHTYL et al., 2015; CHIEN et al., 2013; HU et al., 2014; KARNIK, 2014; PANERI et al., 2014) indicam o potencial desses materiais para melhorar o desempenho de células a combustível. De modo particular, nosso grupo de pesquisa observou experimentalmente uma melhora de 32% na densidade de potência de uma DMFC, devido ao aumento na condução de íons H^+, e 82% na redução do *crossover* depositando apenas duas bicamadas de (PAH/GPSS), quando comparado ao Nafion® puro (MIYAZAKI, 2014). Apesar dessas verificações,

o mecanismo de difusão de íons H^+ ainda não está totalmente compreendido, abrindo oportunidade de diversas investigações futuras sobre esse tema.

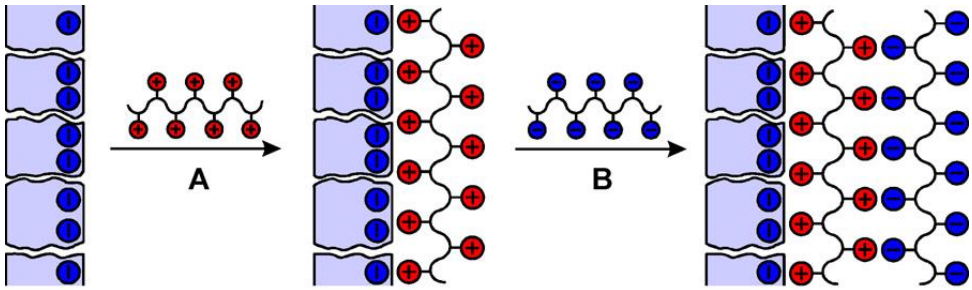
O estudo apresentado nesse trabalho visa contribuir para uma melhor compreensão sobre a formação de filmes LbL $(PAH/GPSS)_2$ utilizados no desenvolvimento de células a combustível do tipo DMFC. Devido à complexidade envolvida no estudo desse sistema, oriunda de fatores como a possibilidade de processos de adsorção física e química, o tamanho e a variedade de elementos do sistema (composto por bilhões de átomos e apresentando diversos grupos químicos), e também a ausência de literatura específica (envolvendo modelagem e simulação), apresentamos nesta tese o estudo da nanoestruturação do GPSS em meio aquoso. Trata-se do primeiro passo para um melhor entendimento do mecanismo de bloqueio à passagem de metanol devido à nanoestruturação do GPSS sobre o Nafion®, em complemento ao trabalho experimental realizado pela Dra. Celina Miyazaki (MIYAZAKI, 2014). Dessa forma, contribuiremos também para novas oportunidades de seleção de novos materiais para o desenvolvimento de células a combustível frente ao mercado atual crescente por fontes alternativas de energia.

Apresentaremos a seguir uma breve introdução sobre o GO e rGO, além da formação de filmes LbL para melhor compreensão da motivação deste trabalho. Na sequência, apresentamos na seção 2 as ferramentas computacionais utilizadas, com a descrição do ambiente de simulação nas seções 3 e 4. Na seção 5 apresentamos os resultados e discussões, finalizando com as conclusões na seção 6.

1.1 FILMES AUTOMONTADOS POR ADSORÇÃO FÍSICA

Há diversos estudos (CHOI; KIM; WOO, 2001; JUNG et al., 2003; SMIT et al., 2003) centrados na redução do *crossover* de metanol a partir da modificação da membrana de troca protônica. Uma possível modificação é a deposição de bicamadas poliméricas sobre o Nafion® a partir do processo de automontagem por adsorção física (ALMEIDA et al., 2014; DELIGÖZ et al., 2009; JIANG; LIU; TIAN, 2006). Essas bicamadas são formadas a partir de polieletrólitos (polímeros que possuem grupos químicos ionizáveis) com cargas elétricas opostas que se unem através do processo de adsorção[1] (MIYAZAKI, 2014), exigindo quantidades exíguas de material para formação dos filmes LbL. A Figura 2 ilustra uma representação simples da técnica LbL.

Figura 2. Representação esquemática do processo de deposição de camadas poliméricas pela técnica LbL. O polieletrólito catiônico **A** (com carga positiva e indicado pelos círculos vermelhos) é adsorvido no substrato que possui carga negativa. O polieletrólito aniônico **B** (com carga negativa e indicado pelos círculos azuis) é, então, adsorvido sobre o polieletrólito **A**, formando uma bicamada polimérica.



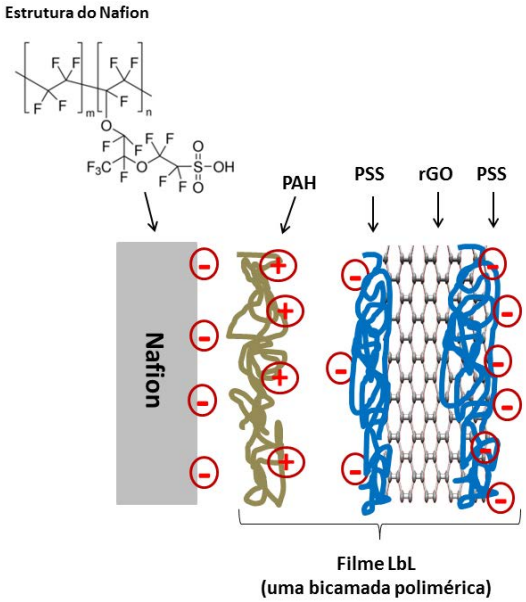
Fonte: Adaptado de (DELIGÖZ et al., 2009).

Na Figura 2 o polieletrólito catiônico **A** (representado por um círculo vermelho com o sinal positivo) é adsorvido ao substrato, que possui carga negativa devido a

[1] A adsorção compreende o acúmulo de espécies químicas na superfície de sólidos ou líquidos. Nesse processo a concentração de espécies químicas na superfície é distinta daquela encontrada no volume da substância. A adsorção é classificada como física quando as forças (em geral van der Waals) envolvidas são pouco intensas, ou química, quando há a formação de uma ligação química e, portanto, as forças envolvidas são bastante intensas (STADIE, 2013).

grupamentos silicatos no vidro. O polieletrólito aniônico **B** (representado por círculos azuis com sinal negativo) é adsorvido na superfície do polieletrólito **A**, devido às interações eletrostáticas, formando, então, a primeira bicamada depositada. A Figura 3 ilustra uma representação da estrutura formada pelo Nafion® e uma bicamada polimérica composta pelo PAH e o GPSS (rGO coberto pelo polímero PSS) .

Figura 3. Representação da estrutura formada pelo Nafion e uma bicamada polimérica obtida por LbL. O polímero PAH (carregado positivamente) é depositado na superfície do Nafion® (carregado negativamente). O GPSS possui carga elétrica de sinal oposto à carga do PAH, sendo depositado sobre esse polímero, formando a primeira bicamada (PAH/GPSS). No detalhe está ilustrada uma representação da estrutura química do Nafion®.



Fonte: Elaborado pelo autor.

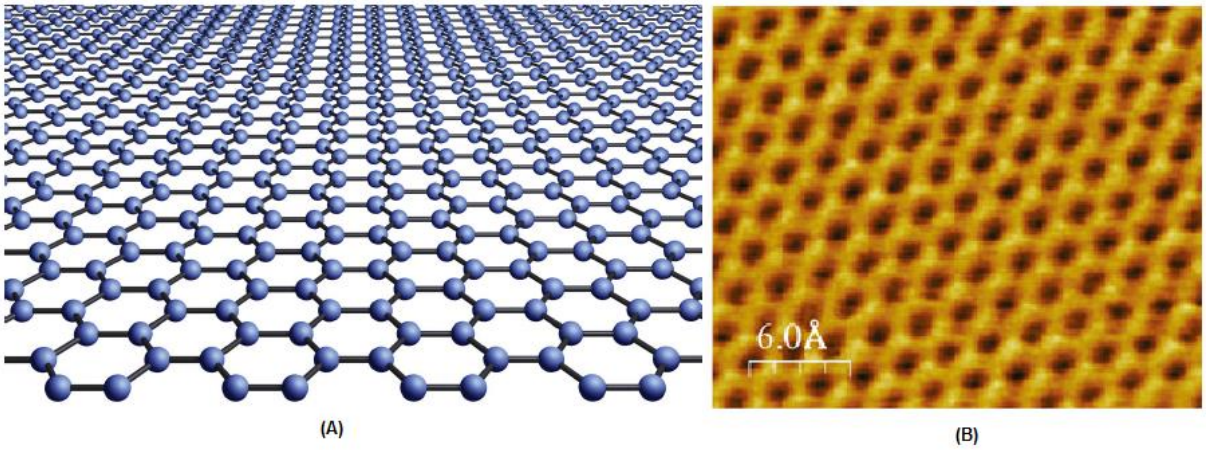
1.2 GRAFENO E ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO

O grafeno é uma das formas alotrópicas do carbono constituída por um sistema bidimensional formado por átomos de carbono sp^2 organizados de forma hexagonal (Figura 4). Esse sistema tem sido extensamente estudado por apresentar propriedades bastante singulares como altos valores de condutividade elétrica (com valores até 10^3 $S.cm^{-1}$), mobilidade eletrônica (2.10^5 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$) e módulo de Young (aproximadamente igual a 1 TPa) (CONG et al., 2010; GUO; DONG, 2011; LOH et

al., 2010; WU et al., 2010; XU et al., 2009; ZHANG et al., 2010). Consequentemente, tem sido utilizado em uma enorme gama de aplicações que vão desde reforço mecânico de materiais à composição de materiais ópticos e eletrônicos (NOVOSELOV, 2011; SINGH et al., 2011).

O grafeno também apresenta elevada impermeabilidade a átomos e moléculas (YOO et al., 2014), o que o torna uma potencial solução para o problema de *crossover* de metanol em uma DMFC. Trabalhos recentes relatam a intrigante condução de íons H^+ em monocamadas de grafeno, efeito que até o presente momento é atribuído à distribuição da nuvem eletrônica nas monocamadas desse material (ACHTYL et al., 2015; CHIEN et al., 2013; HU et al., 2014; KARNIK, 2014). Isso abre caminhos para a investigação de alguns resultados recentes obtidos experimentalmente em DMFCs (MIYAZAKI, 2014).

Figura 4. Representação da estrutura cristalina de uma folha de grafeno **(A)**. Imagem obtida por microscopia por varredura de tunelamento de uma folha de grafeno sobre uma superfície SiO_2 para um tensão de 300 mV e uma corrente de 20 pA.**(B)**.

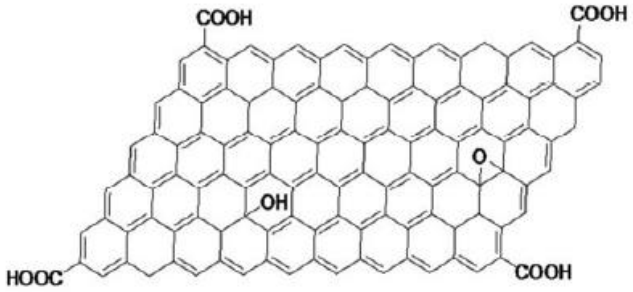


Fonte: Figuras adaptadas de (NOVOSELOV, 2011) e (AOKI; DRESSELHAUS, 2013).

Experimentalmente, um dos métodos para produção de grafeno é a oxidação e esfoliação em solução do grafite, seguida de uma redução através do método de

Hummers (MIYAZAKI, 2014). O material obtido nesse processo é denominado óxido de grafeno reduzido e sua estrutura está esquematizada na Figura 5.

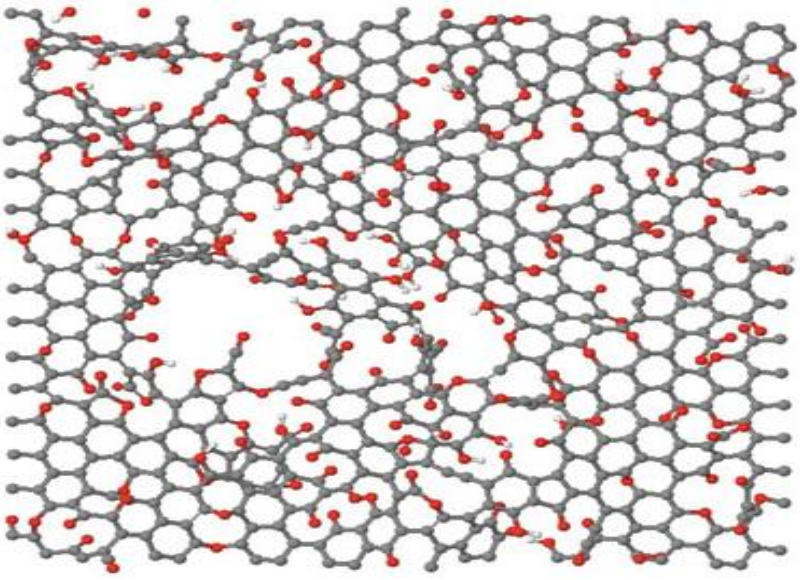
Figura 5. Representação da estrutura atômica do óxido de grafeno reduzido (rGO).



Fonte: Adaptada de (MIYAZAKI, 2014).

Devido aos processos de síntese para a obtenção da nanofolha rGO, também é relatada a formação de vacâncias distribuídas ao longo da nanofolha (BAGRI et al., 2010) (Figura 6).

Figura 6. Representação de uma nanofolha de rGO considerando a presença de vacâncias.



Fonte: Adaptada de (BAGRI et al., 2010).

Apesar de alguns estudos de modelagem e simulação tratarem do transporte de metanol ao longo da membrana de Nafion® (ALEXANDER CHERTOVICH, 2012;

KULIKOVSKY, 2000; REN et al., 2000b; VISHNYAKOV; NEIMARK, 2000; WU et al., 2008), e outros da simulação da propriedade de barreira do grafeno e do óxido do grafeno (AMBROSETTI; SILVESTRELLI, 2014; DRAHUSHUK; STRANO, 2012; JIAO; XU, 2015; SINT; WANG; KRÁL, 2008; SUN et al., 2014; WEI; PENG; XU, 2014), ainda não há estudos, até o presente momento, sobre o processo de bloqueio do transporte de metanol devido à bicamadas nanoestruturadas de nanofolhas de óxido de grafeno reduzido depositadas sobre o Nafion®. É nesse sentido que o presente trabalho visa contribuir para a elucidação de tal processo através do estudo da conformação espacial do GPSS em meio aquoso.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MECÂNICA MOLECULAR

A modelagem molecular tem por base considerar que propriedades moleculares importantes como estabilidade, reatividade e propriedades eletrônicas estejam relacionadas à conformação (FRENKEL; SMIT, 2001; NAMBA; DA SILVA; DA SILVA, 2008). De modo geral, pode ser realizada por métodos puramente quânticos, semi-empíricos ou empíricos. A abordagem do método empírico de modelagem molecular utiliza a física clássica e é denominada mecânica molecular.

Na mecânica molecular considera-se que os átomos de uma molécula estão ligados por forças harmônicas e que para uma dada configuração ideal dos átomos da molécula (conformação molecular de menor energia), representam-se os desvios dessa configuração ideal através de funções potenciais de energia (relacionadas às forças harmônicas), formuladas a partir de equações da mecânica clássica. Essas

funções potenciais estão relacionadas às características estruturais da molécula como os comprimentos de ligação, ângulos de ligação entre átomos e ângulos de torção (NAMBA; DA SILVA; DA SILVA, 2008). O conjunto dessas funções é conhecido como campo de força.

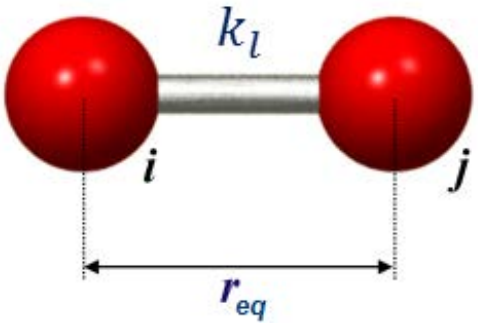
Alguns dos campos de força clássicos mais utilizados para a modelagem molecular são o CHARMM (MACKERELL et al., 1998), AMBER (CORNELL et al., 1995), OPLS (JORGENSEN; MAXWELL; TIRADO-RIVES, 1996) e o Dreiding (MAYO; OLAFSON; GODDARD, 1990). Nesse trabalho utilizou-se o campo de força AMBER (acrônimo de *Assisted Model Building With Energy Refinement*), que descreve a interação entre um sistema de moléculas como sendo a soma das interações intramoleculares e intermoleculares (MORGON; COUTINHO, 2007). As interações intermoleculares são consideradas pelo potencial de Lennard-Jones associado com um termo correspondente às interações eletrostáticas para cada par de átomos das moléculas. Para a descrição das interações intramoleculares são escolhidos potenciais que descrevem a energia envolvida no estiramento de uma ligação química, na deformação angular e na deformação de ângulos diedros (associados à torção). Consequentemente, a função de energia potencial sobre cada molécula de um sistema pode ser representada por:

$$V = \sum_{ligações} k_l\left(r - r_{eq}\right)^2 + \sum_{ângulos} k_\theta\left(\theta - \theta_{eq}\right)^2 + \sum_{diedros} k_\varphi[1 + cos(n\varphi - \delta)] + \sum_{impróprios} k_\chi\left(\chi - \chi_{eq}\right)^2 + \sum_{i<j}\left[\frac{A_{ij}}{R_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{R_{ij}^{6}} + \frac{q_i q_j}{\varepsilon_{ij} R_{ij}}\right]. \quad (4)$$

Nesta última equação o subscrito *eq* refere-se à correspondente variável de equilíbrio; para os ângulos diedros *n* e δ representam, respectivamente, a

multiplicidade da função e a constante de fase. Na última soma os índices ***i*** e ***j*** referem-se ao átomo ***i***, constituinte de uma molécula, que interage com um átomo ***j***, presente em outra molécula. Os quatro primeiros termos (somatórias) da equação acima são denominados termos *ligados*, por referirem-se às interações entre os átomos de uma mesma molécula que estão ligados quimicamente. O primeiro termo, $k_l(r - r_{eq})^2$, descreve a energia potencial envolvida em uma ligação química entre dois átomos (Figura 7). Esse termo descreve a existência de uma força restauradora que atua sobre um átomo caso este seja perturbado e movimentado de sua posição de equilíbrio r_{eq}.

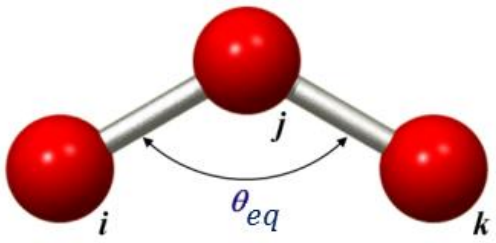
Figura 7. Representação gráfica da interação que descreve a ligação química entre um átomo ***i*** e um átomo ***j***. O termo k_l representa a intensidade dessa ligação química, e r_{eq} representa a distância de equilíbrio entre os dois átomos (distância para o valor de $k_l(r - r_{eq})^2$ é mínima).



Fonte: Adaptada de ("Theory of Potentials", 2015).

O segundo termo da Equação (4), $k_\theta(\theta - \theta_{eq})^2$, descreve a energia associada ao ângulo formado entre as ligações químicas entre dois átomos com um terceiro átomo em comum (Figura 8). A intensidade dessa interação é indicada por k_θ.

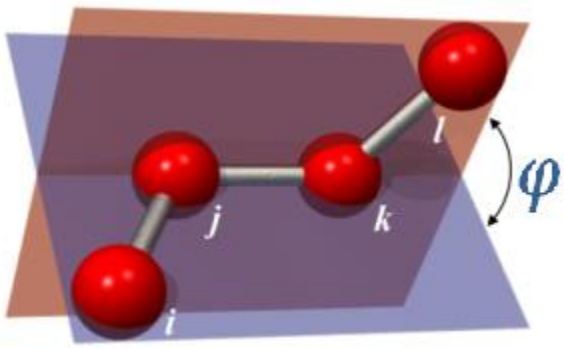
Figura 8. Representação gráfica da interação que descreve o movimento da ligação química formada pelos átomos ***i*** e ***j*** e a ligação química formada pelos átomos ***k*** e ***j***, em torno de um ângulo de equilíbrio $\boldsymbol{\theta_{eq}}$.



Fonte: Adaptada de ("Theory of Potentials", 2015).

O termo $k_{\varphi}[1 + cos(n\varphi - \delta)]$ descreve a torção que pode ocorrer em torno de uma ligação química. Esse movimento envolve um conjunto de quatro átomos sequencialmente ligados. A energia associada a essa torção varia em função do ângulo φ (ângulo diedro), determinado a partir do plano formado pelos três primeiros átomos da sequência com o plano formado pelos três últimos átomos dessa mesma sequência, conforme ilustrado na Figura 9. k_{φ} representa a intensidade da interação, *n* e δ representam, respectivamente, a multiplicidade da função e a constante de fase.

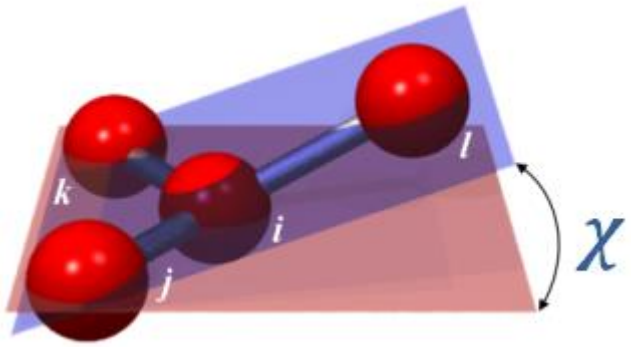
Figura 9. Representação gráfica da torção em uma sequência de quatro átomos (***i***, ***j***, ***k*** e ***l***) ligados. A energia associada a esse movimento varia conforme ***φ***, que é o ângulo formado entre o plano determinado pelos átomos ***i***, ***j*** e ***k*** e o plano definido por ***j***, ***k*** e ***l***.



Fonte: Adaptada de ("Theory of Potentials", 2015).

Uma torção imprópria (penúltimo termo da Equação 4) descreve a interação entre o átomo não pertencente ao plano formado por outros três, sendo todos os quatro ligados quimicamente (situação indicada na Figura 10). A energia associada a esse movimento é $k_\chi(\chi - \chi_{eq})^2$. Nesse termo, k_χ indica a intensidade da interação e χ_{eq} é o ângulo formado entre os planos para o qual a energia é mínima.

Figura 10. Representação gráfica de uma torção imprópria. O átomo ***i*** está posicionado fora do plano formado pelos átomos (***j***, ***k*** e ***l***). A esse deslocamento planar está associada uma energia que varia conforme χ, que é o ângulo formado entre o plano determinado pelos átomos ***i***, ***j*** e ***k*** e o plano definido por ***j***, ***k*** e ***l***.



Fonte: Adaptada de ("Theory of Potentials", 2015).

O último termo da Equação (4), por representar as interações intermoleculares, é denominado termo *não-ligado*. Este termo combina o potencial de Lennard-Jones com o potencial de Coloumb. No potencial de Lennard-Jones são computadas a interação atrativa entre um par de átomos (descrita pelo termo $-\frac{B_{ij}}{R_{ij}^6}$), que surge devido à atração entre a nuvem eletrônica de um átomo e o núcleo de outro, e também a interação repulsiva deste mesmo par (descrita pelo termo $\frac{A_{ij}}{R_{ij}^{12}}$), que ocorre devido à repulsão entre as nuvens eletrônicas. As constantes A_{ij} e B_{ij} dependem das espécies atômicas consideradas. No potencial de Coulomb, a

interação eletrostática entre duas espécies atômicas ***i*** e ***j***, considera as cargas elétricas dessas espécies (q_i e q_j), a distância entre elas R_{ij}. A influência do meio de interação entre essas espécies é representada pelo termo ε_{ij} (permissividade do meio).

Por uma questão de economia de tempo computacional é usual, para as interações não-ligadas, considerar durante a simulação uma distância (denominada raio de corte) a partir da qual a interação entre dois átomos é nula.

2.2 DINÂMICA MOLECULAR

Para acompanhar a evolução temporal de um sistema molecular utilizou-se neste trabalho o método de dinâmica molecular clássica. Esse método permite a obtenção de informações sobre a dinâmica microscópica do sistema em análise e, por esta razão é um dos principais métodos utilizados para o estudo computacional de proteínas e outros sistemas complexos (CHEATHAM III; KOLLMA, 1996; JOHNSON; JOHNSON; KLEIN, 2008; KARPLUS; MCCAMMON, 2002; SEIBEL; SINGH; KOLLMAN, 1985).

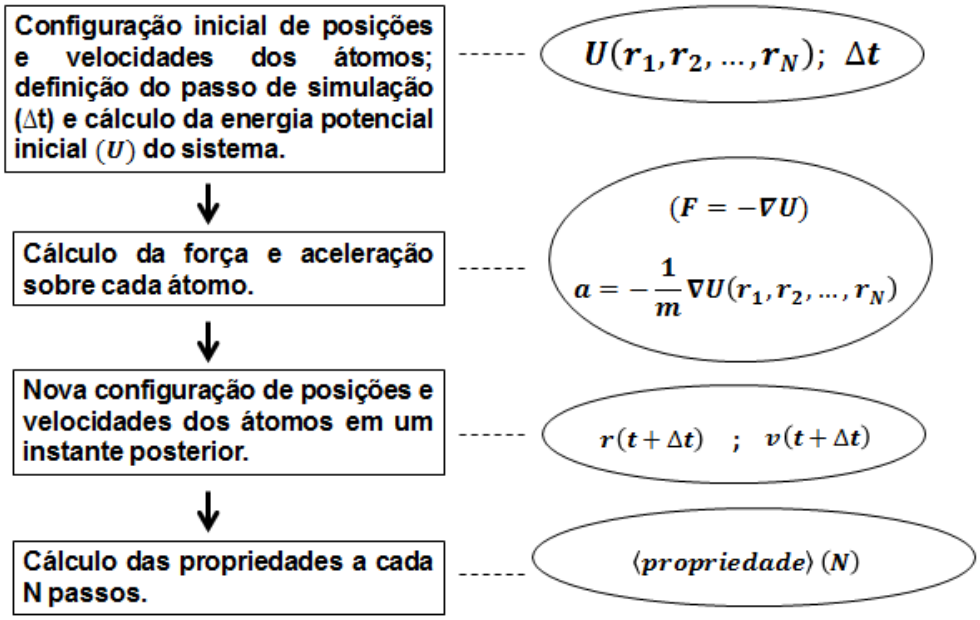
A simulação de um sistema através do método de dinâmica molecular clássica consiste em resolver numericamente as equações de movimento (equações newtonianas) das partículas desse sistema. Em geral, essas partículas interagem entre si através de um potencial de interação conhecido, e partir da análise desse potencial (na realidade a partir da análise da força associada a esse potencial) é possível avaliar a evolução temporal do sistema e se obter as propriedades termodinâmicas de interesse sobre este com o auxílio da mecânica estatística.

Considerando um sistema de *N* átomos interagentes entre si, um *i*-ésimo átomo desse sistema (cuja posição e velocidade são, respectivamente, r_i e v_i) interage com os demais através de um potencial $U(r_1, r_2, \dots, r_N)$, que é função das coordenadas espaciais de todos os átomos do sistema. Consequentemente, a força atuante sobre esse *i*-ésimo átomo (de massa m_i) em um instante *t* é:

$$\frac{d^2 r_i(t)}{dt^2} = -\frac{1}{m_i} \nabla_i U(r_1, r_2, \dots, r_N). \qquad (5)$$

A evolução do sistema é analisada a partir da integração numérica (através de um dado algoritmo) dessa última equação, calculando-se os novos valores de posição $r_i(t + \Delta t)$ e velocidade $v_i(t + \Delta t)$ para um instante posterior $(t + \Delta t)$ para todos os átomos do sistema. A partir desses novos valores de posição e velocidade é recalculada a intensidade da força sobre cada átomo do sistema e, então, esse processo é repetido um grande número de vezes a fim de garantir que o sistema possa varrer boa parte do espaço de fases e, assim, atingir o seu equilíbrio termodinâmico. Desse modo, considerando que os valores médios das propriedades calculadas a partir da trajetória do sistema no espaço de fases convergem para os valores médios das mesmas calculadas a partir de um *ensemble* (condição de ergodicidade (HILL, 1960)), essas propriedades termodinâmicas de interesse podem, então, ser calculadas durante essa evolução temporal do sistema no espaço de fases. A Figura 11 ilustra um diagrama das etapas realizadas em cada passo (instante de simulação).

Figura 11. Diagrama dos passos realizados em uma simulação através de dinâmica molecular.



Fonte: Elaborado pelo autor.

No diagrama dessa última Figura a temperatura é considerada através da relação entre a energia térmica do sistema $\left(\frac{3}{2}NK_BT\right)$ com a energia cinética média do mesmo (LEACH, 2001).

Apesar de ser um técnica bastante utilizada a dinâmica molecular possui limitações relativas a (IPPOLITI, 2011):

- <u>efeitos quânticos</u>: a análise para sistemas usando dinâmica molecular clássica é validada quando os efeitos quânticos não são muito expressivos. Isto corresponde à situação na qual o comprimento de onda térmica de de Broglie[2], definido como $\Lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{Mk_BT}}$, é pequeno quando comparado ao espaçamento interatômico médio a. Essa situação ocorre quando a massa *M* do sistema e ou a temperatura *T* são grandes o suficiente para garantir que $\Lambda \ll a$ (aproximação

[2] **Λ** é interpretado como sendo o comprimento de onda de de Broglie (λ) associado ao movimento das partículas de um gás ideal a uma determinada temperatura ***T*** (SALINAS, 1997).

clássica). Para regimes onde essa aproximação não é válida é necessário avaliar o sistema segundo a equação de Schrödinger, ou utilizar a dinâmica molecular quântica, restrita a sistemas de poucas variáveis devido ao enorme custo computacional. Dessa forma, a utilização de dinâmica molecular clássica implica que não ocorrerá a formação ou a quebra de ligações químicas no sistema de interesse.

- campos de força: como a força computada sobre cada elemento do sistema é calculada a partir do gradiente de uma função potencial, a qual descreve alguma interação entre os elementos, a qualidade de uma análise feita por dinâmica molecular será tão melhor quanto mais realísticos forem os potenciais utilizados. Ainda hoje há estudos sobre a melhora e o desenvolvimento de potenciais para simulação em dinâmica molecular (MORGON; COUTINHO, 2007).

- limitações de tempo de simulação: apesar de atualmente se conseguir estudar sistemas com milhares e até alguns milhões de átomos (utilizando dinâmica molecular clássica), uma simulação pode atingir tempos extremamente longos e inviáveis. Isso ocorre pelo fato de que, em geral, diferentes propriedades do sistema estudado possuírem diferentes tempos de relaxação e, de modo particular, nas proximidades de uma transição de fase não ser incomum o tempo de relaxação de uma dada propriedade aumentar demasiadamente.

- limitações do tamanho do sistema: o estudo de sistemas pequenos também pode acarretar problemas devido ao fato de que nas proximidades de transição de fase o comprimento de correlação espacial de funções de correlação pode crescer muito, a ponto de ser comparável ou maior do que o tamanho da caixa de simulação utilizada.

2.3 LAMMPS

Utilizou-se o programa LAMMPS (PLIMPTON, 1995), traduzido livremente por "*simulador paralelizável atômico/molecular massivo para grande escala*", para as simulações realizadas nesse trabalho. Esse programa tem sido extensamente utilizado para estudos envolvendo dinâmica molecular por reunir um vasto conjunto de potenciais de interação para diversos sistemas (GRINDON et al., 2004; KLEIN; SHINODA, 2008; LARENTZOS; CRISCENTI, 2008; PAYNE et al., 2008; WANG; RUAN; ROY, 2012; WEINBERGER; CAI, 2008), ser gratuito e possuir código aberto.

3. AMBIENTE DE SIMULAÇÃO

3.1 TERMOSTATO E BAROSTATO

Utilizando-se os recursos do LAMMPS estabeleceu-se que em todas as simulações apresentadas nesse trabalho o sistema ficasse sujeito a um termostato (regulador de temperatura) e um barostato (regulador de pressão), ambos de Nose-Hoover (HOOVER, 1985; MARTYNA; KLEIN; TUCKERMAN, 1992; RUHLE, 2007), considerando uma temperatura de 300 K e a uma pressão de 1,0 atm. A utilização dessas condições remete a um *ensemble* NPT para descrever o sistema, no qual são constantes o número de partículas do sistema (N), a pressão (P) e a temperatura (T). Durante a simulação a pressão nesse ensemble é mantida constante através do ajuste do volume da caixa de simulação na qual o sistema está inserido.

As escolhas de condições de temperatura e pressão acima descritas são justificadas com base nas condições observadas experimentalmente (MIYAZAKI, 2014). De modo particular a temperatura escolhida (300 K) implica em uma energia

térmica (da ordem de K_BT) menor que a energia associada ao rompimento de ligações químicas, o que valida a utilização do modelo clássico na descrição do sistema.

3.2 ALGORITMO DE INTEGRAÇÃO

O algoritmo *Velocity-Verlet* para integração temporal das equações de movimento do sistema é o padrão utilizado pelo LAMMPS, embora seja possível a escolha de outros algoritmos de integração. Esse algoritmo é uma variante do algoritmo de *Verlet* (SCHERER, 2005), que atualiza as informações de posição de um átomo do sistema em um instante posterior (***t*** **+** Δ***t***) a partir das informações sobre a posição e aceleração no instante atual (***t***), e das informações sobre as posições em um instante anterior (***t*** **-** Δ***t***), conforme a equação abaixo:

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + \frac{f(t)}{m}\Delta t^2. \quad (6)$$

A aceleração sobre cada átomo é calculada a partir da razão entre a força resultante sobre esse átomo (que é calculada pela Equação 5) e sua massa. No algoritmo de *Verlet* não é necessário o cálculo das velocidades para computar as posições, no entanto, quando desejado, essas são calculadas a partir de (SCHERER, 2005):

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2\Delta t}\,. \quad (7)$$

Essa última equação informa que a velocidade em um instante ***t*** no algoritmo de *Verlet* é considerada como a velocidade média, calculada entre a posição anterior (em ***t*** **-** Δ***t***) e a posterior (em ***t*** **+** Δ***t***), implicando um intervalo de tempo 2Δ***t***.

No algoritmo *Velocity Verlet* a atualização das velocidades é determinada considerando a aceleração (também calculada a partir da força ***f(t)*** sobre um átomo de massa ***m***), no mesmo instante de tempo em que a posição também é atualizada. A posição e a velocidade utilizando *Velocity Verlet* assumem as formas:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{f(t)}{2m}\Delta t^2. \quad (8)$$

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{1}{2m}\{f(t + \Delta t) + f(t)\}\Delta t. \quad (9)$$

A velocidade calculada pela Equação (9) é mais precisa comparando-se com a Equação (7), pois considera a média das acelerações entre o instante presente (***t***) e o instante posterior (***t*** **+** Δ***t***). Esse cálculo também é menos dispendioso computacionalmente (comparativamente com a velocidade calculada pela Equação (7)), uma vez que não há necessidade de se armazenar as informações sobre posições em instantes anteriores.

4. CONSTRUÇÃO/ MODELAGEM DO SISTEMA E SIMULAÇÃO

4.1 SISTEMA NANOFOLHA DE rGO - PSS

Todos os elementos do sistema simulado foram construídos utilizando os pacotes computacionais *Visual Molecular Dynamics* (VMD) (HUMPHREY; DALKE; SCHULTEN, 1996), *Packmol* (MARTÍNEZ et al., 2009) e *Avogadro* (HANWELL et al., 2012). Considerou-se para a simulação uma nanofolha de rGO nas dimensões de aproximadamente (40 x 40) Å², com defeitos do tipo vacâncias, e com um número total de 585 átomos de carbono. Os tipos e as quantidades dos grupos químicos,

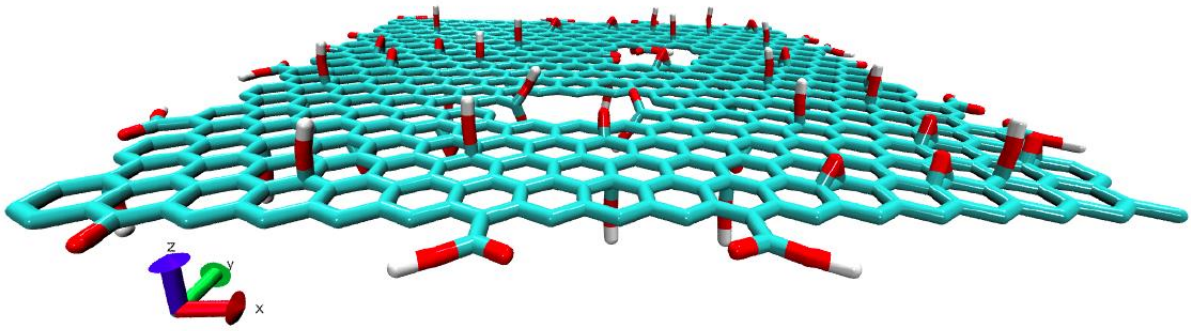
assim como a presença de vacâncias, foram avaliados segundo valores encontrados na literatura (BAGRI et al., 2010; BOTAS et al., 2012; LEE; KIM; CHO, 2011; LOH et al., 2010; PEI; CHENG, 2012; ZANDIATASHBAR; BAN; PICU, 2014) e também segundo os dados apresentados na tese da Dra. Celina Miyazaki (MIYAZAKI, 2014), que detalha que os principais grupos químicos presentes são hidroxila, epóxido, carboxila e carbonila. O percentual dos grupos em relação ao total de átomos de carbono presentes na nanofolha está apresentado no Quadro abaixo.

Quadro 1. Informação do percentual de cada grupo químico presente na nanofolha de rGO utilizada na simulação com relação ao número total de átomos de carbono da mesma.

Grupo químico	Percentual (%)
Hidroxila (O-H)	4
Epóxido (C-O-C)	4
Carboxila (O=C-O-H)	2
Carbonila (C=O)	1

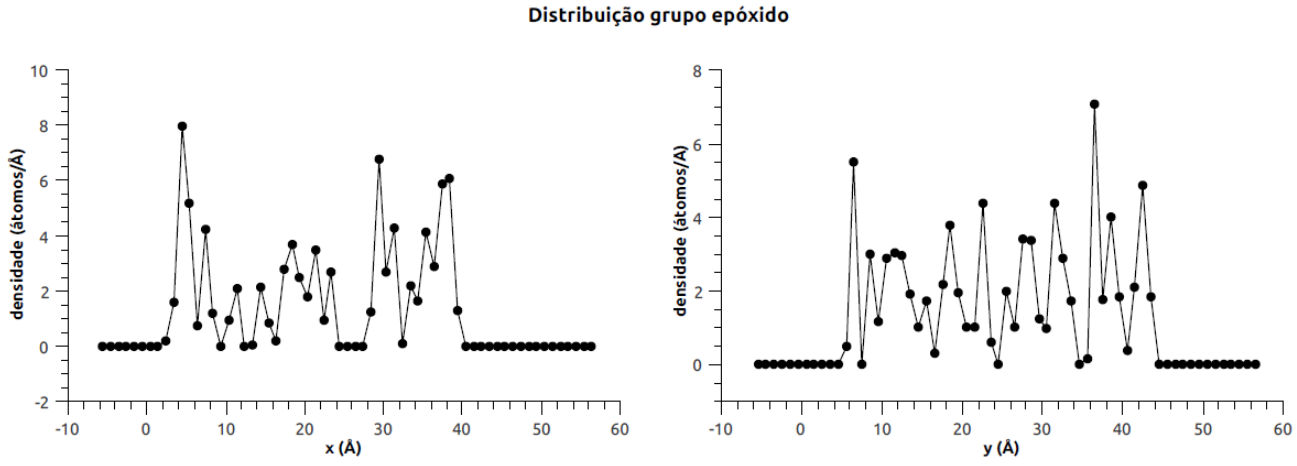
A Figura 12 ilustra a representação da nanofolha de rGO usada nas simulações. Os grupos químicos foram distribuídos aleatoriamente ao longo da nanofolha, observando que os grupos hidroxila e epóxido se situam preferencialmente longe das extremidades da nanofolha, enquanto que os grupos carboxila e carbonila ocorrem com maior frequência nas extremidades (BAGRI et al., 2010; DREYER et al., 2010; LOH et al., 2010). A distribuição dos grupos hidroxila e epóxido (os mais abundantes) ao longo do plano da nanofolha de rGO está ilustrada nas Figuras 13 e 14.

Figura 12. Nanofolha de rGO utilizada na simulação. Experimentalmente, a nanofolha pode possuir uma diversidade maior de grupos químicos e possuir dimensões da ordem de micrometros (BAGRI et al., 2010). Neste trabalho optou-se por utilizar uma nanofolha cujos grupos químicos presentes foram os mais abundantemente observados no trabalho da Dra. Celina (MIYAZAKI, 2014), e cujo tamanho não fosse tão grande, de modo a permitir maior clareza na análise do sistema.



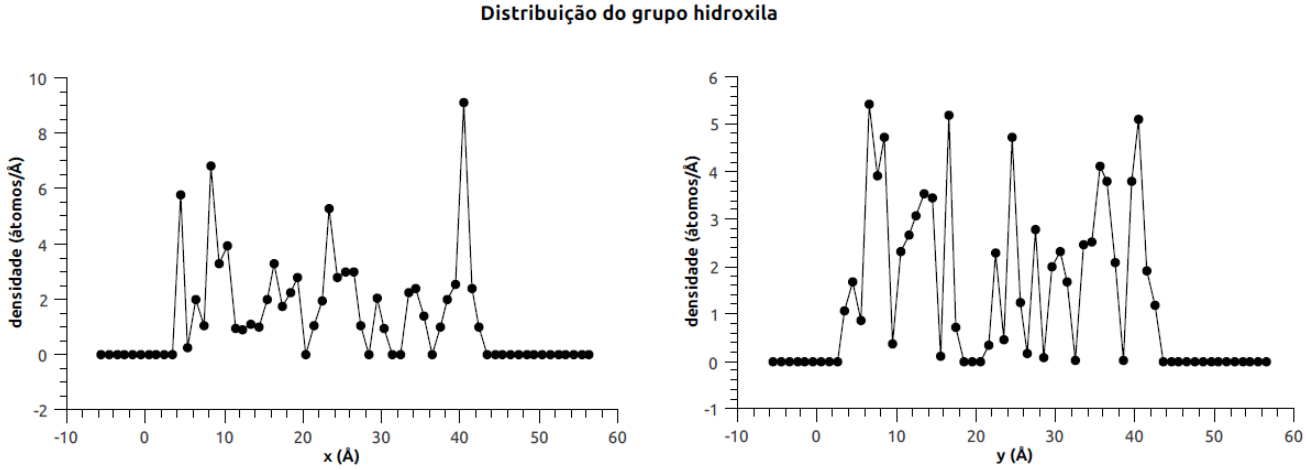
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 13. Distribuição do grupo epóxido no plano da nanofolha de rGO (plano xy da Figura 12). A distribuição dos picos ao longo dos eixos x e y bem como as variações em suas intensidades indicam a aleatoriedade desse grupo ao longo do plano xy.



Fonte: Elaborado pelo autor.

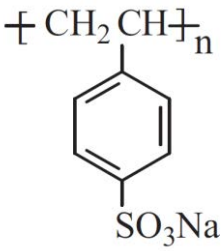
Figura 14. Distribuição do grupo hidroxila no plano da nanofolha de rGO (plano xy da Figura 12). A distribuição dos picos ao longo dos eixos x e y bem como as variações em suas intensidades indicam a aleatoriedade desse grupo ao longo do plano xy.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para a modelagem do polímero PSS (ilustrado na Figura 15) considerou-se moléculas com 8, 12, 14 e 16 meros. Cada mero constitui uma ramificação da cadeia carbônica principal com orientação aleatória com relação à mesma, correspondendo, portanto, a uma configuração atática do polímero (CALLISTER; RETHWISCH, 2007). Desta forma, visamos representar, em um mínimo grau, a diversidade de tamanho das cadeias poliméricas que são observadas em condições experimentais.

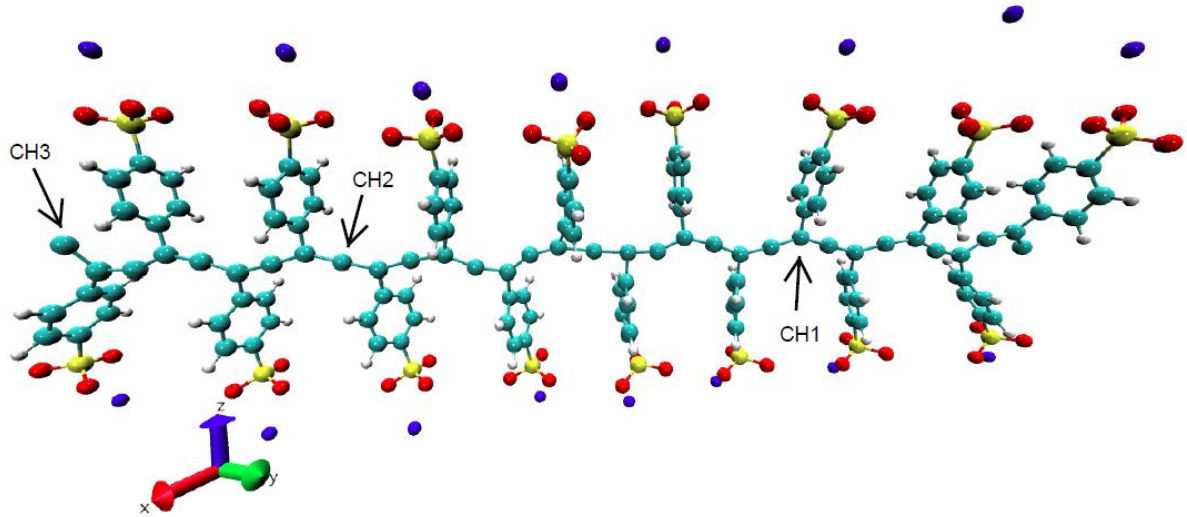
Figura 15. Representação da estrutura química do poli(4-estireno sulfonado) de sódio (PSS).



Fonte: Adaptado de (JIANG; TANG, 2012).

Em cada ramificação estão presentes os átomos de carbono do anel benzênico, e um átomo de enxofre ligado a este anel, que também forma três ligações duplas com três átomos de oxigênio (CARRILLO; DOBRYNIN, 2010). Cada átomo presente na ramificação foi considerado explicitamente para a simulação realizada nesse trabalho. A Figura 16 ilustra uma das configurações de uma molécula de PSS utilizado na simulação.

Figura 16. Polímero PSS (com 16 monômeros) construído pelos programas Avogadro (HANWELL et al., 2012) e VMD (HUMPHREY; DALKE; SCHULTEN, 1996). Nesta Figura os átomos de enxofre, hidrogênio, oxigênio e sódio estão representados, respectivamente, pelas esferas nas cores amarela, cinza, vermelha e azul-escuro. As esferas indicadas por CH1, CH2 e CH3 representam os pseudo-átomos resultantes de um átomo de carbono ligado a um, dois ou três átomos de hidrogênio, respectivamente.

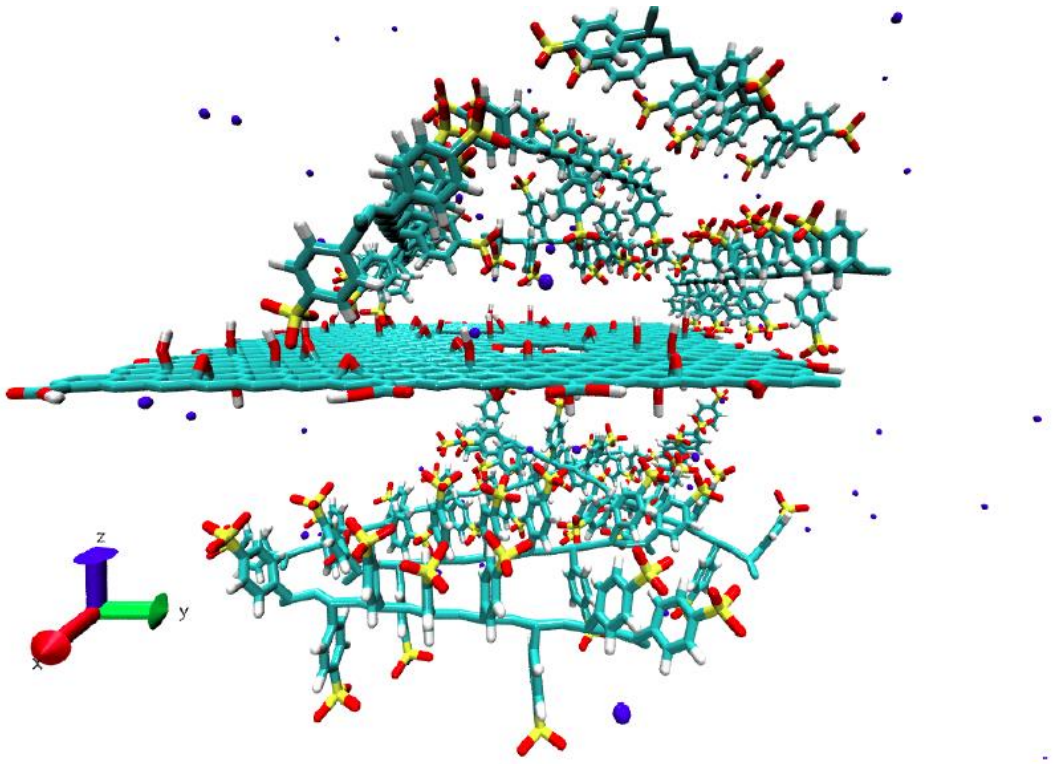


Fonte: Elaborado pelo autor.

Na cadeia carbônica do PSS há átomos de carbono ligados a um (CH1), dois (CH2) ou três (CH3) átomos de hidrogênio. Nesse trabalho apenas os átomos de hidrogênio ligados aos carbonos presentes no anel benzênico foram considerados explicitamente. Dessa forma, considerou-se que CH1 é um átomo cujas propriedades são uma combinação que represente o sistema formado por um átomo de carbono ligado a um átomo de hidrogênio, levando-se em consideração também

a influência dos átomos vizinhos (átomos ligados quimicamente a CH1). A mesma consideração foi feita para CH2 e CH3 (os átomos CH1, CH2 e CH3 constituem a cadeia carbônica principal da molécula). As informações sobre esses átomos em relação aos parâmetros para simulação também são organizadas através de campos de força (DUBBELDAM et al., 2004; SMONDYREV; BERKOWITZ, 1999; YANG et al., 2006). Essa abordagem de considerar um átomo resultante (pseudo-átomo) é conhecida como *united-atom*, enquanto que a que considera todos os átomos explicitamente é conhecida como *all-atom* (ROUSSEL; MICHAUX; PERPÈTE, 2014). O sistema formado constituído pela nanofolha de rGO e 10 moléculas de PSS está apresentado na Figura 17.

Figura 17. Imagem da configuração inicial da nanofolha de rGO com moléculas de PSS. Os átomos de sódio são representados pelas esferas azuis.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2 SISTEMA NANOFOLHA DE rGO- PSS- ÁGUA

Ao sistema apresentado na Figura 17 acrescentaram-se diferentes porções de moléculas de água com o intuito de observar a sua influência sobre o sistema rGO-PSS. Para essa análise utilizou-se o modelo TIP3P (JORGENSEN et al., 1983) para a molécula de água, cujos detalhes se encontram no Anexo 1. A configuração inicial do sistema rGO-PSS-água assim como todas as outras configurações iniciais descritas nesse trabalho, foi obtida a partir do programa *Packmol* ((MARTÍNEZ et al., 2009). Dadas as representações espaciais das moléculas de interesse, esse programa busca encontrar alguma configuração que contenha todas essas moléculas em uma determinada região do espaço previamente definida, desde que essa configuração seja fisicamente provável, respeitando-se as representações espaciais de cada molécula.

4.3 SIMULAÇÃO

O sistema constituído da nanofolha de rGO e 10 moléculas de PSS foi inserido em uma caixa de simulação de dimensões iniciais $L_{0x} = L_{0y} = L_{0z} = 11,5$ nm, na qual considerou-se condições periódicas de contorno (implementadas pelo LAMMPS) para minimizar os efeitos das bordas do sistema. Considerou-se o sistema acoplado a um reservatório térmico à temperatura de 300 K e sob uma pressão de 1,0 atm (*ensemble* NPT). Devido às forças envolvidas na conformação espacial do sistema (van der Waals e de Coulomb) serem mais intensas (nas distâncias compreendidas pelo sistema) que a força gravitacional entre os elementos do sistema, essa última não foi considerada nas simulações. A essa caixa de simulação foram acrescentadas moléculas de água em quantidades variadas (1000,

3000, 6000 e 8000 moléculas de H_2O), com intuito de verificar a tendência de nanoestruturação do rGO e do PSS em um meio líquido (ou seja, deixando o sistema mais próximo da condição experimental). As quantidades das moléculas de água foram escolhidas tendo em vista o recurso computacional disponível. O cálculo das propriedades foi efetuado a cada 2000 fs (2,0 ps). Os parâmetros de simulação referentes ao campo de força descrito pela Equação (4), bem como outros parâmetros utilizados na simulação foram obtidos a partir das referências (CARRILLO; DOBRYNIN, 2010; CORNELL et al., 1995; VANOMMESLAEGHE et al., 2010; VANOMMESLAEGHE; MACKERELL, 2012; VANOMMESLAEGHE; RAMAN; MACKERELL, 2012; VISHNYAKOV; NEIMARK, 2008; YU et al., 2012; ZOETE et al., 2011). Todas as simulações foram realizadas em um computador com 8 núcleos (Intel® Core™ i7-3770) e 8 GB de memória RAM.

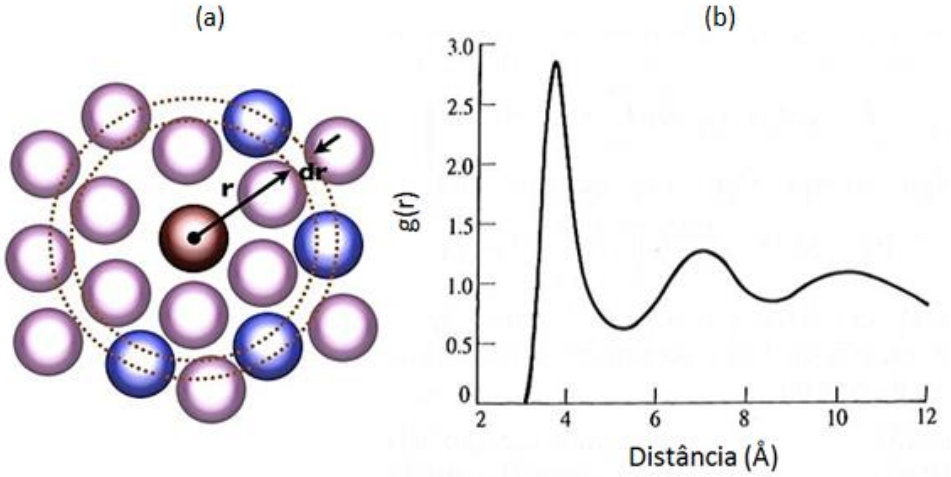
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 PARÂMETROS DE ANÁLISE

Para avaliar a nanoestruturação do PSS utilizou-se como parâmetro a função de distribuição radial de pares, definida como o número de partículas (*dN*) que pode ser encontrado em um dado volume (*dV*), que está a uma distância *r* de uma partícula tomada como referência, em relação a um meio no qual a concentração média de partículas é n_0. Equivalentemente, g(r) pode ser interpretada como a probabilidade e se encontrar um dado átomo a uma certa distância ***r*** de um átomo de referência (Figura 18), comparada em relação ao um gás ideal (LEACH, 2001). Matematicamente, $g(r)$ é expressa (HILL, 1960) por:

$$g(r) = \frac{dN/dV}{n_0}. \qquad (10)$$

Figura 18. (a) A função g(r) é uma medida da probabilidade de se encontrar um átomo de uma determinada espécie química (indica pelas esferas azuis) em uma região *dr*, situada à distância *r* de um átomo tomado como referência (esfera vermelha). (b) Gráfico de g(r) para100 ps da simulação de um sistema de argônio líquido a 100 K e densidade 1,396 g/cm³ (adaptado de (LEACH, 2001)). Para esse sistema o pico mais intenso ocorre em torno de 3,7 Å, indicando que é quase três vezes mais provável encontrar dois átomos de argônio separados por essa distância do que na distribuição que esses átomos teriam em um gás ideal, na qual g(r) = 1.



Fonte: Adaptado de (“Radial distribution function”, 2015) e (LEACH, 2001).

A função $g(r)$ pode ser interpretada como a densidade local de partículas e é um bom parâmetro para se investigar o ordenamento espacial no entorno de um dado átomo.

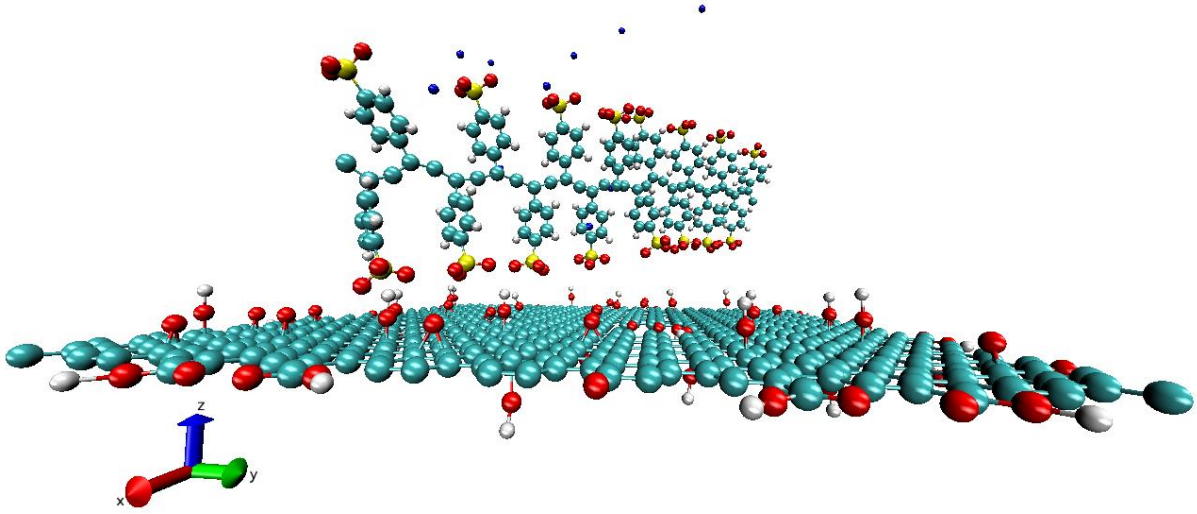
Outro parâmetro também utilizado é números de átomos/unidade de distância (densidade atômica linear). Essa propriedade é útil para avaliar a concentração média de um dado átomo (ou grupo de átomos) que compõem uma ou mais moléculas presentes no sistema.

A função de distribuição radial de pares foi avaliada segundo os recursos disponíveis no software VMD (HUMPHREY; DALKE; SCHULTEN, 1996) considerando os primeiros 20 fs (e os 20 últimos fs) e uma distância máxima de 40 Å (distância para a qual a função g(r) apresenta valores abaixo de 1,0), tendo por objetivo analisar as configurações inicial e final do sistema. A densidade atômica linear foi avaliada a partir dos recursos disponíveis no programa LAMMPS.

5.2 RESULTADOS rGO – PSS – ÁGUA

Visto que o presente trabalho tem como objetivo avaliar a nanoestruturação do PSS em torno da nanofolha de rGO, analisou-se primeiramente o comportamento da energia potencial desse sistema (não considerando a água) em função da distância, com intuito de avaliar uma tendência de aproximação ou de afastamento através dos mínimos e máximos valores de energia. Para essa análise considerou-se uma única molécula de PSS com 16 meros e a nanofolha de rGO indicada na Figura 12. Inicialmente, a molécula de PSS foi colocada nas proximidades da nanofolha de rGO, e essa última ficou posicionada ao longo do plano z = 0 Å (Figura 19). Nessa configuração inicial o centro de massa da molécula de PSS estava à distância de 17,2 Å, ao longo do eixo z, considerando o plano no qual estava a nanofolha de rGO.

Figura 19. Configuração inicial do PSS e da nanofolha de rGO para a análise da curva de energia potencial como função da distância (ao longo do eixo z) do centro de massa do PSS em relação ao plano da nanofolha (z = 0 Å).

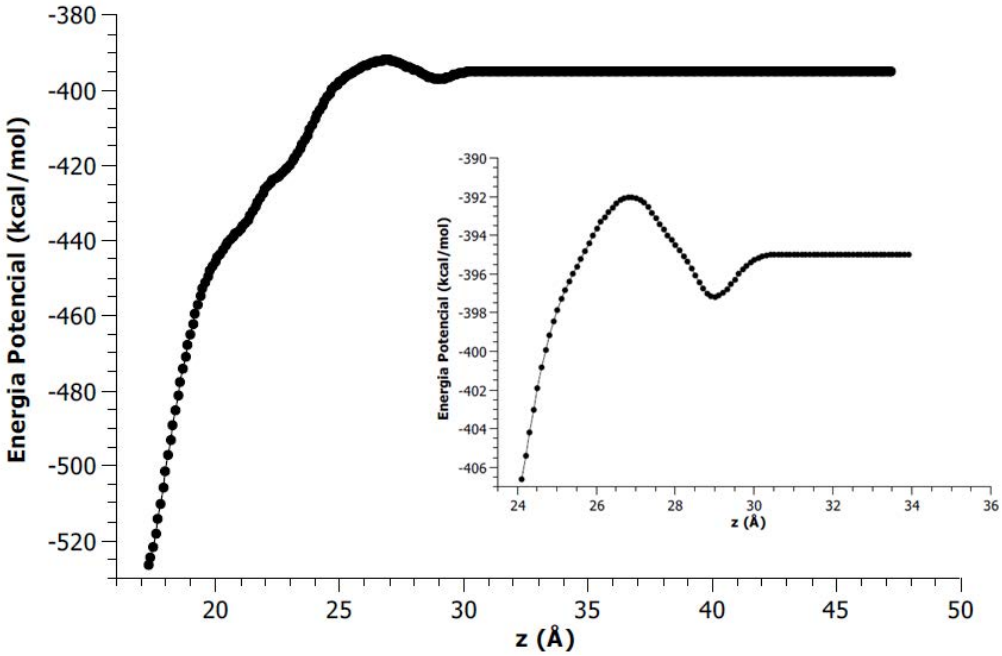


Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir da configuração ilustrada nessa última Figura, variou-se, então, a posição do centro de massa do PSS entre as posições z = 17,2 Å e 47,2 Å,

considerando um incremento de 0,1 Å na distância (Δz = 0,1 Å), e calculou-se a energia potencial de sistema (PSS + nanofolha de rGO) para cada atualização da posição do centro de massa do PSS. A Figura 20 apresenta a curva obtida.

Figura 20. Curva da energia potencial do sistema composto pela nanofolha de rGO e o polímero PSS como função da distância (no eixo z) do centro de massa desse polímero (Figura principal). A Figura no detalhe mostra a mesma curva, mas considerando o intervalo de 24 Å a 34 Å, o que auxilia a visualização de um mínimo local em torno de z = 29 Å. Esse mínimo evidencia uma tendência de acomodação espacial do PSS em torno dessa posição (z = 29 Å).

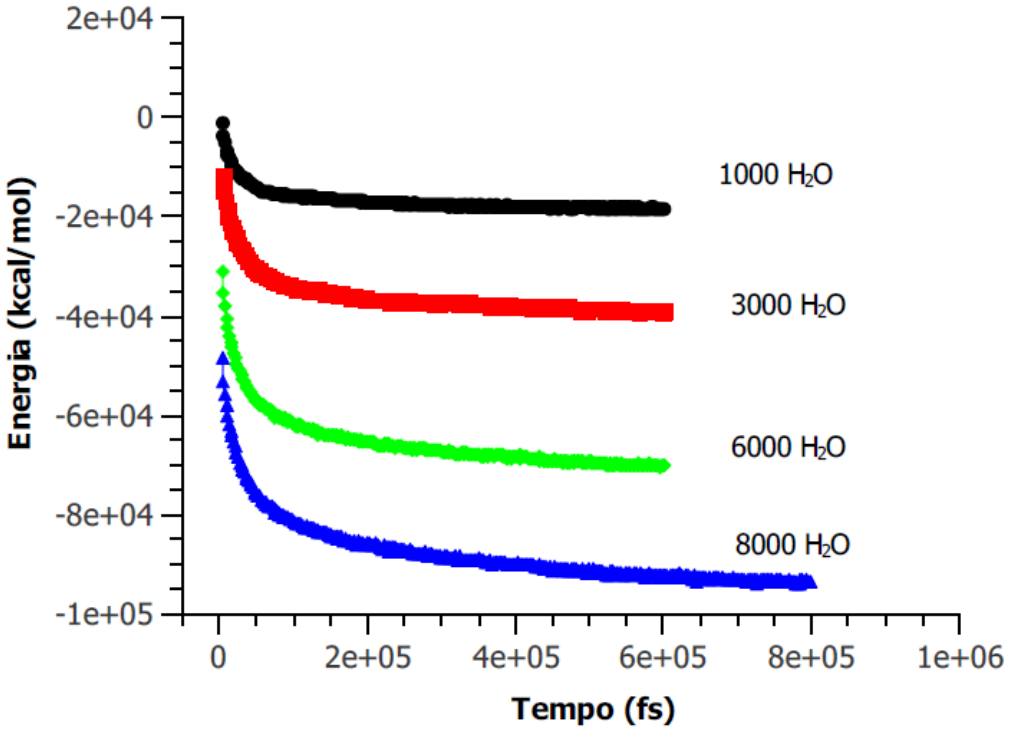


Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se nessa última Figura um rápido decréscimo da curva de energia potencial para valores de z abaixo de 25 Å, indicando um possível mínimo de energia para algum valor não mostrado na Figura 20. Esse comportamento pode ser justificado pela intensa atração entre os três oxigênios presentes no grupo SO_3 do PSS e os hidrogênios presentes nos grupos hidroxila, conforme sugere a Figura 19. A análise do detalhe na Figura 20 ainda permite a observação de um mínimo local em torno de z = 29 Å, o que sugere uma tendência de centro de massa do PSS acomodar-se em torno dessa posição.

Na Figura 21 são apresentadas as curvas de energia em relação ao tempo, evidenciando que todos os sistemas estudados alcançaram um estado de equilíbrio termodinâmico.

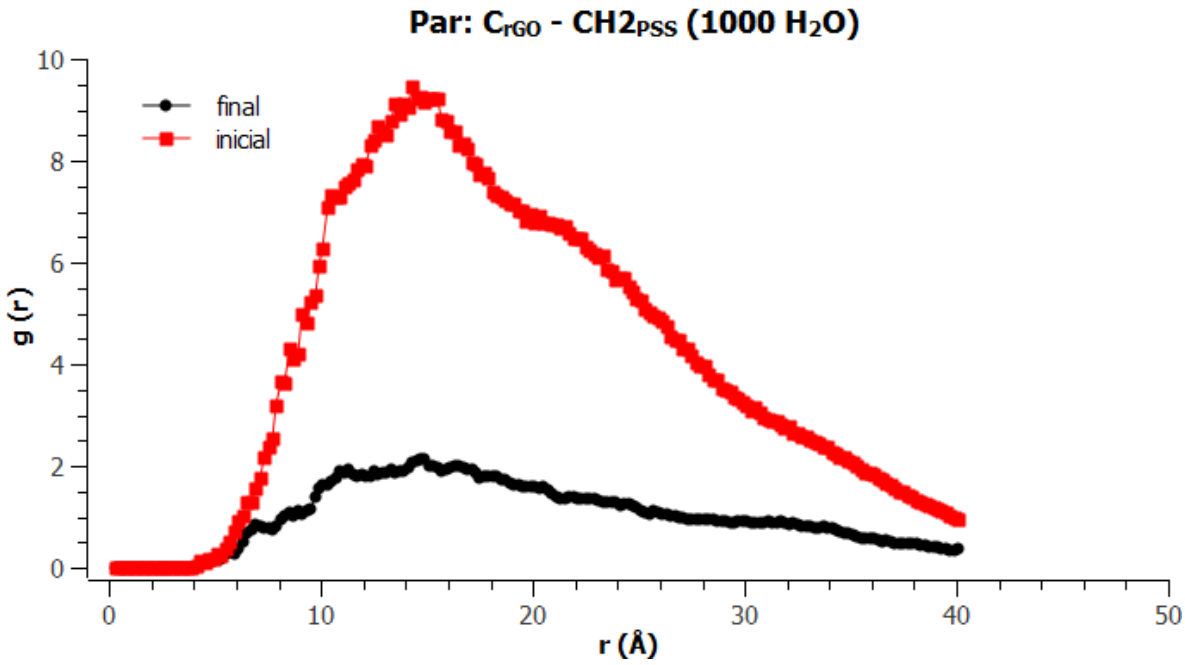
Figura 21. Curvas de energia como função do tempo para o sistema formado pela nanofolha de rGO e PSS com quantidades diferentes de moléculas de água. Para todas as simulações considerou-se a temperatura igual a 300 K e a pressão de 1,0 atm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 22 são ilustradas as funções g(r) para os pares de átomos de carbono (C) pertencente à nanofolha e o pseudo-átomo CH2, pertencente ao PSS, nas configurações inicial (20 primeiros fs) e final (20 últimos fs) para a simulação com 1000 moléculas de água.

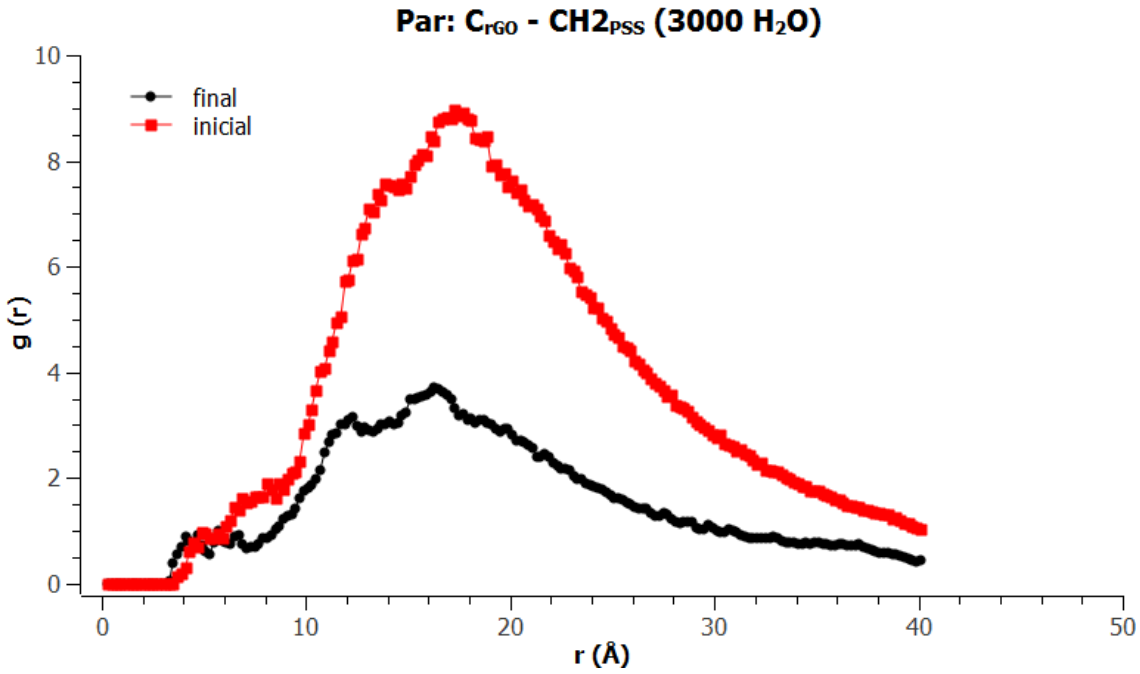
Figura 22. Função de distribuição radial para o átomo de carbono (C), pertencente ao rGO e o pseudo-átomo CH2, pertencente ao PSS, para a quantidade de 1000 moléculas de água.



Fonte: Elaborado pelo autor.

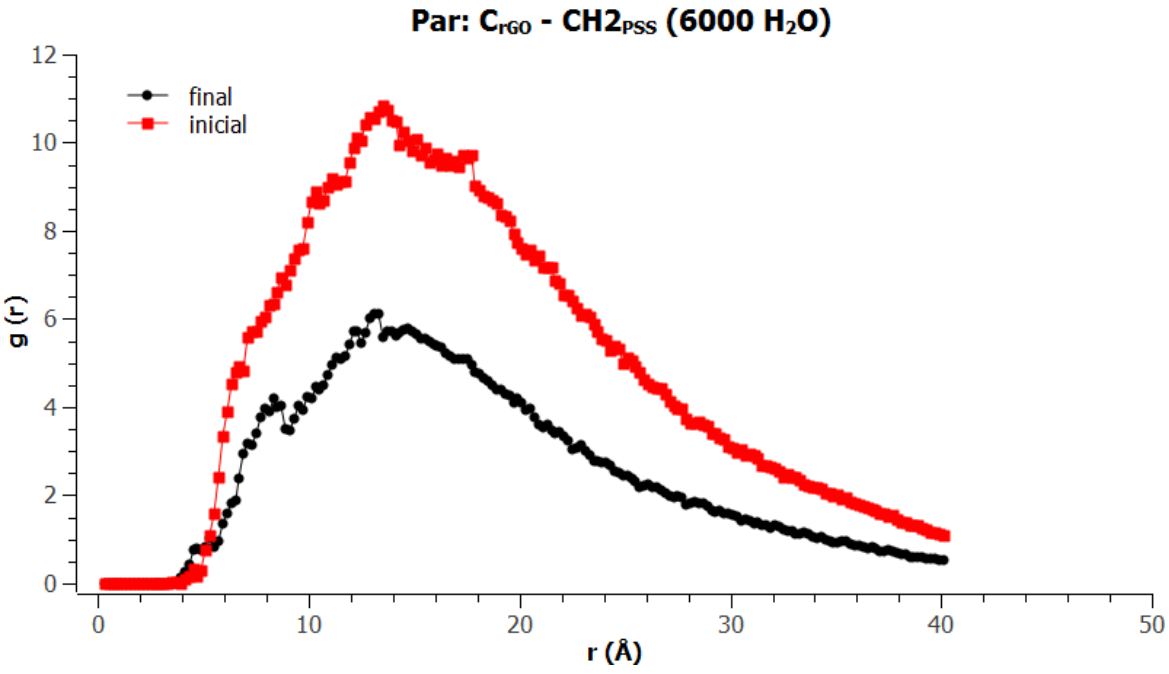
Conforme a Figura 22 evidencia, há uma diminuição significativa no valor de g(r) na configuração final comparado à configuração inicial, no intervalo de 6 a 40 Å. Essa diminuição indica um afastamento entre o PSS e a nanofolha de rGO com referência à configuração inicial, e é observada em todas as simulações independentemente do número de moléculas de água presente no sistema (Figuras 23, 24 e 25).

Figura 23. Função de distribuição radial para o átomo de carbono (C), pertencente ao rGO e o pseudo-átomo CH2, pertencente ao PSS, para a quantidade de 3000 moléculas de água.



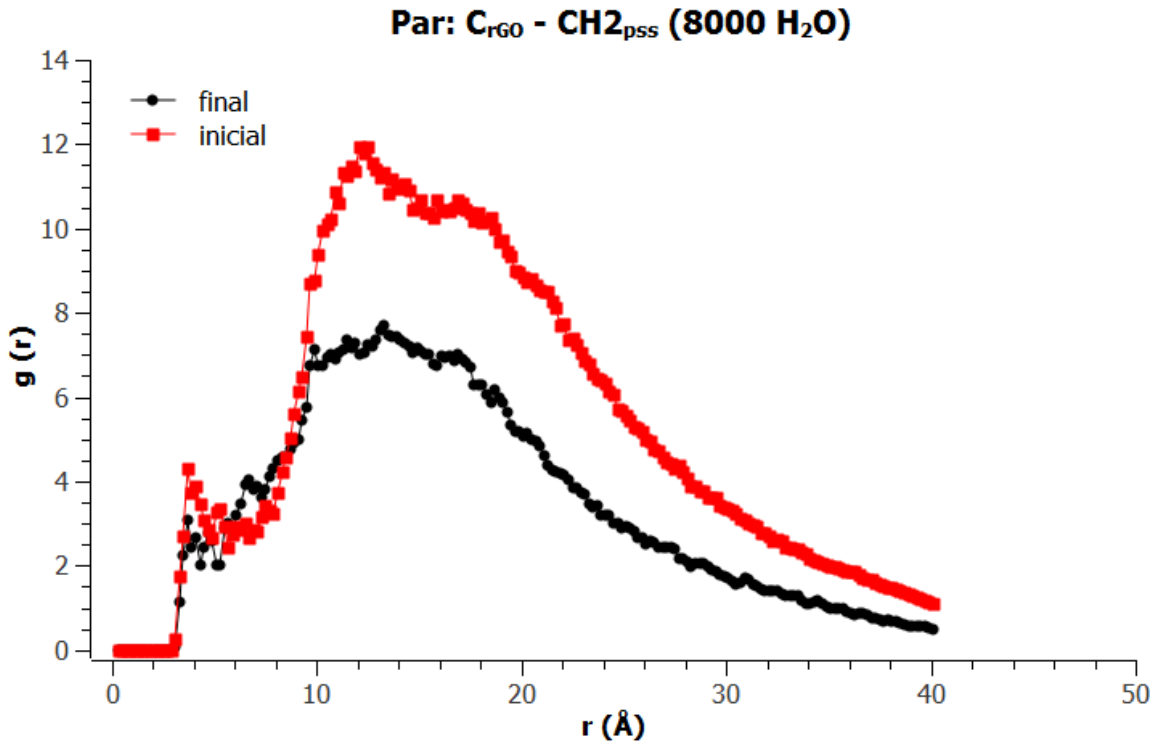
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 24. Função de distribuição radial para do átomo de carbono (C), pertencente ao rGO e o pseudo-átomo CH2, pertencente ao PSS, para a quantidade de 6000 moléculas de água.



Fonte: Elaborado pelo autor.

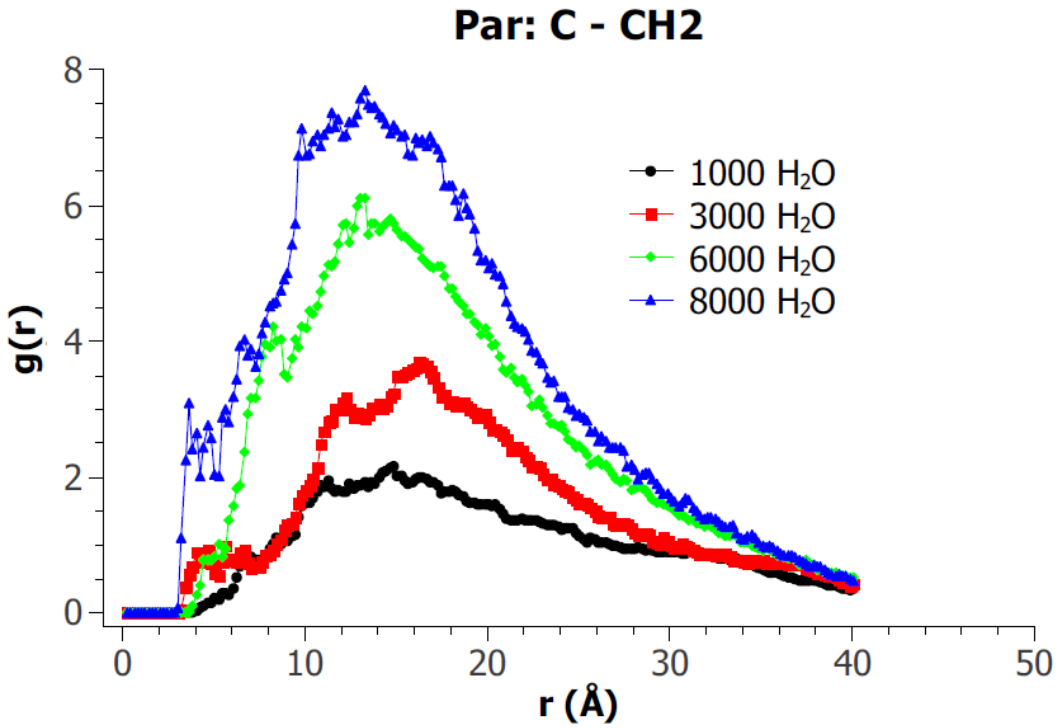
Figura 25. Função de distribuição radial para do átomo de carbono (C), pertencente ao rGO e o pseudo-átomo CH2, pertencente ao PSS, para a quantidade de 8000 moléculas de água.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 26 também apresenta a análise da função g(r) para o par C – CH2, comparando o efeito decorrente do aumento da quantidade de moléculas de água na configuração final (nos últimos 20 fs) entre o PSS e rGO.

Figura 26. Análise de g(r) para o par C-CH2, para a configuração final do sistema considerando quantidades diferentes de moléculas de água.

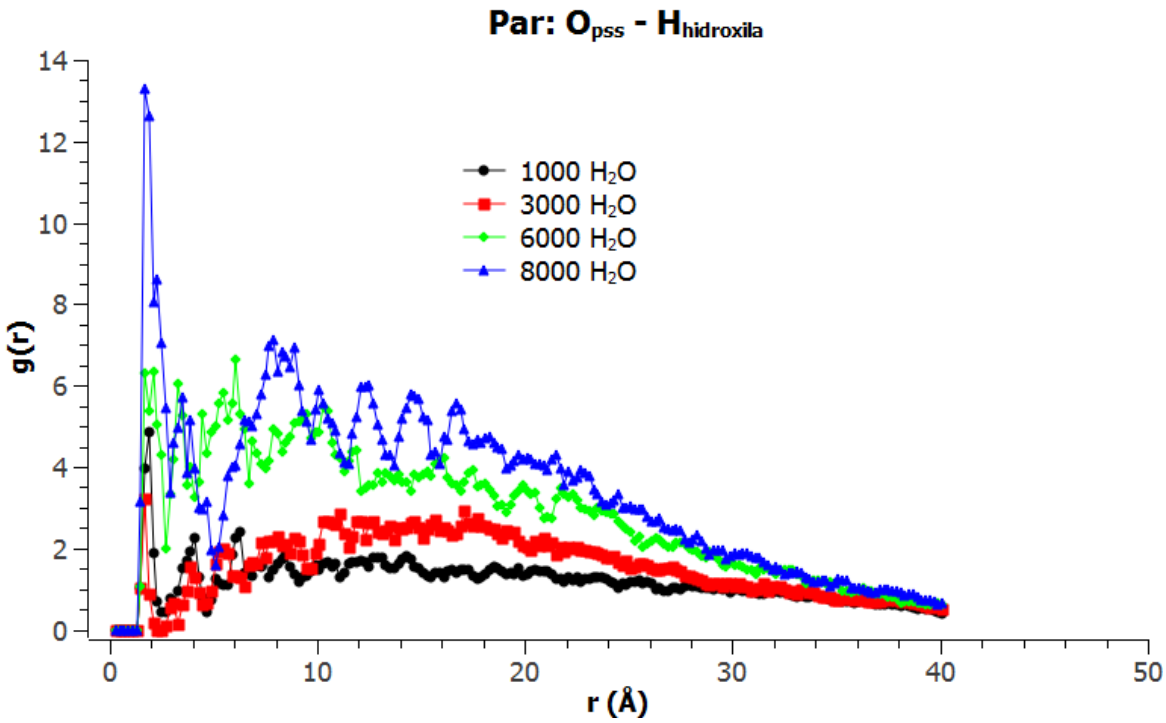


Fonte: Elaborado pelo autor.

Nesta última Figura, pode-se inferir que a presença da água no sistema favorece uma aproximação entre o polímero PSS e a nanofolha de rGO. Essa aproximação é evidenciada na Figura 26 pelo aumento do valor de g(r) entre o intervalo de distâncias compreendido entre aproximadamente 6 Å e 24 Å com relação ao aumento da quantidade de moléculas de água presentes no sistema. Essa situação concorda com o resultado apresentado na Figura 20 no sentido que há um mínimo local de energia para um determinado distanciamento entre o PSS e a nanofolha, e também corrobora os resultados experimentais observados (MIYAZAKI, 2014), que indicam que a nanofolha de rGO fica recoberta ("envelopada") pelo PSS. O aumento de g(r) com relação ao aumento da quantidade de água está relacionado ao efeito das camadas de solvatação das moléculas de água formadas em torno dos átomos de oxigênio presentes no grupo SO_3 do PSS

(GE; BERNASCONI; HUNT, 2013; HEUFT, 2006; KROPMAN; BAKKER, 2001; PÁLINKÁS; HEINZINGER, 1986). Esse favorecimento na aproximação entre PSS e rGO também é evidenciado quando analisamos a função g(r) para os átomos de oxigênio pertencente ao PSS (O_{PSS}) e o átomo de hidrogênio, pertencente ao grupo hidroxila ($H_{hidroxila}$), presente na nanofolha de rGO, ilustrado na Figura 27.

Figura 27. Análise de g(r) para o oxigênio pertencente ao PSS (O_{PSS}) e o hidrogênio pertencente ao grupo hidroxila ($H_{hidroxila}$), presente na nanofolha de rGO, para diferentes quantidades de moléculas de água, considerando a configuração final do sistema (nos últimos 20 fs).

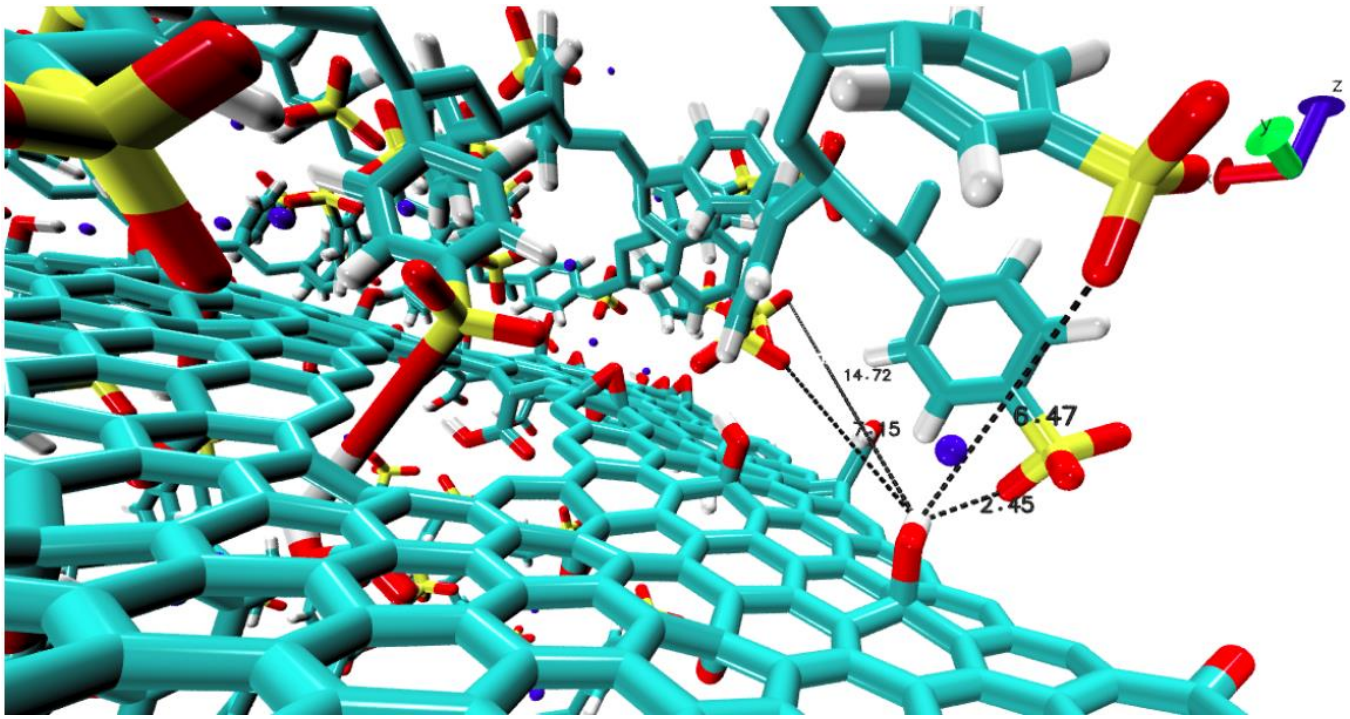


Fonte: Elaborado pelo autor.

Nota-se na Figura 27 a ocorrência de um pico mais intenso em torno de 2,0 Å, além de outros picos menos intensos cuja observação é mais evidente para o sistema com 8000 moléculas de água. Esses picos menos intensos surgem em decorrência da distribuição dos grupos SO_3 ao longo de uma molécula de PSS e da distância desses grupos em relação ao um dado átomo de hidrogênio presente na

nanofolha (ou seja, cada pico ocorre em torno de uma posição a qual corresponde a distância média entre um átomo de hidrogênio e o grupo SO_3 (Figura 28)).

Figura 28. Distribuição dos grupos SO_3 (PSS) com relação a um átomo de hidrogênio pertencente ao grupo hidroxila (rGO). Os valores apresentados referem-se à distância entre um dos três átomos de oxigênio do grupo SO_3 e o hidrogênio, para alguns grupos SO_3. Os picos apresentados na Figura 27 referem-se às distâncias médias os oxigênios presentes nesse grupo e o hidrogênio da hidroxila.



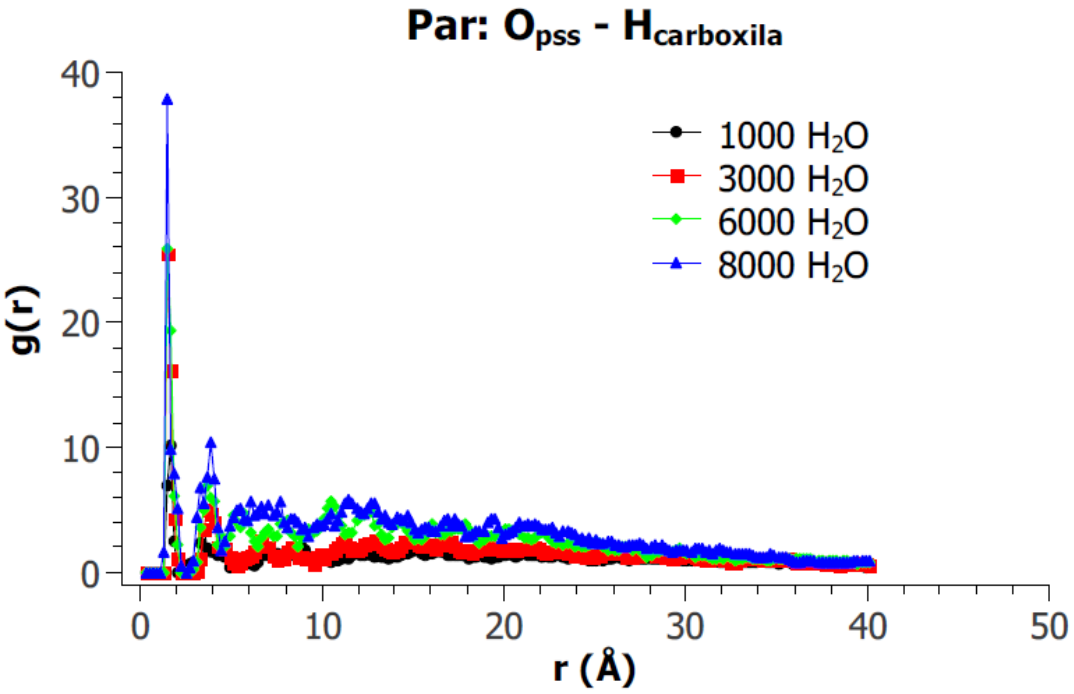
Fonte: Elaborado pelo autor.

O pico mais intenso presente na Figura 27 evidencia uma forte atração entre o oxigênio (O_{PSS}) e o hidrogênio ($H_{hidroxila}$), o que indica um possível processo de adsorção química devido à posição no qual ocorre (em torno de 2,0 Å), embora essa situação não tenha sido observada experimentalmente (MIYAZAKI, 2014) e também não possa ser consolidada computacionalmente no estudo apresentado nesse trabalho, devido à consideração de uma abordagem clássica para descrever as interações no sistema.

Observa-se também uma atração entre os oxigênios do PSS e os hidrogênios presentes no rGO, mas pertencentes ao grupo carboxila (Figura 29). O pico ilustrado

nessa Figura é mais intenso do que aquele apresentado na Figura 27 para a posição de 2,0 Å e também ocorre em torno dessa mesma posição, o que novamente sugere uma possível adsorção química, sendo, portanto, oportuna a mesma discussão feita acerca desse efeito.

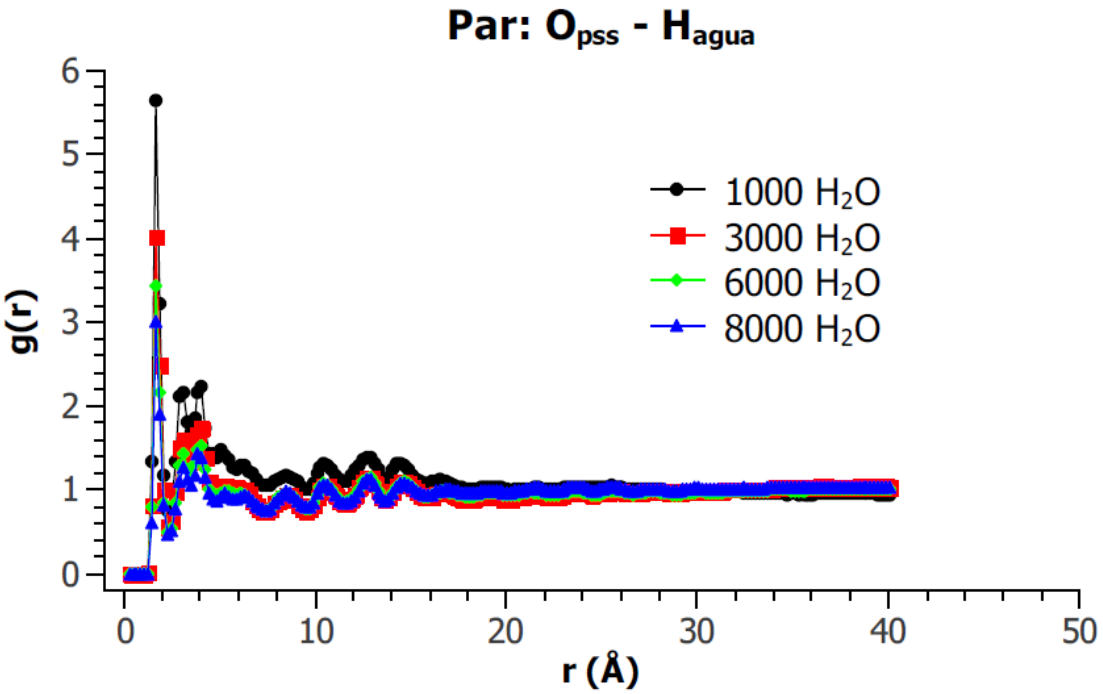
Figura 29. Análise de g(r) para o oxigênio pertencente ao PSS (O_{PSS}) e o hidrogênio pertencente ao grupo carboxila ($H_{carboxila}$), presente na nanofolha de rGO, para diferentes quantidades de moléculas de água, considerando a configuração final do sistema.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A estruturação das moléculas de água em torno do oxigênio presente no PSS para diferentes quantidades de água é apresentada na Figura 30, que ilustra a função g(r) entre o oxigênio do PSS (O_{PSS}) e o hidrogênio da água (H_{agua}).

Figura 30. Análise de g(r) para o oxigênio pertencente ao PSS (O_{PSS}) e o hidrogênio pertencente à molécula de água (H_{agua}) para diferentes quantidades de moléculas de água, considerando a configuração final do sistema.



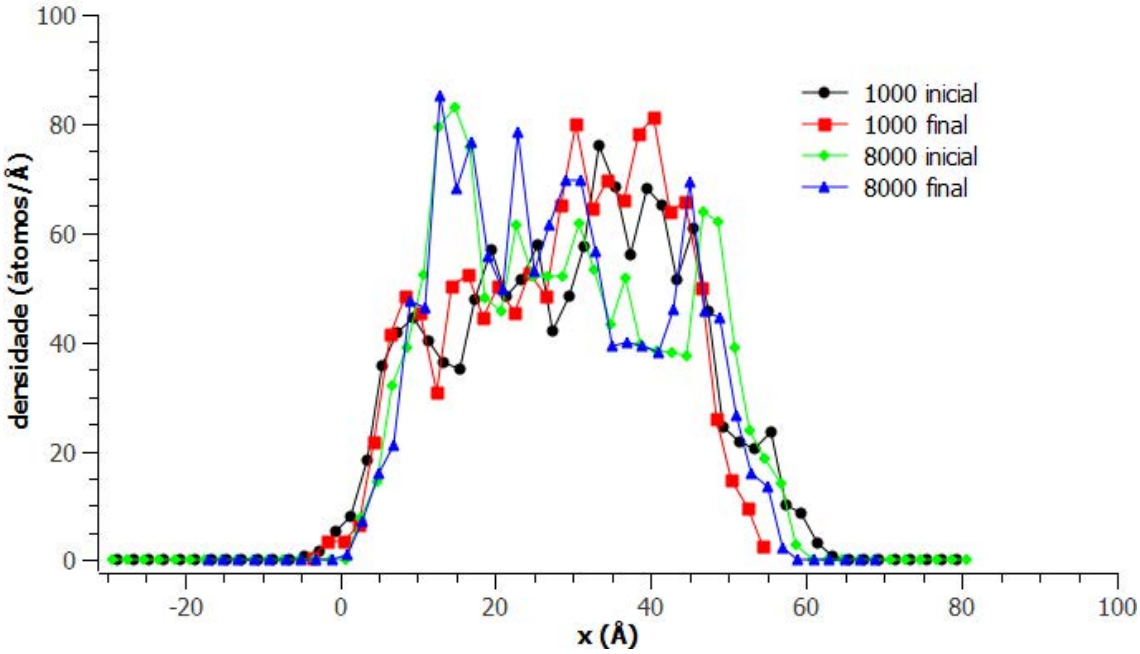
Fonte: Elaborado pelo autor.

Nessa última Figura evidencia-se o mesmo padrão de surgimento de picos, sendo o de maior intensidade em torno de 1,7 Å, seguido de dois outros em 3,1 Å e 4,1 Å, menos intensos. Há ainda a formação de picos com intensidades ainda menores em torno de 8,3 Å, 10,3 Å, 12,7 Å e 14,5 Å. Essa formação de picos pode ser justificada pela interação eletrostática entre o oxigênio presente no grupo SO_3 e o hidrogênio presente na molécula de água e a interação desse hidrogênio com as moléculas de água no seu entorno, resultando em camadas de solvatação (CARRILLO; DOBRYNIN, 2010).

A estruturação entre as cadeias de PSS foi avaliada através da densidade atômica ao longo das direções x, y e z (tomando como referência a configuração inicial do sistema), e observou-se esse parâmetro para as configurações inicial e

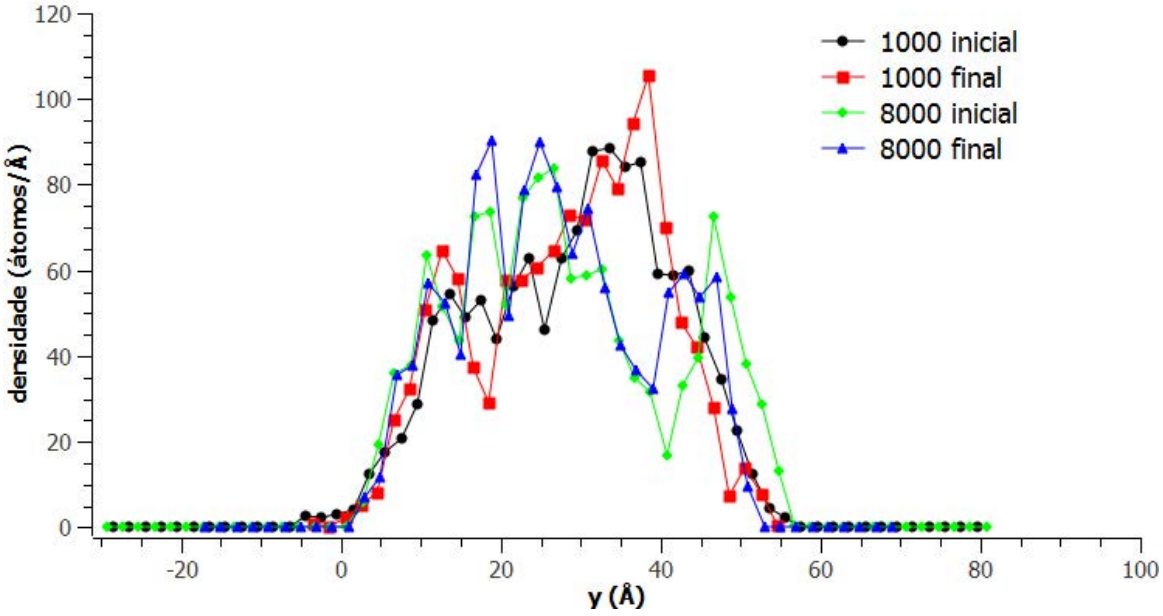
final do sistema, considerando as quantidades de 1000 e 8000 moléculas de água. Essa avaliação está apresentada nas Figuras 31, 32 e 33.

Figura 31. Densidade atômica (contagem do número de átomos /Å) para o PSS ao longo do eixo x.



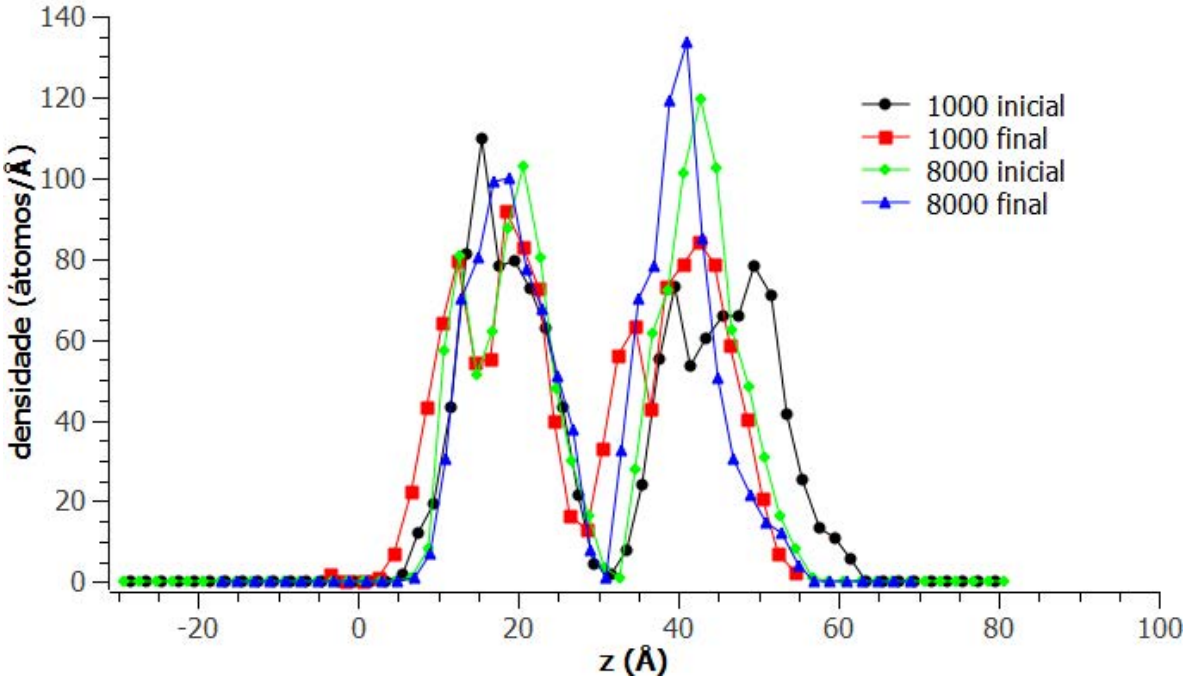
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 32. Densidade atômica (contagem do número de átomos /Å) para o PSS ao longo do eixo y.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 33. Densidade atômica (contagem do número de átomos /Å) para o PSS ao longo do eixo z. No intervalo entre 20 e 30 Å ocorre uma diminuição dos valores da densidade, cujo mínimo valor ocorre em torno de 30 Å. Esse comportamento da densidade caracteriza a região espacial (entre 28 e 36 Å ao longo do eixo z) onde a nanofolha de rGO está localizada.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Essas três últimas Figuras evidenciam, através da pouca mudança na forma das curvas para as configurações inicial e final, que não há alteração significativa na conformação do PSS com relação ao aumento do número de moléculas de água. É um resultado interessante, pois indica que a configuração inicial gerada para o PSS está bem próxima da configuração alcançada no equilíbrio termodinâmico.

6. CONCLUSÕES

Verificou-se através das análises das funções de distribuição radial e da densidade atômica que, no equilíbrio, as moléculas de PSS tendem a se estruturar nas proximidades (entre 6 Å e 24 Å) da nanofolha de óxido de grafeno reduzido (rGO). Esse resultado corrobora com as observações experimentais por espectroscopia Raman realizadas para caracterização das nanofolhas de GPSS (MIYAZAKI, 2014). Essa estruturação deve-se essencialmente à atração eletrostática entre os oxigênios presentes no PSS e os hidrogênios pertencentes aos grupos hidroxila e carboxila, que é favorecida na presença de água. Apesar de até o presente momento não se observar experimentalmente (MIYAZAKI, 2014), há uma forte indicação (através da curva de energia ilustrada na Figura 20 e da posição e intensidade do primeiro pico apresentado nas Figuras 27 e 29) de que essa atração consolide um processo de adsorção química.

Não se observou mudança significativa na conformação entre as moléculas de PSS. As moléculas de água tendem a se agrupar em torno do grupo SO_3 presentes nessas moléculas devido à atração eletrostática com o oxigênio, favorecendo o surgimento de camadas de solvatação de água. Essa solvatação favorece a acomodação espacial do PSS em torno da nanofolha, e experimentalmente, observa-se que um maior grau de solvatação resulta em uma suspensão estável de GPSS, evitando decantação das nanofolhas, passo fundamental para a formação dos filmes LbL.

Conforme mencionado na introdução deste trabalho, o intuito desse projeto foi estudar, através de simulação computacional, o sistema composto pela nanofolha de rGO recoberta por PSS (GPSS) em meio aquoso, e cabe aqui mencionar que a correspondente situação experimental constitui um sistema muito mais complexo do

que o sistema aqui estudado; complexidade essa que advém de fatores como uma maior quantidade e variedade de grupos químicos presentes na nanofolha de rGO, a presença de várias nanofolhas com formas e tamanhos diferentes, a diversidade de tamanhos das cadeias de PSS e a enorme quantidade de moléculas de água. Entretanto, apesar das diversas e inerentes dificuldades que surgiram no decorrer do desenvolvimento desse trabalho, a citar, a obtenção dos parâmetros mais apropriados e dificuldades na implementação dos programas computacionais utilizados e também o recurso computacional disponível, concluímos que o objetivo proposto para esse projeto foi alcançado satisfatoriamente. Foi um passo importante que contribuirá para o desenvolvimento futuro de novas simulações que levem a uma melhor compreensão sobre os resultados da nanoestruturação de filmes ultrafinos no desempenho de células a combustível de metanol direto.

7. PERSPECTIVA DE TRABALHOS FUTUROS

Em vista dos resultados apresentados nesse trabalho e do surgimento de novos questionamentos, pretendemos futuramente estudar o sistema considerando a presença do polímero PAH, almejando investigar a conformação da bicamada LbL (PAH/GPSS) em meio aquoso. Posteriormente, pretende-se acrescentar o Nafion a esse sistema, de maneira a buscarmos uma melhor compreensão do que ocorre experimentalmente nos resultados experimentais obtidos nas células a combustível de metanol direto (Miyazaki, 2014).

9. REFERÊNCIAS

ACHTYL, J. L. et al. Aqueous proton transfer across single-layer graphene. **Nature Communications**, v. 6, p. 6539, 17 mar. 2015.

ALEXANDER CHERTOVICH, P. G. K. Computer Simulation Study of Model Nafion Membrane in Water/Methanol Solvent. **Composite Interfaces**, v. 16, n. 4, p. 547–577, 2012.

ALMEIDA, T. P. et al. PEDOT:PSS self-assembled films to methanol crossover reduction in Nafion® membranes. **Applied Surface Science**, Special Topics on Surfaces and Interfaces for Renewable Energy. v. 323, p. 7–12, 30 dez. 2014.

AMBROSETTI, A.; SILVESTRELLI, P. L. Gas Separation in Nanoporous Graphene from First Principle Calculations. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 33, p. 19172–19179, 21 ago. 2014.

ANTONUCCI, P. L. et al. Investigation of a direct methanol fuel cell based on a composite Nafion®-silica electrolyte for high temperature operation. **Solid State Ionics**, v. 125, n. 1, p. 431–437, 1999.

AOKI, H.; DRESSELHAUS, M. S. **Physics of Graphene**. [s.l.] Springer Science & Business Media, 2013.

BAGRI, A. et al. Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide. **Nature Chemistry**, v. 2, n. 7, p. 581–587, jul. 2010.

BOTAS, C. et al. Tailored graphene materials by chemical reduction of graphene oxides of different atomic structure. **RSC Advances**, v. 2, n. 25, p. 9643–9650, 2012.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering: an introduction**. [s.l.] Wiley New York, 2007. v. 7

CARRILLO, J.-M. Y.; DOBRYNIN, A. V. Detailed Molecular Dynamics Simulations of a Model NaPSS in Water. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, n. 29, p. 9391–9399, 29 jul. 2010.

CHEATHAM III, T. E.; KOLLMA, P. A. Observation of theA-DNA toB-DNA Transition During Unrestrained Molecular Dynamics in Aqueous Solution. **Journal of molecular biology**, v. 259, n. 3, p. 434–444, 1996.

CHIEN, H.-C. et al. Sulfonated graphene oxide/Nafion composite membranes for high-performance direct methanol fuel cells. **international journal of hydrogen energy**, v. 38, n. 31, p. 13792–13801, 2013.

CHOI, W. C.; KIM, J. D.; WOO, S. I. Modification of proton conducting membrane for reducing methanol crossover in a direct-methanol fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 96, n. 2, p. 411–414, 15 jun. 2001.

CONG, H.-P. et al. Water-Soluble Magnetic-Functionalized Reduced Graphene Oxide Sheets: In situ Synthesis and Magnetic Resonance Imaging Applications. **Small**, v. 6, n. 2, p. 169–173, 2010.

CORNELL, W. D. et al. A Second Generation Force Field for the Simulation of Proteins, Nucleic Acids, and Organic Molecules. **Journal of the American Chemical Society**, v. 117, n. 19, p. 5179–5197, 1 maio 1995.

DELIGÖZ, H. et al. Self-assembled polyelectrolyte multilayered films on Nafion with lowered methanol cross-over for DMFC applications. **Journal of Membrane Science**, v. 326, n. 2, p. 643–649, 20 jan. 2009.

DRAHUSHUK, L. W.; STRANO, M. S. Mechanisms of Gas Permeation through Single Layer Graphene Membranes. **Langmuir**, v. 28, n. 48, p. 16671–16678, 4 dez. 2012.

DREYER, D. R. et al. The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 1, p. 228–240, 2010.

DUBBELDAM, D. et al. United atom force field for alkanes in nanoporous materials. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 33, p. 12301–12313, 2004.

FALCÃO, D. S. et al. Experimental and modeling studies of a micro direct methanol fuel cell. **Renewable Energy**, v. 74, p. 464–470, 2015.

FRENKEL, D.; SMIT, B. **Understanding molecular simulation: from algorithms to applications**. [s.l.] Academic press, 2001. v. 1

Fuel Cell Today, the leading authority on fuel cells. Disponível em: <http://www.fuelcelltoday.com/>. Acesso em: 2 nov. 2015.

GE, L.; BERNASCONI, L.; HUNT, P. Linking electronic and molecular structure: insight into aqueous chloride solvation. **Physical chemistry chemical physics: PCCP**, v. 15, n. 31, p. 13169–13183, 21 ago. 2013.

GRINDON, C. et al. Large-scale molecular dynamics simulation of DNA: implementation and validation of the AMBER98 force field in LAMMPS. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 362, n. 1820, p. 1373–1386, 2004.

GUO, S.; DONG, S. Graphene nanosheet: synthesis, molecular engineering, thin film, hybrids, and energy and analytical applications. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 5, p. 2644–2672, 2011.

HAMNETT, A. Mechanism and electrocatalysis in the direct methanol fuel cell. **Catalysis Today**, v. 38, n. 4, p. 445–457, 1997.

HANWELL, M. D. et al. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. **Journal of Cheminformatics**, v. 4, n. 1, p. 17, 13 ago. 2012.

HEINZEL, A.; BARRAGÁN, V. M. A review of the state-of-the-art of the methanol crossover in direct methanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 84, n. 1, p. 70–74, nov. 1999.

HEUFT, J. M. An ab initio study of ion solvation in water. 2006.

HILL, T. L. **An Introduction to Statistical Thermodynamics**. [s.l.] Dover, 1960.

HOOVER, W. G. Canonical dynamics: equilibrium phase-space distributions. **Physical Review A**, v. 31, n. 3, p. 1695, 1985.

HUMPHREY, W.; DALKE, A.; SCHULTEN, K. VMD: visual molecular dynamics. **Journal of molecular graphics**, v. 14, n. 1, p. 33–38, 1996.

HU, S. et al. Proton transport through one-atom-thick crystals. **Nature**, v. 516, n. 7530, p. 227–230, 11 dez. 2014.

IPPOLITI, E. **What is Molecular Dynamics**, 2011. Disponível em: <http://www.grs-sim.de/cms/upload/Carloni/Tutorials/SiScLab/Preparatory_material.pdf>

JIANG, S. P.; LIU, Z.; TIAN, Z. Q. Layer-by-Layer Self-Assembly of Composite Polyelectrolyte–Nafion Membranes for Direct Methanol Fuel Cells. **Advanced Materials**, v. 18, n. 8, p. 1068–1072, 18 abr. 2006.

JIANG, S. P.; TANG, H. Methanol crossover reduction by Nafion modification via layer-by-layer self-assembly techniques. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 407, p. 49–57, 5 ago. 2012.

JIAO, S.; XU, Z. Selective Gas Diffusion in Graphene Oxides Membranes: A Molecular Dynamics Simulations Study. **ACS Applied Materials & Interfaces**, 14 abr. 2015.

JOHNSON, R. R.; JOHNSON, A. C.; KLEIN, M. L. Probing the structure of DNA-carbon nanotube hybrids with molecular dynamics. **Nano Letters**, v. 8, n. 1, p. 69–75, 2008.

JORGENSEN, W. L. et al. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. **The Journal of chemical physics**, v. 79, n. 2, p. 926–935, 1983.

JORGENSEN, W. L.; MAXWELL, D. S.; TIRADO-RIVES, J. Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 118, n. 45, p. 11225–11236, 1996.

JUNG, D. H. et al. Preparation and performance of a Nafion®/montmorillonite nanocomposite membrane for direct methanol fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 118, n. 1, p. 205–211, 2003.

KARNIK, R. N. Materials science: Breakthrough for protons. **Nature**, v. 516, n. 7530, p. 173–175, 11 dez. 2014.

KARPLUS, M.; MCCAMMON, J. A. Molecular dynamics simulations of biomolecules. **Nature Structural & Molecular Biology**, v. 9, n. 9, p. 646–652, 2002.

KLEIN, M. L.; SHINODA, W. Large-scale molecular dynamics simulations of self-assembling systems. **Science**, v. 321, n. 5890, p. 798–800, 2008.

KROPMAN, M. F.; BAKKER, H. J. Dynamics of Water Molecules in Aqueous Solvation Shells. **Science**, v. 291, n. 5511, p. 2118–2120, 16 mar. 2001.

KULIKOVSKY, A. A. Two-dimensional numerical modelling of a direct methanol fuel cell. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 30, n. 9, p. 1005–1014, 1 set. 2000.

LARENTZOS, J. P.; CRISCENTI, L. J. A molecular dynamics study of alkaline earth metal- chloride complexation in aqueous solution. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, n. 45, p. 14243–14250, 2008.

LEACH, A. R. **Molecular Modelling: Principles and Applications**. [s.l.] Prentice Hall, 2001.

LEE, G.; KIM, K. S.; CHO, K. Theoretical Study of the Electron Transport in Graphene with Vacancy and Residual Oxygen Defects after High-Temperature Reduction. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 19, p. 9719–9725, 19 maio 2011.

LIU, H. et al. A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 155, n. 2, p. 95–110, 2006.

LOH, K. P. et al. Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications. **Nature chemistry**, v. 2, n. 12, p. 1015–1024, 2010.

MACKERELL, A. D. et al. All-Atom Empirical Potential for Molecular Modeling and Dynamics Studies of Proteins. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 18, p. 3586–3616, 1 abr. 1998.

MARK, P.; NILSSON, L. Structure and dynamics of the TIP3P, SPC, and SPC/E water models at 298 K. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 105, n. 43, p. 9954–9960, 2001.

MARTÍNEZ, L. et al. PACKMOL: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations. **Journal of Computational Chemistry**, v. 30, n. 13, p. 2157–2164, 1 out. 2009.

MARTYNA, G. J.; KLEIN, M. L.; TUCKERMAN, M. Nosé–Hoover chains: the canonical ensemble via continuous dynamics. **The Journal of chemical physics**, v. 97, n. 4, p. 2635–2643, 1992.

MAYO, S. L.; OLAFSON, B. D.; GODDARD, W. A. DREIDING: a generic force field for molecular simulations. **Journal of Physical Chemistry**, v. 94, n. 26, p. 8897–8909, 1990.

MIYAZAKI, C. M. **FABRICAÇÃO DE FILMES ULTRAFINOS AUTOMONTADOS PARA APLICAÇÕES EM CÉLULAS À COMBUSTÍVEL**. [s.l.] Universidade Estadual Paulista, 2014.

MONDAL, S.; SOAM, S.; KUNDU, P. P. Reduction of methanol crossover and improved electrical efficiency in direct methanol fuel cell by the formation of a thin layer on Nafion 117 membrane: Effect of dip-coating of a blend of sulphonated PVdF-co-HFP and PBI. **Journal of Membrane Science**, v. 474, p. 140–147, 2015.

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

NAMBA, A. M.; DA SILVA, V. B.; DA SILVA, C. Dinâmica molecular: teoria e aplicações em planejamento de fármacos. **Eclética Química**, v. 33, n. 4, p. 13–23, 2008.

NOVOSELOV, K. S. Nobel Lecture: Graphene: Materials in the Flatland*. **Reviews of Modern Physics**, v. 83, n. 3, p. 837–849, 3 ago. 2011.

O'HAYRE, R. P. et al. **Fuel cell fundamentals**. [s.l.] John Wiley & Sons New York, 2006.

PÁLINKÁS, G.; HEINZINGER, K. Hydration shell structure of the calcium ion. **Chemical Physics Letters**, v. 126, n. 3, p. 251–254, 9 maio 1986.

PANERI, A. et al. Proton selective ionic graphene-based membrane for high concentration direct methanol fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v. 467, p. 217–225, 1 out. 2014.

PAYNE, C. M. et al. Molecular dynamics simulation of ss-DNA translocation between copper nanoelectrodes incorporating electrode charge dynamics. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, n. 6, p. 1712–1717, 2008.

PEIGHAMBARDOUST, S. J.; ROWSHANZAMIR, S.; AMJADI, M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 17, p. 9349–9384, set. 2010.

PEI, S.; CHENG, H.-M. The reduction of graphene oxide. **Carbon**, Festschrift dedicated to Peter A. Thrower, Editor-in-Chief, 1972 - 2012. v. 50, n. 9, p. 3210–3228, ago. 2012.

PLIMPTON, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. **Journal of computational physics**, v. 117, n. 1, p. 1–19, 1995.

PRICE, D. J.; BROOKS III, C. L. A modified TIP3P water potential for simulation with Ewald summation. **The Journal of chemical physics**, v. 121, n. 20, p. 10096–10103, 2004.

Radial distribution function. , 7 set. 2015. (Nota técnica).

REN, X. et al. Recent advances in direct methanol fuel cells at Los Alamos National Laboratory. **Journal of Power Sources**, v. 86, n. 1, p. 111–116, 2000a.

REN, X. et al. Methanol Transport Through Nation Membranes. Electro-osmotic Drag Effects on Potential Step Measurements. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 147, n. 2, p. 466–474, 1 fev. 2000b.

ROUSSEL, G.; MICHAUX, C.; PERPÈTE, E. A. Multiscale molecular dynamics simulations of sodium dodecyl sulfate micelles: from coarse-grained to all-atom resolution. **Journal of molecular modeling**, v. 20, n. 10, p. 1–8, 2014.

RUHLE, V. **Berendsen and Nose-Hoover thermostats**, 2007. Disponível em: <http://www2.mpip-mainz.mpg.de/~andrienk/journal_club/thermostats.pdf>

SALINAS, S. R. **Introdução a Física Estatística Vol. 09**. [s.l.] EdUSP, 1997.

SCHERER, C. **Métodos Computacionais da Física**. 1ª. ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2005.

SCHULTZ, T.; SUNDMACHER, K. Mass, charge and energy transport phenomena in a polymer electrolyte membrane (PEM) used in a direct methanol fuel cell (DMFC): Modelling and experimental validation of fluxes. **Journal of Membrane Science**, v. 276, n. 1–2, p. 272–285, 1 maio 2006.

SCHULTZ, T.; ZHOU, S.; SUNDMACHER, K. Current Status of and Recent Developments in the Direct Methanol Fuel Cell. **Chemical Engineering & Technology**, v. 24, n. 12, p. 1223–1233, 1 dez. 2001.

SEIBEL, G. L.; SINGH, U. C.; KOLLMAN, P. A. A molecular dynamics simulation of double-helical B-DNA including counterions and water. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 82, n. 19, p. 6537–6540, 1985.

SINGH, V. et al. Graphene based materials: past, present and future. **Progress in Materials Science**, v. 56, n. 8, p. 1178–1271, 2011.

SINT, K.; WANG, B.; KRÁL, P. Selective Ion Passage through Functionalized Graphene Nanopores. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 49, p. 16448–16449, 10 dez. 2008.

SMIT, M. A. et al. A modified Nafion membrane with in situ polymerized polypyrrole for the direct methanol fuel cell. **Journal of power sources**, v. 124, n. 1, p. 59–64, 2003.

SMONDYREV, A. M.; BERKOWITZ, M. L. United atom force field for phospholipid membranes: constant pressure molecular dynamics simulation of dipalmitoylphosphatidicholine/water system. **Journal of computational chemistry**, v. 20, n. 5, p. 531–545, 1999.

STADIE, N. P. **Synthesis and thermodynamic studies of physisorptive energy storage materials**. Disponível em: <http://thesis.library.caltech.edu/7198/1/Stadie_N_2013_Thesis.pdf>. Acesso em: 15 nov. 2015.

SUN, C. et al. Mechanisms of Molecular Permeation through Nanoporous Graphene Membranes. **Langmuir**, v. 30, n. 2, p. 675–682, 21 jan. 2014.

Theory of Potentials. **PUMMA**, 6 maio 2015. Disponível em: <http://cbio.bmt.tue.nl/pumma/index.php/Theory/Potentials>

US DEPARTMENT OF COMMERCE, N. **SPC/E Water Reference Calculations - 10ang cutoff**. Disponível em: <http://www.nist.gov/mml/csd/informatics_research/spce_refcalcs.cfm>. Acesso em: 14 out. 2015.

VANOMMESLAEGHE, K. et al. CHARMM general force field: A force field for drug-like molecules compatible with the CHARMM all-atom additive biological force fields. **Journal of Computational Chemistry**, v. 31, n. 4, p. 671–690, mar. 2010.

VANOMMESLAEGHE, K.; MACKERELL, A. D. Automation of the CHARMM General Force Field (CGenFF) I: Bond Perception and Atom Typing. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 52, n. 12, p. 3144–3154, 21 dez. 2012.

VANOMMESLAEGHE, K.; RAMAN, E. P.; MACKERELL, A. D. Automation of the CHARMM General Force Field (CGenFF) II: Assignment of Bonded Parameters and Partial Atomic Charges. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 52, n. 12, p. 3155–3168, 21 dez. 2012.

VISHNYAKOV, A.; NEIMARK, A. V. Molecular Simulation Study of Nafion Membrane Solvation in Water and Methanol. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 18, p. 4471–4478, 1 maio 2000.

VISHNYAKOV, A.; NEIMARK, A. V. Specifics of solvation of sulfonated polyelectrolytes in water, dimethylmethylphosphonate, and their mixture: A molecular simulation study. **The Journal of Chemical Physics**, v. 128, n. 16, p. 164902, 28 abr. 2008.

WANG, Y.; RUAN, X.; ROY, A. K. Two-temperature nonequilibrium molecular dynamics simulation of thermal transport across metal-nonmetal interfaces. **Physical Review B**, v. 85, n. 20, p. 205311, 2012.

WEINBERGER, C. R.; CAI, W. Surface-controlled dislocation multiplication in metal micropillars. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 105, n. 38, p. 14304–14307, 2008.

WEI, N.; PENG, X.; XU, Z. Understanding Water Permeation in Graphene Oxide Membranes. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 8, p. 5877–5883, 23 abr. 2014.

WU, Q. et al. Supercapacitors based on flexible graphene/polyaniline nanofiber composite films. **ACS nano**, v. 4, n. 4, p. 1963–1970, 2010.

WU, Z. et al. A model for methanol transport through Nafion® membrane in diffusion cell. **Journal of Membrane Science**, v. 325, n. 1, p. 376–382, 15 nov. 2008.

XU, Y. et al. A graphene hybrid material covalently functionalized with porphyrin: synthesis and optical limiting property. **Advanced Materials**, v. 21, n. 12, p. 1275–1279, 2009.

YANG, L. et al. New-generation amber united-atom force field. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 26, p. 13166–13176, 2006.

YOO, B. M. et al. Graphene and graphene oxide and their uses in barrier polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 1, 2014.

YU, W. et al. Extension of the CHARMM General Force Field to sulfonyl-containing compounds and its utility in biomolecular simulations. **Journal of Computational Chemistry**, v. 33, n. 31, p. 2451–2468, 5 dez. 2012.

ZANDIATASHBAR, A.; BAN, E.; PICU, R. C. Stiffness and strength of oxygen-functionalized graphene with vacancies. **Journal of Applied Physics**, v. 116, n. 18, p. 184308, 14 nov. 2014.

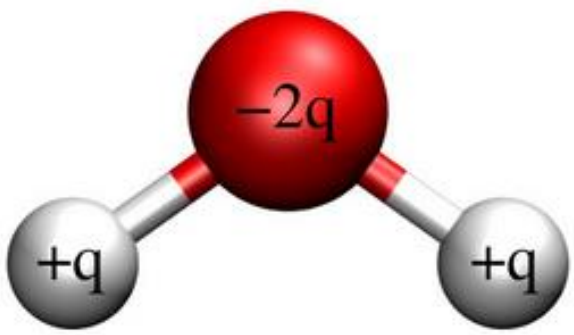
ZHANG, X.-Y. et al. Graphene/TiO 2 nanocomposites: synthesis, characterization and application in hydrogen evolution from water photocatalytic splitting. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 14, p. 2801–2806, 2010.

ZOETE, V. et al. SwissParam: A fast force field generation tool for small organic molecules. **Journal of Computational Chemistry**, v. 32, n. 11, p. 2359–2368, 1 ago. 2011.

ANEXO 1 – MODELO DA ÁGUA

Neste trabalho utilizou-se o modelo TIP3P (Transferable Intermolecular Potential 3P) (JORGENSEN et al., 1983; MACKERELL et al., 1998) para representar a água. Este modelo apresenta a molécula de água com 3 sítios (Figura A1), correspondentes às posições atômicos dos átomos de hidrogênio (H_w) e oxigênio (O_w), cujas cargas elétricas são, respectivamente, iguais a 0,417e C e -0,834e C (sendo e = 1,6 x 10^{-19} C).

Figura A1. Representação de uma molécula de água segundo o modelo TIP3P. Esse modelo considera que as cargas elétricas da molécula estão localizadas em três posições coincidentes com as posições atômicas do oxigênio e do hidrogênio.



Fonte: Adaptada de (US DEPARTMENT OF COMMERCE, [s.d.]).

Os valores dos parâmetros usados neste modelo estão apresentados no Quadro a seguir e foram obtidos no manual do programa LAMMPS (PLIMPTON, 1995).

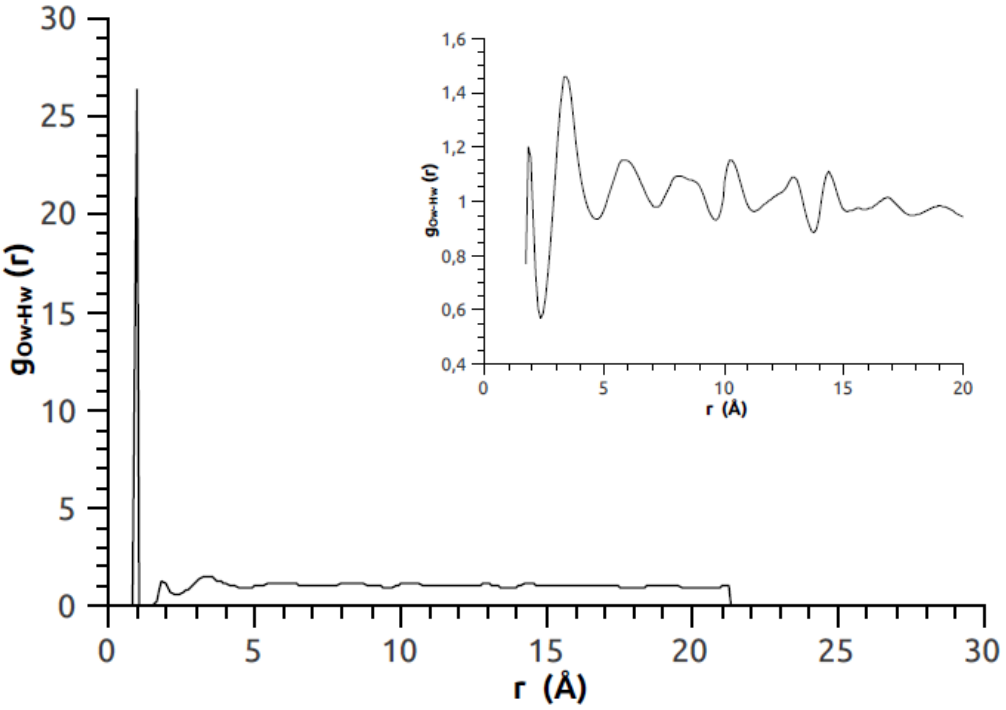
Quadro A1. Parâmetros para o modelo de água TIP3P.

Parâmetro (unidade)	Valor
Massa de O (u)	15,9994
Massa de H (u)	1,008
Carga elétrica de O (e)	-0,834
Carga elétrica de H (e)	0,417
ϵ_{OO} (kcal.mol^{-1})	0,1521
σ_{OO} (Å)	3,1507
ϵ_{HH} (kcal.mol^{-1})	0,0460
σ_{HH} (Å)	0,4000
ϵ_{OH} (kcal.mol^{-1})	0,0836
σ_{OH} (Å)	1,7753
$K_{ligação\text{-}OH}$ (kcal.mol^{-1}.Å^{-2})	450
$r_{eq_ligação\text{-}OH}$ (Å)	0,9572
$K_{ângulo_HOH}$ (kcal.mol^{-1}.rad^{-2})	55
$\theta_{ângulo_HOH}$ (grau) [3*]	104,52

A Figura A2 mostra as funções de distribuição radial para os pares O_w-H_w e O_w-O_w em simulação realizada (considerando um tempo de 1,1 ns) a fim de se comparar a molécula de água utilizada na simulação com as informações encontradas na literatura (MARK; NILSSON, 2001; PRICE; BROOKS III, 2004).

[3]* O programa LAMMPS converte automaticamente os valores de ângulos (dados em graus no input) para radianos.

Figura A2. Função de distribuição radial de pares (g(r)) para o oxigênio (O_w) e o hidrogênio (H_w). A Figura principal mostra toda a curva de g(r), na qual destaca-se o pico em torno de 0,95 Å, correspondente ao comprimento da ligação entre o oxigênio e o hidrogênio. Também é ilustrada a forma de g(r) (na Figura do plano secundário), excluindo-se o pico principal (muito mais intenso que os demais), para uma melhor análise da forma.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A análise da g(r) apresentada na Figura A2 encontra-se em razoável concordância como os valores da referência (MARK; NILSSON, 2001).