

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

João Felipe da Silva Almeida

**Permeabilidade Seletiva de Água e Metanol
através de Filmes Ultrafinos de rGO/Polímero:
uma Investigação Computacional**

Uberlândia, Minas Gerais, Brasil

2025

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

João Felipe da Silva Almeida

**Permeabilidade Seletiva de Água e Metanol através de
Filmes Ultrafinos de rGO/Polímero: uma Investigação
Computacional**

Dissertação de Mestrado apresentada a Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em:

Área de concentração: Física

Orientador: Profa. Dra. Daiane Damasceno Borges

Universidade Federal de Uberlândia – UFU

Instituto de Física

Programa de Pós-Graduação em Física

Uberlândia, Minas Gerais, Brasil

2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

A447p
2025 Almeida, João Felipe da Silva, 1995-
Permeabilidade seletiva de água e metanol através de filmes
ultrafinos de rGO/Polímero [recurso eletrônico] : uma investigação
computacional / João Felipe da Silva Almeida. - 2025.

Orientadora: Daiane Damasceno Borges.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-graduação em Física.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2026.5051>
Inclui bibliografia.
Inclui ilustrações.

1. Física. I. Borges, Daiane Damasceno, 1985-, (Orient.). II.
Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-graduação em
Física. III. Título.

CDU: 53

Nelson Marcos Ferreira
Bibliotecário-Documentalista - CRB-6/3074



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Física				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado				
Data:	01 de Outubro de 2025	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	16:05
Matrícula do Discente:	12322FIS003				
Nome do Discente:	João Felipe da Silva Almeida				
Título do Trabalho:	Permeabilidade Seletiva de Água e Metanol através de Filmes Ultrafinos de rGO/Polímero: uma Investigação Computacional				
Área de concentração:	Física				
Linha de pesquisa:	Estrutura eletrônica e simulações computacionais				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	N.A				

Reuniu-se, por meio de videoconferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Física, assim composta: Professores Doutores: Alexandre Marletta - INFIS/UFU, Pablo Damasceno Borges - IME/RJ, e Daiane Damasceno Borges - INFIS/UFU, orientadora do discente.

Iniciando os trabalhos a presidente da mesa, Prof^a. Daiane Damasceno Borges, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Daiane Damasceno Borges, Professor(a) do Magistério Superior**, em 02/10/2025, às 17:26, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Pablo Damasceno Borges, Usuário Externo**, em 03/10/2025, às 07:21, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Alexandre Marletta, Professor(a) do Magistério Superior**, em 03/10/2025, às 09:58, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **6729093** e o código CRC **527F8E0F**.

Resumo

A busca por fontes de energia limpas e sustentáveis, devido a crescente demanda energética e também aos problemas causados pelo uso de combustíveis fósseis, traz o desafio de desenvolver tecnologias capazes de substituir a matriz energética poluente (1). Nesse contexto, a Célula a Combustível de Metanol Direto (DMFC) se apresenta como uma fonte alternativa de energia não intermitente e portátil, com baixa emissão de CO_2 , sem a liberação de outros gases poluentes e capaz de operar em condições próximas à temperatura ambiente (2). O óxido de grafeno reduzido (rGO) envelopado por poli(estireno sulfonato) (PSS) leva a formação de um material híbrido estável (GPSS). Esse compósito possibilita a fabricação de filmes ultrafinos com propriedades de barreira promissoras para aplicação em DMFC, a fim de impedir o envenenamento da célula pelo metanol, um dos maiores desafios dessa tecnologia (3). Evidências experimentais mostram que membranas de eletrólito polimérico de DMFCs revestidas com filmes ultrafinos à base de GPSS apresentam uma redução significativa na permeação de metanol e um aumento na densidade de potência da célula. Nesse contexto, o objetivo desse trabalho foi estudar o mecanismo pelo qual o GPSS atua como barreira ao metanol sem reduzir a permeação de água e prótons (4). Para isso, foi utilizado simulações clássicas de Dinâmica Molecular a fim de investigar as propriedades estruturais e dinâmicas do GPSS em diferentes frações de ionização do polímero em um solvente composto por água, metanol e hidrônio. No que diz respeito às propriedades estruturais, foi discutido como a fração de sulfonação influencia a auto-organização do filme em camadas, incluindo seu efeito na conformação do PSS e na distribuição dos rGOs, além de descrever a natureza das interações PSS e rGO. Quanto às propriedades de dinâmica, foi analisado o impacto da estrutura do GPSS na difusão do solvente e elucidado os mecanismos que levam a difusão seletiva do metanol.

Palavras-chave: Óxido de Grafeno Reduzido, Simulação de Dinâmica Molecular, DMFC, Polímeros, Difusão Seletiva de Água e Metanol.

Abstract

The search for clean and sustainable energy sources, driven by the growing energy demand and the problems caused by the use of fossil fuels, poses the challenge of developing technologies capable of replacing the polluting energy matrix (1). In this context, the Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) stands out as an alternative, non-intermittent, and portable energy source, with low CO_2 emissions, no release of other polluting gases, and the ability to operate under conditions close to room temperature (2). Reduced graphene oxide (rGO) wrapped with poly(styrene sulfonate) (PSS) leads to the formation of a stable hybrid material (GPSS). This composite enables the fabrication of ultrathin films with promising barrier properties for DMFC applications, aiming to prevent methanol crossover poisoning, one of the major challenges of this technology (3). Experimental evidence shows that polymer electrolyte membranes of DMFCs coated with ultrathin GPSS-based films exhibit a significant reduction in methanol permeation and an increase in the cell's power density. In this context, the objective of this work was to study the mechanism behind the methanol barrier provided by GPSS, which still allows the permeation of water and protons (4). To that end, classical Molecular Dynamics simulations were employed to investigate the structural and dynamic properties of GPSS at different polymer ionization fractions in a solvent composed of water, methanol, and hydronium. Regarding structural properties, the influence of the sulfonation fraction on the self-assembly of the layered film was discussed, including its effect on the PSS conformation and the distribution of rGO sheets, as well as the nature of the PSS–rGO interactions. As for the dynamic properties, the impact of GPSS structure on solvent diffusion was analyzed, and the mechanisms leading to the selective diffusion of methanol were elucidated.

Keywords: Reduced Graphene Oxide, Molecular Dynamics Simulation, DMFC, Polymers, Selective Diffusion of Water and Methanol.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Diagrama de funcionamento da DMFC.	9
Figura 2 – Diagrama do monômero PSS com contração de hidrônio.	15
Figura 3 – Configurações de PSS com diferentes frações de sulfonação.	16
Figura 4 – Folha de rGO 7% com 3 buracos do tipo defeito	18
Figura 5 – Configuração inicial do GPSS (GPSS1F1), em ocre temos os carbonos do PSS, em azul as moléculas de água, em verde o metanol, em laranja o hidrônio e em ciano os carbonos do rGO.	21
Figura 6 – Energia total por átomo durante o tempo de simulação para a configuração de GPSS com fração f1 durante as etapas de termalização. A: Deformação da caixa de simulação em z para 20 Å em NVT por 0,2 ns ($T = 1500K$), B: Etapa de estabilização após o deforme em NVT por 0,2 ns ($T = 1500K$), C: As simulações são colocadas em NPT isotrópico para um resfriamento da temperatura de 1500K para 345K durante um período de 0,2 ns ($P = 1$ atm), D: Etapa de estabilização após o resfriamento em NPT isotrópico por 0,2 ns ($T = 345K$, Pressão = 1 atm), E: o sistema foi colocado em NPT anisotrópico por 2,2 ns ($T = 345K$, $P = 1$ atm)	22
Figura 7 – Energia total por átomo durante o tempo de simulação para a configuração de GPSS com fração f1 durante o tempo de termalização com ensemble NPT e durante a fase de produção no ensemble NVT	24
Figura 8 – Energia média por átomo para as diferentes configurações iniciais de GPSS	25
Figura 9 – Volume e Densidade para as diferentes configurações de GPSS.	26
Figura 10 – Raio de giro do PSS: a) PSS livre em solução b) PSS em filmes GPSS para diferentes configurações.	27
Figura 11 – Distribuição de densidade de massa para f025	28
Figura 12 – Distribuição de densidade de massa para f05A	28
Figura 13 – Distribuição de densidade de massa para f05B	29
Figura 14 – Distribuição de densidade de massa para f075	29
Figura 15 – Distribuição de densidade de massa para f1	29
Figura 16 – a) Média da menor distância entre as folhas por fração b) Menor distância das folhas de rGO para as diferentes configurações de GPSS.	30
Figura 17 – Distribuição de densidade dos funcionais do rGO, do SO_3^- do PSS e do solvente (a) 1f1, (b) 1f025	32
Figura 18 – RDF dos funcionais do rGO com o oxigênio do SO_3^- do GPSS 1f1	32

Figura 19 – Interação π – π na configuração GPSS 1f025, circuladas em vermelho, onde percebe-se o alinhamento entre o fenil do PSS e a rede sp^2 do rGO, na parte ampliada mostra a distância típica desse tipo de interação.	33
Figura 20 – Configuração final do PSS na região central em interface com as folhas de rGO 1 e 2, para os filmes: a) GPSS 1f1 e b) GPSS 1f025.	34
Figura 21 – Coeficiente de difusão do solvente para as configurações do GPSS	35
Figura 22 – Coeficientes de difusão direcionais para as configurações do GPSS no eixo z.	36
Figura 23 – Gráficos do MSD da água, metanol e hidrônio dentro do filme GPSS 5f05B: a) MSD total, b) direção X, c) direção Y e d) direção Z.	37
Figura 24 – Mapas de calor do Solvente com a conformação do PSS na a) Região 1 ($4,9 \text{ \AA} < z < 14,1 \text{ \AA}$) com a folha 1 de rGO ($2 \text{ \AA} < z < 7 \text{ \AA}$) e na b) Região 2 ($z < 4,9 \text{ \AA}$ ou $z > 14,1 \text{ \AA}$) com a folha 2 de rGO ($12 \text{ \AA} < z < 17 \text{ \AA}$), c) esquema do perfil indicando as regiões e folhas do 5f05B. Água representada em azul, Metanol em vermelho e o Hidrônio em verde. Os círculos em azul indicam os defeitos alinhados do filme	39
Figura 25 – Gráfico do RDF do Hidrônio (Ohy) com o rGO (hidroxila (Ohi) e carboxila (Oc1)) e com sulfonato(oxigênio (O)) da configuração do GPSS 5f05B.	39
Figura 26 – Gráficos do RDF dos componentes do solvente com o GPSS 5f05B: a) Água, b) Metanol	40
Figura 27 – Figura do a) mapa de calor do solvente com as duas folhas de rGO e b) da configuração final do GPSS 5f05B de perfil mostrando a região central ($4,9 \text{ \AA} < z < 14,1 \text{ \AA}$) e as folhas de rGO. O círculo vermelho destaca a região de aprisionamento do metanol em consequência do estreitamento dos canais formado entre folhas de rGO e as setas brancas indicam a distância entre as folhas. Água representada em azul, Metanol em vermelho e o Hidrônio em verde	41

Lista de tabelas

Tabela 1	– Parâmetros de Lennard-Jones e carga parcial para o PSS ($U_{LJ} = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$).	16
Tabela 2	– Parâmetros das ligações do PSS ($U_b = K_b(r - r_0)^2$).	17
Tabela 3	– Parâmetros dos ângulos do PSS ($U_\theta = K_\theta(\theta - \theta_0)^2$), onde k_θ é dado em kcal/mol · rad ² e θ_0 em graus.	17
Tabela 4	– Parâmetros dos diedrais do PSS ($U_\phi = K_\phi[1 + \cos(n\phi - d)]$), onde k_ϕ é dado em kcal/mol e d em graus.	17
Tabela 5	– Parâmetros dos diedrais Impropios ($U_\chi = K_\chi(\chi - \chi_0)^2$).	17
Tabela 6	– Parâmetros de Lennard-Jones e carga parcial do rGO ($U_{LJ} = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$).	19
Tabela 7	– Parâmetros das ligações do rGO ($U_b = k_b(r - r_0)^2$).	19
Tabela 8	– Parâmetros dos ângulos do rGO ($U_\theta = k_\theta(\theta - \theta_0)^2$).	19
Tabela 9	– Parâmetros dos diedrais do rGO ($U_\phi = k_\phi[1 + \cos(n\phi - d)]$).	20

Sumário

1	INTRODUÇÃO	8
2	METODOLOGIA	12
2.1	Simulação de Dinâmica Molecular	12
3	DETALHES DE SIMULAÇÕES	15
3.1	Modelo do PSS	15
3.2	Modelo do rGO	18
3.3	GPSS	21
4	RESULTADOS	24
4.1	Análises estruturais do GPSS	24
4.1.1	Estrutura do PSS-rGO	24
4.1.2	Interações PSS-rGO	32
4.2	Análise de dinâmica do solvente em filmes de GPSS.	35
4.2.1	Permeabilidade seletiva do GPSS 5f05B	36
5	CONCLUSÃO	42
	REFERÊNCIAS	44

1 Introdução

A crescente demanda por energia associada aos problemas decorrentes de uma matriz energética baseada em combustíveis fósseis tem provocado consequências, entre elas, mudanças climáticas, o aquecimento global e problemas à saúde humana (1). Com essa perspectiva a busca por novas fontes de energia limpas e sustentáveis torna-se uma necessidade, porém as alternativas como energia solar e eólica dependem de condições ambientais e sofrem com a intermitência da geração, resultando na necessidade de sistemas de armazenamento e fontes complementares estáveis. As células a combustível apresentam-se como uma fonte alternativa de energia não intermitente e portátil, com zero ou baixa emissão de CO_2 e não produz outros gases poluentes (2).

A célula a combustível de metanol direto (DMFC, sigla em inglês *Direct Methanol Fuel Cell*) é um dispositivo eletroquímico que converte a energia química do metanol líquido em eletricidade. Além de possuir uma eficiência energética de 30% a 40% e capacidade de operar próximo a temperatura e pressão ambiente, a DMFC utiliza um combustível de fácil armazenamento, transporte e de baixo custo. Esses fatores contribuem para que a DMFC seja considerada uma promissora fonte de energia alternativa (5). Entretanto, um dos principais desafios para sua implementação, além do alto custo de seus componentes, é o fenômeno conhecido como *methanol crossover*, caracterizado pela difusão indesejada do metanol através da membrana polimérica, o que resulta no envenenamento do eletrólito. Assim, torna-se necessário encontrar mecanismos que impeçam o metanol de atravessar da camada catalítica para o eletrólito (6).

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 (7), como mostra o diagrama na Figura 1. Idealmente, a PEM deve combinar propriedades como possuir boa condutividade protônica, atuar como material isolante entre os dois eletrodos e ser impermeável ao metanol (7). 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 (8).

Para superar o problema do envenenamento do eletrólito pelo metanol da célula há diversas propostas, como por exemplo, a substituição do Nafion® por outros materiais

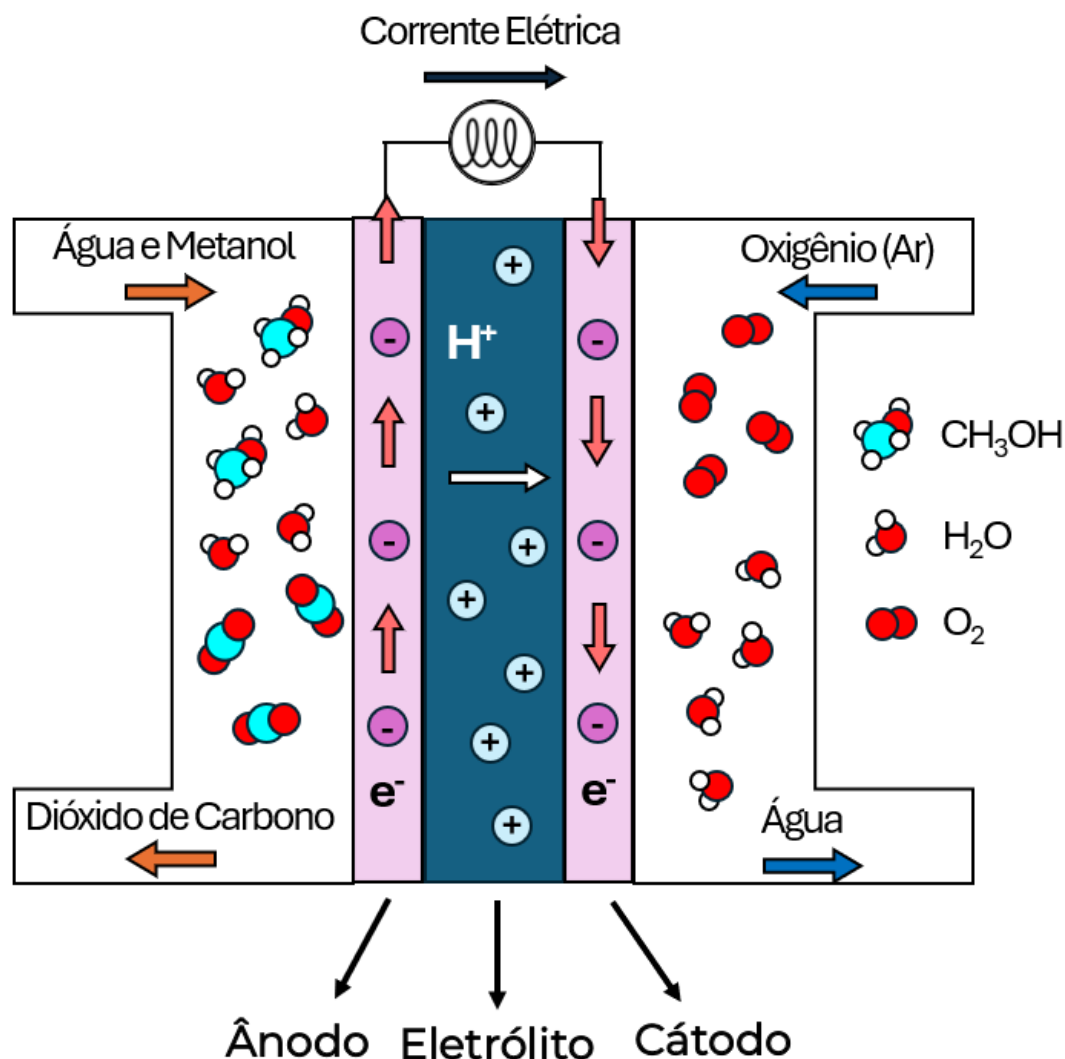


Figura 1 – Diagrama de funcionamento da DMFC.

para atuarem como PEM nas DMFCs. Entre essas propostas está o uso de materiais a base de celulose. Estudos com esses materiais apresentaram em alguns casos a diminuição da permeabilidade do metanol embora com redução da condutividade protônica quando avaliado (9). Em outro trabalho com celulose usando o GCA/GO (do inglês, *Grafted Cellulose Acetate/Graphene Oxide*) obteve uma menor permeabilidade do metanol e uma condução protônica ligeiramente inferior que o Nafion® (10). Outra solução proposta 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 prótons do ânodo para o eletrólito (11).

Com o objetivo de investigar o uso de membranas poliméricas como barreira ao metanol em DMFC, foi desenvolvido na Universidade de Campinas (UNICAMP), um estudo apresentado por Celina Miyazaki como tese de doutorado (3). Esse estudo utilizou a deposição de camadas ultrafinas na interface ânodo/eletrólito e 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 (12). O filme que apresentou melhores resultados foi a bicamada formada pelo polieletrólito catiônico hidrocloreto de polialilamina (PAH) e pelo compósito aniônico constituído por nanofolhas de óxido de grafeno reduzido (rGO) envelopadas com poli(estireno-co-estireno sulfonato de sódio) (NaPSS). Este último compósito, rGO/PSS, foi denominado 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 (4).

O GPSS foi primeiramente sintetizado por Stankovich em 2006(13), em que o PSS foi utilizado como estabilizante durante o processo de redução do GO, o que evitou o empilhamento das folhas de rGO após a remoção parcial dos grupos funcionais, levando à restauração de parte da rede sp^2 . O GPSS apresentou propriedades de barreira interessantes para tratamento de água, sendo eficaz, por exemplo, na separação de corantes catiônicos e aniônicos. Segundo os autores houve uma separação de até 99%, sendo esse efeito atribuído principalmente às interações eletrostáticas e $\pi - \pi$ (14). Em outro trabalho o GPSS foi utilizado como barreira para o gás de H_2 usando um filme automontado de GPSS e Polietilenimina(PEI)-rGO depositado sobre o polímero Polietileno Tereftalato (PET), sendo notada uma diminuição de até 97% da taxa de transmissão do gás hidrogênio em comparação com o PET puro(15). Há poucos estudos na literatura sobre o GPSS, teóricos e experimentais, revelando uma escassez de dados disponíveis sobre o material.

O uso de simulação de Dinâmica Molecular (MD) como ferramenta para o estudo de polímeros e sistemas dinâmicos é bem difundido na literatura, tendo a vantagem de analisar o comportamento da estrutura a nível molecular e sua evolução no tempo. São encontrados na literatura alguns 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 (16). Em outro estudo com o PSS 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 (17).

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 (18). 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 (19). Ainda sobre as propriedades de transporte, há estudos que mostram a difusão seletiva do GO para gases, atuando como separador de gases heterogêneos (20).

Nesse sentido, o objetivo deste trabalho é utilizar a simulação de Dinâmica Molecular para estudar as propriedades estruturais e de transporte dos filmes ultrafinos de GPSS em solvente, investigando a permeabilidade seletiva ao metanol. Também busca descrever a dinâmica da água confinada no interior dos filmes, bem como os possíveis cenários que favorecem a condução protônica. Para isso, foram realizadas simulações sistemáticas variando a fração de sulfonação do PSS, a fim de avaliar a conformação do polímero sobre o rGO e seus efeitos na dinâmica e na permeabilidade seletiva da membrana.

Nas seções a seguir serão apresentados os modelos utilizados e os resultados obtidos até o momento. A seção 2 consiste em apresentar o método de simulação de Dinâmica Molecular. Na seção 3 serão apresentados os modelos utilizados para o PSS e o rGO, além de mostrar como foram montados as diferentes configurações de GPSS. Na seção 4 serão apresentados resultados obtidos através das simulações de MD e das suas análises estatísticas. Na seção 5 serão apresentadas as conclusões e perspectivas do trabalho.

2 Metodologia

2.1 Simulação de Dinâmica Molecular

A simulação de Dinâmica Molecular (MD) é um método computacional que calcula a evolução temporal de um sistema clássico de partículas. Um modelo para simulação de MD consiste em duas partes: a representação dos átomos e moléculas do sistema e o campo de força que descreve as forças de interação entre as partículas. Para a representação das partículas existem diferentes modelos, como o atomístico, onde cada átomo é representado por uma esfera rígida com massa e o modelo *coarse-grained* (21) onde são agrupados diversos átomos em uma única partícula chamada de *united atoms*. Essas partículas possuem cargas parciais como uma aproximação clássica da densidade eletrônica dos átomos ou moléculas que representam. Os campos de força constituem o conjunto de equações e parâmetros que definem os potenciais de interação entre as partículas obtidos a partir de cálculos de primeiros princípios ou de dados experimentais. Há diversos modelos de campo de força, como o campo de força clássico, o clássico reativo e outros consolidados na literatura que foram amplamente testados e validados na literatura. Alguns exemplos são: os modelos da água como TIP3P, TIP4P (22), SPC, SPC/E (23) e o campo de força TraPPE (24) que possuem parâmetros para diversas moléculas.

O campo de força clássico possui dois tipos de potenciais: ligados e não ligados. Os potenciais ligados descrevem as interações intramoleculares, ou seja, o estiramento da ligação química (U_b), a flexão do ângulo de ligação (U_θ), a rotação em torno do ângulo de torção ou ângulos diedrais (U_ϕ) da molécula e os impróprios (U_χ), que são um tipo especial de ângulos diedrais. A equação mais utilizada para representar os potenciais U_b e U_θ é o potencial harmônico, baseado na lei de Hooke, em que as partículas comportam-se como corpos rígidos conectados por molas, sem previsão de quebra ou formação de novas ligações químicas durante a simulação. Os potenciais não ligados descrevem as interações à distância entre as partículas, como o potencial de Coulomb (U_{coul}) para a interação eletrostática e o potencial de Lennard-Jones (U_{LJ}) para a interação de Van der Waals. Assim, o potencial total é dado por:

$$U = U_{\text{ligados}} + U_{\text{não ligados}} = U_b + U_\theta + U_\phi + U_\chi + U_{\text{LJ}} + U_{\text{coul}}. \quad (2.1)$$

Durante a simulação, as posições e velocidades de uma determinada partícula i são determinadas a partir das forças que atuam sobre ela, derivadas do campo de força,

$$\vec{F}_i = -\nabla_i U, \quad (2.2)$$

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.*,

$$\frac{\vec{F}_i}{m_i} = \frac{\partial^2 \vec{r}_i}{\partial t^2}. \quad (2.3)$$

A equação acima é resolvida numericamente pelo algoritmo de Verlet (25), que é uma expansão de Taylor das coordenadas próximos do instante t e partir da qual também se obtêm a equação da velocidade,

$$r(t + \Delta t) \approx 2r(t) - r(t - \Delta t) + \frac{f(t)}{m} \Delta t^2, \quad (2.4)$$

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2\Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t^2), \quad (2.5)$$

este algoritmo atende a critérios importantes como reversibilidade temporal, conservação de energia, momento linear e seus erros não se acumulam durante a simulação.

Primeiramente, em uma simulação de MD, a configuração inicial do sistema evolui no tempo passando por uma ou mais etapas até atingir um equilíbrio termodinâmico. Após essa etapa de termalização a simulação continua durante um período para a produção de dados. Ao fim da simulação, obtêm-se as posições e velocidades de cada partícula para cada instante t durante todo o processo, *i.e.* um conjunto de estados microscópicos (ensemble) que obedecem uma determinada condição termodinâmica imposta, como por exemplo: temperatura, pressão e volume. As “medições” da simulação são feitas conforme os princípios da mecânica estatística, ou seja, obtêm-se as grandezas macroscópicas do sistema a partir do comportamento microscópicos das partículas, como suas posições e as velocidades. Essas propriedades estatísticas podem ser tanto estruturais quanto dinâmicas, conforme apresentado a seguir:

A distribuição de densidade corresponde à projeção da densidade do sistema ao longo de um ou mais eixos, permitindo a análise estrutural, da conformação dos componentes e da organização espacial. Essa ferramenta é especialmente importante na análise de filmes e estruturas heterogêneas.

A Função de Distribuição Radial (RDF, sigla do inglês, *Radial Distribution Function*) calcula a probabilidade relativa de encontrar uma partícula a uma distância r de uma partícula de referência. O RDF é dado pela equação abaixo:

$$g(r) = \frac{1}{\rho} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \delta(r - r_{ij}) \right\rangle \quad (2.6)$$

onde ρ é a densidade do sistema usada na normalização da função. Essa função permite a análise estrutural local, sendo importante para identificar distância de interações entre as partículas. Ao integrar esta função, obtém-se o número de coordenação, que indica quantas partículas j se encontram, em média, a uma distância r da partícula de referência, e permite estudar a população local de partículas interagentes.

A função do Raio de Giro (Rg) é obtida através da média quadráticas da distância das partículas da estrutura em relação ao centro de massa, como mostra a equação abaixo:

$$Rg^2 = \frac{1}{M} \left\langle \sum_{i=1} (r - r_{CM})^2 \right\rangle, \quad (2.7)$$

Essa função permite caracterizar a conformação espacial da estrutura, sendo amplamente utilizada na análise estrutural de polímeros e materiais amorfos. Ela possibilita avaliar o quão expandida está a molécula em relação ao seu centro de massa.

O Deslocamento Quadrático Médio (MSD, sigla do inglês *Mean Squared Displacement*) calcula o deslocamento médio da partícula de uma respectiva posição em função do tempo através da equação:

$$\text{MSD}(t) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \right\rangle. \quad (2.8)$$

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

$$\text{MSD} = 2dDt, \quad (2.9)$$

onde d é a dimensão do sistema e t o tempo. Essa função permite quantificar o grau de difusão das partículas no sistema, sendo especialmente útil na análise de simulações com solventes heterogêneos.

3 Detalhes de Simulações

3.1 Modelo do PSS

Poliestireno sulfonato (PSS) é um polieletrólito aniônico composto por uma cadeia principal de hidrocarbonetos (*backbone*), uma cadeia lateral contendo um anel aromático com um grupo sulfonato (SO_3^-) em sua extremidade (*sidechain*), e um contraíon de hidrônio (H_3O^+) para neutralizá-lo, como mostrado na Figura 2. O grau de polimerização da cadeia é definido pela quantidade de monômeros presentes em sua estrutura, enquanto a fração de sulfonação é calculada a partir da razão entre a quantidade de cadeias laterais contendo o grupo ionizante SO_3^- e a quantidade total de cadeias laterais (16).

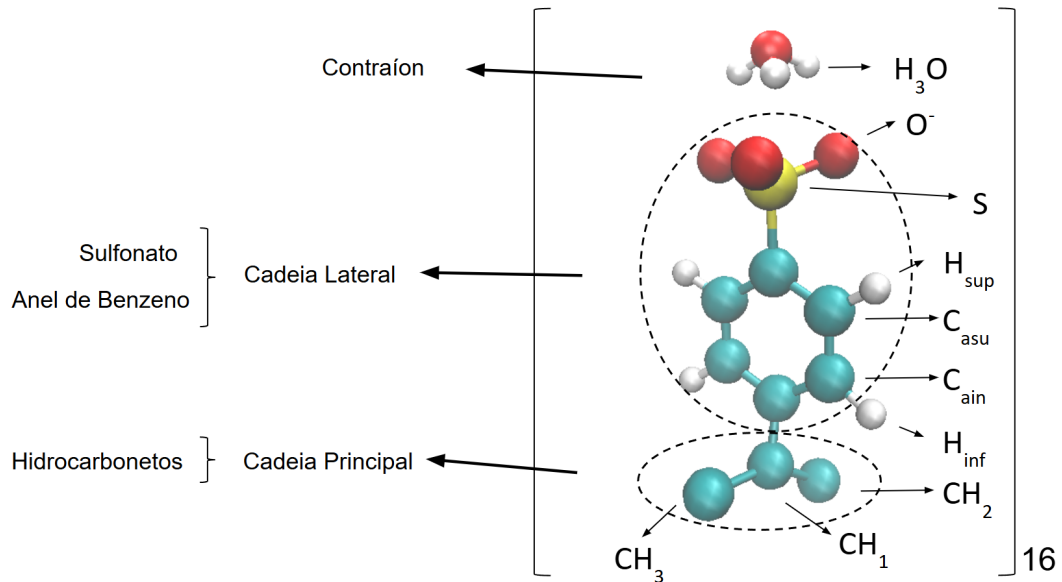


Figura 2 – Diagrama do monômero PSS com contraíon de hidrônio.

Neste trabalho, foram utilizadas cadeias de PSS com 16 monômeros e comprimento de ponta a ponta de 47,44 Å. Esse tamanho de polímero foi escolhido por ser comparável às dimensões da folha de rGO simulada. Optou-se pela simulação de N cadeias curtas, em vez de uma única cadeia longa, uma vez que o uso de polímeros muito extensos resultaria em tempos de relaxação inviáveis para simulações atomísticas. Foram criados quatro diferentes tipos de PSS: a configuração com $f = 1$, na qual todas as cadeias laterais estão decoradas com grupos sulfonato, e as configurações de PSS com sulfonação fracionada $f = 0,75$, $f = 0,5$ e $f = 0,25$. Para $f = 0,5$, foram considerados dois tipos distintos: a primeira, denominada *f05A*, em que todos os grupos sulfonato de um lado da cadeia foram removidos; e a segunda, denominada *f05B*, em que os grupos sulfonato foram removidos de forma alternada. As configurações de PSS estão representadas na

Figura 3.

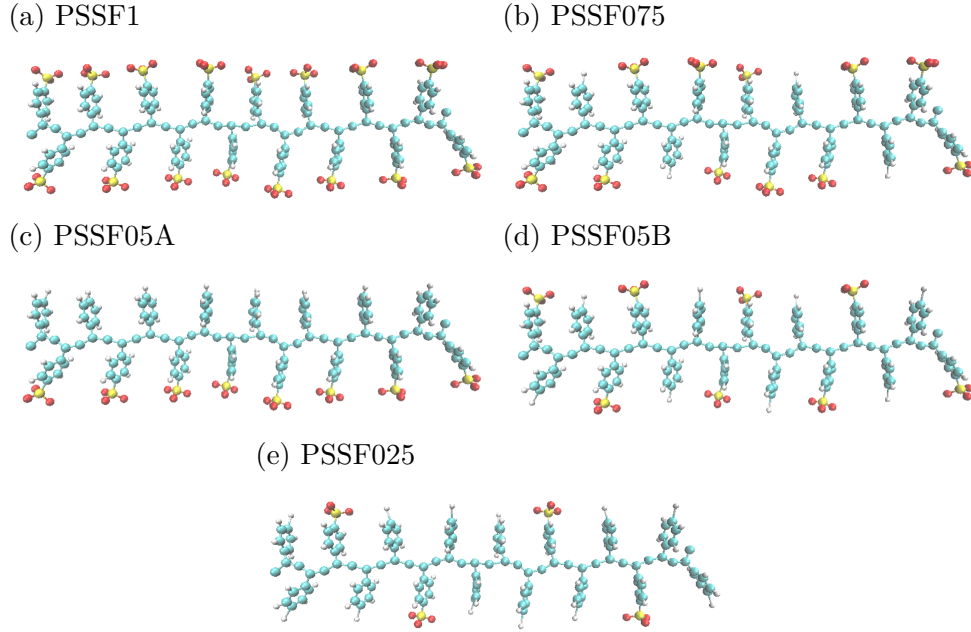


Figura 3 – Configurações de PSS com diferentes frações de sulfonação.

A representação do PSS foi realizada utilizando o modelo atomístico para os átomos das cadeias laterais, enquanto a cadeia central foi representada por meio de uma abordagem *united-atom*, que consiste em considerar os hidrocarbonetos da cadeia principal (CH , CH_2 e CH_3) como pseudoátomos neutros, com suas respectivas massas atômicas.

Na Tabela 1 encontram-se as cargas parciais e os parâmetros de LJ utilizados para a interação entre partículas idênticas. A regra de Lorentz-Berthelot (26) foi empregada para determinar 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. O campo de força clássico foi uma adaptação feita por Miyazaki et al. (4) baseado no modelo originalmente proposto por Carrillo e Dobrynin (2010)(16).

LJ	ϵ (kcal/mol)	σ (Å)	Carga (e)
C_{ach}	0.0860	3.3997	-0.0556
C_{ao}	0.0860	3.3997	-0.1438
C_{ain}	0.0860	3.3997	-0.1133
C_{asu}	0.0860	3.3997	-0.0905
CH_1	0.0994	3.4887	0.0000
CH_2	0.1094	3.6669	0.0000
CH_3	0.1494	3.6669	0.0000

LJ	ϵ (kcal/mol)	σ (Å)	Carga (e)
H	0.0150	2.5996	0.2670
H_{inf}	0.0150	2.5996	0.0631
H_{sup}	0.0150	2.5996	0.1069
S	0.3440	3.5903	1.1063
O	0.0957	3.0331	-0.6131
O_{hy}	0.1553	3.1600	-0.2480
H_{hy}	0.0000	0.0000	0.4160

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

Ligação	k_b (kcal/mol*Å ²)	r_0 (Å)	Ligação	k_b (kcal/mol*Å ²)	r_0 (Å)
$C_{ach}-C_{ain}$	469.0	1.4000	$C_{ain}-H_{inf}$	367.0	1.0800
$C_{ach}-CH_1$	317.0	1.5100	$C_{asu}-H_{sup}$	367.0	1.0800
$C_{ao}-C_{asu}$	469.0	1.4000	CH_1-CH_2	310.0	1.5260
$C_{ao}-H$	367.0	1.0800	CH_1-CH_3	310.0	1.5260
$C_{ao}-S$	350.0	1.7400	$O-S$	350.0	1.4800
$C_{ain}-C_{asu}$	469.0	1.4000	$O_{hy}-H_{hy}$	553.2	0.9700

Tabela 2 – Parâmetros das ligações do PSS ($U_b = K_b(r - r_0)^2$).

Ângulo	k_θ	θ_0	Ângulo	k_θ	θ_0
$C_{ach}-C_{ain}-C_{asu}$	63.000	120.000	$C_{asu}-C_{ao}-C_{asu}$	63.000	120.000
$C_{ach}-C_{ain}-H_{inf}$	35.000	120.000	$C_{asu}-C_{ao}-H$	35.000	120.000
$C_{ach}-CH_1-CH_2$	60.000	109.470	$C_{asu}-C_{ao}-S$	70.000	120.000
$C_{ach}-CH_1-CH_3$	60.000	109.470	$C_{asu}-C_{ain}-H_{inf}$	35.000	120.000
$C_{ao}-C_{asu}-C_{ain}$	63.000	120.000	$CH_1-CH_2-CH_1$	63.000	109.470
$C_{ao}-C_{asu}-H_{sup}$	35.000	120.000	$CH_2-CH_1-CH_2$	69.000	109.470
$C_{ao}-S-O$	56.160	103.800	$CH_2-CH_1-CH_3$	69.000	109.470
$C_{ain}-C_{ach}-C_{ain}$	63.000	120.000	$O-S-O$	175.000	115.500
$C_{ain}-C_{ach}-CH_1$	70.000	120.000	$H_{hy}-O_{hy}-H_{hy}$	36.527	111.650
$C_{ain}-C_{asu}-H_{sup}$	35.000	120.000			

Tabela 3 – Parâmetros dos ângulos do PSS ($U_\theta = K_\theta(\theta - \theta_0)^2$), onde k_θ é dado em kcal/mol · rad² e θ_0 em graus.

Diedral	k_ϕ	n	d	Diedral	k_ϕ	n	d
$C_{ach}-C_{ain}-C_{asu}-C_{ao}$	3.100	2	180	$CH_1-C_{ach}-C_{ain}-C_{asu}$	3.100	2	180
$C_{ach}-C_{ain}-C_{asu}-H_{sup}$	3.100	2	180	$CH_1-C_{ach}-C_{ain}-H_{inf}$	1.400	3	0
$C_{ach}-CH_1-CH_2-CH_1$	1.400	3	0	$CH_2-CH_1-CH_2-CH_1$	1.400	3	0
$C_{ain}-C_{ach}-C_{ain}-C_{asu}$	3.100	2	180	$CH_3-CH_1-CH_2-CH_1$	1.400	3	0
$C_{ain}-C_{ach}-C_{ain}-H_{inf}$	3.100	2	180	$H-C_{ao}-C_{asu}-C_{ain}$	3.100	2	180
$C_{ain}-C_{ach}-CH_1-CH_2$	0.000	0	0	$H-C_{ao}-C_{asu}-H_{sup}$	3.100	2	180
$C_{ain}-C_{ach}-CH_1-CH_3$	0.000	0	0	$H_{inf}-C_{ain}-C_{asu}-C_{ao}$	3.100	2	180
$C_{asu}-C_{ao}-C_{asu}-C_{ain}$	3.100	2	180	$H_{inf}-C_{ain}-C_{asu}-H_{sup}$	3.100	2	180
$C_{asu}-C_{ao}-C_{asu}-H_{sup}$	3.100	2	180	$S-C_{ao}-C_{asu}-C_{ain}$	3.100	2	180
$C_{asu}-C_{ao}-S-O$	1.300	2	180	$S-C_{ao}-C_{asu}-H_{sup}$	0.000	0	0

Tabela 4 – Parâmetros dos diedrais do PSS ($U_\phi = K_\phi[1 + \cos(n\phi - d)]$), onde k_ϕ é dado em kcal/mol e d em graus.

Impróprios	k_χ (kcal.rad ⁻² .mol ⁻¹)	χ (graus)
$CH_1 - C_{ach} - C_{ain} - C_{ain}$	2	180 (16)

Tabela 5 – Parâmetros dos diedrais Improprios ($U_\chi = K_\chi(\chi - \chi_0)^2$) .

3.2 Modelo do rGO

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. 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(18). 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 com oxigênios, respectivamente. Para a formação de óxido de grafeno reduzido (rGO) existem diferentes meios sendo os mais comuns a esfoliação química pelo o método de Hummers (27) ou o tratamento térmico através de annealing.

Para a criação do rGO foi utilizado um programa de autoria própria em linguagem C (28) para gerar diferentes configurações de óxido de grafeno (GO) a partir de uma folha de grafeno puro. O código permite controlar o nível de oxidação da folha, os tipos de grupos funcionais oxigenados a serem adicionados e a inclusão de defeitos estruturais. 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.

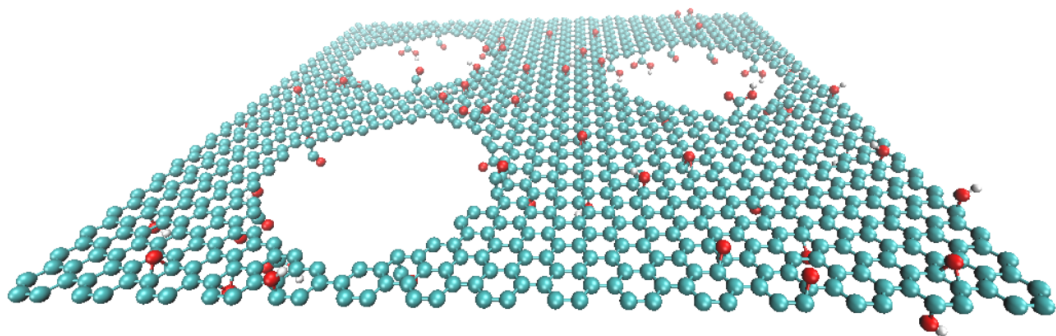


Figura 4 – Folha de rGO 7% com 3 buracos do tipo defeito

Para este trabalho foi gerada uma folha com grau de oxidação de 7%, composta por 2% de grupos epóxi, 2% de hidroxilas, 2% de carboxilas e 1% de carbonilas, seguindo a mesma composição da folha do estudo experimental (3). Além disso, foram inseridos três defeitos estruturais do tipo "buraco", cada um removendo aproximadamente 15% dos átomos da região correspondente como apresentada na Figura 4. O campo de força clássico utilizado no rGO foi baseada no modelo originalmente proposto por Jiao e Xu (2015) (20).

Os parâmetros de carga e de Lennard-Jones (LJ) estão apresentados na Tabela 6, e os parâmetros dos potenciais ligados estão nas Tabelas 7, 8 e 9.

LJ	ϵ (kcal/mol)	σ (Å)	Carga (e)
C	0.0860	3.3997	0.0000
C_{ca1}	0.1066	3.7500	0.5500
C_{ca2}	0.0693	3.3997	0.0800
C_{ep}	0.0694	3.3997	0.2000
C_{hi}	0.0694	3.3997	0.1966
C_k	0.1050	3.7500	0.4610
H_{ca}	0.0000	0.0000	0.4500

LJ	ϵ (kcal/mol)	σ (Å)	Carga (e)
H_{hi}	0.0000	0.0000	0.3294
O_{1ca}	0.1726	3.0000	-0.580
O_{2ca}	0.2132	2.9600	-0.500
O_{ep}	0.1422	3.0330	-0.400
O_{hi}	0.1399	3.1660	-0.526
O_k	0.2100	2.9600	-0.461

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

Ligação	k_b (kcal/mol · Å ²)	r_0 (Å)
$C-C$	469.0000	1.4000
$C-C_{2c}$	469.0000	1.4000
$C-C_e$	365.0000	1.5020
$C-C_h$	365.0000	1.5020
$C-C_k$	254.0000	1.4600
$C_{1c}-C_{2c}$	300.0000	1.4800
$C_{1c}-O_{1c}$	230.0000	1.4000
$C_{1c}-O_{2c}$	750.0000	1.2200
C_e-C_e	222.5000	1.5230
C_e-O_e	220.0000	1.4500

Ligação	k_b (kcal/mol · Å ²)	r_0 (Å)
C_h-O_h	428.0000	1.4200
C_k-O_k	700.0000	1.2300
C_m-O_m	1000.0000	1.4300
H_c-O_{1c}	545.0000	0.9600
H_h-O_h	545.0000	0.9600
$H_{hy}-O_{hy}$	553.2850	0.9700
H_m-O_m	1000.0000	0.9450
H_w-O_w	1000.0000	1.0000
$O-S$	350.0000	1.4800

Tabela 7 – Parâmetros das ligações do rGO ($U_b = k_b(r - r_0)^2$).

Ângulo	k_θ (kcal/mol.rad ²)	θ_0 (graus)
$C-C-C$	63.000	120.000
$C-C-C_{2c}$	63.000	120.000
$C-C-C_e$	70.000	120.000
$C-C-C_h$	70.000	120.000
$C-C-C_k$	63.000	120.000
$C-C_{2c}-C$	63.000	120.000
$C-C_{2c}-C_{1c}$	85.000	120.000
$C-C_e-C$	40.000	109.500
$C-C_e-C_e$	63.000	114.000
$C-C_e-O_e$	50.000	109.500
$C-C_h-C$	40.000	109.500
$C-C_h-O_h$	50.000	109.500

Ângulo	k_θ (kcal/mol.rad ²)	θ_0 (graus)
$C-C_k-O_k$	70.000	121.300
$C_{1c}-O_{1c}-H_c$	35.000	113.000
$C_{2c}-C-C_h$	63.000	120.000
$C_{2c}-C_{1c}-O_{1c}$	70.000	120.000
$C_{2c}-C_{1c}-O_{2c}$	80.000	120.400
C_e-C-C_e	63.000	120.000
C_e-C-C_h	63.000	120.000
$C_e-C_e-O_e$	50.000	109.500
$C_e-O_e-C_e$	60.000	109.500
C_h-C-C_h	63.000	120.000
$C_h-O_h-H_h$	55.000	108.500
$O_{1c}-C_{1c}-O_{2c}$	80.000	121.000

Tabela 8 – Parâmetros dos ângulos do rGO ($U_\theta = k_\theta(\theta - \theta_0)^2$).

Dihedral	K_ϕ (kcal/mol)	n	d (graus)	Dihedral	K_ϕ (kcal/mol)	n	d (graus)
$C-C-C-C$	3.100	2	180	$C_e-C-C-C_e$	3.100	2	180
$C-C-C-C_{2c}$	0.500	1	180	$C_e-C-C-C_h$	3.100	2	180
$C-C-C-C_e$	3.100	2	180	$C_e-C-C-C_k$	3.100	2	180
$C-C-C-C_h$	3.100	2	180	C_e-C-C_e-C	3.100	2	180
$C-C-C-C_k$	3.100	2	180	$C_e-C-C_e-C_e$	3.100	2	180
$C-C-C_{2c}-C$	0.560	1	180	C_e-C-C_h-C	3.100	2	180
$C-C-C_{2c}-C_{1c}$	0.560	1	180	$C_h-C-C-C_h$	3.100	2	180
$C-C-C_e-C$	0.230	2	180	$C_h-C-C-C_k$	3.100	2	180
$C-C-C_e-C_e$	0.230	2	180	$C_h-C-C_{2c}-C$	3.100	2	180
$C-C-C_h-C$	0.230	2	180	$C_h-C-C_{2c}-C_{1c}$	0.560	1	180
$C-C-C_k-O_k$	1.400	2	180	C_h-C-C_e-C	3.100	2	180
$C_{2c}-C-C-C_e$	3.100	2	180	$C_h-C-C_e-C_e$	3.100	2	180
$C_{2c}-C-C-C_h$	3.100	2	180	C_h-C-C_h-C	3.100	2	180
$C_{2c}-C-C_h-C$	3.100	2	180	$O_{1c}-C_{1c}-C_{2c}-C$	1.400	2	180
$C_{2c}-C-C_h-O_h$	3.100	2	180	$O_{2c}-C_{1c}-C_{2c}-C$	1.400	2	180
$C_{2c}-C_{1c}-O_{1c}-H_c$	0.975	1	180	$O_{2c}-C_{1c}-O_{1c}-H_c$	2.050	2	180

Tabela 9 – Parâmetros dos dihedrais do rGO ($U_\phi = k_\phi[1 + \cos(n\phi - d)]$).

3.3 GPSS

A montagem das configurações iniciais do GPSS foram feitas através do software Packmol (29) onde foram fixadas duas folhas de rGO com uma distância de 50 Å entre elas, foram inseridas em posições aleatórias 2 cadeias de PSS em cada lado dos rGOs e foram distribuídos aleatoriamente o solvente, contendo 600 moléculas de água, 60 de metanol e a quantidade de hidrônio necessário para neutralizar a carga do PSS como mostrado na Figura 5. A quantidade de cadeias de PSS na simulação foi baseada no cálculo de porcentagem de massa entre o rGO e o PSS encontradas na tese da Dr. Miyazaki (3) sendo ela de aproximadamente 60% de rGO e 40% de PSS. Para o cálculo foi usado o PSS f1 chegando a uma porcentagem de massa de 56,91% de rGO e 43,09% de PSS. Foram preparadas 5 configurações distintas de GPSS para cada fração de sulfonação de PSS representado na Figura 2, totalizando 25 configurações iniciais.

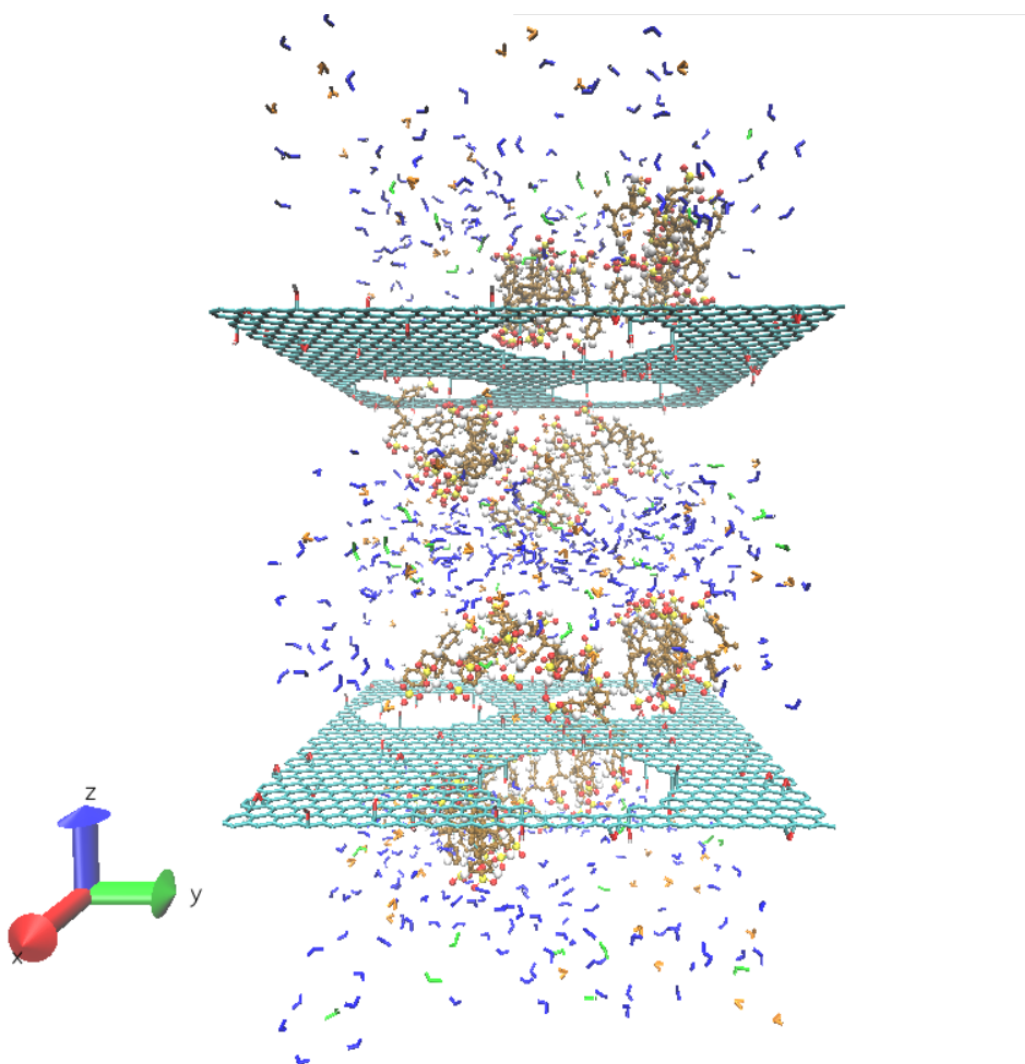


Figura 5 – Configuração inicial do GPSS (GPSS1F1), em ocre temos os carbonos do PSS, em azul as moléculas de água, em verde o metanol, em laranja o hidrônio e em ciano os carbonos do rGO.

Com o programa VMD (30) foi utilizada a ferramenta TopoTools (31) para criar os arquivos de *input* da simulações. Neste arquivo contém a configuração inicial do sistema, ou seja, as coordenadas atômicas, as ligações químicas, os ângulos e os diedrais.

As simulações foram feitas através do software LAMMPS (do inglês, Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) (32) utilizando o termostato e barostato de Nosé-Hoover (33) com o tempo de relaxação de 100 e 1000 vezes o *timestep*, respectivamente. O *timestep* utilizado para as simulações foi de 1fs e a pressão ambiente (1 atm). Os campos de forças utilizados foram os apresentados anteriormente para o PSS e rGO, para as moléculas de água foi escolhido o modelo SPC/E (23) e para o metanol foi utilizado o modelo TraPPE (34). As moléculas de água foram tratadas como rígidas, utilizando o algoritmo SHAKE (35). 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 (36). Foi utilizado condições de contorno periódicos (PBC) para simular um bulking e evitar efeitos de borda, por causa disso foi necessário ligar os átomos da borda do rGO pra simular uma folha infinita.

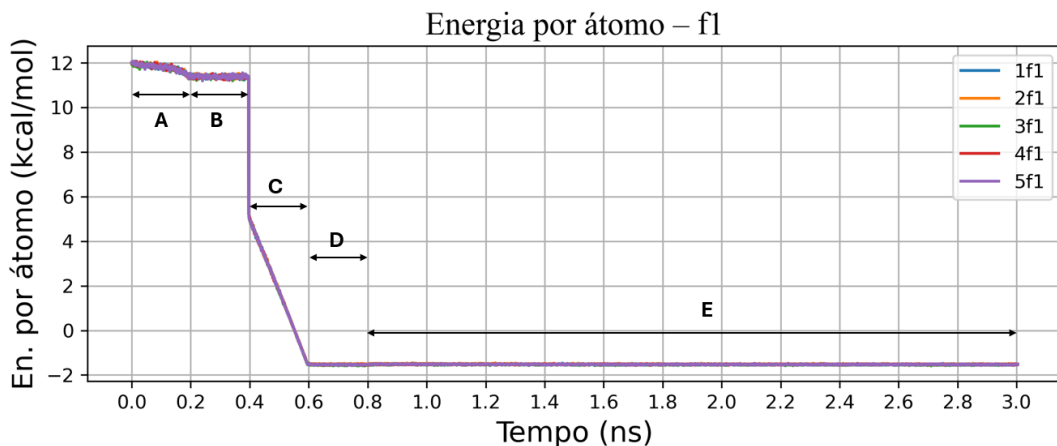


Figura 6 – Energia total por átomo durante o tempo de simulação para a configuração de GPSS com fração f1 durante as etapas de termalização. A: Deformação da caixa de simulação em z para 20 Å em NVT por 0,2 ns ($T = 1500K$), B: Etapa de estabilização após o deforme em NVT por 0,2 ns ($T = 1500K$), C: As simulações são colocadas em NPT isotrópico para um resfriamento da temperatura de 1500K para 345K durante um período de 0,2 ns ($P = 1$ atm), D: Etapa de estabilização após o resfriamento em NPT isotrópico por 0,2 ns ($T = 345K$, Pressão = 1 atm), E: o sistema foi colocado em NPT anisotrópico por 2,2 ns ($T = 345K$, $P = 1$ atm)

As simulações são iniciadas a uma temperatura (T) de 1500 K e a primeiro momento passam por uma processo de minimização, onde as posições atômicas são relaxadas para encontrar um mínimo local de energia, prevenindo assim energias iniciais absurdas. Como o modelo utilizado não prevê a quebra das ligações químicas a temperatura inicial de 1500 K não irá desintegrar os componentes do GPSS, sendo apenas uma estratégia para acelerar o processo de termalização. O processo de termalização da simulação começa

com uma deformação da caixa na direção z até o tamanho de 20 Å no ensemble canônico (NVT) durante 200 ps, após a deformação é rodado mais 200 ps no mesmo ensemble. Na próxima etapa é utilizado um resfriamento do tipo rampa de 1500 K a 300 K utilizando o ensemble isotérmico-isobárico (NPT) isotrópico durante 200 ps, após o resfriamento continua-se por mais 200 ps a temperatura de 300 K, como exemplificado na Figura 6, que mostra a energia por átomo durante essas etapas. Após esse processo é utilizado o ensemble NPT anisotrópico a temperatura ambiente por 4,2 ns, totalizando o total de 5 ns no processo de termalização da simulação, as etapas em NPT foram simuladas em pressão ambiente ($P = 1$ atm).

No processo de produção primeiro foi utilizado uma deformação da caixa em z utilizando o tamanho médio dos últimos 2 ns do processo de termalização, esse protocolo foi feito usando ensemble canônico (NVT) durante 100 ps a 300 K, depois foi utilizado mais 100 ps para estabilizar a simulação em mesmo ensemble e temperatura. Após isso a simulação rodou por 2 ns no ensemble canônico (NVT) a temperatura ambiente para a coleta de dados.

4 Resultados

4.1 Análises estruturais do GPSS

4.1.1 Estrutura do PSS-rGO

A análise das propriedades estruturais do GPSS auto-organizado foi realizada a partir das simulações de MD dos compósitos de GPSS formado por duas folhas de rGO com 7% de oxidação e três defeitos do tipo buraco, e com 8 cadeias de PSS com diferentes configurações de fração de sulfonação, sendo elas f1, f075, f05A, f05B e f025, nas quais cada fração recebeu 5 configurações iniciais diferentes. Para a fração com f05, que possui metade das cadeias decoradas com SO_3^- , foram feitas duas configurações, em que, numa delas, os SO_3^- são dispostos do mesmo lado do polímero (f05A), mais hidrofóbica, e na outra são dispostos alternadamente (f05B), mais hidrofílica. Informações mais detalhadas sobre a estrutura e os processos das simulações são encontradas na Seção 3. O nome de cada configuração é composto pelo nome do compósito GPSS, o número da configuração inicial, de 1 a 5, e pela fração de sulfonação.

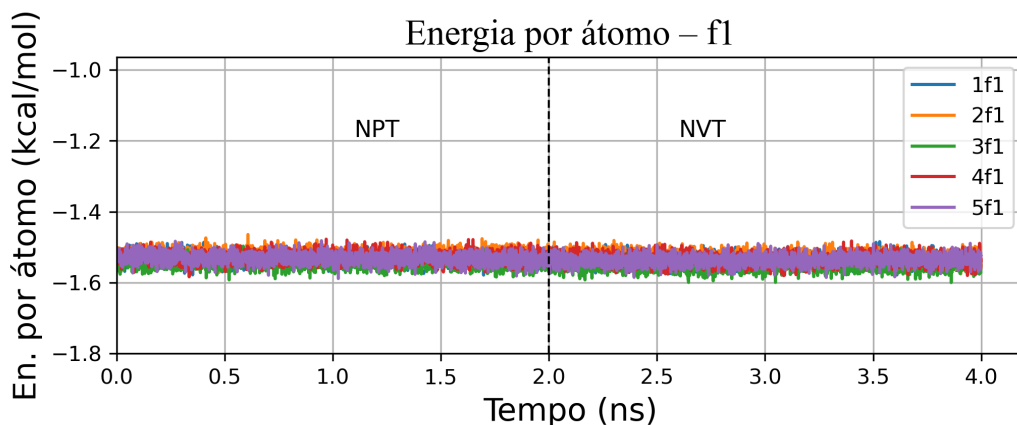


Figura 7 – Energia total por átomo durante o tempo de simulação para a configuração de GPSS com fração f1 durante o tempo de termalização com ensemble NPT e durante a fase de produção no ensemble NVT

Em primeira análise, foi verificada a energia total do sistema por átomo ao longo das simulações como mostrada na Figura 7. Os primeiros 2 ns correspondem à fase de termalização no ensemble NPT, seguida por 2 ns de fase de produção das trajetórias atômicas no ensemble NVT. Observa-se que as energias não apresentam grandes alterações durante o tempo de simulação, mostrando que os sistemas permanecem estáveis neste período. Comportamentos semelhantes são encontrados nas configurações com outras frações de sulfonação.

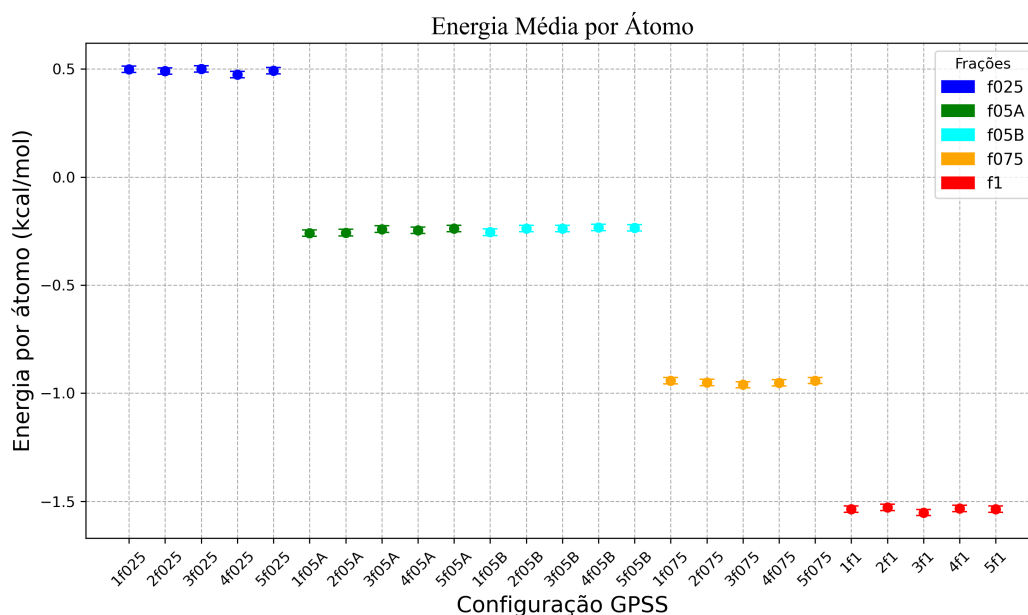


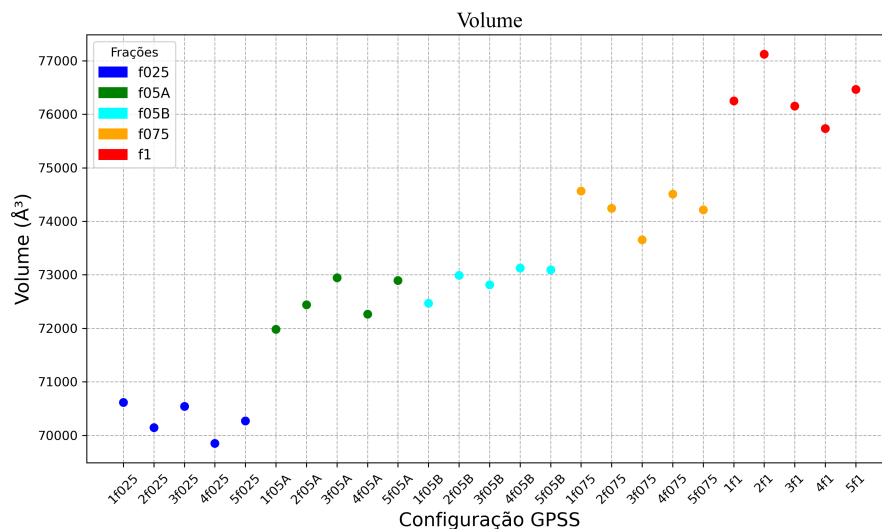
Figura 8 – Energia média por átomo para as diferentes configurações iniciais de GPSS

A Figura 8 apresenta a energia média por átomo das configurações durante a fase de produção, mostrando que, para cada fração de sulfonação as diferentes estruturas evoluíram para estados finais com níveis de energia similares. A diminuição nos valores médios de energia à medida que a fração de ionização aumenta ocorre devido à maior quantidade de íons e contraíons presentes, implicando uma contribuição mais significativa das energias eletrostáticas para a energia total do sistema, o que não significa que as estruturas com maior grau de sulfonação sejam energeticamente mais favoráveis que as demais.

Embora os valores de energia das estruturas tendam a um platô nas configurações com mesma fração de sulfonação, a Figura 9 mostra uma flutuação nos valores de densidade e volume para filmes com mesmo grau de sulfonação, o que pode indicar que as simulações resultaram em estruturas distintas, como será discutido mais adiante. Observa-se uma tendência de aumento simultâneo do volume e da densidade à medida que a fração de ionização cresce. Este aumento de volume está associado ao maior número de átomos presentes em frações maiores, devido aos grupos SO_3^- e aos contraíons hidrônio responsáveis por sua neutralização. Por outro lado, o aumento simultâneo da densidade e do volume observado para diferentes frações não pode ser explicado apenas pelo aumento de massa, estando provavelmente relacionado com a conformação dos polímeros dentro do filme.

A análise das conformações do PSS foi realizada por meio da função do raio de giro definida pela equação 2.7, que indica o grau de dispersão da cadeia polimérica em torno de seu centro de massa. Utilizou-se a média do raio de giro das cadeias poliméricas ao longo das simulações. Para fins de comparação, a Figura 10(a) apresenta os dados obtidos

(a)



(b)

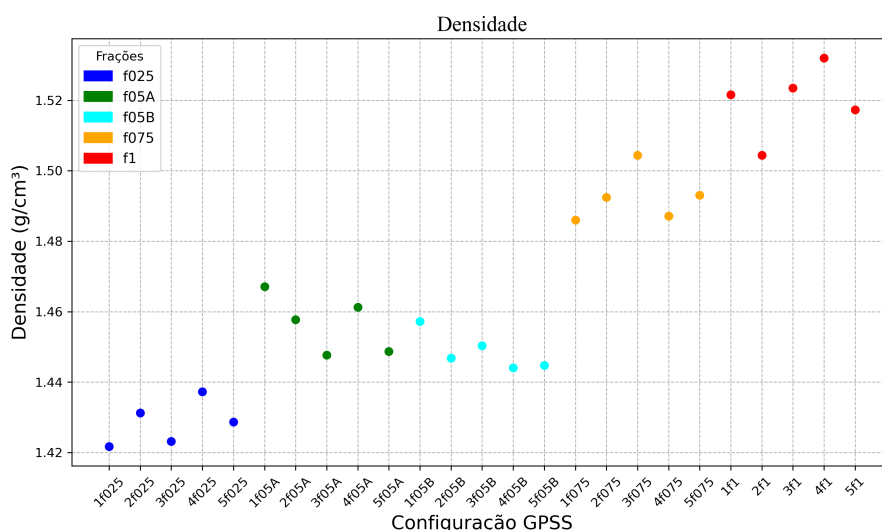
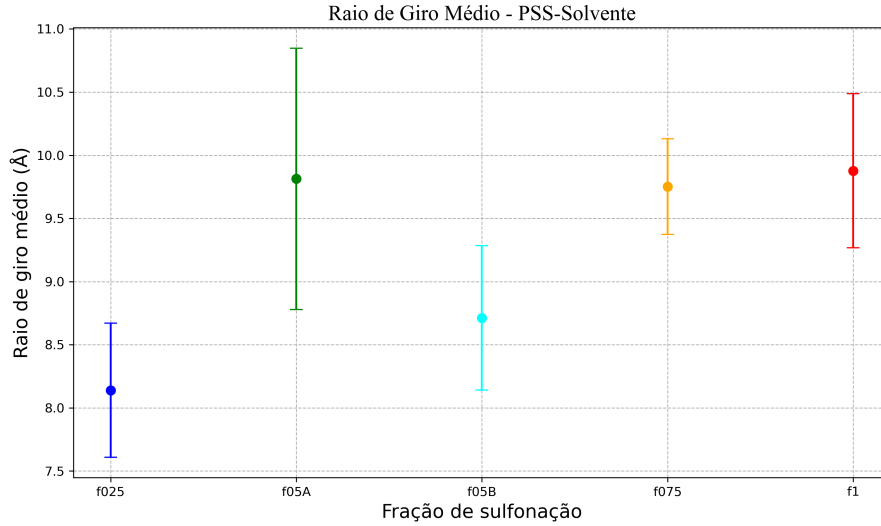


Figura 9 – Volume e Densidade para as diferentes configurações de GPSS.

em simulações contendo apenas o PSS e o solvente, para diferentes frações de sulfonação, enquanto a subfigura 10(b) mostra os resultados para as simulações do GPSS. O raio de giro das simulações do PSS e solvente livre em solução tende a aumentar conforme a fração de sulfonação aumenta, com exceção da configuração f05A. Esse comportamento decorre do desenrolamento da cadeia, devido à maior repulsão eletrostática entre os grupos sulfonato e à melhor solvatação das partes hidrofílicas em solvente. O caso particular da configuração f05A ocorre por conta da distribuição assimétrica dos grupos sulfonatos nas cadeias laterais, sendo um lado mais hidrofílico com os SO_3^- e o outro mais hidrofóbico com apenas os anéis aromáticos. Em contrapartida, para as estruturas de GPSS, não se observa uma tendência clara do raio de giro em função do grau de sulfonação. Além disso, os valores oscilam mesmo para um mesmo grau de sulfonação. No entanto, nota-se em todos os casos que o raio de giro do PSS no filme é substancialmente maior do

que quando o polímero está livre no solvente, indicando que o polímero encontra-se mais esticado devido à interação com as folhas de rGO.

(a)



(b)

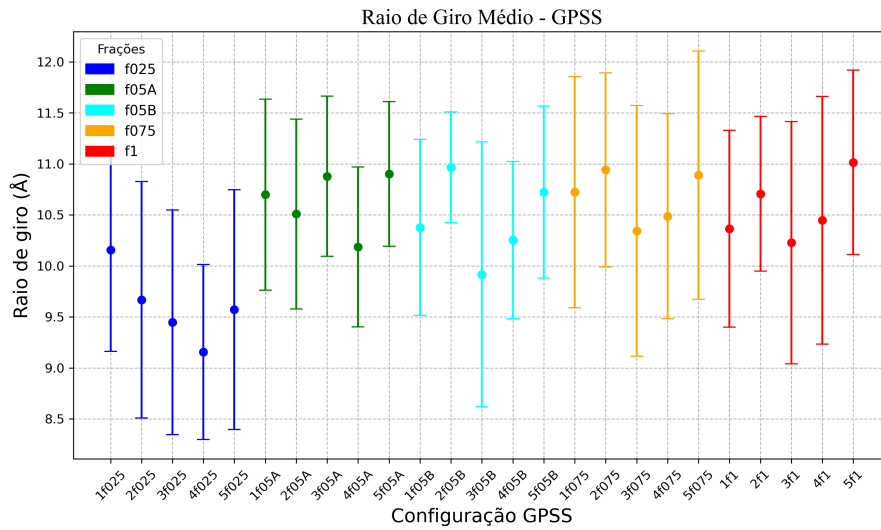


Figura 10 – Raio de giro do PSS: a) PSS livre em solução b) PSS em filmes GPSS para diferentes configurações.

Para aprofundar a análise da conformação do polímero, bem como da distribuição dos componentes do filme GPSS ao longo da direção perpendicular às folhas de rGO, calculou-se o perfil de densidade de massa de cada componente ao longo do eixo z , conforme mostrado nas Figuras 11–15. Em todos os casos, observa-se uma clara separação das folhas de rGO, representada por dois picos bem definidos do perfil de densidade (linhas tracejadas azuis), cujas posições indicam a localização média das folhas, enquanto suas larguras refletem a rugosidade das superfícies. O perfil de densidade do PSS indica que o polímero se distribui entre as folhas (linhas tracejadas laranjas). Devido à periodicidade do sistema na direção z , é possível identificar duas regiões poliméricas: uma central

($4 \text{ \AA} < z < 14 \text{ \AA}$) e outra nas extremidades da caixa de simulação ($z < 4 \text{ \AA}$ ou $z > 14 \text{ \AA}$). As variações observadas no perfil de densidade do PSS estão relacionadas não apenas à conformação do polímero, mas também à eventual passagem do polímero por defeitos na folha, mudando assim a quantidade de PSS presente nos espaços entre as folhas de rGO e alterando a distância entre elas, resultando em uma assimetria das regiões entre as folhas. Um exemplo onde esse efeito ocorre pode ser observado nas configurações 4f025 e 5f025 na Figura 11.

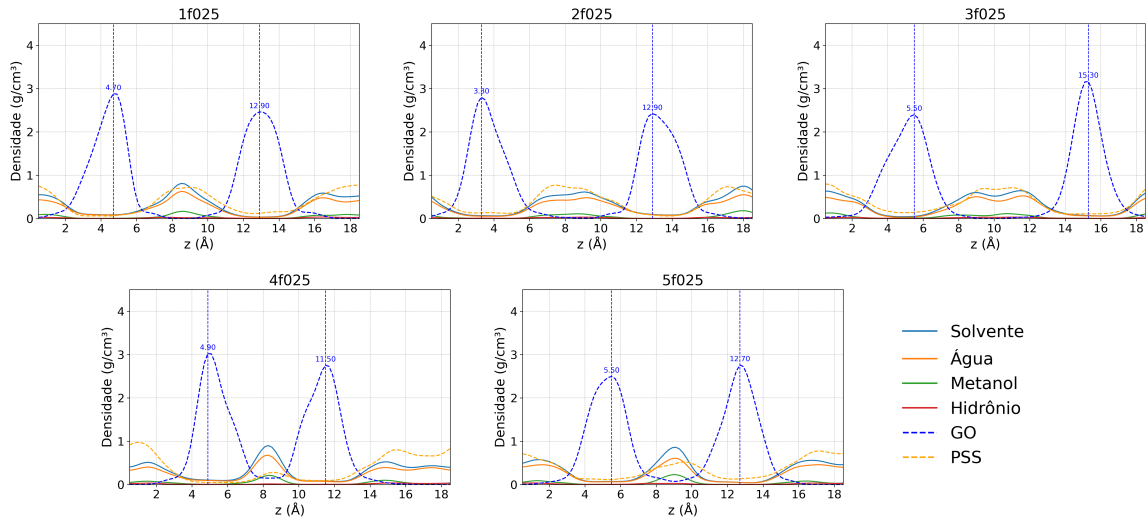


Figura 11 – Distribuição de densidade de massa para f025

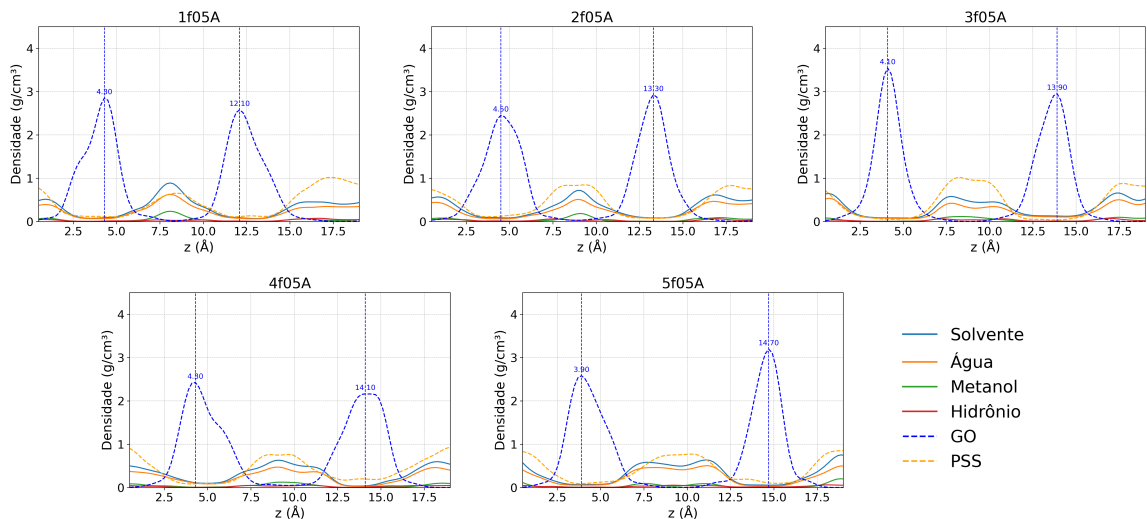


Figura 12 – Distribuição de densidade de massa para f05A

Ainda nas figuras de densidade, observa-se uma diferença clara entre as configurações com PSS mais hidrofílico (f1, f075 e f05B) e aquelas de caráter mais hidrofóbico (f05A e f025). Nas composições hidrofílicas, os picos de densidade do solvente são mais definidos e simétricos, indicando uma organização mais estruturada, como se observa para a configuração f1 na Figura 15, onde, com exceção do 3f1, ocorre a formação de camadas duplas de solvente. A formação de bicamadas parece estar relacionada à rugosidade das

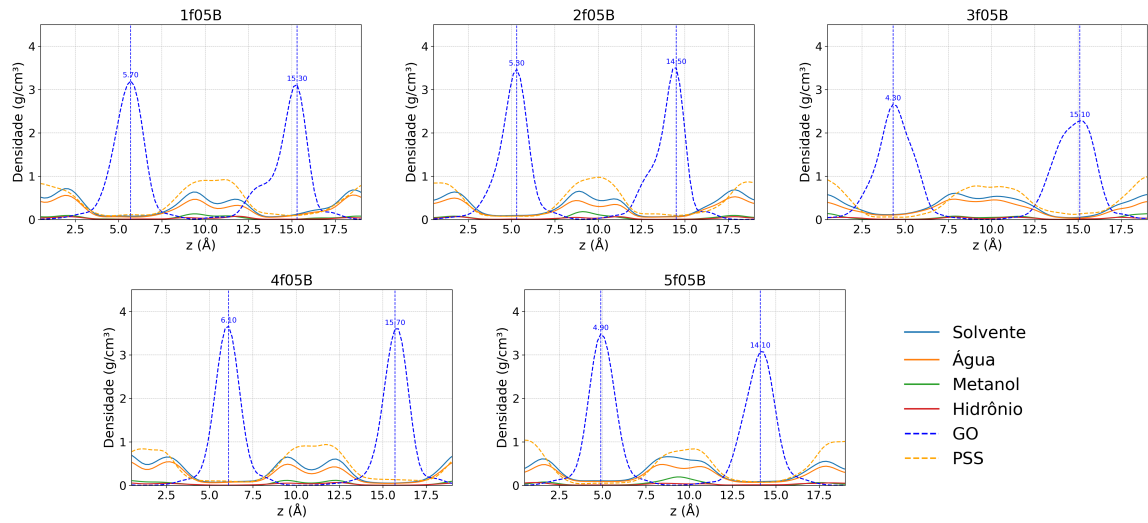


Figura 13 – Distribuição de densidade de massa para f05B

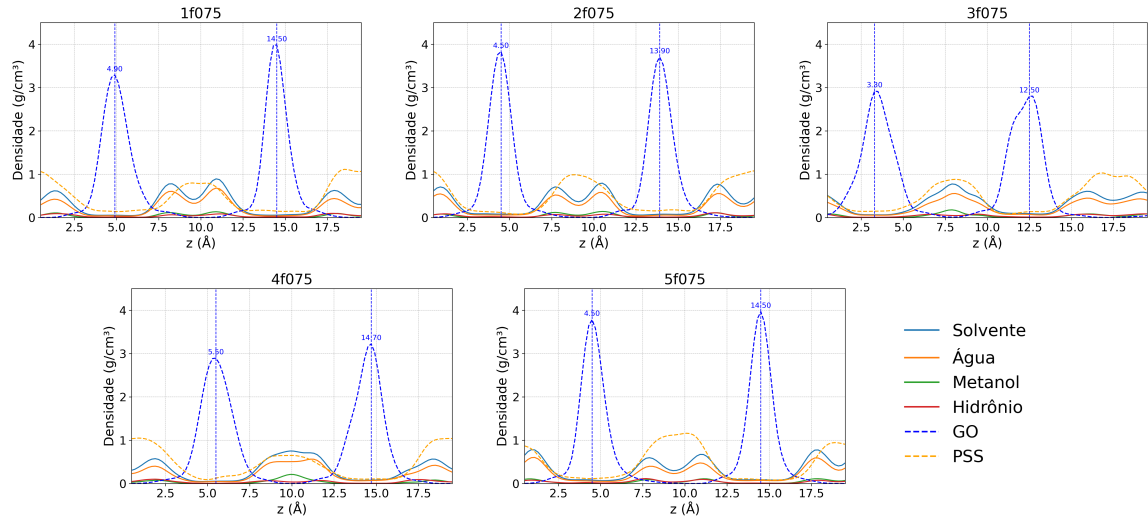


Figura 14 – Distribuição de densidade de massa para f075

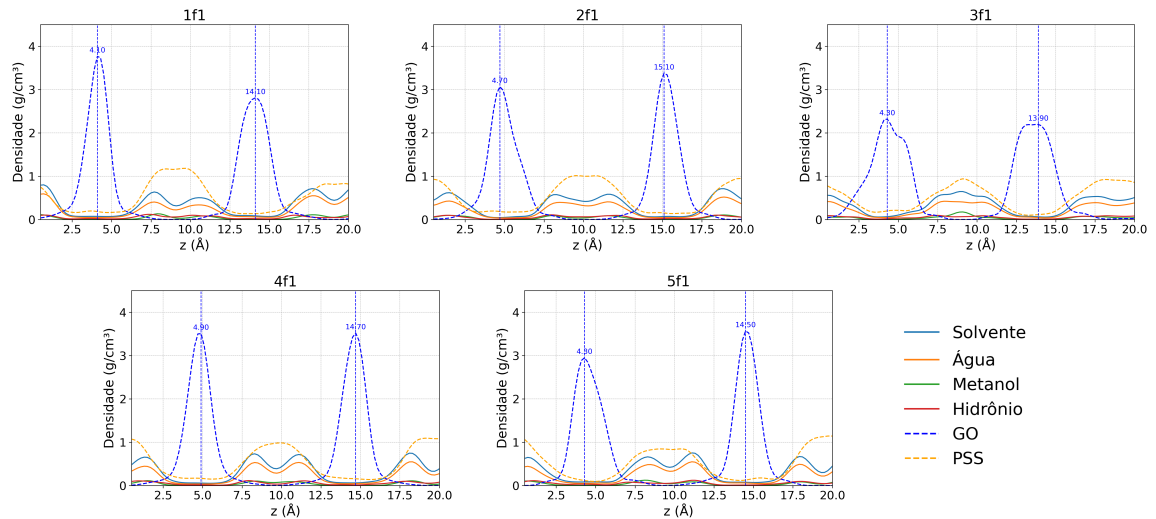


Figura 15 – Distribuição de densidade de massa para f1

folhas de rGO, como pode ser observado a ausência delas quando os picos de rGO estão alargados, como nos casos 3f1 e 3f075. Já nas configurações hidrofóbicas, observa-se a formação de picos de rGO menos definidos e o solvente menos estruturado em camadas. Além disso, é possível observar a formação de monocamadas de solvente nos casos em que a distância entre os rGOs é reduzida, como observado na Figura 11.

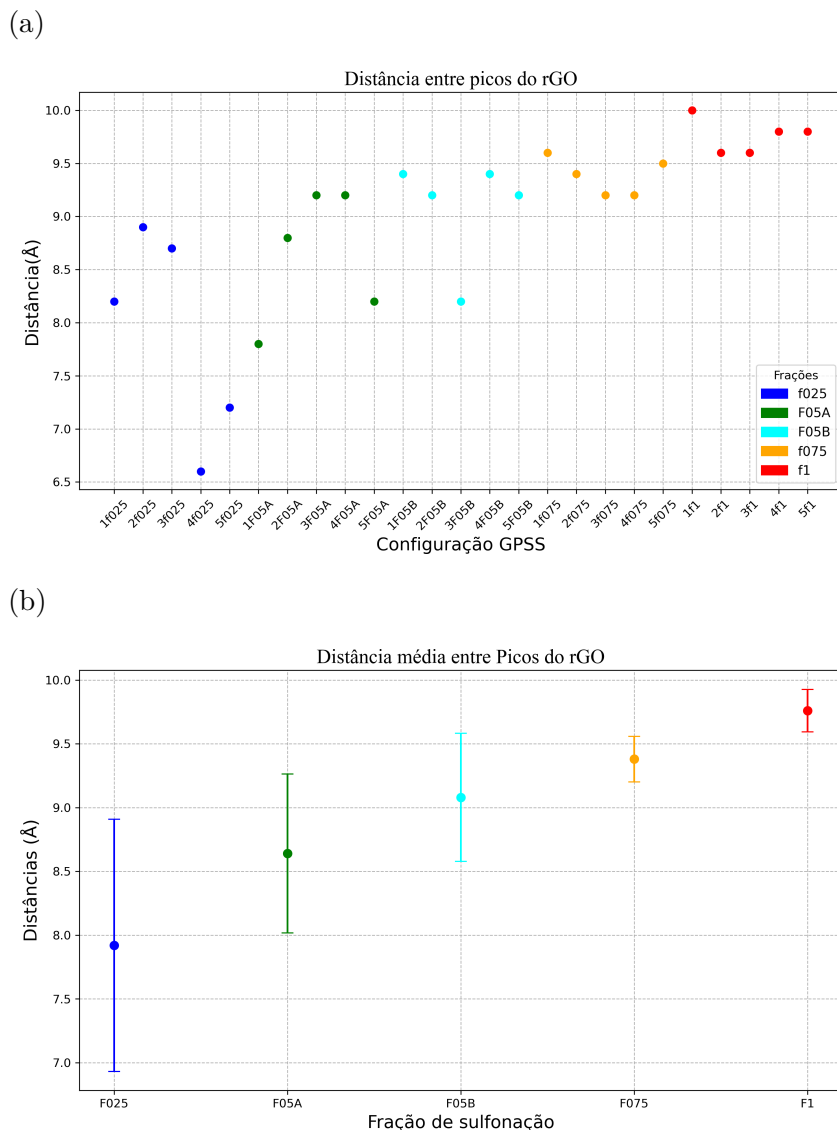


Figura 16 – a) Média da menor distância entre as folhas por fração b) Menor distância das folhas de rGO para as diferentes configurações de GPSS.

Para a análise das distâncias entre os rGOs nas diferentes configurações, a Figura 16(a) mostra a menor distância entre as folhas de rGO, obtidas pelas posições dos picos de rGO nos perfis de densidade. Já a Figura 16(b) mostra a média dessas distâncias para as diferentes frações de SO_3^- . A Figura 16(a) apresenta uma maior dispersão dos pontos para os casos de menor fração de sulfonação. Esse efeito indica que há uma maior variação na organização do filme com a diminuição da fração de sulfonação. Já na Figura 16(b) é possível traçar uma tendência de comportamento, na qual as distâncias

entre os rGOs diminuem a medida que o grau de sulfonação diminui. No caso específico do grau de sulfonação 0,5, a diferença observada entre os filmes f05A e f05B está associada à assimetria presente em f05A, que a torna um lado do polímero hidrofóbico. Isso sugere que a hidrofobicidade do PSS é um fator importante tanto na conformação do polímero quanto na distribuição das folhas de rGO.

Vale ressaltar que há diferenças entre as configurações com a mesma fração de sulfonação, evidenciada tanto pelos gráficos de distribuição de densidade quanto pelos das distâncias entre as folhas de rGO. Isso indica que diferentes configurações iniciais evoluíram para estruturas distintas, revelando uma forte dependência do sistema em relação ao seu estado inicial. Embora as energias tenham atingido um platô comum, seria esperado que todas as configurações com a mesma composição convergissem para o mesmo estado de mínima energia, independentemente da configuração inicial.

Esse fato está associado à complexidade do sistema, composto por diversas macromoléculas de PSS confinadas entre duas folhas de rGO, em que a termalização até o equilíbrio térmico correspondente ao estado de mínima energia do sistema pode necessitar de tempos de simulação superiores a microssegundos. Embora existam técnicas para acelerar a termalização, nenhuma delas garante efetivamente a completa relaxação do sistema (37)(38)(39). Isso pode ser associado a dinâmica lenta do polímero PSS e as interações com o rGO que reduzem a evolução do sistema ao estado de energia mínima global. Portanto, por mais que as configurações tenham se mantido estáveis durante as simulações, as conformações apresentadas nas Figuras 11–15 representam estruturas em estados de mínimo local do sistema, podendo ainda evoluir para conformações energeticamente mais favoráveis. Apesar das limitações das simulações apresentadas, é possível identificar uma tendência no comportamento do PSS sobre a folha de rGO em função da fração de sulfonação, conforme será detalhado na Seção 4.1.2, dedicada à análise das interações entre PSS e rGO. Além disso, pode-se identificar como a conformação do filme afeta diretamente as propriedades dinâmicas do solvente como será apresentado na seção 4.2.

4.1.2 Interações PSS-rGO

Para a análise das interações interfaciais entre PSS e rGO, utilizou-se a distribuição de densidade dos grupos funcionais do rGO e dos grupos sulfonato (SO_3^- do PSS, tomando-se como exemplo a configuração mais hidrofílica 1f1 (Figura 17a) e a mais hidrofóbica 1f025 (Figura 17b). Para o primeiro caso, destaca-se que, além das regiões poliméricas, observa-se a presença de SO_3^- nas posições 2,5 – 5,0 Å e 12,5 – 15,0 Å, onde se encontram as folhas de rGO. A sua presença nessas regiões indica que o SO_3^- encontra-se adjacente aos buracos do rGO. Diferente do observado na Figura 17(b), onde praticamente não há grupos SO_3^- nos defeitos das folhas.

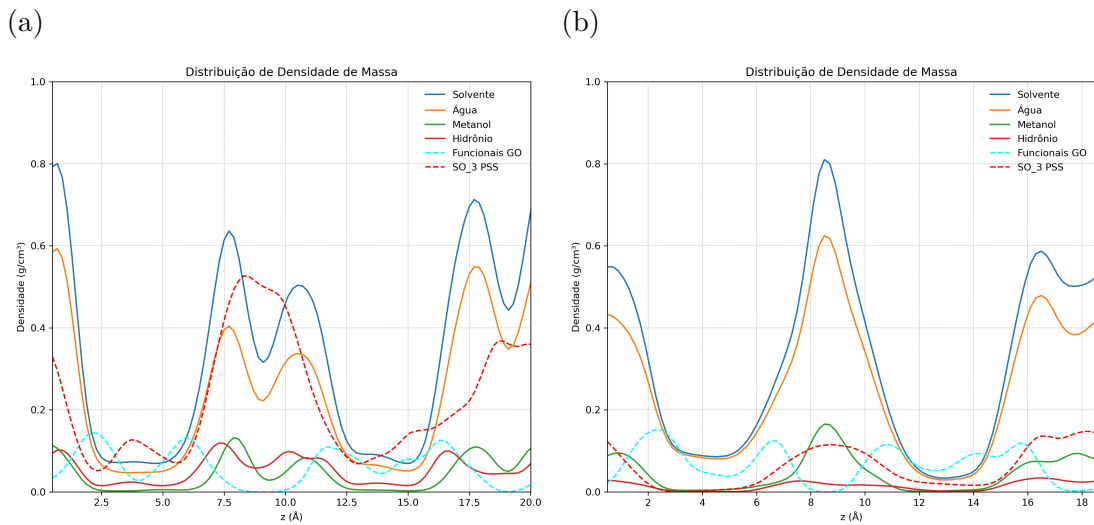


Figura 17 – Distribuição de densidade dos funcionais do rGO, do SO_3^- do PSS e do solvente (a) 1f1, (b) 1f025

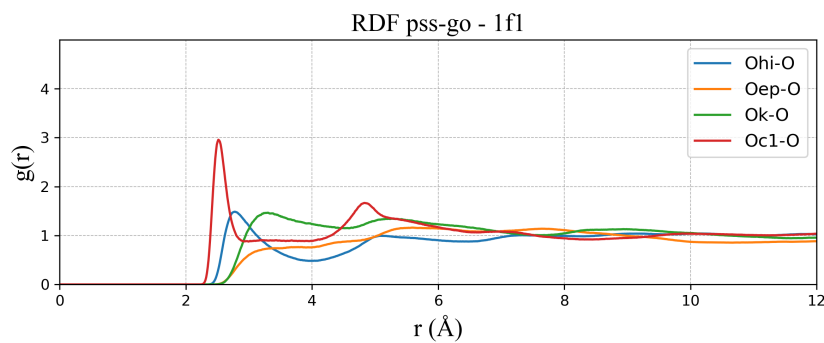


Figura 18 – RDF dos funcionais do rGO com o oxigênio do SO_3^- do GPSS 1f1

Para uma análise local da interação da interface do GPSS, será utilizado a Função de Distribuição Radial (RDF) entre os oxigênios do grupo sulfonato do PSS com os dos grupos funcionais do rGO: da carboxila (Oc1), hidroxila (Oh), carbonila (Ok) e epoxi (Oep), apresentados na Figura 18. É possível observar um intenso pico de interação entre os oxigênios da carboxila e da hidroxila com o oxigênio do sulfonato, onde a carboxila está presente apenas nos defeitos do rGO e a hidroxila espalhada por toda a folha. Essas

duas interações estão a uma distância entre 2,5 e 3,0 Å, que configura formação de pontes de hidrogênio. Essa interação primária do SO_3^- com o rGO via pontes de hidrogênio é observado em todas as diferentes configurações de GPSS. Para os demais grupos funcionais a distância entre as interações são maiores e os picos não tão bem definidos sugerindo papéis secundários na propriedade interfacial entre o PSS e o rGO.

Outro tipo de interação entre o PSS e o rGO é observado com a diminuição da fração de sulfonação, sendo observadas já na fração f075. Os fenis do PSS passam a interagir com os carbonos sp^2 da rede do rGO por meio da interação $\pi-\pi$. Essas interações ocorrem a distâncias típicas entre 3,4 e 3,6 Å. Embora seja uma interação de natureza quântica, não representada explicitamente nas simulações de dinâmica molecular (MD), sua ocorrência pode ser inferida pela proximidade e alinhamento dos anéis com a superfície do rGO, como mostrado na Figura 19. Esse tipo de interação não-covalente é observado em compósitos de grafeno e polímeros com anéis aromáticos(40)(41).

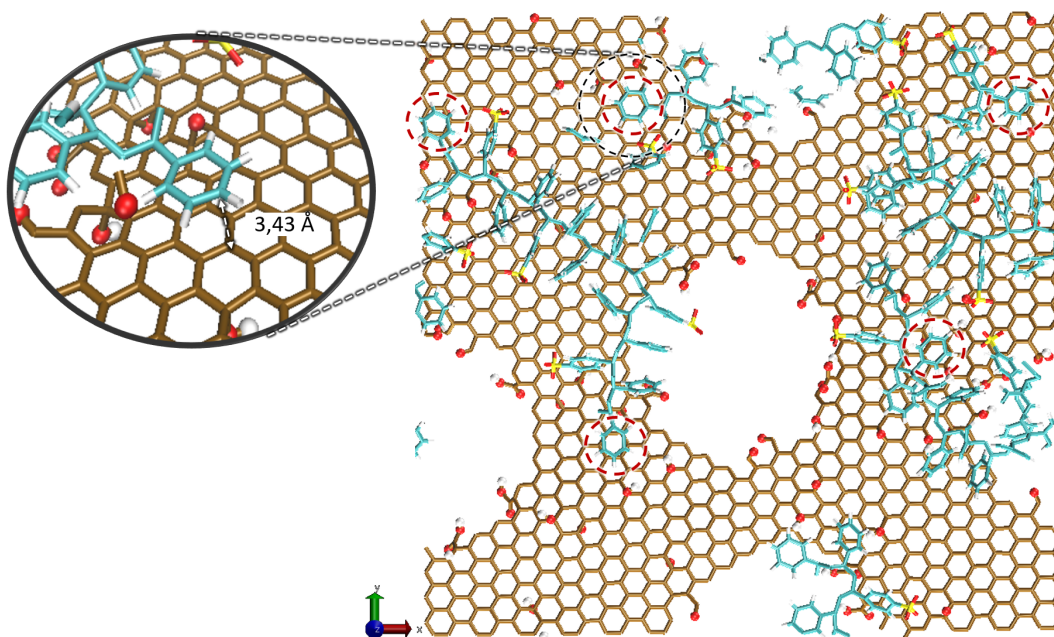


Figura 19 – Interação $\pi-\pi$ na configuração GPSS 1f025, circuladas em vermelho, onde percebe-se o alinhamento entre o fenil do PSS e a rede sp^2 do rGO, na parte ampliada mostra a distância típica desse tipo de interação.

Devido à diferença nas interações entre o PSS e o rGO para diferentes frações de sulfonação, percebe-se uma tendência na conformação das cadeias de PSS e na estrutura dos filmes. Em configurações com fração de sulfonação, as cadeias tendem a se aproximar ou até mesmo ocupar os defeitos, devido à forte interação entre os grupos SO_3^- e $-COOH$, como mostrado na Figura 20 a) 1f1 e b) 1f025, que apresenta a conformação dos PSS entre as folhas de rGO na região central. Também percebe-se uma dispersão do PSS nas regiões com a presença de grupos funcionais de hidroxila ($-OH$).

Com a redução da fração de sulfonação do PSS, também há naturalmente uma

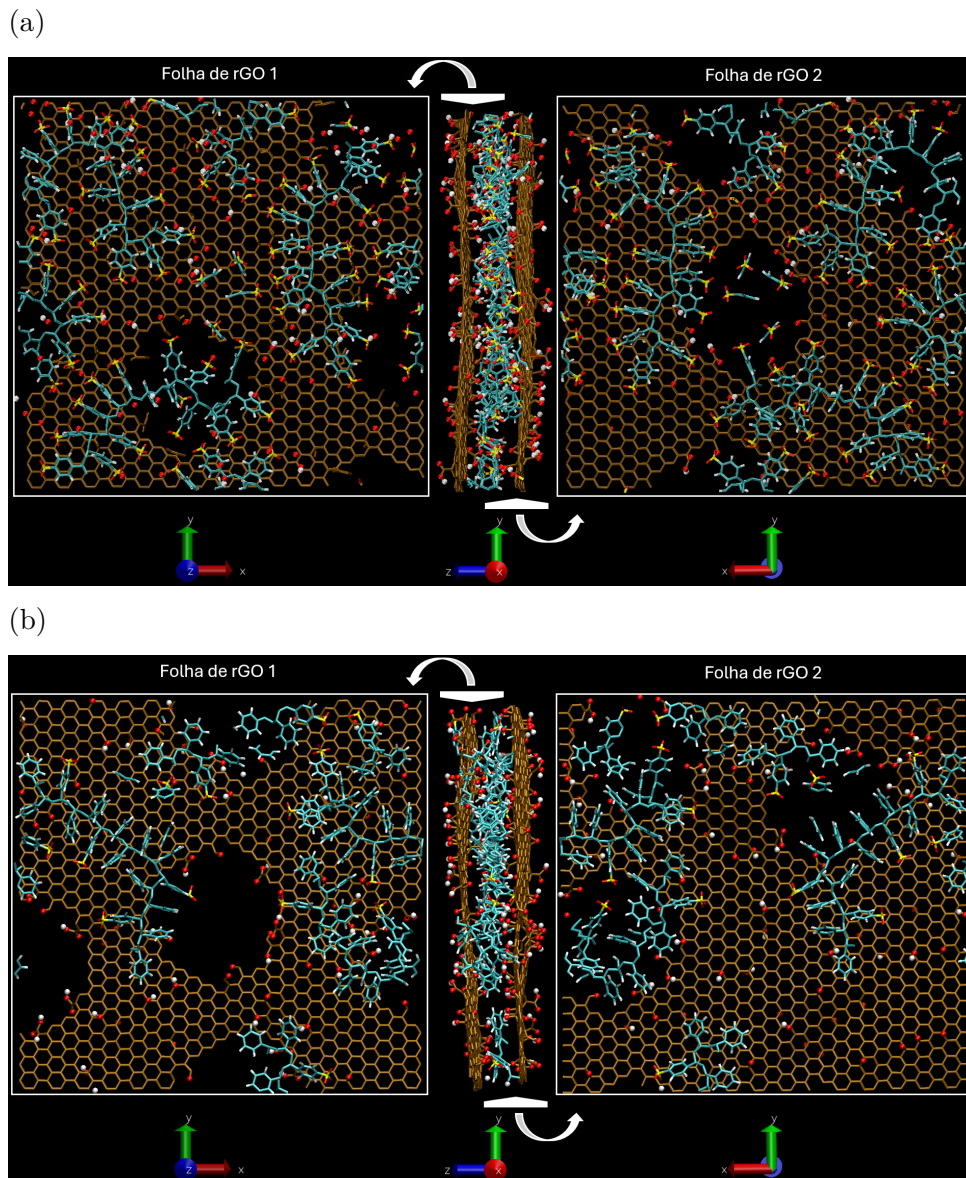


Figura 20 – Configuração final do PSS na região central em interface com as folhas de rGO 1 e 2, para os filmes: a) GPSS 1f1 e b) GPSS 1f025.

diminuição da interação entre a cadeia do polímero e os funcionais da folha de rGO, devido à menor quantidade de SO_3^- . Essa interação mais fraca entre o PSS e os grupos funcionais, somada as interações $\pi-\pi$, favorece a dispersão do polímero nas regiões da superfície do rGO que não apresentam defeitos nem grupos funcionais. Esse enfraquecimento da interação também facilita a passagem do polímero pelo o defeito, conforme discutido na Figura 11 para as configurações 4f025 e 5f025. Ou seja, a alteração nas interações PSS-rGO, afeta tanto a distribuição do PSS entre as folhas quanto a distância entre elas, levando a formação de regiões assimétricas entre os rGOs para GPSS com baixo grau de sulfonação.

4.2 Análise de dinâmica do solvente em filmes de GPSS.

Para compreender a relação entre a conformação estrutural do filme e a dinâmica do solvente, analisaram-se o deslocamento quadrático médio (MSD, equação 2.8) e o coeficiente de difusão (equação 2.9), definido apenas no regime linear do MSD, correspondente ao comportamento difusivo das moléculas. Os coeficientes de difusão para as diferentes configurações do GPSS foram calculados no intervalo entre 500 ps e 1500 ps da fase de produção da simulação, com coeficiente de determinação $R^2 > 0,9$ em todos os casos. A Figura 21 apresenta os coeficientes de difusão dos componentes do solvente: água, metanol e hidrônio para as configurações de GPSS. Observa-se uma variação nos coeficientes de difusão entre as configurações, o que indica que as diferentes estruturas formadas durante a simulação do GPSS afetam diretamente a difusão do solvente. Também se observa que há uma variação nos coeficientes de difusão entre os componentes do solvente, mostrando que a água apresenta um coeficiente de difusão maior, seguido pelo o metanol e o hidrônio.

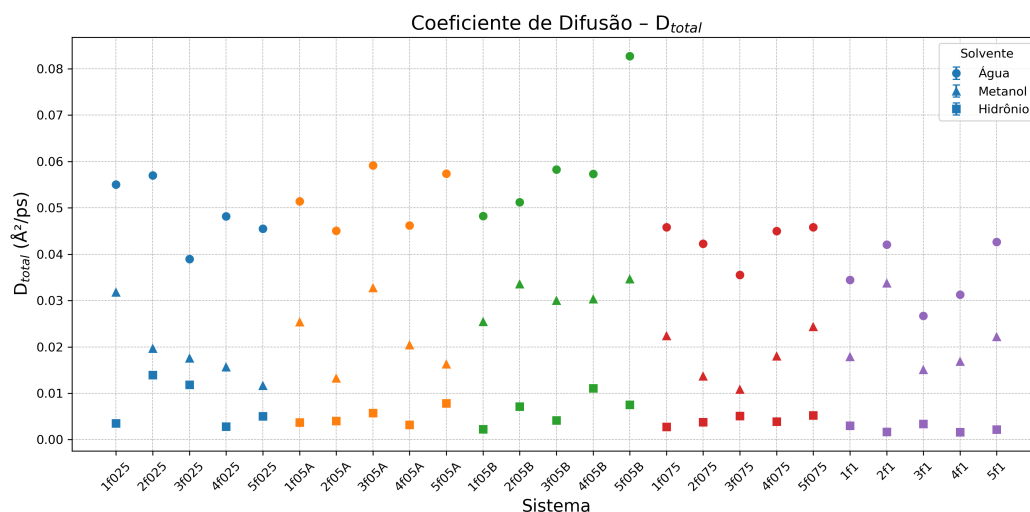


Figura 21 – Coeficiente de difusão do solvente para as configurações do GPSS

A análise comparativa dos coeficientes de difusão de cada componente do solvente é importante pois, segundo evidências experimentais, o GPSS atua como componente principal no bloqueio da passagem do metanol pelo filme polimérico de PAH/GPSS, prevenindo o envenenamento do polieletrólito das células DFMC (3). A difusão do solvente ocorre devido a sua permeação pelas camadas do filme, quando o GPSS atua simultaneamente como barreira física à difusão do metanol, permite a permeação da água e favorece a condução protônica pelas camadas do GPSS. No caso deste trabalho a travessia do filme é feita pela direção z , através dos defeitos da folha de rGO. Tendo isso em vista, a Figura 22 apresenta as componentes na direção Z dos coeficientes de difusão. Nota-se que as diferentes configurações apresentam comportamentos distintos, e a difusão do solvente nessa direção não necessariamente reflete o comportamento difusivo apresentado na Figura 21. Essa análise estende-se também quando compara-se a diferença de difusão

entre água e metanol, mostrando que nessa direção a separação entre os componentes do filme é maior que a da difusão geral. Tendo em vista que o objetivo deste trabalho é avaliar a difusão e a separação de água e metanol na direção z , optou-se por realizar um estudo específico do filme 5f05B, que apresentou a maior difusão de água, aproximadamente cinco vezes superior à do metanol conforme mostrado na Figura 22, além de exibir difusão significativa de hidrônio.

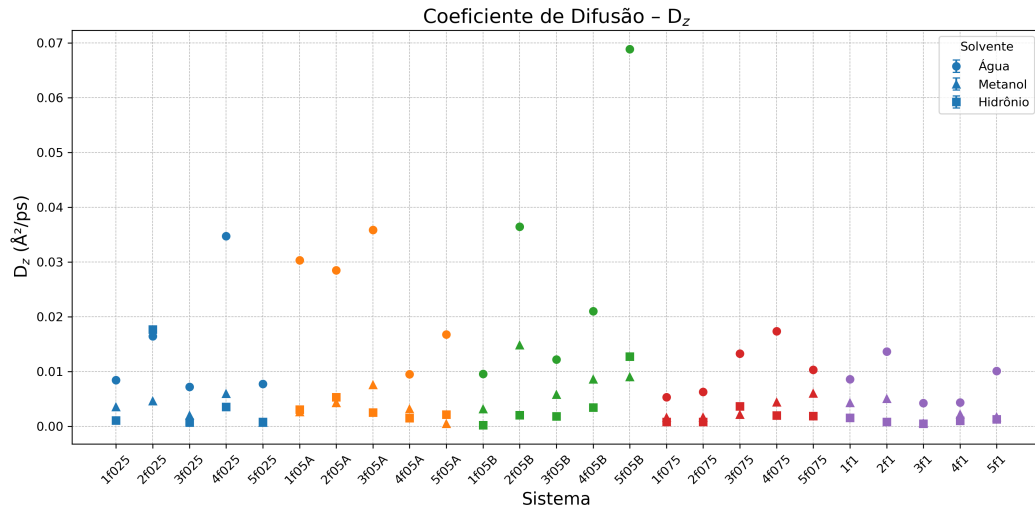


Figura 22 – Coeficientes de difusão direcionais para as configurações do GPSS no eixo z .

4.2.1 Permeabilidade seletiva do GPSS 5f05B

Para entender melhor a relação entre a estrutura do filme e o comportamento difusivo do solvente, será feita uma análise específica do caso GPSS 5f05B, que apresentou padrões difusivos relevantes tanto na difusão geral quanto, de forma mais significativa, na difusão em z . As curvas de MSDs para os componentes do solvente, tanto o total quanto os direcionais, são apresentados na figura na Figura 23. Ao fazer a análise da subfigura 23(a) onde é apresentada o MSD total de cada componente do solvente, percebe-se que tanto a água quanto o metanol apresentam comportamento difusivo, sendo que a difusão da água é aproximadamente 2,5 vezes maior que a do metanol ($D_{\text{água}} = 0,082 \text{ Å}^2/\text{ps}$; $D_{\text{metanol}} = 0,034 \text{ Å}^2/\text{ps}$). Esse valor é superior ao observado na simulação contendo apenas o PSS f05B livre em solvente ($D_{\text{água}} = 0,18 \text{ Å}^2/\text{ps}$; $D_{\text{metanol}} = 0,09 \text{ Å}^2/\text{ps}$), na qual a razão entre as difusões foi de aproximadamente duas vezes. O hidrônio também apresenta um padrão difusivo em menor grau. Por esse gráfico não é possível falar de nenhum tipo de separação dos componentes do solvente pelo o GPSS, tendo isso em mente será feito uma análise do MSD direcional do solvente.

Quando se analisa o MSD direcional, que descreve a difusão do solvente em cada direção, percebe-se um comportamento anisotrópico. Na direção X , mostrada na subfigura 23(b), tanto a água quanto o metanol apresentam difusão significativamente menor

em comparação com as outras dimensões. A difusão do hidrônio torna-se muito reduzida, mas ainda existente. Na direção Y, apresentada na subfigura 23(c), mostra um comportamento difusivo semelhante ao descrito no MSD total e apresenta uma preferência de difusão nessa direção, se comparada com a difusão em X. Na direção Z, exibida na subfigura 23(d), observa-se uma difusão significativamente superior da água quando comparada ao seus pares, onde tanto o metanol quanto o hidrônio apresentam uma difusão semelhante. A inclinação do MSD da água é cerca de 5 vezes maior que a do metanol, indicando que a membrana permite a passagem de água enquanto restringe a difusão do metanol.

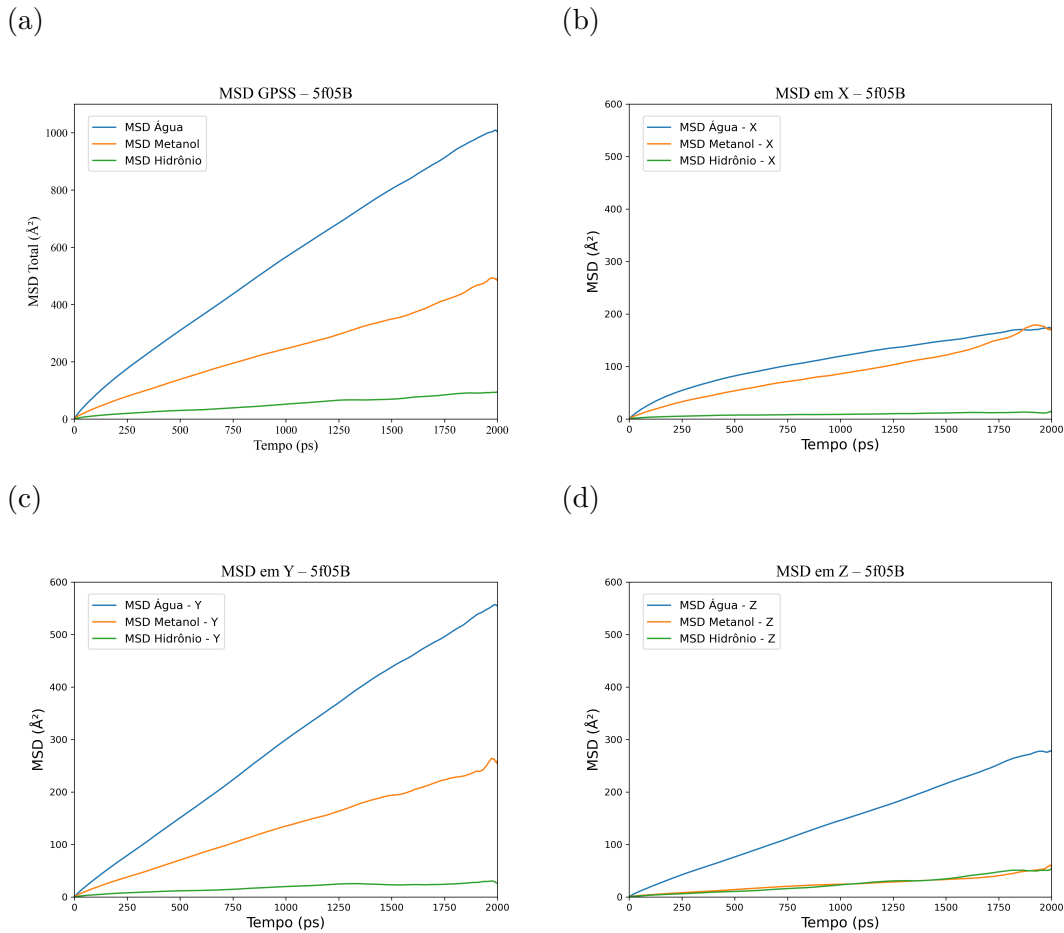


Figura 23 – Gráficos do MSD da água, metanol e hidrônio dentro do filme GPSS 5f05B: a) MSD total, b) direção X, c) direção Y e d) direção Z.

O comportamento difusivo do solvente é fortemente impactado pela organização estrutural do filme, tornando necessário uma análise detalhada tanto em escalas globais como os efeitos de confinamento quanto as heterogeneidades locais de interação entre o solvente e os componentes do filme. Para isso foram calculados os mapas de calor, no plano xy , que representam a densidade espacial média dos componentes do solvente ao longo da simulação, considerando duas regiões distintas: a Região 1, que abrange os solventes na camada polimérica central ($4,9 \text{ \AA} < z < 14,1 \text{ \AA}$), e a Região 2, que inclui os solventes

na camada polimérica periférica ($z < 4,9 \text{ \AA}$ ou $z > 14,1 \text{ \AA}$), conforme ilustrado na Figura 24(c). A Figura 24(a) apresenta a folha 1 com os mapas e os polímeros da região 1, enquanto a Figura 24(b) mostra a folha 2 com os mapas e os polímeros da região 2.. Em primeira análise, se torna evidente que a anisotropia em X e Y é causada pela a disposição e conformação do polímero entre as folhas de rGO, e nesse caso pode-se deduzir que a diminuição da difusão em X é causada pela a barreira polimérica que se formou no meio da folha. Já na direção Z, a difusão ocorre através dos buracos presentes na folha de rGO. A desobstrução desses buracos pelas cadeias poliméricas é um fator importante para a mobilidade do solvente no eixo Z. Nesta configuração, observamos que os buracos estão majoritariamente livres de polímeros, em contraste com o observado no filme GPSS 1f1 (Figura 20(a)), onde seus buracos são preenchidos pelo PSS reduz drasticamente o coeficiente de difusão em z (Figura 22). Além disso, no canto inferior esquerdo das Figuras 24(a) e 24(b) é possível observar o alinhamento dos buracos das folhas de rGO (destaque na linha tracejada em azul), onde ocorre uma concentração maior de água e a formação de um “cluster” de H_2O que percola as duas regiões. Esse alinhamento é o principal responsável pela a alta difusão que a configuração 5f05B apresenta.

Ainda na Figura 24, observa-se a formação de corredores hidrofílicos na direção Y, entre as cadeias laterais do PSS funcionalizadas com grupos SO_3^- . Esses corredores aprisionam preferencialmente as moléculas de hidrônio, o que é evidenciado pelos pontos brilhantes verdes e são observados tanto na Região 1 (Figura 24(a)) quanto entre as cadeias poliméricas da Região 2 (Figura 24(b)). Esse aprisionamento é refletido na função RDF do oxigênio do $H_3O^+(O_{hy})$ com os grupos funcionais do rGO (hidroxila (O_{hi}) e carboxila (O_{c1})) e do sulfonato(oxigênio (O)), mostrado na Figura 25. Nessa figura pode-se observar que a interação $O - O_{hy}$ (curva verde) tem uma menor distância ($r_{O-O_{hy}} = 2,49 \text{ \AA}$) em comparação as outras curvas ($r_{O_{hi}-O_{hy}} = 2,92 \text{ \AA}$ e $r_{O_{c1}-O_{hy}} = 2,86 \text{ \AA}$). Isso indica uma forte interação eletrostática entre o contraíon H_3O^+ e o oxigênio do grupo iônico SO_3^- , resultando em um aprisionamento do hidrônio e consequentemente uma baixa difusão. Já com os grupos funcionais do rGO, a interação do contraíon possui menor intensidade e ocorre por formação de pontes de hidrogênio. A maior intensidade da interação com o oxigênio do grupo sulfonato é confirmada pelo número de coordenação, obtido a partir da integração da função RDF até $r = 3,5 \text{ \AA}$. Os valores encontrados, $N_{O-O_{hy}} = 0.54$, $N_{O_{c1}-O_{hy}} = 0.17$ e $N_{O_{hi}-O_{hy}} = 0.17$, representam o número médio de O_{hy} entorno imediato dos grupos funcionais, e, portanto, evidenciam uma maior concentração de hidrônios próximos ao SO_3^- em comparação aos demais grupos funcionais do rGO.

Outro fator que contribui para a difusão do solvente é a interação deste com os grupos funcionais do rGO e com os grupos sulfonados do PSS. Para a análise dessa interação, será utilizada a função RDF do Oxigênio da água (O_w) e do metanol (O_m) com os grupos funcionais do rGO (hidroxila (O_{hi}) e carboxila (O_{c1})) e do sulfonato(oxigênio (O)), como mostrado na Figura 26. Observa-se que as distâncias de interação dos funcio-

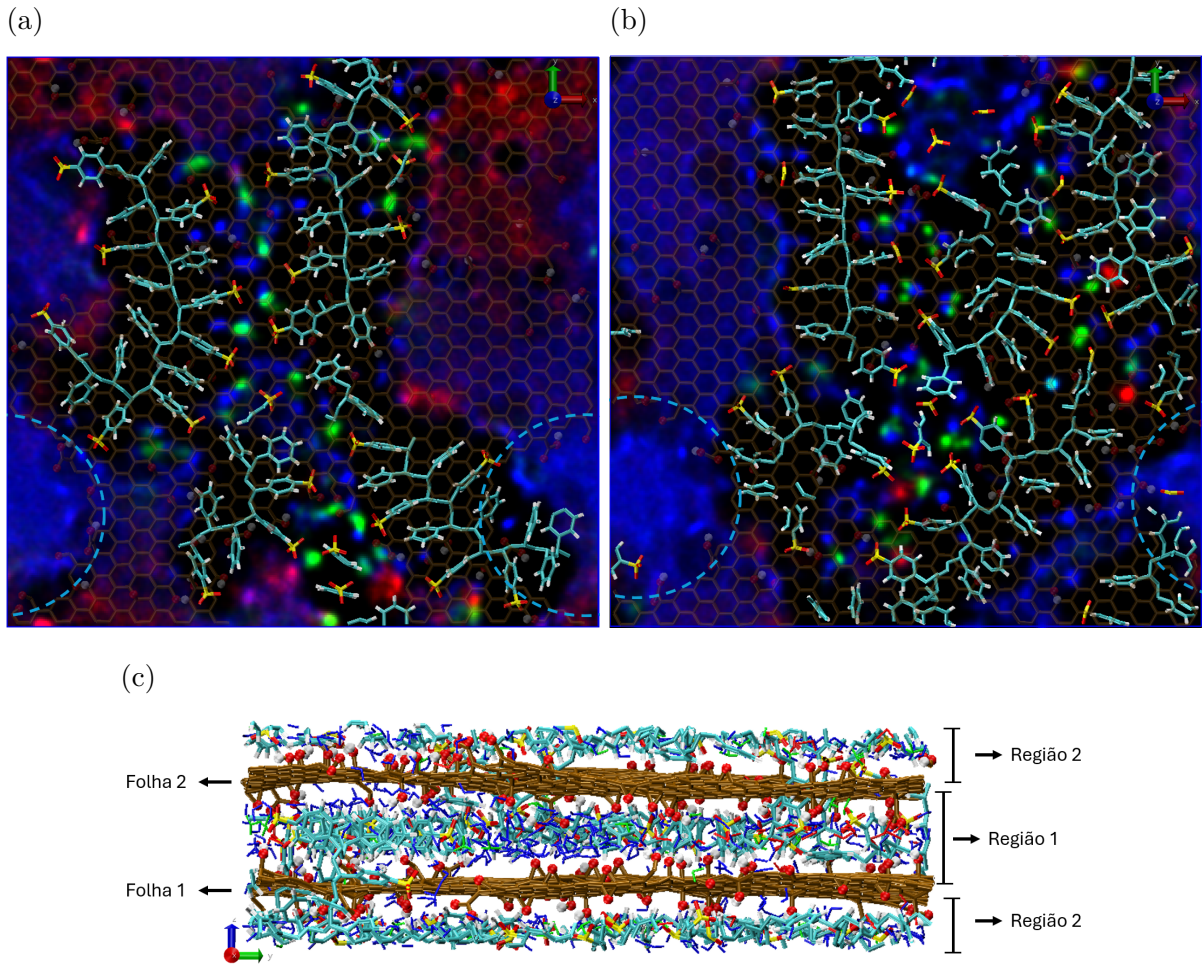


Figura 24 – Mapas de calor do Solvente com a conformação do PSS na a) Região 1 ($4,9 \text{ \AA} < z < 14,1 \text{ \AA}$) com a folha 1 de rGO ($2 \text{ \AA} < z < 7 \text{ \AA}$) e na b) Região 2 ($z < 4,9 \text{ \AA}$ ou $z > 14,1 \text{ \AA}$) com a folha 2 de rGO ($12 \text{ \AA} < z < 17 \text{ \AA}$), c) esquema do perfil indicando as regiões e folhas do 5f05B. Água representada em azul, Metanol em vermelho e o Hidrônio em verde. Os círculos em azul indicam os defeitos alinhados do filme

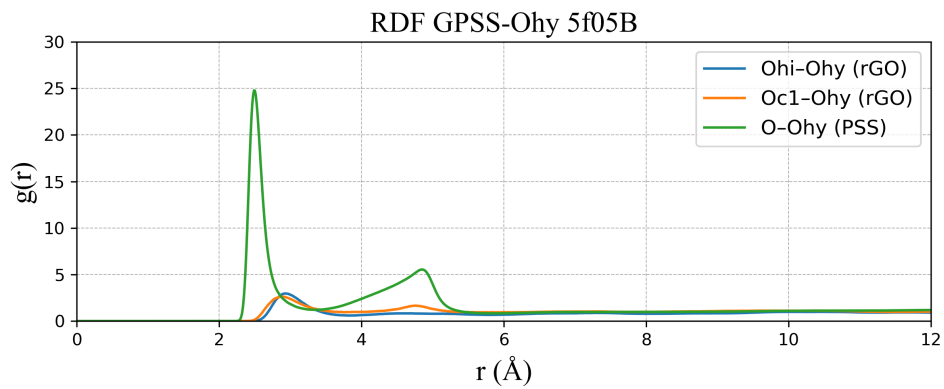


Figura 25 – Gráfico do RDF do Hidrônio (Ohy) com o rGO (hidroxila (Ohi) e carboxila (Oc1)) e com sulfonato(oxigênio (O)) da configuração do GPSS 5f05B.

nais com a água ($r_{Ow-Ohi} = 2,86 \text{ \AA}$, $r_{Ow-Oc1} = 2,64 \text{ \AA}$ e $r_{Ow-O} = 2,67 \text{ \AA}$) e o metanol ($r_{Om-Ohi} = 2,86 \text{ \AA}$, $r_{Om-Oc1} = 2,63 \text{ \AA}$ e $r_{Om-O} = 2,62 \text{ \AA}$) são compatíveis com a formação de pontes de hidrogênio, tanto com os grupos funcionais do rGO quanto com os grupos sulfonados do PSS. Entre os grupos do rGO, a carboxila apresenta maior proximidade com os oxigênios dos solventes em comparação com a hidroxila. Esse resultado indica que não há uma interação preferencial do GPSS com o metanol ou a água que justifique a restrição à difusão do metanol. Ambos interagem por pontes de hidrogênio com os grupos funcionais e sulfonatos.

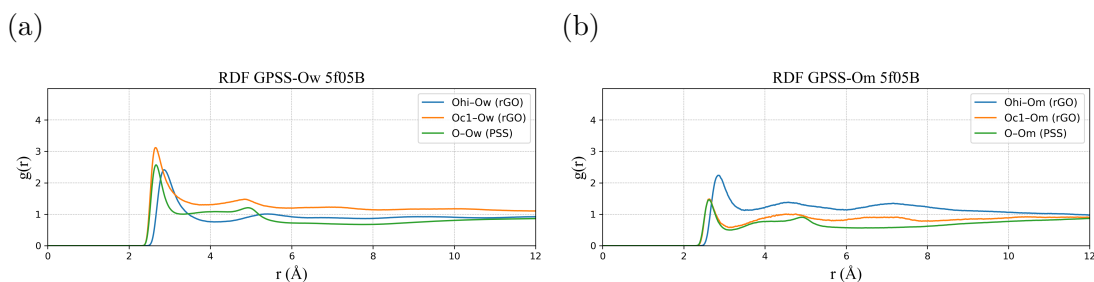


Figura 26 – Gráficos do RDF dos componentes do solvente com o GPSS 5f05B: a) Água, b) Metanol

A obstrução à passagem do metanol pelo GPSS 5f05B é explicada através dos mapas de calor da Região 1, apresentados na Figura 24, e, para maior clareza, também mostrados na Figura 27(a), sem os polímeros e com a sobreposição das folhas de rGO. Nota-se a presença de regiões com maior concentração de metanol, caracterizadas por manchas vermelhas no mapa, sendo a mais expressiva na parte superior direita, circundada em vermelho, indicando um confinamento das moléculas de CH_3OH . Observa-se que esse confinamento ocorre em áreas onde as folhas do rGO são compostas primariamente pela rede sp^2 e não há a presença de polímeros. Outro fator relevante é a distância entre as folhas de rGO. O mecanismo de aprisionamento do metanol está associado principalmente à formação de monocamada de solvente puro em regiões onde as folhas de rGO estão estreitadas, a cerca de 9 Å, conforme indicado na Figura 27(b). Nessa região, o metanol se orienta preferencialmente com o plano C-O-H paralelo às folhas de rGO, de forma a aumentar as interações de van-der-Waals com ambas as superfícies, tornando assim possível o aprisionamento da molécula. Em contrapartida, nas regiões mais largas, em torno de 11 Å, ocorre a formação de bicamadas de água, onde o metanol se encontra diluído, resultando em menor restrição à sua difusão.

Em suma, os resultados mostram que embora não existam barreiras estruturais explícitas para a difusão do metanol ou do hidrônio através dos defeitos alinhados na configuração GPSS 5f05B, observa-se uma menor difusão dessas moléculas ao longo do eixo Z devido aprisionamento do hidrônio nos corredores hidrofílicos entre as cadeias de PSS, resultante da interação eletrostática, e pelo confinamento do metanol entre as folhas de rGO devido a formação de canais 2D estreitos ($\sim 9 \text{ \AA}$). A formação dos canais 2D depende

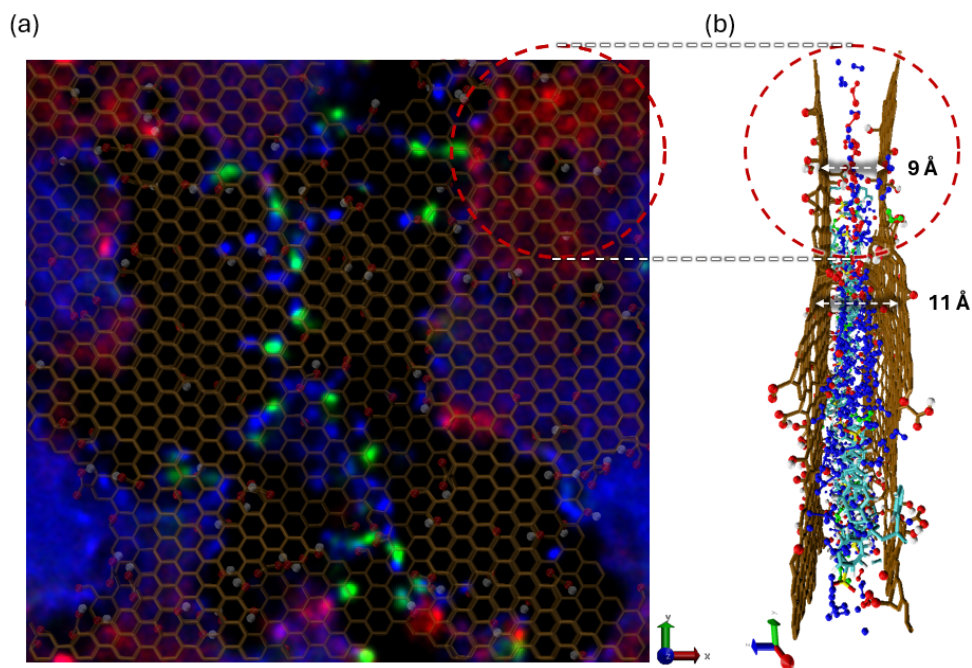


Figura 27 – Figura do a) mapa de calor do solvente com as duas folhas de rGO e b) da configuração final do GPSS 5f05B de perfil mostrando a região central ($4,9 \text{ \AA} < z < 14,1 \text{ \AA}$) e as folhas de rGO. O círculo vermelho destaca a região de aprisionamento do metanol em consequência do estreitamento dos canais formado entre folhas de rGO e as setas brancas indicam a distância entre as folhas. Água representada em azul, Metanol em vermelho e o Hidrônio em verde

da concentração de PSS e rGO, sendo necessário o envelopamento do rGO pelo polímero, o que impede o empilhamento das folhas de rGO. O excesso de polímero aumentaria a distância entre as folhas, o que impediria a formação dos canais 2D que aprisionam o metanol. Já a escassez de PSS no filme levaria ao empilhamento das folhas de rGO, dificultando a difusão do solvente. Nesse trabalho foram utilizadas as mesmas concentrações empregadas na síntese do estudo experimental apresentado por Celina Miyazaki (3). Essa concentração mostrou-se um fator crucial para a difusão seletiva do metanol pelo o GPSS, enquanto permite o livre caminho para a mobilidade da água.

5 Conclusão e Perspectiva

Neste trabalho foi usado simulações de Dinâmica Molecular para investigar a permeabilidade seletiva de água e metanol nos filmes de GPSS, assim como as propriedades estruturais para diferentes graus de sulfonação do PSS. Em primeira análise foi possível classificar as configurações de GPSS em duas categorias, as mais hidrofílicas (f1, f075 e f05B) e as mais hidrofóbicas (f05A e f025). Nas configurações mais hidrofílicas, as folhas de rGO são mais esticadas e o PSS tende a ocupar os seus defeitos, além disso, a distância entre as folhas é maior e observa-se a formação de dupla camada de solvatação. Para as configurações mais hidrofóbicas, as folhas de rGO apresentam uma maior rugosidade e a distância entre as folhas diminui favorecendo a criação de regiões com monocamada de solvente. Também torna-se mais comum a passagem parcial do polímero pelo defeito conforme a fração de sulfonação diminui e em alguns casos, como no 5f025, há a migração do polímero entre as regiões.

Este estudo mostrou que as interações interfaciais do GPSS ocorrem principalmente entre os grupos funcionais do rGO (hidroxila e carboxila) e os grupos sulfonato do PSS, através da formação de pontes de hidrogênio. Com a diminuição da fração de sulfonação, os grupos benzênicos não sulfonados (grupos fenil) passam a fazer interações do tipo $\pi - \pi$ com a rede sp^2 do rGO e torna-se mais comuns conforme diminui o grau de sulfonação. Embora essa interação seja de natureza quântica é possível inferir a sua existência devido ao alinhamento e a proximidade do grupo fenil com a superfície do rGO.

A difusão do solvente no GPSS mostrou-se sensível a fatores estruturais do filme como a distância entre as folhas de rGO, sua rugosidade e o alinhamento e dos buracos, que podem ser obstruídos pelo PSS. A configuração 5f05B apresentou a maior difusão de água, resultado do alinhamento e da desobstrução dos defeitos das folhas de rGO, que permitiram a permeação e a formação de cluster de água capazes de percolar o filme. Outro resultado relevante para esse filme foi o confinamento do metanol entre as folhas de rGO. Esse aprisionamento da molécula de CH_3OH deve-se à formação de monocamadas de solvente em regiões estreitas entre folhas do rGO ($\sim 9 \text{ \AA}$), nas quais o metanol se orienta de modo a maximizar as interações de van der Waals com as superfícies, favorecendo sua retenção. Esses canais 2D que são formados confinam o metanol e limitam sua difusão pelo filme, explicando assim, a difusão seletiva do metanol pelo o GPSS.

Por fim, vale ressaltar que embora as configurações do GPSS tenham se mantido estáveis durante toda a simulação, elas não convergiram para um estado mínimo global de energia, podendo ainda evoluir para conformações energeticamente mais favoráveis. A completa relaxação do sistema exigiria tempos na ordem macroscópica e, portanto,

inacessíveis às simulações de MD. Apesar dessa limitação técnica, foi possível identificar tendências no comportamento dos filmes estudados e elucidar o principal mecanismo de barreira ao metanol. Uma estratégia para superar essa limitação e melhorar a qualidade dos resultados consiste em ampliar o número de simulações a partir de diferentes configurações iniciais geradas aleatoriamente. Isso aumentaria a representatividade estatística das simulações, reduzindo o viés de configurações iniciais específicas e, conseqüentemente, ampliando a confiabilidade dos resultados.

Referências

- 1 BILGILI, M.; TUMSE, S.; NAR, S. Comprehensive overview on the present state and evolution of global warming, climate change, greenhouse gasses and renewable energy. *Arabian Journal for Science and Engineering*, v. 49, n. 11, p. 14503–14531, 2024. Citado 3 vezes nas páginas 2, 3 e 8.
- 2 SAZALI, N. et al. New perspectives on fuel cell technology: A brief review. *Membranes*, MDPI, v. 10, n. 5, p. 99, 2020. <https://doi.org/10.3390/membranes10050099>. Citado 3 vezes nas páginas 2, 3 e 8.
- 3 MIYAZAKI, C. M. Fabricação de filmes ultrafinos automontados para aplicações em células a combustível. Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2014. Citado 7 vezes nas páginas 2, 3, 9, 18, 21, 35 e 41.
- 4 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. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2325-1>. Citado 4 vezes nas páginas 2, 3, 10 e 16.
- 5 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. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00302-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00302-X). Citado na página 8.
- 6 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 8.
- 7 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. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.01.001>. Citado na página 8.
- 8 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. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(97\)02626-8](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(97)02626-8). Citado na página 8.
- 9 PALANISAMY, G.; OH, T. H.; THANGARASU, S. Modified cellulose proton-exchange membranes for direct methanol fuel cells. *Polymers*, MDPI, v. 15, n. 3, p. 659, 2023. <https://doi.org/10.3390/polym15030659>. Citado na página 9.
- 10 SHALABY, A. A. et al. An effective methanol-blocking cation exchange membrane modified with graphene oxide nanosheet for direct methanol fuel cells. *Processes*, MDPI, v. 11, n. 2, p. 353, 2023. Citado na página 9.
- 11 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. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.002>. Citado na página 9.

- 12 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. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(92\)90417-A](https://doi.org/10.1016/0040-6090(92)90417-A). Citado na página 10.
- 13 STANKOVICH, S. et al. Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly (sodium 4-styrenesulfonate). *Journal of Materials Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 16, n. 2, p. 155–158, 2006. <https://doi.org/10.1039/B512799H>. Citado na página 10.
- 14 DEHINGIA, B.; LAHKAR, R.; KALITA, H. Efficient removal of both cationic and anionic dyes from water using a single rgo/pss nanocomposite membrane with superior permeability and high aqueous stability. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Elsevier, v. 12, n. 2, p. 112393, 2024. Citado na página 10.
- 15 LIU, H. et al. Layer-by-layer assembled polyelectrolyte-decorated graphene multilayer film for hydrogen gas barrier application. *Composites Part B: Engineering*, Elsevier, v. 114, p. 339–347, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.02.007>. Citado na página 10.
- 16 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. <https://doi.org/10.1021/jp101978k>. Citado 4 vezes nas páginas 10, 15, 16 e 17.
- 17 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. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01700>. Citado na página 10.
- 18 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. <https://doi.org/10.1021/jp908801c>. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 18.
- 19 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. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.11.020>. Citado na página 11.
- 20 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. <https://doi.org/10.1021/am509048k>. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 18.
- 21 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. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.R5893>. Citado na página 12.
- 22 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. <https://doi.org/10.1063/1.445869>. Citado na página 12.

- 23 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. <https://doi.org/10.1063/1.448118>. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 22.
- 24 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. <https://doi.org/10.1080/08927022.2013.842994>. Citado na página 12.
- 25 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. <https://doi.org/10.1063/1.463137>. Citado na página 13.
- 26 BERTHELOT, D. Sur le mélange des gaz. *Compt. Rendus*, v. 126, n. 3, 1898. Citado na página 16.
- 27 JR, W. S. H.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the american chemical society*, ACS Publications, v. 80, n. 6, p. 1339–1339, 1958. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>. Citado na página 18.
- 28 ALMEIDA, J. F. d. S. et al. Simulação computacional de compósitos a base de óxido de grafeno e polímeros para aplicação em célula a combustível. Universidade Federal de Uberlândia, 2022. Citado na página 18.
- 29 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. <https://doi.org/10.1002/jcc.21224>. Citado na página 21.
- 30 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 22.
- 31 KOHLMAYER, A. *The TopoTools VMD plugin*. 2017. Citado na página 22.
- 32 PLIMPTON, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of computational physics*, Elsevier, v. 117, n. 1, p. 1–19, 1995. <https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039>. Citado na página 22.
- 33 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. <https://doi.org/10.1063/1.447334>. Citado na página 22.
- 34 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. <https://doi.org/10.1021/jp003882x>. Citado na página 22.
- 35 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. [https://doi.org/10.1016/0021-9991\(83\)90014-1](https://doi.org/10.1016/0021-9991(83)90014-1). Citado na página 22.

- 36 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. [https://doi.org/10.1016/0021-9991\(74\)90044-8](https://doi.org/10.1016/0021-9991(74)90044-8). Citado na página 22.
- 37 GARCÍA, E. J.; HASSE, H. Studying equilibria of polymers in solution by direct molecular dynamics simulations: poly (n-isopropylacrylamide) in water as a test case. *The European Physical Journal Special Topics*, Springer, v. 227, p. 1547–1558, 2019. <https://doi.org/10.1140/epjst/e2018-800171-y>. Citado na página 31.
- 38 BOTAN, V. et al. Direct phase equilibrium simulations of nipam oligomers in water. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 120, n. 13, p. 3434–3440, 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b00228>. Citado na página 31.
- 39 CAMARA, M. et al. Molecular dynamics study of the thermosensitive properties of poly (n-vinyl caprolactam) in water. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 527, p. 112831, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2020.112831>. Citado na página 31.
- 40 ZHAO, D. et al. Construction of a different polymer chain structure to study π - π interaction between polymer and reduced graphene oxide. *Polymers*, MDPI, v. 10, n. 7, p. 716, 2018. <https://doi.org/10.3390/polym10070716>. Citado na página 33.
- 41 XU, L. Q. et al. Functionalization of reduced graphene oxide nanosheets via stacking interactions with the fluorescent and water-soluble perylene bisimide-containing polymers. *Polymer*, Elsevier, v. 52, n. 11, p. 2376–2383, 2011. Citado na página 33.