

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

João Felipe da Silva Almeida

**Simulação computacional de compósitos a base
de óxido de grafeno e polímeros para aplicação
em célula a combustível**

Uberlândia, Brasil

2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

João Felipe da Silva Almeida

**Simulação computacional de compósitos a base de óxido
de grafeno e polímeros para aplicação em célula a
combustível**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia como requisito parcial para obtenção do título de licenciado em:

Área de concentração: Física

Orientador: Profa. Dra Daiane Damasceno

Universidade Federal de Uberlândia – UFU

Instituto de Física

Licenciatura em Física

Uberlândia, Brasil

2022

João Felipe da Silva Almeida

Simulação computacional de compósitos a base de óxido de grafeno e polímeros para aplicação em célula a combustível

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia como requisito parcial para obtenção do título de licenciado em:

Área de concentração: Física

Trabalho aprovado. Uberlândia, Brasil, 17 de agosto de 2022:

Profa. Dra Daiane Damasceno
Orientadora

Prof. Dr. George Balster Martins

Prof. Dr. Éverton Carvalho dos Santos

Uberlândia, Brasil
2022

Agradecimentos

Agradeço a minha família pelo o apoio e compreensão em especial aos meus país, Lucilene e Benevaldo, e meus irmãos, David, Lucas, Déborah e Fernanda. A minha orientadora profa. Dra. Daiane Damasceno Borges pela a oportunidade de começar na area de pesquisa e pelo todo apoio, paciência e conhecimento ofertado. Ao meu amigo Igor e sua esposa Josi, também aos amigos que me acompanharam durante essa jornada, do grupo LITED, do PET e do RPG. Também aos meus professores que tive durante o curso, cada um importante a sua maneira na minha graduação.

A todos vocês meu muito obrigado!

“Nossa dor vem da distância entre aquilo que somos e o que idealizamos ser.”

Friedrich Nietzsche

Resumo

O óxido de grafeno reduzido (rGO) revestido por poli(estireno sulfonato de sódio) (PSS) forma nanoplacas estáveis denominadas GPSS. Este compósito carregado negativamente permite a fabricação de filmes LbL (*layer-by-layer*) com propriedades de barreira interessantes para a aplicação em células a combustível de metanol direto (DMFCs) (1). Evidências experimentais indicam que a membrana de eletrólito polimérico responsável pela condução de prótons quando revestida por filmes ultrafinos baseados em GPSS pode reduzir o envenenamento de metanol e aumentar a densidade de potência das células. Nesse contexto, o objetivo de nossos estudos é entender como o GPSS pode bloquear o metanol sem reduzir o transporte de prótons e água do eletrodo para a membrana do eletrólito (2). Neste trabalho foram utilizados métodos de simulações de Dinâmica Molecular com o intuito de estudar a estrutura e propriedades dos compósitos do GPSS separadamente. Para o GO, foi investigado as propriedades dos funcionais de oxigênio e a estabilidade da folha em diferentes graus de oxidação. Para o PSS os objetivos das simulações foram validar o campo de força, analisar o comportamento estrutural do polímero e suas interações com a água e metanol. Observou-se que os funcionais de oxigênio do GO são responsáveis pelo enrugamento da folha e a carbonila é o grupo funcional que apresenta maior estabilidade. Nas simulações com duas cadeias de PSS com fração de sulfonação $f = 0,5$, foi observada a criação de regiões hidrofóbicas e corredores hidrofílicos devido a interação do SO_3^- com a água. Também foi observado que o metanol e a água possuem interações parecidas com o PSS criando possíveis pontes de hidrogênio com o SO_3^- .

Palavras-chave: Óxido de Grafeno, Simulação de Dinâmica Molecular, DMFC, Polímeros.

Abstract

Reduced graphene oxide (rGO) coated by poly(sodium styrene sulfonate) (PSS) forms stable nanoplates called GPSS. This negatively charged composite allows the fabrication of LbL (*layer-by-layer*) films with interesting barrier properties for application in direct methanol fuel cells (DMFCs) (1). Experimental evidence indicates that the polymeric electrolyte membrane responsible for proton conduction when coated with GPSS-based ultrathin films can reduce methanol poisoning and increase the power density of cells. In this context, the aim of our studies is to understand how GPSS can block methanol without reducing the transport of protons and water from the electrode to the electrolyte membrane (2). In this work, Molecular Dynamics simulation methods were used in order to study the structure and properties of GPSS composites separately. For the GO, the properties of the oxygen functionals and the stability of the sheet at different degrees of oxidation were investigated. For the PSS, the objectives of the simulations were to validate the force field and analyse the structural behaviour of the polymer and its interactions with water and methanol. It was observed that the oxygen functionals of GO are responsible for the wrinkling of the sheet and the carbonyl is the functional group that presents greater stability. In the simulations with two PSS chains with sulfonation fraction $f = 0.5$, the creation of hydrophobic regions and hydrophilic corridors were observed due to the interaction of SO_3^- with water. It was also observed that methanol and water have PSS-like interactions creating possible hydrogen bonds with SO_3^- .

Keywords: Graphene Oxide, Molecular Dynamics Simulation, DMFC, Polymers.

Lista de ilustrações

| | |
|---|----|
| Figura 1 – a) Diagrama do monômero NaPSS. Nas extremidades da cadeia principal teremos os pseudo-átomos CH_3 no lugar do CH_2 . b) Representação das cadeias de NaPSS $f = 1$ e $f = 0,5$ | 15 |
| Figura 2 – Energia total por átomo por tempo das configurações de GOs com oxidação em 10% e a configuração final para diferentes configurações iniciais. | 21 |
| Figura 3 – Energia total por átomo por tempo das configurações de GOs com oxidação em 20% e a configuração final para diferentes configurações iniciais. | 21 |
| Figura 4 – Energia total por átomo por tempo das configurações de GOs com oxidação em 30% e a configuração final para diferentes configurações iniciais. | 22 |
| Figura 5 – a) Gráfico de RDF entre os átomos de Enxofre. As configurações finais das cadeias de PSS com diferente frações de sulfonação b) $f = 1$ e c) $f = 0,5$ | 25 |
| Figura 6 – RDF entre átomos de oxigênio do SO_3^- do PSS e dos hidrogênios da água nas configurações PSS e água para $\lambda = 20$, a distância do primeiro pico para todas as configurações estão próximos de 1,7 Å. | 26 |
| Figura 7 – Configuração final do sistema contendo 2 cadeias de PSS com sulfonação a) $f = 1$ e b) $f = 0,5$ e água com $\lambda = 20$. Na Figura b) é indicado as regiões hidrofóbicas e hidrofílicas causada, respectivamente pela falta e presença de SO_3^- | 27 |
| Figura 8 – RDF entre átomos de oxigênio do PSS e dos hidrogênios da água e do metanol nas configurações PSS água e metanol com $\lambda = 20$, os picos possuem uma distância de 1,7 Å tanto para água quanto para o metanol. | 29 |
| Figura 9 – Gráfico do MSD do metanol e da água no solvente e no PSS+água/metanol com diferentes λ s. | 30 |

Lista de tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Parâmetros de Lennard-Jones e carga parcial ($U_{LJ} = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$). | 16 |
| Tabela 2 – Parâmetros de Ligação ($U_b = K_b(r - r_0)^2$). | 16 |
| Tabela 3 – Parâmetros dos ângulos ($U_\theta = K_\theta(\theta - \theta_0)^2$). | 17 |
| Tabela 4 – Parâmetros dos diedrais ($U_\phi = K_\phi[1 + \cos(n\phi - d)]$). | 17 |
| Tabela 5 – Parâmetros dos diedrais Impropios. | 18 |
| Tabela 6 – Configurações de PSS e água, contendo o grau de polimerização, fração de sulfonação, λ s e numero de moléculas de água. | 25 |
| Tabela 7 – Raio de giração, densidade e tamanho da caixa para cada configuração de NaPSS | 27 |
| Tabela 8 – Configurações iniciais das simulações do PSS+Água/Metanol | 28 |
| Tabela 9 – Raio de giração, densidade e tamanho da caixa das simulações de PSS+água/metanol para diferentes λ s e para o solvente puro | 28 |
| Tabela 10 – Numero de Coordenação para água (n_{H_2O}) e metanol (n_{Me}) para diferentes λ s na distância de 5\AA | 30 |
| Tabela 11 – Coeficiente de difusão do metanol (D_{Me}) e da água (D_{H_2O}) no solvente e no PSS + água/metanol com diferentes valores de λ | 31 |

Sumário

| | | |
|------------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 10 |
| 2 | METODOLOGIA | 13 |
| 2.1 | Dinâmica Molecular | 13 |
| 2.1.1 | Modelo PSS | 15 |
| 2.2 | Detalhes da simulação | 16 |
| 3 | RESULTADOS | 19 |
| 3.1 | Óxido de grafeno | 19 |
| 3.2 | Poliestireno Sulfonado de Sódio - NaPSS | 24 |
| 3.2.1 | Análise estrutural da molécula de PSS | 24 |
| 3.2.2 | Comportamento do PSS na presença de água | 25 |
| 3.2.3 | PSS com água e metanol | 28 |
| 4 | CONCLUSÃO | 32 |
| | REFERÊNCIAS | 34 |

1 Introdução

A célula a combustível de metanol direto (DMFC, sigla em inglês *Direct Methanol Fuel Cell*) é um dispositivo de energia renovável capaz de converter energia química do metanol líquido em eletricidade. Além de possuir uma alta eficiência energética e capacidade de operar em pressão e temperatura ambiente, seu combustível é de fácil armazenamento e de baixo custo, esses fatores contribuem para que a DMFC seja considerada uma promissora fonte de energia alternativa (3). Porém, um dos maiores desafios que impedem a comercialização desse tipo de célula é o fenômeno chamado *methanol crossover*, que consiste no envenenamento do eletrólito pelo metanol. Assim, torna-se necessário encontrar mecanismos de barreira que impeçam o metanol de atravessar da camada catalítica para o eletrólito (4).

O princípio básico de operação da DMFC é dado pela oxidação do metanol (CH_3OH) no ânodo e a redução da molécula de oxigênio (O_2) no cátodo. No ânodo, o metanol é convertido em dióxido de carbono, prótons (H^+) e elétrons (e^-). O próton atravessa a membrana de eletrólito polimérico PEM (sigla em inglês *Polymer Electrolyte Membrane*) que fica entre os eletrodos, enquanto os elétrons são transportados por um circuito externo, produzindo assim a corrente elétrica (5).

Idealmente, a PEM deve combinar propriedades como possuir boa condutividade protônica, atuar como material isolante entre os dois eletrodos e ser impermeável ao metanol (5). O Nafion® é o polímero comercial mais utilizado nessas pilhas a combustível. Este polímero quando hidratado possui uma ótima condução protônica, porém sua alta permeabilidade ao metanol resulta no seu envenenamento, reduzindo drasticamente sua condutividade (6). Uma das soluções propostas para este problema é a deposição de camadas ultrafinas poliméricas na interface eletrodo/eletrólito, que servem de barreira para a passagem do metanol. Porém, um dos desafios de colocar uma barreira física é evitar o bloqueio da passagem de água e próton do ânodo para o eletrólito (7).

Recentemente, um estudo utilizando a deposição de camadas ultrafinas na interface ânodo/eletrólito chama a atenção pelo aumento considerável da eficiência da DMFC. Entre as técnicas de fabricação desses filmes, a automontagem por adsorção física denominada LbL (do inglês, *layer-by-layer*) é uma das alternativas mais versáteis e é baseada na estruturação espontânea de bicamadas de polieletrólitos aniônicos e catiônicos estabilizados pelas forças eletrostáticas e de Van der Waals (8). O filme que apresentou melhores resultados foi a bicamada formada pelo polieletrólito catiônico hidrocloreto de polialilamina (PAH) e o aniônico poli(estireno)-co-estireno sulfonato de sódio (NaPSS) envelopando por nanofolhas de óxido de grafeno reduzido (rGO). Este compósito foi de-

nominado GPSS e será mencionado como tal durante todo trabalho aqui apresentado. Foi observado experimentalmente uma redução de 82% na permeação do metanol e um aumento da densidade de potência de 32% do Nafion® com GPSS quando comparado com o Nafion® puro (1)(2).

A simulação de Dinâmica Molecular (MD) é uma excelente ferramenta para o estudo de polímeros e de sistemas dinâmicos, pois permite observar o comportamento da estrutura a nível molecular e a sua evolução no tempo.

É encontrado na literatura diversos estudos que utilizam simulações MD para estudar as propriedades estruturais do PSS, como por exemplo compreender a conformação desse polímero em solução aquosa, levando em consideração diferentes graus de polimerização e frações de sulfonação (9). Estudos concluíram que a conformação do PSS varia conforme a fração de sulfonação do polímero, mostrando que o alongamento das cadeias depende da fração de sulfonação (10).

Os óxidos de grafeno também são materiais atraentes para serem investigados através de simulações de MD. A partir de simulações a base de campo de força reativo, estudos buscaram entender as propriedades estruturais do GO bem como a evolução dos grupos funcionais e a formação de defeitos no processo de redução do GO (11). Foi possível observar que algumas ligações de oxigênio são mais estáveis, além de compreender como os funcionais reagem para formação de defeitos. Outros trabalhos utilizaram as simulações MD para investigar as propriedades de barreira do GO. Simulações da difusão de fluidos heterogêneo através de múltiplas folhas de GO mostraram que este material pode atuar como um excelente filtro entre água e álcoois (12). Ainda sobre as propriedades de transporte, há estudos que mostram a difusão seletiva do GO para gases, atuando como separador de gases heterogêneos (13).

Na simulação de MD é observado a evolução temporal de um sistema de N partículas cujo comportamento se dá através das interações entre as mesmas. O conjunto de equações que descrevem essas interações é chamado de campo de força e o movimento das partículas é resolvido através das leis da mecânica clássica.

Através de uma descrição microscópica do sistema é possível observar as propriedades macroscópicas, como temperatura, pressão, difusão de fluidos, análises estruturais da molécula e etc. Os modelos de campo de força são obtidos de forma empírica ou através de simulações de primeiros princípios como, por exemplo o *Density Functional Theory* (DFT) (14).

O modelo pode ser atomístico, onde cada átomo do sistema é representado por uma partícula de massa atômica, ou utilizar a representação coarse-grained onde cada partícula representa um conjunto de átomos. Esta última representação é amplamente utilizada no estudo de polímeros, pois permite simular uma cadeia de polímero longa, i.e.,

na ordem de dezenas de nanômetros.

O objetivo do nosso trabalho é estudar as propriedades estruturais e de transporte dos filmes ultrafinos de GPSS em meio aquoso, porém neste trabalho serão apresentados apenas os resultados preliminares obtidos das simulações MD para o GO e o PSS separadamente. Nas simulações de GO, o interesse foi analisar as propriedades estruturais da rede, o comportamento dos funcionais de oxigênio e a estabilidade e características das folhas. Para as simulações de PSS, além da verificação dos parâmetros do campo de força (1), o objetivo foi fazer uma análise estrutural e de conformação do polímero puro e com água para diferentes frações de sulfonação. Para os sistemas contendo água e metanol também foi analisada a dinâmica do solvente para diferentes níveis de hidratação.

Nas seções a seguir serão apresentados os modelos utilizados e os resultados obtidos até o momento. A seção 2 consiste em um breve resumo do método de simulação de Dinâmica Molecular assim como os modelos utilizados. Na seção 3 serão apresentados resultados obtidos das simulações de MD referentes ao GO e ao PSS puro e com solvente. Na seção 4 serão apresentadas as conclusões e perspectivas do trabalho.

2 Metodologia

2.1 Dinâmica Molecular

A simulação MD é em alguns aspectos similar a um experimento real, onde o cientista prepara uma amostra e realiza medições. No caso de uma simulação, a amostra é preparada selecionando uma configuração inicial (*i.e.* posição e velocidade dos átomos) e um conjunto de potencial de interação entre pares U_{ij} (*i.e.*, o campo de força). As medições são feitas através dos princípios da mecânica estatística, ou seja, obtêm-se as grandezas macroscópicas do sistema a partir do comportamento microscópico.

Durante a simulação, as posições e velocidades de uma determinada partícula i são determinadas a partir das forças conservadoras que atuam sobre ela, que podem ser derivadas do potencial de interação,

$$\vec{F}_i = -\nabla_i U, \quad (2.1)$$

onde, F_i é a força resultante na partícula i , e U é o potencial resultante das interações entre pares. A trajetória de uma partícula (*i.e.* $r_i(t)$ e $v_i(t)$) é então simulada em conformidade com as leis da mecânica clássica, *i.e.*,

$$\frac{F_i}{m_i} = \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2}. \quad (2.2)$$

A resolução numérica das equações acima é dada pelo algoritmo de Verlet (15), que atende a critérios importantes como reversibilidade temporal e conservação da lei de energia e momento linear. O sistema evolui com o tempo até atingir um equilíbrio termodinâmico. Após esta etapa inicial de equilíbrio, segue-se a trajetória do sistema durante um longo período, variando de fento-segundos a centenas de nano-segundos. Ao fim da simulação, temos as posições e velocidades de cada partícula para cada instante t , *i.e.* um conjunto de estados microscópicos (ensemble) que obedecem uma determinada condição termodinâmica imposta. Baseado nos fundamentos da mecânica estatística, pode-se fazer predições estatísticas calculando a média da propriedade física desejada.

Na simulação MD os átomos e moléculas são representados por partículas clássicas, isto é, massas pontuais sujeitos às leis da mecânica clássica e interagindo através de potenciais conhecidos. O conjunto de equações e os parâmetros que definem os potenciais de interação são chamados de *campo de força* e são frequentemente derivados com base em cálculos da mecânica quântica ou em dados experimentais. Assim, quando definimos um modelo para simulação MD, estamos nos referindo a dois aspectos: i) a representação dos átomos e moléculas do sistema; ii) o campo de força que descreve as forças de interação entre as partículas.

Há diversos modelos MD utilizados para simular diferentes sistemas de acordo com o que é esperado da simulação e quais propriedades são objetos de estudo. Para a representação das moléculas existem diferentes modelos, como o atomístico, onde cada átomo é representado por uma esfera rígida com massa e carga pontual e o modelo *coarse-grained* (16) onde são agrupados diversos átomos em uma única partícula chamada de pseudoátomo. Também existem vários modelos de campo de força, como por exemplo o campo de força clássico e o campo de força clássico reativo. Alguns modelos são muito bem consolidados como os modelos da água como TIP3P, TIP4P (17), SPC, SPC/E (18), entre outros e o campo de força TraPPE (19) que possuem parâmetros para diversas moléculas amplamente testados e validados no decorrer dos anos.

O campo de força clássico pode ser dividido em duas classes de potenciais, os ligados e os não-ligados. Os potenciais não-ligados atuam sobre átomos que não estão ligados quimicamente. Os mais utilizados são: o potencial de Coulomb (U_C) para a interação eletrostática e o de Lennard-Jones (LJ) para a interação de Van-der-Walls. Os potenciais ligados são utilizados para descrever as interações entre átomos ligados. Estes potenciais descrevem as interações intramoleculares, ou seja, o estiramento da ligação química (U_b), a flexão do ângulo de ligação (U_θ) e a rotação do ângulo de torção (U_ϕ) da molécula. A equação mais utilizada para descrever os potenciais U_b e U_θ é o potencial harmônico dada pela lei de Hooke. Note que este potencial descreve o comportamento das ligações como se fossem corpos rígidos ligados por molas ideais e, portanto, este modelo não prevê a quebra ou formação de ligação química. Uma alternativa ao campo de força clássico, é o campo de força reativo que permite a formação e quebra de ligações químicas durante a simulação. Os campos de força mais utilizados são: AIREBO (20), parametrizado para sistemas de átomos de carbonos e hidrogênio e o ReaxFF (21) muito utilizado em simulações de materiais 2-D.

Para realizar uma simulação de um volume de massa (*bulk*) e evitar o efeito de superfície é necessário o uso de condições de contorno periódicas (PBC, do inglês *Periodic Boundary Conditions*). Esta condição consiste em replicar infinitamente a caixa de simulação em todas as direções, assim cada partícula da caixa original interage com todas as partículas presentes nas infinitas réplicas (imagens). Para lidar com o número infinito de interação entre pares, é necessário truncar as equações dos potenciais não ligados até uma determinada distância utilizando um raio de corte. Isto é, para distâncias maiores que o raio de corte, o potencial é nulo. Porém devido à interação eletrostática decair em r^{-1} grande parte deste efeito seria perdido devido à truncagem, sendo assim necessário um método de ajuste para interações de longo alcance. Os métodos mais comuns para resolver as interações de longo alcance são o método do somatório de Ewald (22) e o método PPPM (do inglês *particle-particle/particle-mesh*) (23).

2.1.1 Modelo PSS

Poliestireno sulfonato de sódio (NaPSS) é um polímero com grupos ionizantes aniônicos. A Figura 1 mostra o monômero composto por uma cadeia principal de hidrocarbonetos (*backbone*), uma cadeia lateral contendo um anel de benzeno com um trióxido de enxofre (SO_3^-) em sua extremidade (*sidechains*) e um contra-íon de sódio (Na^+) para neutralizá-lo. O grau de polimerização da cadeia é dado pela quantidade de monômeros encontrado na sua estrutura enquanto a fração de sulfonação é calculada a partir da razão entre a quantidade de cadeias laterais com grupo ionizante SO_3^- e a quantidade total de cadeias laterais (9).

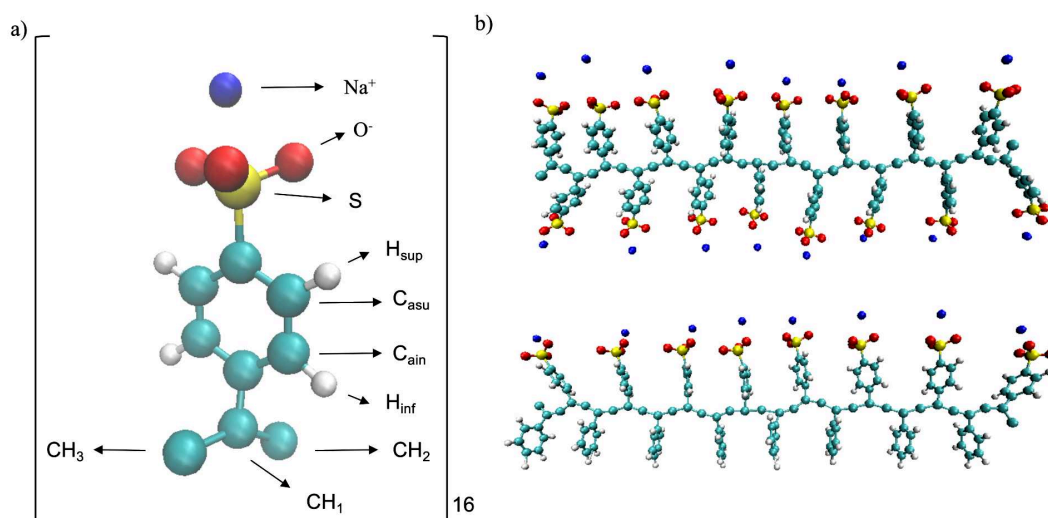


Figura 1 – a) Diagrama do monômero NaPSS. Nas extremidades da cadeia principal teremos os pseudo-átomos CH_3 no lugar do CH_2 . b) Representação das cadeias de NaPSS $f = 1$ e $f = 0,5$.

Para este trabalho foi considerado cadeias de NaPSS com 16 monômeros e duas diferentes frações de sulfonação, $f = 1$ e $f = 0,5$ com 47,44 Å de comprimento de ponta a ponta, representadas na Figura 1. A representação do NaPSS foi feita utilizando o modelo atomístico *all-atoms* para a representar os átomos das cadeias laterais, enquanto a cadeia central foi representada utilizando uma abordagem *united-atom*, que consiste em considerar os hidrocarbonetos da cadeia principal (C_H , CH_2 e CH_3) como pseudoátomos neutros e com suas respectivas massas atômicas. Na tabela 1 encontram-se as cargas parciais e os parâmetros de LJ utilizados para interação entre partículas idênticas. A regra de Lorentz-Berthelot (24) foi utilizada para encontrar os parâmetros cruzados, ou seja, para pares de espécies diferentes. Nas tabelas 2, 4 e 5 encontram-se as equações e os parâmetros dos potenciais ligados.

| Lennard-Jones | $\epsilon(kcal/mol)$ | $\sigma (\text{Å})$ | Carga(e) | Referência |
|---------------|----------------------|---------------------|----------|------------|
| C_{ach} | 0.0860 | 3.3997 | -0.0556 | (9) |
| C_{ao} | 0.0860 | 3.3997 | -0.1438 | (9) |
| C_{ain} | 0.0860 | 3.3997 | -0.1133 | (9) |
| C_{asu} | 0.0860 | 3.3997 | -0.0905 | (9) |
| CH_1 | 0.0994 | 3.4887 | 0.00000 | (9) |
| CH_2 | 0.1094 | 3.6669 | 0.00000 | (9) |
| CH_3 | 0.1494 | 3.6669 | 0.00000 | (9) |
| H | 0.0150 | 2.5996 | 0.26700 | (9) |
| H_{inf} | 0.0150 | 2.5996 | 0.06310 | (9) |
| H_{sup} | 0.0150 | 2.5996 | 0.10690 | (9) |
| S | 0.3440 | 3.5903 | 1.10630 | (9) |
| Na | 0.5000 | 2.8009 | 1.00000 | (9) |
| O | 0.0957 | 3.0331 | -0.6131 | (9) |

Tabela 1 – Parâmetros de Lennard-Jones e carga parcial ($U_{LJ} = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$).

| Ligações | $k_b(kcal.\text{Å}^{-2}.mol^{-1})$ | $r_0 (\text{Å})$ | Referência |
|---------------------|------------------------------------|------------------|------------|
| $C_{ach} - C_{ain}$ | 469.0 | 1.4000 | (9) |
| $C_{ach} - CH_1$ | 317.0 | 1.5100 | (9) |
| $C_{ao} - C_{asu}$ | 469.0 | 1.4000 | (1) |
| $C_{ao} - H$ | 367.0 | 1.0800 | (9) |
| $C_{ao} - S$ | 350.0 | 1.7400 | (9) |
| $C_{ain} - C_{asu}$ | 469.0 | 1.4000 | (9) |
| $C_{ain} - H_{inf}$ | 367.0 | 1.0800 | (9) |
| $C_{asu} - H_{sup}$ | 367.0 | 1.0800 | (9) |
| $CH_1 - CH_2$ | 310.0 | 1.5260 | (9) |
| $CH_1 - CH_3$ | 310.0 | 1.5260 | (9) |
| $O - S$ | 350.0 | 1.4800 | (9) |

Tabela 2 – Parâmetros de Ligação ($U_b = K_b(r - r_0)^2$).

2.2 Detalhes da simulação

As simulações MD do óxido de grafeno e do polímero PSS foram realizadas através do pacote computacional LAMMPS (do inglês, Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) (25). As configurações iniciais do PSS com água e PSS com água e metanol foram criadas através do software Packmol (26). A quantidade de água presente em cada configuração foi calculada através da fração λ que consiste no número de moléculas de água dividido pelo número de sulfonatos do NaPSS. Para as simulações com solvente (água/metanol), a concentração de metanol obedeceu a proporção de 50/50. As configurações iniciais das estruturas de óxido de grafeno foram criadas utilizando um programa desenvolvido durante o nosso trabalho. Nele é possível variar o grau de oxidação e a distribuição dos óxidos na folha de grafeno. Com o programa VMD (27) foi utilizada a ferramenta TopoTools (28) para criar os arquivos de *input* do LAMMPS. Neste arquivo

| Ângulos | $k_\theta(kcal * rad^{-2} * mol^{-1})$ | θ_0 (graus) | |
|-------------------------------|--|--------------------|-----|
| $C_{ach} - C_{ain} - C_{asu}$ | 63.000 | 120.000 | (9) |
| $C_{ach} - C_{ain} - H_{inf}$ | 35.000 | 120.000 | (9) |
| $C_{ach} - CH_1 - CH_2$ | 60.000 | 109.470 | (1) |
| $C_{ach} - CH_1 - CH_3$ | 60.000 | 109.470 | (1) |
| $C_{ao} - C_{asu} - C_{ain}$ | 63.000 | 120.000 | (9) |
| $C_{ao} - C_{asu} - H_{sup}$ | 35.000 | 120.000 | (9) |
| $C_{ao} - S - O$ | 56.160 | 103.800 | (1) |
| $C_{ain} - C_{ach} - C_{ain}$ | 63.000 | 120.000 | (9) |
| $C_{ain} - C_{ach} - CH_1$ | 70.000 | 120.000 | (9) |
| $C_{ain} - C_{asu} - H_{sup}$ | 35.000 | 120.000 | (9) |
| $C_{asu} - C_{ao} - C_{asu}$ | 63.000 | 120.000 | (9) |
| $C_{asu} - C_{ao} - H$ | 35.000 | 120.000 | (9) |
| $C_{asu} - C_{ao} - S$ | 70.000 | 120.000 | (9) |
| $C_{asu} - C_{ain} - H_{inf}$ | 35.000 | 120.000 | (9) |
| $CH_1 - CH_2 - CH_1$ | 63.000 | 109.470 | (9) |
| $CH_2 - CH_1 - CH_2$ | 69.000 | 109.470 | (1) |
| $CH_2 - CH_1 - CH_3$ | 69.000 | 109.470 | (1) |
| $O - S - O$ | 175.00 | 115.500 | (9) |

Tabela 3 – Parâmetros dos ângulos ($U_\theta = K_\theta(\theta - \theta_0)^2$).

| Diedrais | $k_\phi(kcal.mol^{-1})$ | n | d (graus) | |
|---|-------------------------|-----|-------------|-----|
| $C_{ach} - C_{ain} - C_{asu} - C_{ao}$ | 3.100 | 2 | 180 | (1) |
| $C_{ach} - C_{ain} - C_{asu} - H_{sup}$ | 3.100 | 2 | 180 | (1) |
| $C_{ach} - CH_1 - CH_2 - CH_1$ | 1.400 | 3 | 0 | (1) |
| $C_{ain} - C_{ach} - C_{ain} - C_{asu}$ | 3.100 | 2 | 180 | (1) |
| $C_{ain} - C_{ach} - C_{ain} - H_{inf}$ | 3.100 | 2 | 180 | (1) |
| $C_{ain} - C_{ach} - CH_1 - CH_2$ | 0.000 | 0 | 0 | (1) |
| $C_{ain} - C_{ach} - CH_1 - CH_3$ | 0.000 | 0 | 0 | (1) |
| $C_{asu} - C_{ao} - C_{asu} - C_{ain}$ | 3.100 | 2 | 180 | (1) |
| $C_{asu} - C_{ao} - C_{asu} - H_{sup}$ | 3.100 | 2 | 180 | (1) |
| $C_{asu} - C_{ao} - S - O$ | 1.300 | 2 | 180 | (1) |
| $CH_1 - C_{ach} - C_{ain} - C_{asu}$ | 3.100 | 2 | 180 | (1) |
| $CH_1 - C_{ach} - C_{ain} - H_{inf}$ | 1.400 | 3 | 0 | (1) |
| $CH_2 - CH_1 - CH_2 - CH_1$ | 1.400 | 3 | 0 | (1) |
| $CH_3 - CH_1 - CH_2 - CH_1$ | 1.400 | 3 | 0 | (1) |
| $H - C_{ao} - C_{asu} - C_{ain}$ | 3.100 | 2 | 180 | (1) |
| $H - C_{ao} - C_{asu} - H_{sup}$ | 3.100 | 2 | 180 | (1) |
| $H_{inf} - C_{ain} - C_{asu} - C_{ao}$ | 3.100 | 2 | 180 | (1) |
| $H_{inf} - C_{ain} - C_{asu} - H_{sup}$ | 3.100 | 2 | 180 | (1) |
| $S - C_{ao} - C_{asu} - C_{ain}$ | 3.100 | 2 | 180 | (1) |
| $S - C_{ao} - C_{asu} - H_{sup}$ | 0.000 | 0 | 0 | (1) |

Tabela 4 – Parâmetros dos diedrais ($U_\phi = K_\phi[1 + \cos(n\phi - d)]$).

contém a configuração inicial do sistema, ou seja, as coordenadas atômicas, as ligações químicas, os ângulos e os diedrais. O campo de força utilizado para descrever o PSS está

| Impróprios | $k_\chi(kcal.rad^{-2}.mol^{-1})$ | $\chi(gaus)$ |
|--------------------------------------|----------------------------------|--------------|
| $CH_1 - C_{ach} - C_{ain} - C_{ain}$ | 2 | 180 (9) |

Tabela 5 – Parâmetros dos diedrais Impropios.

descrito na seção 2.1.1 enquanto que para a água utilizou-se o modelo TIP3P-PME (17) e para o metanol utilizou-se o modelo TraPPE (29). As moléculas de água foram tratadas como rígidas, utilizando o algoritmo SHAKE (30). Para as interações de LJ e Coulomb foi considerado um raio de corte com 15 Å. As interações eletrostáticas de longa distância foram ajustadas pelo método PPPM (23). Para as simulações do GO, foram utilizados os parâmetros do campo de força do ReaxFF (21).

Todas as simulações seguiram o protocolo que será descrito a seguir. Primeiramente, o sistema passa por uma minimização onde as posições atômicas são relaxadas até encontrar o mínimo local de energia. Essa etapa é importante para evitar que a simulação inicie com energias muito elevadas. Em seguida, a simulação MD se inicia até o sistema evoluir para o equilíbrio termodinâmico a pressão e temperatura ambiente (igual a $T = 300$ K e $P = 1$ atm). A simulação pode ser realizada utilizando três ensembles diferentes: ensemble microcanônico (NVE), ensemble canônico (NVT) e ensemble Isotérmico-Isobárico (NPT). A temperatura e pressão foram controladas pelo termostato e barostato de Nosé-Hoover (31) e o tempo de relaxação de 100 e 1000 vezes o *timestep*, respectivamente. O *timestep* utilizado para as simulações com campo de força clássico foi de 1fs, enquanto para o campo de força reativo foi de 0,1fs. Condições periódicas de contorno foram utilizadas em todas as simulações.

3 Resultados

3.1 Óxido de grafeno

A estrutura do óxido de grafeno (GO) é composta por um plano basal de grafeno e grupos funcionais de oxigênio, sendo eles: Hidroxila ($-OH$), Epoxi ($-O$), Carbonila ($-CO$) e Carboxila ($-CO_2H$). O nível de oxidação da folha de GO é calculado pela quantidade de oxigênio por átomos de carbono. Segundo o modelo mais aceito, os dois primeiros tipos de funcionais são encontrados por toda a folha de GO, enquanto os dois últimos estão presentes nas bordas da folha e dos defeitos. Além disso, a hidroxila e o epóxi formam ligações simples com os átomos de carbono da rede hexagonal, enquanto a carbonila e a carboxila, o átomo de carbono precisa formar uma ligação dupla com o oxigênio e duas ligações de oxigênio, respectivamente.

Foi desenvolvido um programa (32) na linguagem C, capaz de criar diferentes configurações de GO a partir de uma folha de grafeno puro. Este programa possibilita o controle do nível de oxidação da folha, os tipos de funcionais de oxigênio a serem adicionados e a criação de defeitos na estrutura. As hidroxilas e epóxis são distribuídas por toda a folha de forma quase aleatória, obedecendo às restrições em não adicionar dois grupos funcionais ligados no mesmo átomo de C nem colocar duas hidroxilas ligadas em átomos vizinhos. As carbonilas e carboxilas são ligadas aos átomos de bordas, seja da folha ou dos defeitos. As folhas de GO são, então, geradas e exportadas em arquivo contendo as coordenadas de todos os átomos.

Utilizando o programa descrito acima, foram criadas várias folhas de GO com grau de oxidação 10%, 20% e 30%. Essas folhas foram submetidas a simulações de Dinâmica Molecular (MD) utilizando o campo de força ReaxFF (21) que permite simular a quebra e a formação de ligações químicas. Inicialmente, o interesse é analisar o aspecto energético da distribuição do epóxi e hidroxila da folha sem defeitos. Assim, para cada grau de oxidação foram geradas pelo menos cinco configurações iniciais, ou seja, cinco folhas com mesmo grau de oxidação, porém com os grupos funcionais colocados em diferentes regiões da folha. A concentração de epóxi e hidroxila iniciais são iguais em todos os casos. A simulação MD foi então inicializada com a minimização da estrutura seguida por uma simulação longa de 500ps no ensemble Isotérmico-Isobárico (NPT) a pressão e temperatura ambiente ($T = 300K$ e $P = 1atm$). A caixa da simulação tem dimensões $L_{ox} = 21,7\text{\AA}$ $L_{oy} = 17,19\text{\AA}$ $L_{oz} = 100\text{\AA}$, o tamanho da caixa no eixo z foi pensada para não haver interações da folha de GO com ela mesma. Para simular uma folha infinita (*i.e.*, sem bordas) usou-se condições periódicas de contorno.

A Figura 2 mostra as configurações finais e as energias totais por átomo ao longo da simulação MD para cada estrutura de GO 10%. Note que as configurações GO10-2 e GO10-3 foram as que apresentaram menor energia total do sistema. Através de uma análise cautelosa dessas estruturas, pôde-se notar que elas apresentam defeitos na rede hexagonal com formação de uma carbonila, ou seja, a ligação C-C da rede hexagonal é quebrada e uma ligação dupla com oxigênio C=O é formada (veja indicação na Figura 2). Além disso, alguns átomos de oxigênio são desprendidos da folha, formando moléculas de água e O_2 . Para as estruturas de maior energia, também foram observadas a formação dessas moléculas, porém o tipo de grupos funcionais ligados à folha se manteve, sendo a hidroxila e o epóxi.

As Figuras 3 e 4 mostram as configurações finais e as energias totais por átomo para cada estrutura de GO 20% e 30%, respectivamente. Note que para esses sistemas, as simulações levaram mais tempo para se estabilizar. As quedas da energia do sistema estão associadas principalmente à perda de funcionais que ocorreram durante a simulação. Por exemplo para o caso GO 20%, a configuração de maior energia (*i.e.* GO20-5) manteve todos os funcionais (-OH e -O) ligados à folha, enquanto a configuração GO20-3 teve uma redução de 20% para 12% no seu grau de oxidação. Nas outras configurações, além da redução de óxidos de 20% para 16%, foi observada a presença de defeitos e de carbonilas ligadas à folha. No caso GO 30% (Figura 4), o grau de oxidação é reduzido para 25%. Foi possível observar a formação de água (H_2O) e gás oxigênio (O_2) em todas as simulações.

Em geral, as configurações com menor porcentagem de oxidação apresentaram menor perda de grupos funcionais, mostrando uma maior estabilidade quando comparadas com as configurações de maior oxidação (33). Além disso, a carbonila está presente nas configurações de menor energia, já que esse funcional se mostra ser mais favorável energeticamente que outros grupos funcionais no GO (11). Outra característica notável é a rugosidade das folhas com maior número de grupos funcionais de oxigênios. Isso se dá pelo fato que ao ser oxidado o grafeno perde boa parte das suas ligações sp^2 , responsável pela estrutura planar do grafeno puro. Essas ligações são substituídas por ligações sp^3 entre o carbono da base e o funcional de oxigênio, trazendo uma aparência mais enrugada para a folha de GO conforme o nível de oxidação aumenta (34).

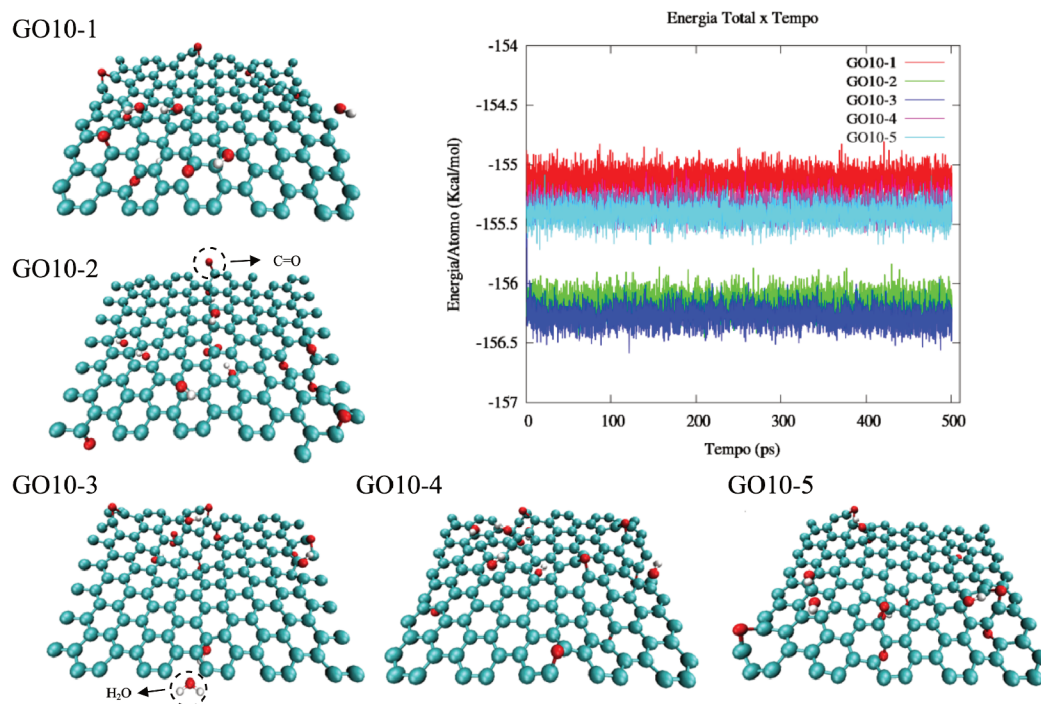


Figura 2 – Energia total por átomo por tempo das configurações de GOs com oxidação em 10% e a configuração final para diferentes configurações iniciais.

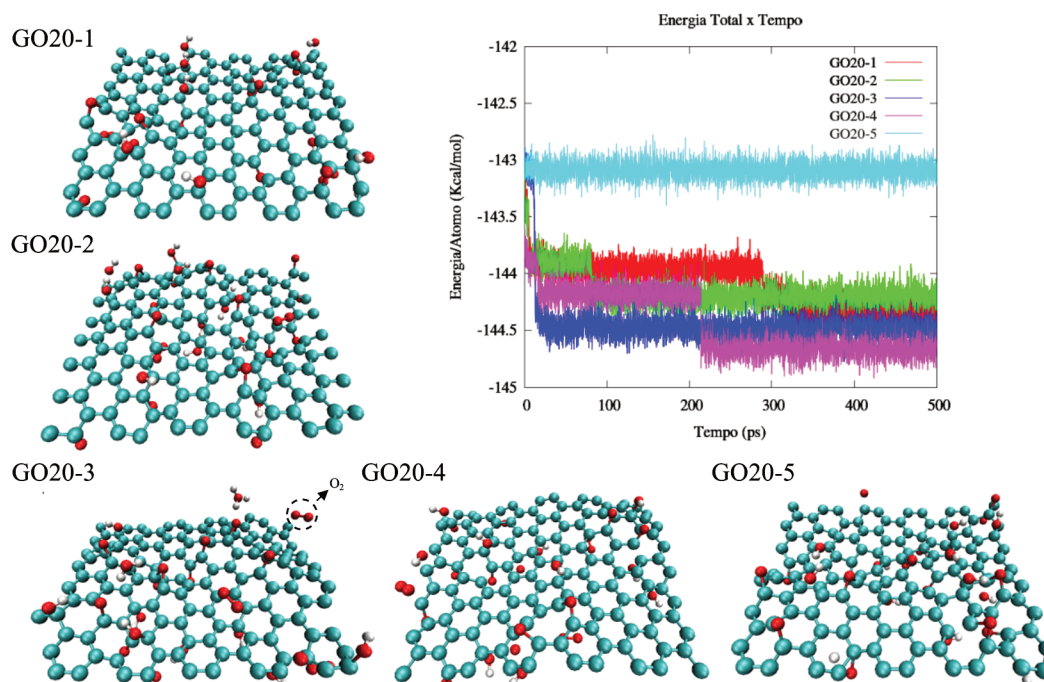


Figura 3 – Energia total por átomo por tempo das configurações de GOs com oxidação em 20% e a configuração final para diferentes configurações iniciais.

A partir das simulações acima é possível perceber que diferentes configurações iniciais resultaram em diferentes configurações finais. Porém é esperado que em uma simulação de MD a configuração inicial não seja um fator determinante na energia final do sistema. Tendo em vista que as simulações mostraram o oposto, levantou-se a hipótese

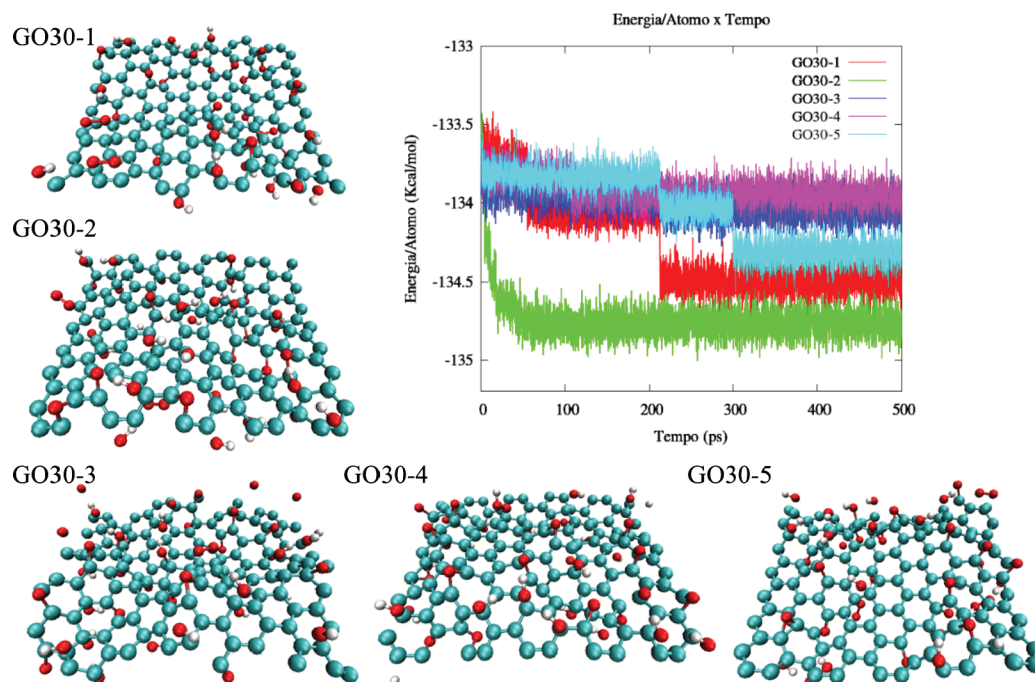


Figura 4 – Energia total por átomo por tempo das configurações de GOs com oxidação em 30% e a configuração final para diferentes configurações iniciais.

de os sistemas não estarem termodinamicamente bem equilibrados. Assim, foi proposto realizar um teste onde o sistema passa por um tratamento térmico usando o método *annealing*. Este tratamento consiste em aquecer o sistema até elevadas temperaturas e em seguida resfriá-lo a temperatura ambiente. Este tratamento pode ser repetido diversas vezes durante a simulação. Este método é comumente utilizado em simulações de polímeros, pois ajuda o sistema a romper as barreiras energéticas, retirando-o da configuração de mínimo local para a de mínimo global de energia. Assim, utilizando as mesmas configurações iniciais, foram realizadas novas simulações com o seguinte protocolo: o sistema é aquecido utilizando uma rampa de temperatura variando de 10K a 1500K durante 50ps e então é mantido à 1500K por um período de 100ps. Em seguida, a simulação passa por uma rampa de resfriamento de 1500K até 300 K durante 50ps e, por fim, o sistema é mantido à 300K por 50ps.

Ao analisar as configurações dos GOs após o *annealing*, é possível observar uma perda definitiva considerável dos funcionais de oxigênio. Os GOs 10%, 20% e 30% tiveram suas oxidações reduzidas para valores entre 1,48-4,28%, 1,42-5,71% e 6,24-10,75%, respectivamente. Além disso, a carbonila foi o grupo funcional mais presente nessas folhas. Notaram-se também a formação de defeitos que consistem na quebra das ligações entre os carbonos da rede levando, em alguns casos, à perda de carbono da folha. Heteroátomos na rede hexagonal também foram observados em algumas configurações.

Em suma, em altas temperaturas a folha tende a perder seus oxigênios formando uma folha de óxido de grafeno reduzido (rGO) além de formar várias moléculas de H_2O ,

O_2 , CO e CO_2 . Este processo mostrou-se irreversível e está condizente com outros trabalhos com ReaxFF encontrados na literatura (35) (36). Nossos testes mostraram que o tratamento térmico não é o mais adequado para equilibrar o sistema quando utilizamos o campo de força reativo. Após o oxigênio se desprender da folha e formar uma molécula de água, gás carbônico ou gás oxigênio, dificilmente ele volta a se ligar com a folha. Assim, para que os GOs de alta oxidação atinjam de fato o equilíbrio termodinâmico, é fundamental realizar simulações longas a temperatura ambiente. Não obstante, as primeiras simulações realizadas ($T=300K$) permitiram, a partir da análise das estruturas em transição (equilíbrio no mínimo local), encontrar uma relação entre a energia total do sistema e a distribuição de óxidos na folha.

3.2 Poliestireno Sulfonado de Sódio - NaPSS

3.2.1 Análise estrutural da molécula de PSS

Neste primeiro momento o objetivo é verificar as interações intramoleculares das cadeias de PSS com diferentes frações de sulfonação e como isto afeta a conformação do polímero e sua estrutura. Foram criados dois sistemas, cada um contendo uma cadeia de NaPSS com 16 monômeros e diferentes graus de sulfonação, sendo elas $f = 0,5$ e $f = 1$. O polímero foi colocado em uma grande caixa vazia de dimensões $L_{ox} = L_{oy} = L_{oz} = 60\text{Å}$ para que as únicas interações existentes fossem entre suas partículas. As simulações MD foram realizadas no ensemble canônico (NVT) e com condições de contorno periódicas (PBC). O tempo total de simulação foi de 2 ns com timestep de 1fs.

Para a análise da estrutura e da organização do polímero foi utilizado a função de distribuição radial (RDF, sigla em inglês *Radial Distribution Function*), também chamada de função de pares correlacionados. Esta função calcula a probabilidade relativa de encontrar duas partículas do tipo i e j a uma distância r . O RDF é calculado pela equação:

$$g_{ij}(r) = \frac{\langle \rho_{ij}(r) \rangle}{\rho} \quad (3.1)$$

onde $\langle \rho_{ij}(r) \rangle$ é a média da densidade local de partículas j a uma distância r da partícula central i ; ρ é a densidade de partículas em todo o sistema. A Figura 5(a) mostra um exemplo de RDF entre os átomos de enxofre das cadeias de PSS $f = 1$ e $f = 0,5$. Observar-se que para os dois tipos de PSS, o primeiro e o segundo pico das curvas estão em torno de $5,1\text{Å}$ e $7,0\text{Å}$, respectivamente. A posição do primeiro pico indica a distância típica entre os grupos SO_3^- do polímero. As simulações mostraram que essa distância não varia com o grau de sulfonação do polímero.

Ao integrar a função $g_{ij}(r)$, obtêm-se o número de coordenação, que mostra quantas partículas j existem a uma distância r de i . Integrando as curvas da Figura 5(a) obtêm-se os valores 2,6 e 1,7 para $f = 1$ e $f = 0,5$, respectivamente. Esses números indicam a quantidade de SO_3^- nas proximidades de SO_3^- . Pode-se afirmar que os grupos sulfônicos do PSS $f=1$ estão mais aglomerados quando comparados com os do PSS $f=0,5$. Essa aglomeração está ilustrada na Figura 5(b) e (c). Nos dois casos a repulsão eletrostática entre os grupos SO_3^- é minimizada pela presença do contraíon Na^+ .

Para analisar a conformação da cadeia do PSS foi utilizado o raio de giro (Rg). Esta função é determinada pela média quadrática da distância dos seus átomos em relação ao centro de massa do mesmo e é obtido através da equação:

$$R_g^2 = \frac{1}{M} \sum_i (r_i - r_{cm})^2, \quad (3.2)$$

onde M é a massa total da cadeia e r_{cm} é a posição do centro de massa da cadeia. As figuras 5(b) e (c) mostram as configurações finais das simulações do PSS puro. É possível notar que o PSS $f = 0.5$ aparenta estar mais esticado, com o raio de giração $R_g = 9,0\text{Å}$ em comparação com $R_g = 7,3\text{Å}$ para PSS $f = 1$.

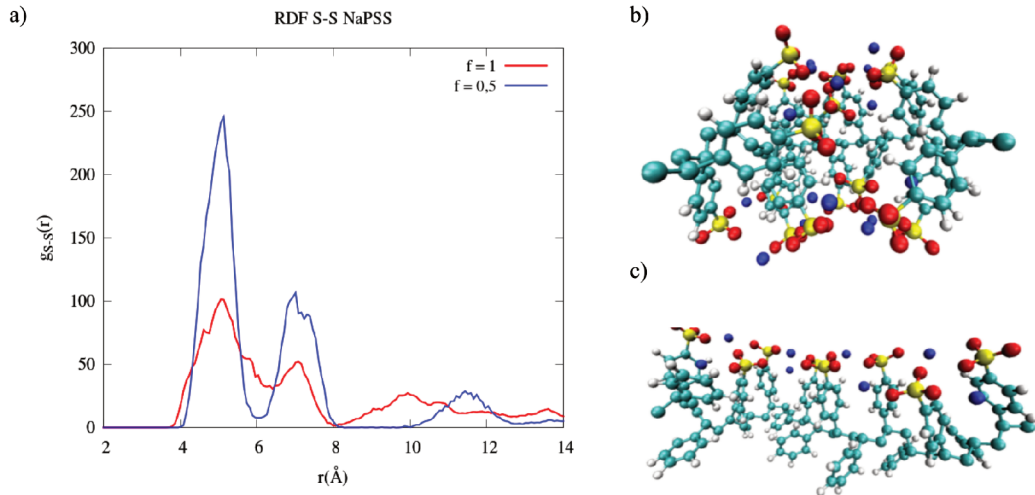


Figura 5 – a) Gráfico de RDF entre os átomos de Enxofre. As configurações finais das cadeias de PSS com diferente frações de sulfonação b) $f = 1$ e c) $f = 0,5$.

3.2.2 Comportamento do PSS na presença de água

Em soluções polares como água é possível haver uma dissociação da cadeia de PSS, isto é, os contraíons de sódio são dissolvidos na solução deixando as cadeias laterais com SO_3^- do polímero ionizados negativamente. Tendo em vista que as *sidechains* do polímero possuem comportamento hidrofílico enquanto o *backbone* do PSS apresenta um comportamento hidrofóbico, a conformação estrutural do polímero será resultado da dinâmica entre estes fatores.

| PSS | Nº de PSS | Grau de Polimerização | Grau de Sulfonação | λ | Nº de H_2O |
|------------------|-----------|-----------------------|--------------------|-----------|--------------|
| $1f1\lambda20$ | 1 | $N = 16$ | $f = 1$ | 20 | 320 |
| $2f1\lambda20$ | 2 | $N = 16$ | $f = 1$ | 20 | 640 |
| $1f0.5\lambda20$ | 1 | $N = 16$ | $f = 0,5$ | 20 | 160 |
| $2f0.5\lambda20$ | 2 | $N = 16$ | $f = 0,5$ | 20 | 320 |

Tabela 6 – Configurações de PSS e água, contendo o graus de polimerização, fração de sulfonação, λ s e numero de moléculas de água.

Para observar esse comportamento do PSS na presença de água, assim como a conformação do polímero com diferentes sulfonação, foram realizadas diversas simulações MD do PSS $f=1$ e PSS $f=0,5$ na presença de água explícita. As configurações iniciais foram geradas utilizando uma distribuição aleatória do PSS e das moléculas de água em uma caixa grande. Foram realizadas simulações com 1 e 2 cadeias de PSS, mantendo o nível de hidratação $\lambda = 20$, que corresponde a 20 moléculas de água por grupos SO_3^- do PSS. Os detalhes sobre as configurações iniciais estão apresentados na tabela 6. As simulações MD desses sistemas foram realizadas no ensemble isobárico-isotérmico (NPT), em temperatura e pressão ambiente ($T = 300K$ e $P = 1atm$), controlado pelo termostato e barostato de Nosé-Hoover. O sistema foi equilibrado durante 2ns e mais 1ns de simulação em equilíbrio foram realizadas para as análises. Mais detalhes sobre as simulações estão na seção 2.2.

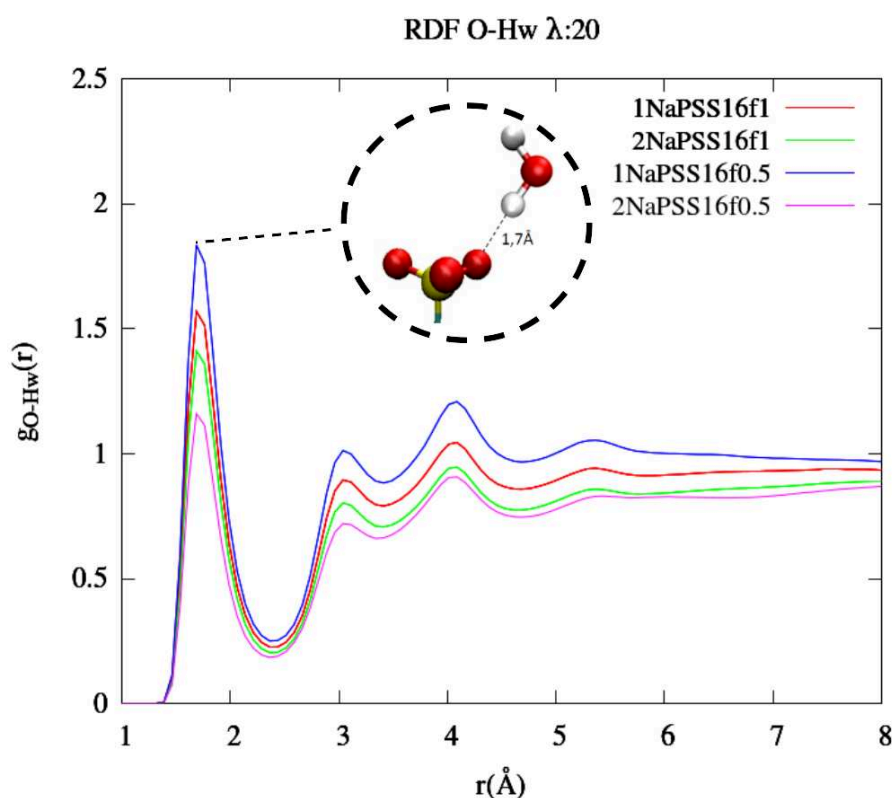


Figura 6 – RDF entre átomos de oxigênio do SO_3^- do PSS e dos hidrogênios da água nas configurações PSS e água para $\lambda = 20$, a distância do primeiro pico para todas as configurações estão próximos de 1,7 Å.

A Figura 6 mostra o RDF entre o oxigênio do PSS e o hidrogênio da água. A posição do primeiro pico está próxima de 1,7Å, sugerindo uma formação de ponte de hidrogênio entre a água e o SO_3^- em todos os casos analisados. Utilizando o número de coordenação do enxofre com o oxigênio da água é possível calcular uma média de quantas moléculas de água existem a uma determinada distância do SO_3^- . Considerando um raio de 5 Å, temos em média de 8 a 10 moléculas de água ocupando a primeira camada de

solvatação do SO_3^- .

| PSS | $R_g(\text{Å})$ | $dens(g/cm^3)$ | X (Å) | Y (Å) | Z (Å) |
|----------|-----------------|----------------|-------|-------|-------|
| 1f1λ20 | 8,8 | 1,12 | 23,5 | 23,3 | 23,2 |
| 2f1λ20 | 10,0 - 8,9 | 1,12 | 29,4 | 29,4 | 29,5 |
| 1f0.5λ20 | 8,8 | 1,11 | 19,5 | 19,9 | 19,7 |
| 2f0.5λ20 | 7,61 - 7,3 | 1,11 | 24,7 | 24,8 | 25,0 |

Tabela 7 – Raio de giração, densidade e tamanho da caixa para cada configuração de NaPSS

A tabela 7 mostra os raios de giração do PSS (R_g) obtidos nas simulações de 1 e 2 cadeias com graus de sulfonação 0,5 e 1 e hidratação $\lambda = 20$. Note que não há diferença no R_g quando uma única molécula de PSS interage com água, *i.e.* nos casos 1f1λ20 e 1f0.5λ20. Nos sistemas contendo duas cadeias de PSS, nos casos 2f1λ20 e 2f0.5λ20, observa-se uma diferença nos valores de R_g , onde o PSS com grau de sulfonação 0,5 apresenta R_g menor, indicando que essas cadeias estão menos esticadas. De fato, as duas cadeias de PSS $f=0,5$ interagem criando regiões hidrofóbicas contendo as cadeias laterais sem SO_3^- e corredores hidrofílicos formados pelas cadeias laterais com SO_3^- agrupadas em torno das moléculas de água (veja Figura 7.b). No caso do PSS $f=1$, a interação entre as cadeias é menos importante e a separação entre regiões com diferentes afinidades com a água é menos evidente, como mostrado na Figura 7.a. A densidade é praticamente a mesma para todas as configurações.

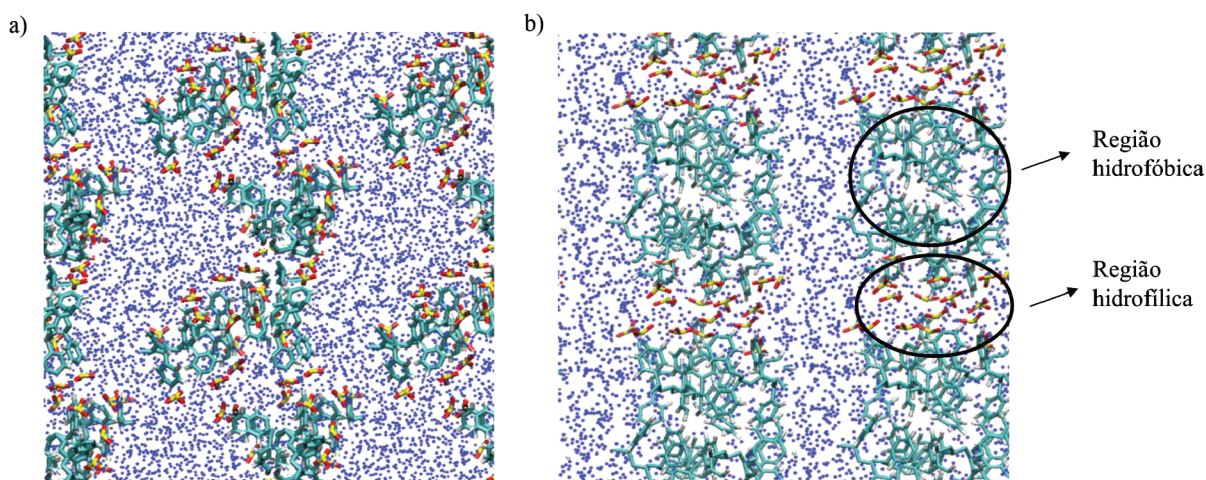


Figura 7 – Configuração final do sistema contendo 2 cadeias de PSS com sulfonação a) $f = 1$ e b) $f = 0,5$ e água com $\lambda = 20$. Na Figura b) é indicado as regiões hidrofóbicas e hidrofílicas causada, respectivamente pela a falta e presença de SO_3^- .

3.2.3 PSS com água e metanol

Para entender o comportamento do PSS na presença de uma solução de água e metanol, assim como a dinâmica do solvente em diferentes concentrações, foram realizadas diversas simulações do PSS com água e metanol, para diferentes λ . Os detalhes das simulações estão descritos na tabela 8. As simulações MD foram inicializadas com uma termalização no ensemble microcanônico (NVE) com uma temperatura inicial de 500k por 500ps. Em seguida o sistema foi resfriado a 300K por mais 500ps. Após a equilibração a simulação foi realizada no ensemble Isotérmico-Isobárico(NPT) com temperatura e pressão ambiente ($T = 300k$ e $P = 1atm$) por um tempo de 1ns para a obtenção dos dados estatístico. A temperatura e a pressão foram controladas pelo termostato e barostato de Nosé-Hoover. Para efeitos de comparação, foi realizada a simulação de maneira análoga para o solvente puro.

| PSS | N° de PSS | Grau de Polimerização | Grau de Sulfonação | λ | N° de H_2O/CH_3OH |
|-----------------------|-----------|-----------------------|--------------------|-----------|---------------------|
| <i>Água + Metanol</i> | – | – | – | – | 320/320 |
| 2f1 λ 20 | 2 | $N = 16$ | $f = 1$ | 20 | 640/640 |
| 2f1 λ 10 | 2 | $N = 16$ | $f = 1$ | 10 | 320/320 |
| 2f1 λ 5 | 2 | $N = 16$ | $f = 1$ | 5 | 160/160 |
| 2f1 λ 2,5 | 2 | $N = 16$ | $f = 1$ | 2,5 | 80/80 |

Tabela 8 – Configurações iniciais das simulações do PSS+Água/Metanol

| | $Rg_1(\text{Å})$ | $Rg_2(\text{Å})$ | $dens(g/cm^3)$ | X (Å) | Y (Å) | Z (Å) |
|-----------------------|------------------|------------------|----------------|-------|-------|-------|
| <i>Água + Metanol</i> | – | – | 0,84 | 31,56 | 31,57 | 31,58 |
| λ 20 | 10.4 | 10.1 | 0,90 | 41,08 | 41,03 | 41,05 |
| λ 10 | 8.8 | 9.5 | 0,97 | 33,05 | 33,49 | 33,05 |
| λ 5 | 9.0 | 9.5 | 1,05 | 27,58 | 28,02 | 27,91 |
| λ 2.5 | 8.9 | 7.6 | 1,14 | 24,60 | 23,37 | 24,49 |

Tabela 9 – Raio de giração, densidade e tamanho da caixa das simulações de PSS+água/metanol para diferentes λ s e para o solvente puro

Para analisar as simulações utilizou-se como parâmetros a função de distribuição radial (RDF) e o raio de giração (Rg). Observando os raios de giração (Rg) das diferentes simulações apresentados na tabela 9, observamos a não existência de uma variação significativa na conformação dos PSS em função da hidratação. Isso pode ser devido a cadeia de PSS não ser longo o suficiente para formar diferentes conformações. Porém devido ao objeto de estudo ser as interações a nível molecular do PSS com o solvente, optou-se por utilizar cadeias curtas com representação atômica do polímero. Também é observado que a densidade do PSS mais solvente tende a valores observados no solvente puro conforme é aumentado a hidratação do polímero.

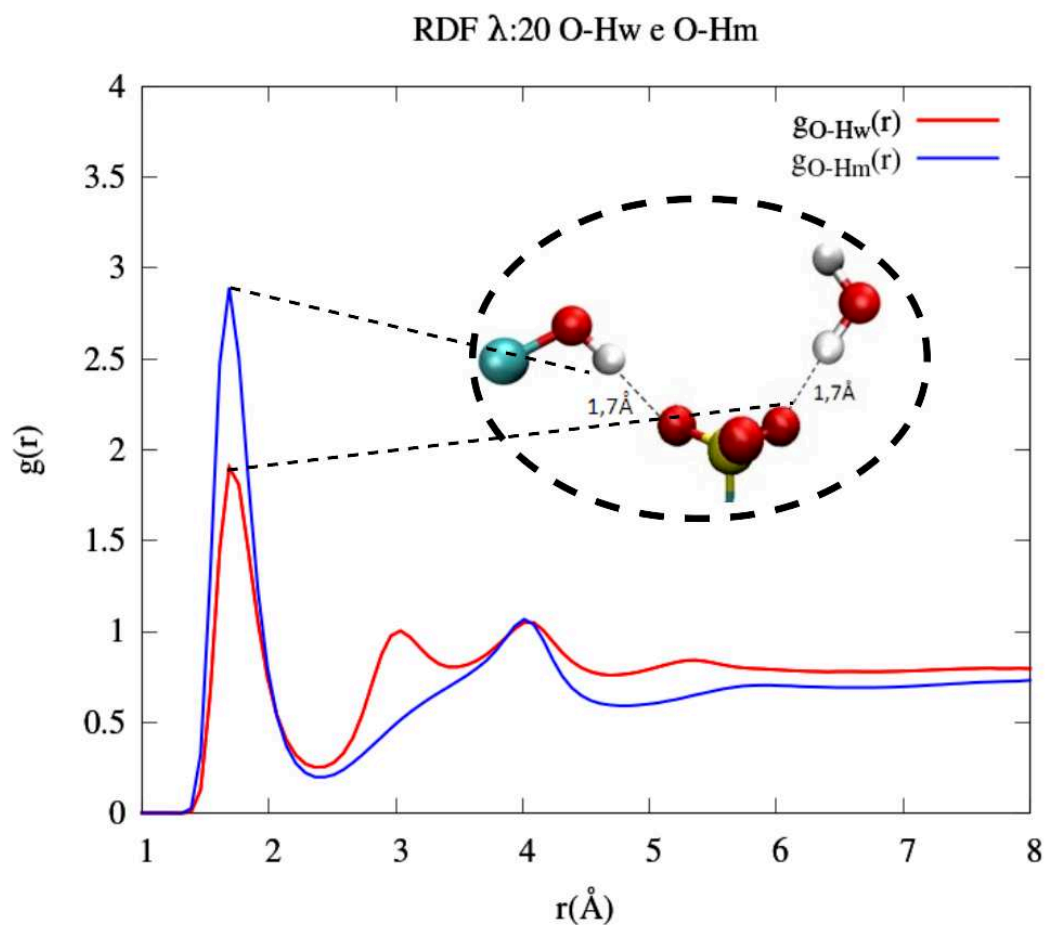


Figura 8 – RDF entre átomos de oxigênio do PSS e dos hidrogênios da água e do metanol nas configurações PSS água e metanol com $\lambda = 20$, os picos possuem uma distância de 1,7 Å tanto para água quanto para o metanol.

A Figura 8 mostra os gráficos do RDF entre os átomos de oxigênio do polímero e o hidrogênio presentes na água e no metanol para concentração de solvente $\lambda = 20$. Percebe-se que a distância do primeiro pico da água e do metanol são similares em torno de 1,7 Å. Tanto a água quanto o metanol tendem a formar pontes de hidrogênio entre o H do solvente e o O dos grupos SO_3^- . Esse comportamento também é observado nas demais concentrações de solvente. A tabela 10 apresenta o número de coordenação de átomos de oxigênio da água e do metanol em torno do SO_3^- , considerando o raio de 5Å. Estes valores correspondem a média de moléculas de água e metanol presentes na primeira camada de solvatação do SO_3^- . Note que em condições de saturação, tem-se 4 moléculas de água para 3 moléculas de metanol em torno do SO_3^- . Quando o polímero é desidratado, o número de solventes cai para 3,74 moléculas de água e 2,58 moléculas de metanol. Para todos os níveis de hidratação, manteve-se em torno de 40-45% de metanol ocupando a primeira camada de solvatação.

As propriedades dinâmicas do solvente foram investigadas a partir do cálculo do deslocamento quadrático médio (MSD sigla do inglês, *Mean-Squared Displacement*). O

| | n_{H_2O} | n_{Me} |
|---------------|------------|----------|
| $\lambda 20$ | 4,26 | 3,41 |
| $\lambda 10$ | 4,27 | 3,30 |
| $\lambda 5$ | 4,00 | 3,07 |
| $\lambda 2.5$ | 3,74 | 2,58 |

Tabela 10 – Numero de Coordenação para água (n_{H_2O}) e metanol (n_{Me}) para diferentes λ s na distância de 5Å

MSD calcula o desvio médio da partícula de uma respectiva posição em função do tempo através da equação:

$$MSD = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |r_i(t) - r_i(0)|^2. \quad (3.3)$$

Através do MSD é possível calcular o coeficiente de difusão (D) da partícula utilizando a relação de Stoke-Einstein(37):

$$MSD = 2dDt, \quad (3.4)$$

onde d é a dimensão do sistema e t o tempo.

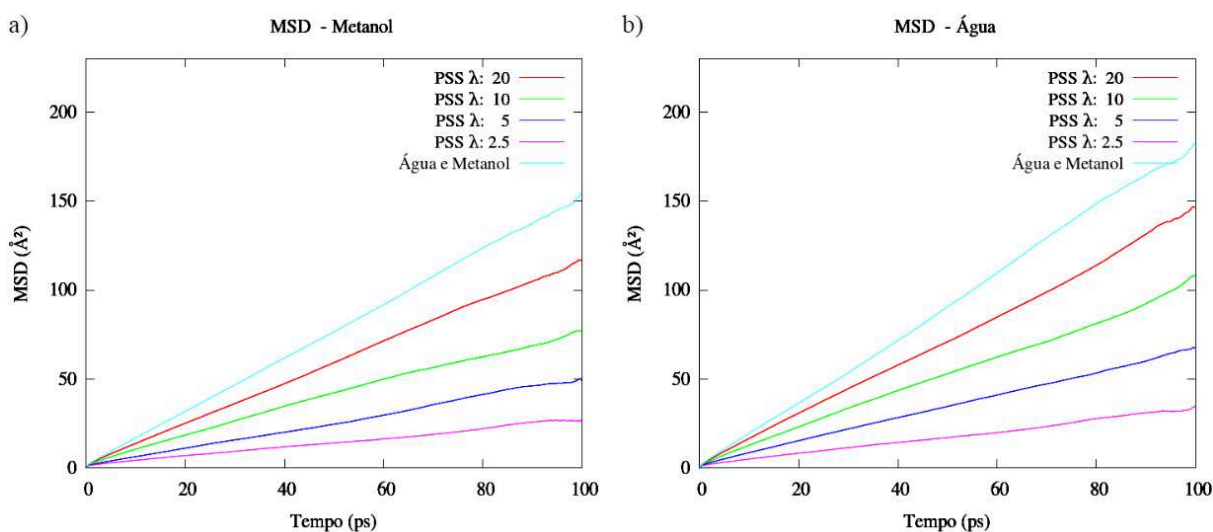


Figura 9 – Gráfico do MSD do metanol e da água no solvente e no PSS+água/metanol com diferentes λ s.

A Figura 9 mostra os gráficos do MSD para o metanol e a água obtidos através das simulações do solvente puro e do sistema PSS + água/metanol para diferentes valores de λ . A partir da regressão linear desses gráficos foi possível obter os coeficientes de difusão apresentados na tabela 11. Nota-se que a difusão da água é maior que a do metanol e que ambos aumentam conforme aumenta a hidratação do polímero. O coeficiente da água nas simulações é menor do que o modelo da água quando puro ($D_{H_2O} = 4,03\text{Å}^2/ps$) (38), o que é previsto já que existe a interação da água com outras partículas neste caso.

| | $D_{Me}(\text{\AA}^2/ps)$ | $D_{H_2O}(\text{\AA}^2/ps)$ |
|-----------------|---------------------------|-----------------------------|
| Água e Metanol | 2,54 | 3,14 |
| λ_{20} | 1,96 | 2,27 |
| λ_{10} | 1,16 | 1,75 |
| λ_5 | 0,83 | 1,05 |
| $\lambda_{2.5}$ | 0,40 | 0,51 |

Tabela 11 – Coeficiente de difusão do metanol (D_{Me}) e da água (D_{H_2O}) no solvente e no PSS + água/metanol com diferentes valores de λ .

Tendo em vista os dados apresentados, é possível afirmar que a água e o metanol possuem comportamento parecidos, tanto em sua dinâmica quanto nas interações com o PSS. A menor quantidade de metanol na primeira camada de solvatação do SO_3^- , bem como o menor coeficiente de difusão em comparação com a água, podem ser justificados pelo fato do metanol ser uma molécula maior. Portanto, a partir dos resultados preliminares acima, não é possível concluir a função do PSS para reter o metanol. É necessário estudos mais extensos como por exemplo, variando o grau de sulfonação do PSS. Além disso, espera-se que o GO seja um dos elementos chave do GPSS para bloquear a passagem de metanol. Assim, para os estudos futuros, pretende-se realizar as simulações do GO envelopado com PSS na presença do solvente.

4 Conclusão e Perspectiva

A simulação de Dinâmica Molecular como método para o estudo do GO, do PSS puro e em solvente, mostrou-se uma excelente ferramenta permitindo observar as interações entre as partículas a nível molecular. Os campos de forças utilizados nas simulações satisfizeram os objetivos ao qual foram propostos, descrevendo um comportamento coerente com o observado na literatura. As simulações do GO com o campo de força reativo ReaxFF resultou diferentes energias para configurações com a mesma oxidação, mostrando que se encontram em estados de mínimos de energias locais. A termalização com temperatura ambiente por longo período mostrou-se uma melhor opção do que o tratamento térmico *annealing* para o GO, devido à perda permanente de funcionais que acontece no rápido aumento de temperatura. Foi observado que a rugosidade da folha de GO é proporcional ao seu grau de oxidação e a carbonila apresentou-se como o grupo funcional de oxigênio com maior estabilidade, como é percebido em outros estudos (34)(11)(33).

Nas simulações com o PSS puro foi possível observar que os grupos SO_3^- são um fator importante para a conformação do polímero, porém para sistemas com uma cadeia com diferentes sulfonações e água, não foi possível observar grandes diferenças nas conformações. Isso acontece em decorrência do polímero utilizado não ser longo o suficiente para formar diferentes conformações (10). Contudo o uso de cadeias de polímeros curtas viabiliza o uso do modelo atomístico, que descreve melhor as interações a nível molecular, sendo preferível devido ao objetivo do trabalho. Entretanto para sistemas com duas cadeias com sulfonação $f = 0,5$ e água foi possível observar um ajuntamento dos polímeros decorrente da interação entre as duas cadeias, criando regiões hidrofóbicas com uma aglutinação das cadeias laterais sem o SO_3^- e regiões hidrofílicas devido ao agrupamento de SO_3^- .

A água e o metanol mostraram interações similares com ambos tendendo a formar pontes de hidrogênio com os átomos de oxigênio do SO_3^- presentes na cadeia lateral. A proporção de átomos de metanol próximos ao SO_3^- foi de 40-45% em relação a água e o seu coeficiente de difusão foi menor para as diferentes hidratações. Isso pode ser devido ao metanol ser uma molécula maior que a água.

Por fim, a partir dos resultados preliminares discutidos neste trabalho não é possível apresentar nenhuma justificativa que indique o PSS como principal elemento no bloqueio da passagem de metanol no filme ultrafino GPSS. Para trabalhos futuros recomenda-se o estudo do GPSS, ou seja, rGO envelopado com o PSS, realizando simulações de Dinâmica Molecular do compósito com diferentes concentrações de água e metanol e diferentes graus de sulfonação do PSS. A partir da continuação do estudo aqui presente, espera-se

elucidar a estrutura automontadas do GPSS, calcular os coeficientes de difusão da água e do metanol além de identificar as redes de pontes de hidrogênio afim de compreender as propriedades de transporte e a permeabilidade seletiva.

Referências

- 1 MIYAZAKI, C. M. et al. Experimental and computational investigation of reduced graphene oxide nanoplatelets stabilized in poly (styrene sulfonate) sodium salt. *Journal of materials science*, Springer, v. 53, n. 14, p. 10049–10058, 2018. Citado 6 vezes nas páginas 5, 6, 11, 12, 16 e 17.
- 2 MIYAZAKI, C. M. Fabricação de filmes ultrafinos automontados para aplicações em células a combustível. Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2014. Citado 3 vezes nas páginas 5, 6 e 11.
- 3 HEINZEL, A.; BARRAGAN, V. A review of the state-of-the-art of the methanol crossover in direct methanol fuel cells. *Journal of Power sources*, Elsevier, v. 84, n. 1, p. 70–74, 1999. Citado na página 10.
- 4 JOGHEE, P. et al. A review on direct methanol fuel cells–in the perspective of energy and sustainability. *MRS Energy & Sustainability*, Cambridge University Press, v. 2, 2015. Citado na página 10.
- 5 ZHAO, T. et al. Mass transport phenomena in direct methanol fuel cells. *Progress in energy and Combustion Science*, Elsevier, v. 35, n. 3, p. 275–292, 2009. Citado na página 10.
- 6 CRUICKSHANK, J.; SCOTT, K. The degree and effect of methanol crossover in the direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, Elsevier, v. 70, n. 1, p. 40–47, 1998. Citado na página 10.
- 7 MUNJEWAR, S. S.; THOMBRE, S. B.; MALLICK, R. K. Approaches to overcome the barrier issues of passive direct methanol fuel cell–review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier, v. 67, p. 1087–1104, 2017. Citado na página 10.
- 8 DECHER, G.; HONG, J. D.; SCHMITT, J. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: Iii. consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces. *Thin solid films*, Elsevier, v. 210, p. 831–835, 1992. Citado na página 10.
- 9 CARRILLO, J.-M. Y.; DOBRYNIN, A. V. Detailed molecular dynamics simulations of a model napss in water. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 114, n. 29, p. 9391–9399, 2010. Citado 5 vezes nas páginas 11, 15, 16, 17 e 18.
- 10 MANTHA, S.; YETHIRAJ, A. Conformational properties of sodium polystyrenesulfonate in water: Insights from a coarse-grained model with explicit solvent. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 119, n. 34, p. 11010–11018, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 32.
- 11 BAGRI, A. et al. Stability and formation mechanisms of carbonyl-and hydroxyl-decorated holes in graphene oxide. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 114, n. 28, p. 12053–12061, 2010. Citado 3 vezes nas páginas 11, 20 e 32.

- 12 BORGES, D. D. et al. Insights on the mechanism of water-alcohol separation in multilayer graphene oxide membranes: Entropic versus enthalpic factors. *Carbon*, Elsevier, v. 127, p. 280–286, 2018. Citado na página 11.
- 13 JIAO, S.; XU, Z. Selective gas diffusion in graphene oxides membranes: a molecular dynamics simulations study. *ACS applied materials & interfaces*, ACS Publications, v. 7, n. 17, p. 9052–9059, 2015. Citado na página 11.
- 14 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964. Citado na página 11.
- 15 TUCKERMAN, M.; BERNE, B. J.; MARTYNA, G. J. Reversible multiple time scale molecular dynamics. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 97, n. 3, p. 1990–2001, 1992. Citado na página 13.
- 16 RUDD, R. E.; BROUGHTON, J. Q. Coarse-grained molecular dynamics and the atomic limit of finite elements. *Physical review B*, APS, v. 58, n. 10, p. R5893, 1998. Citado na página 14.
- 17 JORGENSEN, W. L. et al. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 79, n. 2, p. 926–935, 1983. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 18.
- 18 BERENDSEN, H. J. et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 81, n. 8, p. 3684–3690, 1984. Citado na página 14.
- 19 EGGIMANN, B. L. et al. An online parameter and property database for the trappe force field. *Molecular Simulation*, Taylor & Francis, v. 40, n. 1-3, p. 101–105, 2014. Citado na página 14.
- 20 STUART, S. J.; TUTEIN, A. B.; HARRISON, J. A. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 112, n. 14, p. 6472–6486, 2000. Citado na página 14.
- 21 DUIN, A. C. V. et al. Reaxff: a reactive force field for hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 105, n. 41, p. 9396–9409, 2001. Citado 3 vezes nas páginas 14, 18 e 19.
- 22 LEEUW, S. W. de; PERRAM, J. W.; SMITH, E. R. Simulation of electrostatic systems in periodic boundary conditions. i. lattice sums and dielectric constants. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, The Royal Society London, v. 373, n. 1752, p. 27–56, 1980. Citado na página 14.
- 23 EASTWOOD, J. W.; HOCKNEY, R. W. Shaping the force law in two-dimensional particle-mesh models. *Journal of Computational Physics*, Elsevier, v. 16, n. 4, p. 342–359, 1974. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 18.
- 24 BERTHELOT, D. Sur le mélange des gaz. *Compt. Rendus*, v. 126, n. 3, 1898. Citado na página 15.
- 25 PLIMPTON, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of computational physics*, Elsevier, v. 117, n. 1, p. 1–19, 1995. Citado na página 16.

- 26 MARTÍNEZ, L. et al. Packmol: a package for building initial configurations for molecular dynamics simulations. *Journal of computational chemistry*, Wiley Online Library, v. 30, n. 13, p. 2157–2164, 2009. Citado na página 16.
- 27 HUMPHREY, W.; DALKE, A.; SCHULTEN, K. Vmd: visual molecular dynamics. *Journal of molecular graphics*, Elsevier, v. 14, n. 1, p. 33–38, 1996. Citado na página 16.
- 28 KOHLMAYER, A. *The TopoTools VMD plugin*. 2017. Citado na página 16.
- 29 CHEN, B.; POTOFF, J. J.; SIEPMANN, J. I. Monte carlo calculations for alcohols and their mixtures with alkanes. transferable potentials for phase equilibria. 5. united-atom description of primary, secondary, and tertiary alcohols. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 105, n. 15, p. 3093–3104, 2001. Citado na página 18.
- 30 ANDERSEN, H. C. Rattle: A “velocity” version of the shake algorithm for molecular dynamics calculations. *Journal of computational Physics*, Elsevier, v. 52, n. 1, p. 24–34, 1983. Citado na página 18.
- 31 NOSÉ, S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 81, n. 1, p. 511–519, 1984. Citado na página 18.
- 32 ALMEIDA, J. F. *Código para criação de GO*. 2022. Disponível em: <<https://github.com/FelipeAlmeidaUFU/TCC2022GOCODE>>. Citado na página 19.
- 33 STOBINSKI, L. et al. Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the xrd, tem and electron spectroscopy methods. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Elsevier, v. 195, p. 145–154, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 32.
- 34 MKHOYAN, K. A. et al. Atomic and electronic structure of graphene-oxide. *Nano letters*, ACS Publications, v. 9, n. 3, p. 1058–1063, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 32.
- 35 HOU, D.; YANG, T. A reactive molecular dynamics study of graphene oxide sheets in different saturated states: structure, reactivity and mechanical properties. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 20, n. 16, p. 11053–11066, 2018. Citado na página 23.
- 36 WANG, S.; KOMVOPOULOS, K. A molecular dynamics study of the oxidation mechanism, nanostructure evolution, and friction characteristics of ultrathin amorphous carbon films in vacuum and oxygen atmosphere. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 11, n. 1, p. 1–15, 2021. Citado na página 23.
- 37 EDWARD, J. T. Molecular volumes and the stokes-einstein equation. *Journal of chemical education*, ACS Publications, v. 47, n. 4, p. 261, 1970. Citado na página 30.
- 38 PRICE, D. J.; III, C. L. B. A modified tip3p water potential for simulation with ewald summation. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 121, n. 20, p. 10096–10103, 2004. Citado na página 30.