

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

VIRGILIA MONTEIRO DA SILVA NETA

ANÁLISE COMPARATIVA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DE ÁGUA EM MEMBRANAS A
BASE DE GRAFENO E ÓXIDO DE GRAFENO ATRAVÉS DE SIMULAÇÃO
COMPUTACIONAL

CURITIBA

2023

VIRGILIA MONTEIRO DA SILVA NETA

ANÁLISE COMPARATIVA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DE ÁGUA EM MEMBRANAS
A BASE DE GRAFENO E ÓXIDO DE GRAFENO ATRAVÉS DE SIMULAÇÃO
COMPUTACIONAL

Dissertação de mestrado do Programa de Pós Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Física.
Orientador: Prof.Dr.Cristiano Francisco Woellner

CURITIBA

2023

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Silva Neta, Virgília Monteiro da

Adsorção de membranas, grafeno e óxido de grafeno, simulação computacional / Virgília Monteiro Da Silva Neta. – Curitiba, 2023.

1 recurso on-line: PDF.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física.

Orientador: Prof. Dr. Cristiano Francisco Woellner

1. Grafeno. 2. Óxido de grafeno. 3. Adsorção – Membranas. 4. Simulação (Computadores). I. Woellner, Cristiano Francisco. II. Universidade Federal do Paraná. III. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

Bibliotecária: Angela Pereira de Farias Mengatto CRB-9/1002

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **VIRGILIA MONTEIRO DA SILVA NETA** intitulada: "**Análise comparativa do processo de adsorção de água em membranas a base de grafeno e óxido de grafeno através de simulação computacional**", sob orientação do Prof. Dr. CRISTIANO FRANCISCO WOELLNER, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestra está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 19 de Dezembro de 2023.

Assinatura Eletrônica

20/12/2023 09:27:38.0

CRISTIANO FRANCISCO WOELLNER

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

19/12/2023 16:42:10.0

AUGUSTO BATAGIN NETO

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE EST. PAULISTA JÚLIO DE MESQUITA FILHO)

Assinatura Eletrônica

20/12/2023 05:58:25.0

LUCIMARA STOLZ ROMAN

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que me proporcionou viver neste mundo.

A minha mãe, Aldenice Gorete Monteiro Silva, por todo apoio, e minhas tias Lia Monteiro Medina e Maria Raimunda de Souza por estarem sempre ao meu lado me apoiando e aconselhando, e toda minha família.

Ao meu orientador, Dr. Cristiano Francisco Woellner, que acreditou em meu potencial durante o curso e foi muito paciente comigo. Seu apoio foi determinante para o meu crescimento acadêmico e pessoal. Muito obrigado.

Agradeço também ao meu orientador da graduação, o Dr. Oleg Grigorievich Balev, que sempre acreditou em meu potencial e me ajudou a escolher o programa de pós-graduação. Ele teve um papel muito importante na minha vida acadêmica.

Aos meus professores da pós-graduação, o Prof. Dr Ricardo Luiz Viana, Prof. Marcos Gomes Eleutério da Luz e o Prof. Dr Sergio Roberto Lopes.

Aos meus colegas de grupo: Aelton Baptista Santos, Paulo Rodrigo Emmendoerfer Raulino, Pedro de Camargo Mazon, Marcelo Alves Ferreira, Leonardo Virgínio Bastos, Jhionathan de Lima. Em especial, o Aelton e o Paulo, a quem eu sempre recorria quando estava com dúvida em relação às simulações.

Ao Programa de Pós-Graduação em Física pelo apoio institucional e pelo acolhimento.

À agência de fomento CAPES pelo suporte financeiro.

RESUMO

A adsorção física de gases em membranas baseadas em óxido de grafeno é uma área promissora de pesquisa que tem atraído considerável atenção nos últimos anos. O óxido de grafeno (GO), é um material bidimensional que consiste em uma única camada de átomos de carbono dispostos em uma rede hexagonal (tipo favo de mel) decorado por grupos funcionais oxigenados. Devido às suas propriedades bem peculiares, o GO pode ser usado para criar membranas com alta seletividade e permeabilidade para moléculas específicas. Além disso, o tamanho dos poros na membrana pode ser ajustado para adsorver seletivamente moléculas de um determinado tamanho. Neste trabalho, usando duas técnicas complementares de simulação computacional, dinâmica molecular (MD) e método de Grande Canônico Monte Carlo (GCMC) investigamos a adsorção física de moléculas de água em membranas grafeno e GO. Os sistemas considerados foram membrana de grafeno+água e membrana de GO+água têm como parâmetros de controle (i) a distância entre camadas, neste trabalho consideramos três casos: $L_1 = 6,61 \text{ \AA}$, $L_2 = 9,91 \text{ \AA}$ e $L_3 = 13,22 \text{ \AA}$; (ii) a temperatura $T = 300$ e $T = 350 \text{ K}$; e (iii) pressão com valores entre $p = 0$ a $p = 10 \text{ atm}$. Para a membrana de grafeno, os cálculos mostraram uma grande capacidade destas membranas em adsorver moléculas de água e o surgimento de dois regimes de preenchimento, que dependem do espaçamento (L) entre camadas e da temperatura T . Quanto maior o valor de L e/ou T , maior o valor da pressão necessária para haver o preenchimento. Mas no regime de saturação ($p > 1 \text{ atm}$) a quantidade adsorvida cresce com L . No caso da membrana de GO, consideramos quatro casos (modelos) de GO, em que a diferença entre eles foi o número de hidroxilas presentes no plano basal: go-01 (0,53% hidroxila), go-02 (1,04 % de hidroxila), go-04 (2,084% de hidroxila) e go-06 (3,13% de hidroxilas). Individualmente, as membranas de GO apresentaram o mesmo comportamento qualitativo das membranas de grafeno. Porém, quantitativamente, houve uma diferença considerável, quanto maior o número de hidroxilas, menor o valor da quantidade de água adsorvida. Uma explicação parcial para este resultado, é discutida neste trabalho, está ligada à quebra da organização estrutural das pontes de hidrogênio formada pelas moléculas de água dentro das membranas pelas hidroxilas. Embora tenhamos observado uma redução na quantidade adsorvida de água com o aumento dos grupos oxigenados, é fundamental observar que experimentalmente as folhas de grafeno puro possuem uma distância típica de $\approx 3,5 \text{ \AA}$, o que inviabilizaria o seu uso como membranas seletivas. Desta forma, a melhor alternativa, vista na literatura, é oxidar o grafeno puro, tornando-o GO, o qual possui o espaçamento necessário para o seu uso como membrana seletiva.

Palavras-chaves: Adsorção de membranas, grafeno e óxido de grafeno, simulação computacional.

ABSTRACT

The physical adsorption of gases on graphene oxide-based membranes is a promising area of research that has garnered considerable attention in recent years. Graphene oxide (GO) is a two-dimensional material consisting of a single layer of carbon atoms arranged in a hexagonal (honeycomb-like) lattice decorated with oxygenated functional groups. Due to its unique properties, GO can be utilized to create membranes with high selectivity and permeability for specific molecules. Furthermore, the pore size in the membrane can be adjusted to selectively adsorb molecules of a particular size. In this study, using two complementary computational simulation techniques—molecular dynamics (MD) and the Monte Carlo method (GCMC), we investigated the physical adsorption of water molecules in Graphene and GO membranes. The systems considered were graphene membrane + water and GO membrane + water, with control parameters: (i) the interlayer distance, considering three cases in this study: $L_1=6.61 \text{ \AA}$, $L_2=9.91 \text{ \AA}$, and $L_3=13.22 \text{ \AA}$; (ii) temperature, $T = 300 \text{ K}$ and $T = 350 \text{ K}$; and (iii) pressure ranging from $p = 0 \text{ atm}$ to $p = 10 \text{ atm}$. For the graphene membrane, the calculations showed a significant capacity of these membranes to adsorb water molecules and the emergence of two filling regimes, dependent on the spacing (L) between layers and temperature T . A larger L value and/or higher T led to a higher pressure requirement for filling. However, under saturation conditions ($p > 1 \text{ atm}$), the adsorbed amount increased with L . In the case of the GO membrane, we considered four GO models, differing in the number of hydroxyl groups present on the basal plane: go-01 (0,53% of hydroxyl), go-02 (1,04% of hydroxyls), go-04 (2,84% of hydroxyls), and go-06 (3,13% of hydroxyls). Individually, the GO membranes exhibited the same qualitative behavior as the graphene membranes. However, quantitatively, there was a considerable difference: the higher the number of hydroxyls, the lower the amount of adsorbed water. A partial explanation for this result discussed in this study is linked to the disruption of the structural organization of hydrogen bonds formed by water molecules within the membranes due to the hydroxyls. Although a reduction in adsorbed quantity was observed with an increase in oxygenated groups, it is essential to note that experimentally, pure graphene sheets have a typical distance of $\approx 3.5 \text{ \AA}$, making them unsuitable for use as selective membranes. Thus, the best alternative, as seen in the literature, is to oxidize pure graphene, turning it into GO, which possesses the necessary spacing for its use as a selective membrane.

Key-words: Adsorption, Graphene membranes, computer simulation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 – Alguns dos principais Alótropos do Carbono: grafeno (topo), grafite(baixo, esquerda) fulereno(baixo, direita), nanotubo (baixo,centro)	17
FIGURA 2 – Estrutura cristalina hexagonal do grafeno com átomos de carbono	17
FIGURA 3 – Representação da estrutura do óxido de grafeno (GO), composto por átomos de carbono (cinza), oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco). Grupos funcionais oxigenados também estão presentes: epóxi(COC), hidroxila (-OH), carboxila (-COOH) e carbonila (C=O)	19
FIGURA 4 – Representação esquemática dos tipos mais comuns de isotermas de acordo com a classificação da IUPAC. As setas indicam o caminho de preenchimento (quantidade adsorvida).	21
FIGURA 5 – Adsorção por multicamadas onde é possível observar o preenchimento dos capilares, que ocorre em ambas as superfícies, tanto superior quanto inferior.	23
FIGURA 6 – Isotermas para o modelo BDDT para diferentes valores de c . Para $c > 1$ ($ \varepsilon > \varepsilon_L $) obtemos o modelo IV. e para $c < 1$ ($ \varepsilon < \varepsilon_L $) obtemos o modelo V.	24
FIGURA 7 – Isotermas para o modelo BDDT para diferentes número de camadas, n	25
FIGURA 8 – Representação de um sistema real de um experimento de adsorção	32
FIGURA 9 – Representação de um sistema imaginário de um experimento de adsorção	33
FIGURA 10 – Sistema e reservatório para o Ensemble Gran Canônico.	33
FIGURA 11 – Etapas para realizar simulações usando o método GCMC.	35
FIGURA 12 – Etapas para realizar simulações usando o método de dinâmica molecular	36
FIGURA 13 – Forma representativa da interação que descreve a ligação química entre um átomo i e um átomo j	39
FIGURA 14 – Forma representativa da variação do ângulo entre a ligação química formada pelos átomos i e j e a ligação química formada pelos átomos k e j , em torno de um ângulo de equilíbrio θ_{eq}	40
FIGURA 15 – Forma representativa da torção em uma sequência de quatro átomos definidos, i , j , k e l ligados entre si. Em que, a energia associada a esse movimento varia conforme Φ , que é o ângulo formado entre o plano determinado pelos átomos i , j e k e o plano definido por j , k e l	40

FIGURA 16 – Forma representativa da torção imprópria. O átomo i está posicionado fora do plano formado pelos átomos j , k e l . Com uma energia associada ao deslocamento planar, que pode variar conforme ω , que é o ângulo formado entre o plano determinado pelos átomos i , j e k e o plano definido por j , k e l	41
FIGURA 17 – A interação eletrostática entre dois átomos, na mesma molécula ou em outra molécula do espaço, é expressa usando a lei de Coulomb.	42
FIGURA 18 – Representação esquemática do modelo proposto para a membrana de grafeno(com 192 átomos de carbono para cada folha de grafeno). As folhas de grafeno estão separadas por uma distância L . A caixa de simulação possui condições de contorno periódicas nas três direções. . .	47
FIGURA 19 – Isotermas de adsorção da água em uma membrana de grafeno com separação entre as folhas de grafeno $L_1 = 6,61 \text{ \AA}$. Os pontos coloridos se referem as simulações de GCMC para duas temperaturas distintas: $T = 300$ e 350 K . As curvas solidas se referem aos respectivos ajuste de curvas para o modelo de Langmuir. Observe que para este valor de L é formada uma única camada de moléculas de água. A figura inferior é apenas um <i>zoom</i> da figura superior considerando a pressão entre 0 e 1 atm. 48	48
FIGURA 20 – <i>Snapshot</i> do regime de saturação para o caso $p = 10 \text{ atm}$ (pressão). Claramente há a formação de uma monocamada entre as folhas de grafeno. O corte (interno) evidencia a formação de pontes de hidrogênio entre as moléculas de água.	49
FIGURA 21 – Isotermas de adsorção da água em uma membrana de grafeno com separação entre as folhas de grafeno $L_2 = 9,91 \text{ \AA}$ ($1,5\times$ maior que L_1). Os pontos coloridos se referem as simulações de Monte Carlo (GCMC) para duas temperaturas distintas: $T = 300$ e 350 K . As curvas solidas se referem aos respectivos ajuste de curvas para o modelo de <i>Langmuir</i> . Observações (i) que para este valor de L é formada duas camadas de moléculas de água; (ii) O modelo de <i>Langmuir</i> não modela adequadamente o caso com duas camadas. A figura inferior é apenas um <i>zoom</i> da figura superior considerando a pressão entre 0 e 1 atm.	50
FIGURA 22 – <i>Snapshot</i> do regime de saturação para o caso $p = 10 \text{ atm}$ (pressão). Claramente há a formação de uma bicamada entre as folhas de grafeno, porém menos ordenada do que o caso de monocamada. O corte (interno) evidencia a formação de pontes de hidrogênio entre as moléculas de água. 51	51

FIGURA 23 – Isotermas de adsorção da água em uma membrana de grafeno com separação entre as folhas de grafeno $L_3 = 13,22 \text{ \AA}$ ($2\times$ maior que L_1). Os pontos coloridos se referem as simulações GCMC para duas temperaturas distintas: $T = 300$ e 350 K . As curvas solidas se referem aos respectivos ajustes de curvas para o modelo de <i>Langmuir</i> . Observações: (i) Para este valor de L é formada três camadas de moléculas de água; (ii) O modelo de <i>Langmuir</i> não modela adequadamente o caso com três camadas. A figura inferior é apenas um <i>zoom</i> da figura superior considerando a pressão entre 0 e 1 atm.	53
FIGURA 24 – <i>Snapshot</i> do regime de saturação para o caso $p = 10 \text{ atm}$ (pressão). Claramente há a formação de uma tricamada entre as folhas de grafeno, porém menos ordenada do que o caso de monocamada. O corte (interno) evidencia a formação de pontes de hidrogênio entre as moléculas de água.	54
FIGURA 25 – Representação esquemática do modelo proposto para as membranas de óxido de grafeno (GO). As folhas de GO estão separadas por uma distância L . A caixa de simulação possui condições de contorno periódicas nas três direções. As cores representam as carga parciais em cada átomo na estrutura, em vermelho, os oxigênios das hidroxilas, em azul, os hidrogênios das hidroxilas e todos outros átomos são carbono.	55
FIGURA 26 – Isotermas de adsorção da água em uma membrana de óxido de grafeno (GO) para os quatro modelos considerado neste trabalho, veja <i>inset</i> da figura, com uma separação entre as folhas de GO $L_1 = 6,61 \text{ \AA}$. Os pontos coloridos se referem as simulações GCMC. As curvas sólidas se referem aos respectivos ajuste de curvas para o modelo de <i>Langmuir</i> . Observe que para este valor de L é formada uma única camada de moléculas de água.	56
FIGURA 27 – Isotermas de adsorção da água em uma membrana de óxido de grafeno (GO) para os quatro modelos considerado neste trabalho, veja <i>inset</i> da figura, com uma separação entre as folhas de GO $L_2 = 9,91 \text{ \AA}$. Os pontos coloridos se referem as simulações GCMC.	57
FIGURA 28 – Isotermas de adsorção da água em uma membrana de óxido de grafeno (GO) para os quatro modelos considerado neste trabalho, veja <i>inset</i> da figura, com uma separação entre as folhas de GO $L_3 = 13,22 \text{ \AA}$. Os pontos coloridos se referem as simulações GCMC.	58
FIGURA 29 – Isotermas de adsorção da água em uma membrana de óxido de grafeno (GO) para os quatro modelos considerado neste trabalho, veja <i>inset</i> da figura, com uma separação entre as folhas de GO $L_1 = 6,61 \text{ \AA}$, $L_2 = 9,91 \text{ \AA}$, $L_3 = 13,22 \text{ \AA}$. Os pontos coloridos se referem as simulações GCMC.	59

FIGURA 30 – *Snapshots* do regime de saturação, $p = 10$ atm (pressão), para os quatro modelos considerados neste trabalho. Os átomos de oxigênio das hidroxilas estão em amarelo e os hidrogênio em azul para facilitar a visualização. Longe das hidroxilas, as moléculas de água formam uma rede organizada de pontes de hidrogênio e nas proximidades das hidroxilas esta organização é quebrada, com os hidrogênios da água virados para o oxigênio das hidroxilas. 60

LISTA DE ABREVIATURAS E DE SIGLAS

EL	Eletrodialise
GCMC	termo do inglês <i>Grand canonical Monte Carlo</i>
GO	termo do inglês <i>Graphene Oxide</i>
MD	termo do inglês <i>Molecular Dynamics</i>
MF	Microfiltração
NF	Nanofiltration
OMS	Organização Mundial da Saúde
RO	termo do inglês <i>Reverse Osmosis</i>
UF	ultrafiltração

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	13
1.1	OBJETIVOS	15
1.1.1	Objetivo Geral	15
1.1.2	Objetivos Específicos	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1	MEMBRANAS NO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DE ÁGUA	16
2.2	GRAFENO E ÓXIDO DE GRAFENO	16
2.3	ADSORÇÃO	19
2.4	ISOTERMA DE LANGMUIR	22
2.5	MODELO DE MULTICAMADAS (BDDT): ISOTERMA DO TIPO IV E V	22
3	TÉCNICAS DE SIMULAÇÃO	27
3.1	MÉTODO GCMC	27
3.1.1	Monte Carlo - Um breve histórico	27
3.1.2	Método de Metropolis	29
3.1.3	Método de Monte Carlo Grande-Canônico (GCMC)	32
3.2	MÉTODO DE DINÂMICA MOLECULAR	36
3.2.1	Equações de Movimento	37
3.2.2	Campo de força universal e Aspectos da Mecânica Molecular	38
3.2.3	Integração das equações de Movimento	42
3.2.4	Termostato de Nosé-Hoover	43
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1	MODELAGEM DO SISTEMA	45
4.1.1	Protocolo de Simulação MD	45
4.1.2	Protocolo de Simulação do método de Monte Carlo (GCMC)	45
4.2	ADSORÇÃO FÍSICA DE ÁGUA EM MEMBRANAS DE GRAFENO	46
4.3	ADSORÇÃO FÍSICA DE ÁGUA EM MEMBRANAS DE ÓXIDO DE GRAFENO (GO)	52
5	CONCLUSÃO	61
5.1	CONSIDERAÇÕES FINAIS	61
5.2	TRABALHOS FUTUROS	62
	REFERÊNCIAS	63

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Fatores como aumento populacional, desenvolvimento industrial e crescimento agrícola, contribuem para um dos principais problemas da atualidade, a escassez de água potável. A falta deste recurso é um desafio global que afeta muitas regiões do mundo, tendo sérias consequências para a saúde e ao meio ambiente. Existem várias razões para a escassez de água potável, e elas podem variar de acordo com a região. Para enfrentar esse problema, é essencial implementar medidas de conservação da água, promover práticas agrícolas sustentáveis, investir em infraestrutura de água e saneamento, além de abordar questões sociais e econômicas relacionadas à distribuição desigual dos recursos hídricos.

Outra solução alternativa está relacionada ao uso de fontes de água não convencionais, pois a maioria da água presente em nosso planeta encontra-se imprópria para consumo. Segundo a Organização Mundial da Saúde, (OMS) estima-se que 2,2 bilhões de pessoas não têm acesso a serviços de água potável e 80% das águas residuais retornam ao ecossistema sem serem tratadas e reutilizadas [1, 2, 3].

Graças à alta eficiência do processo de dessalinização de água, surge uma solução alternativa de fonte de água não convencional. Nesse contexto, inúmeras técnicas têm sido desenvolvidas para reduzir a salinidade da água, os processos mais habituais usados na dessalinização da água são divididos em dois grupos: i) processos térmicos; ii) método de separação com as membranas seletivas. Entre os processos baseados em membranas, destacam-se as principais técnicas de dessalinização:

- Osmose Reversa (OR) :É um método baseado em membranas semipermeáveis que permite a passagem de água, mas retém os sais e outras impurezas. A água é forçada a passar pela membrana contra um gradiente de concentração, resultando em água doce de um lado e uma solução concentrada de sal do outro.
- Microfiltração (MF) e Ultrafiltração (UF) : São processos de membrana que retém partículas e sólidos suspensos, permitindo que a água passe. Esses métodos geralmente são usados como pré-tratamento em conjunto com outros processos.
- Nanofiltração (NF) : Similar à osmose reversa, mas com membranas que permitem a passagem de alguns íons, retendo outros. É útil para remover íons específicos e melhorar a qualidade da água.
- Eletrodíálise (EL) : Este método envolve a passagem da água salgada através de membranas iônicas sob a influência de um campo elétrico, separando os íons positivos e negativos e removendo assim os sais da água.

Cada método tem suas vantagens e desvantagens, incluindo eficiência energética, custos de instalação e operacionais, e impactos ambientais. A escolha do método depende das condições locais, demanda de água doce e disponibilidade de recursos. O desenvolvimento contínuo de tecnologias de baixo custo, como o uso de nanomateriais, é uma forma de melhorar a eficiência e reduzir os custos associados ao processo de dessalinização [4, 5, 3, 6].

A tecnologia de separação por membrana para purificação e dessalinização de água desempenha um papel relevante devido ao seu baixo consumo de energia, baixo custo e fácil preparação, apresentando a crise desse recurso hídrico [7, 8, 2]. Essa tecnologia, baseada em sistemas de membrana seletiva, ganhou notoriedade com o passar dos anos. Os avanços com pesquisa de membranas aumentou gradativamente, concentrou-se no desenvolvimento de membranas com melhor seletividade e maior permeabilidade, pois seletividade restringem o desenvolvimento dessa. Desse modo, investigar os processos de membranas com materiais compósitos é uma forma eficaz de desenvolver membranas alternativas de tratamento de água [9, 10, 7, 11].

Para contornar esses problemas que diminuem a eficiência das membranas quanto a seletividade, a pesquisa de membranas se concentrou a explorar constantemente novos processos de membranas e materiais de membranas, desenvolvendo pesquisas com vários materiais 2D, bem como materiais orgânicos e metais orgânicos, são amplamente utilizadas no método de adsorção por membranas devido à sua estrutura em camadas 2D, o que as torna fáceis de preparar. Assim, com avanços da Física Computacional, é possível resumir modelos teóricos clássicos de transporte de membranas, bem como resultados de simulação de dinâmica molecular. Isso fornece aos pesquisadores uma nova visão dos materiais e métodos de fabricação das membranas, utilizando uma abordagem computacional [3, 8]. Materiais 2D podem induzir uma organização molecular ou textura, de forma que o controle da estrutura seletiva da camada da membrana não seja mais limitado, contribuindo para um maior desempenho da membrana e menores custos com purificação e dessalinização da água [4, 12].

Quando se trata do desenvolvimento de membranas, pode-se dizer que o óxido de grafeno tem muito a agregar, há indícios experimentais que mostraram que o óxido de grafeno pode ser impermeável a líquidos, vapores e gases, ao mesmo tempo que permite uma rápida permeação de moléculas de água, sendo assim um ótimo candidato para ser usado no processo de dessalinização por separação de membranas [8, 12]. E como estudos teóricos visam sempre compreender os mecanismos de filtração usando a dessalinização da água, pode-se, então, analisar e prever resultados por meio de simulações computacionais para esse processo.

A proposta inicial deste trabalho se deu em razão de uma colaboração com químicos experimentais do Mackgraphe, que atuam com desenvolvimento de membranas poliméricas a base de óxido de grafeno no processo de nanofiltração da água. A ideia era propor um modelo que descrevesse a retenção de alguns sais (NaCl , CaCl_2 e MgCl_2), diluídos em água, em membranas permeáveis a base de óxido de grafeno e polissulfona. Porém o desafio computacional

foi muito grande e decidimos dividir o modelo em etapas.

Assim neste trabalho partimos da simulação de um sistema mais simples para um mais complexo. Em nossa pesquisa, a compreensão do mecanismo de filtração em processos de adsorção é essencial. Podemos então, analisar e prever resultados por simulações computacionais MD e GCMC para esse processo em programas como, AVOGADRO, VMD, OVITO e LAMMPS INTERFACE. Com o intuito montar as estruturas usando simulações de Dinâmica Molecular e Monte Carlo para analisar esse sistema, adotando os mesmos parâmetros utilizados experimentalmente pelos nossos colaboradores do Mackgraph.

A presente dissertação está organizada da seguinte forma. No Capítulo 2, abordamos o grafeno, sua forma oxidada, e os modelos de adsorção. No Capítulo 3, descrevemos a metodologia, especificando as técnicas utilizadas, assim como os fundamentos da mecânica molecular e conceitos do campo de força utilizado. No Capítulo 4, temos os resultados obtidos para o mecanismo de adsorção, em que é feita uma breve descrição do sistema, a análise de adsorção para o grafeno e óxido de grafeno focando no grupo hidroxila devido sua simplicidade. Por fim, no Capítulo 5, concluímos o trabalho trazendo as considerações finais e comentando sobre os possíveis trabalhos futuros.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Este trabalho se propõe a investigar os fenômenos de adsorção física da água em membranas de grafeno e óxido de grafeno, utilizando simulações UBS computacionais como GCMC e Dinâmica Molecular (MD). Esta etapa é fundamental e representa um avanço importante no entendimento do problema central, associado ao estudo da retenção de sais em membranas seletivas baseadas em óxido de grafeno para tratamento alternativo de água.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Modelar a adsorção da água (H_2O) em membranas de grafeno utilizando a técnica de simulação de GCMC e MD, desenvolvendo um *input* no software de simulação computacional LAMMPS, para aplicação da simulação molecular e obtenção das isotermas;
- Modelar a adsorção da água (H_2O) em membranas de óxido de grafeno para o grupo funcional hidroxila (OH), utilizando a técnica de simulação técnica de simulação de GCMC e MD, desenvolvendo um *input* no software de simulação computacional LAMMPS, para aplicação da simulação molecular e obtenção das isotermas;
- Predizer isotermas de adsorção, adotando os mesmos parâmetros utilizados experimentalmente para o modelo proposto, para temperaturas 300K e 350K. E avaliando a seletividade de cada membrana na captura da H_2O

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, abordamos uma forma alternativa no processo do tratamento de água, e explanamos um pouco sobre o grafeno e sua forma oxidada e os modelos de isotermas de adsorção inerentes ao estudo do nosso sistema.

2.1 MEMBRANAS NO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DE ÁGUA

Devido aos métodos convencionais de purificação de água apresentarem desvantagens e alto custo, a investigação de operações mais eficazes cresceu muito com o passar dos anos, resultando no surgimento de uma combinação entre membranas e processos de adsorção para superar algumas dessas desvantagens enfrentadas [13].

Basicamente, a membrana pode ser definida como uma barreira que separa duas fases e que restringe, total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas através dela. Em outras palavras, a membrana é uma interface que regula a permeação das substâncias em contato com ela [14, 15].

A tecnologia de membrana depende basicamente de três princípios: adsorção, peneiramento e fenômeno eletrostático. O mecanismo de adsorção no processo de separação por membrana depende das interações hidrofóbicas da membrana e do soluto [8] que podem ser avaliadas conforme a propriedade do material constituinte. Ademais, os processos envolvendo membranas têm sido utilizados para concentrar, fracionar e purificar soluções diluídas, em particular soluções aquosas, ou seja, se fazem muito presentes nas indústrias [15].

Em especial, o método de separação por membrana desempenha um papel importante no tratamento de água. No entanto, a permeabilidade da membrana e a seletividade são inversamente proporcionais o que pode piorar ou melhorar de acordo com a escolha do material, assim buscar materiais que aumentam a permeação da membrana e a seletividade tem sido um grande desafio para pesquisadores que trabalham com membranas [3].

Um candidato emergente para resolver esse problema é o óxido de grafeno (GO), um derivado de grafeno laminado bidimensional (2D) com grupos funcionais de oxigênio abundantes. Além disso, os canais de transporte de membranas à base de GO podem ser modificados e manipulados artificialmente, tornando este composto muito promissor no campo da purificação de água e separação molecular [3].

2.2 GRAFENO E ÓXIDO DE GRAFENO

Devido à versatilidade do carbono, suas nanoestruturas possuem propriedades peculiares, em consequência, apresentam várias aplicabilidades, permitido ainda um vasto caminho

em diversas pesquisas científicas, principalmente na física da matéria condensada. Entre os alótropos do carbono na Figura (1) temos em especial, o grafeno (uma monocamada de átomos) um material bidimensional que desempenha um papel importante para estudo de materiais a base de carbono, sendo ainda base de todos os outros alótropos do carbono. O grafeno é composto por átomos de carbono arranjados em uma estrutura alveolar, feito de hexágonos com hibridização sp^2 e possui uma excelente qualidade cristalina [16, 17, 18].

FIGURA 1 – Alguns dos principais Alótropos do Carbono: grafeno (topo), grafite(baixo, esquerda) fulereno(baixo, direita), nanotubo (baixo,centro)
Fonte: Geim e Novoselov,2010

Sendo um cristal de baixa dimensionalidade, o grafeno apresenta que uma estrutura cristalina hexagonal bidimensional constituída de átomos de carbono, habitualmente conhecida como “favos de mel”. Na Figura (2) temos um modelo que representa a forma pura do grafeno [16, 19, 18].

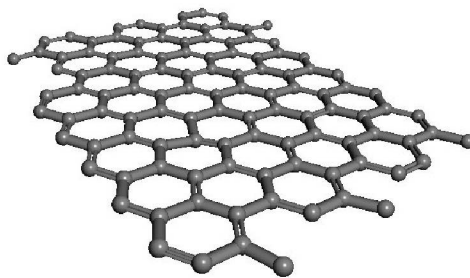


FIGURA 2 – Estrutura cristalina hexagonal do grafeno com átomos de carbono

Em 2004, André K. Geim e sua equipe do centro de Nanotecnologia da Universidade de Manchester conseguiram isolar pela primeira vez o grafeno, através dos processos de Peeling e de Clivagem Mecânica [16, 20, 21]. Este procedimento deu origem às primeiras estruturas

bidimensionais de carbono isoladas, que se apresentaram termodinamicamente estáveis e bem diferentes das previsões teóricas.

Devido às suas propriedades físicas, o grafeno é um nanomaterial que possui uma gama de aplicações que vão da eletrônica até a área biomédica. Dentre suas diversas características, uma que se destaca é o fato dele ter sido o primeiro material cristalino bidimensional isolado de forma estável. Assim grafeno, que outrora era apenas um material teórico 2D utilizado na construção de materiais a base de carbono com outras dimensionalidades, revelou-se não só estável sob condições ambientes, mas também possuidor de uma excelente qualidade cristalina e eletrônica, é um material formado por uma camada única de átomos de carbono no estado de hibridização sp^2 , que se apresenta estruturado na forma de hexágonos ou “favos de mel” e é um bloco de construção básica para materiais de grafite de todas as outras dimensionalidades [16, 22]. Outras propriedades, que pode-se citar: a elevada mobilidade eletrônica, elevada condutividade térmica e alta resistência mecânica.

O grafeno e seus derivados (por exemplo, óxido de grafeno) tornaram-se blocos de nanoconstrução emergentes para membranas de separação com estruturas laminares distintas e propriedades físico-químicas ajustáveis. Propriedades extraordinárias de separação molecular para purificação de água e gases foram demonstradas por membranas à base de grafeno, que atraíram um grande interesse nos últimos anos [23]. Voltamos agora nossa atenção à forma oxidada do grafeno, que tem sido empregada no desenvolvimento de membranas em conjunto aos processos de nanofiltração, devido aos avanços das técnicas de produção de materiais bidimensionais baseados em grafite. Embora sua existência seja conhecida há séculos, foi sintetizado pela primeira vez por Brodie em 1858 [24].

Em seu trabalho de 1958, Hummers e Offeman idealizaram o óxido de grafeno (GO) para construção de membranas gráficas oxidadas conformadas em estruturas laminadas com dimensões micrométricas, que por sua vez, apresentariam potencial para a purificação de soluções aquosas [25]. O GO, ilustrado na Figura (3), consiste em uma folha de grafeno oxidado apresentando em sua superfície alguns grupos funcionais distintos como o epóxi (C-O-C), hidroxila (-OH), além de grupos carbonila e carboxila (-COOH) e carbonila (C=O) localizados presumivelmente na região basal e nas bordas (modelo de Lerf-Klinowski) de sua estrutura molecular.

Entretanto, a quantidade, tipo e a localização dos grupos funcionais pode variar conforme as condições de obtenção. Uma vez que as propriedades do GO estão associadas com a natureza dos grupos funcionais e a morfologia do óxido obtido, estas características dependem do grafite de partida e das condições de reação, tais como o tempo oxidação, a temperatura e dos agentes oxidantes, apresentando forte influência sobre a reatividade destes materiais [26, 25]. Essas funcionalidades de oxigênio tornam as camadas do GO hidrofílicas e as moléculas de água podem permear facilmente através das membranas de GO, enquanto podem bloquear a passagem de íons, como indicado em estudos recentes. [27, 28, 8].

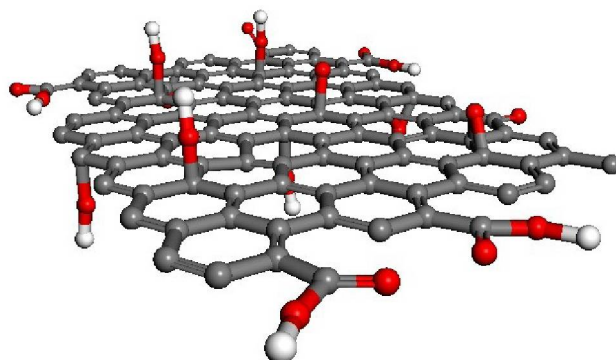


FIGURA 3 – Representação da estrutura do óxido de grafeno (GO), composto por átomos de carbono (cinza), oxigênio (vermelho) e hidrogênio (branco). Grupos funcionais oxigenados também estão presentes: epóxi(COC), hidroxila (-OH), carboxila (-COOH) e carbonila (C=O)

Habitualmente, o GO pode ser sintetizado por meio de duas etapas: oxidação do grafite seguida pela esfoliação do óxido de grafite. O GO foi sintetizado pela primeira vez por Brodie em 1859 usando o grafite como material inicial, o qual foi oxidado usando ácido nítrico fumegante e clorato de potássio [29, 25, 4, 26]. Staudenmeier e Hummers também desenvolveram métodos para a síntese de GO, os quais são os mais utilizados até hoje em dia, porém com algumas modificações. Hummers e Offeman encontraram um método muito prático para preparar GO usando H_2SO_4 e $KMnO_4$ [30, 25, 31, 32].

Neste trabalho iremos nos limitar ao estudo do GO contendo somente hidroxilas (-OH). Esta restrição foi feita somente para tornar mais simples a comparação entre os sistemas com diferentes quantidades de grupos oxigenados. A inclusão de outros grupos oxigenados é simples de implementar e será tema de trabalhos futuros. Contudo, como poderá ser visto na seção de Resultados, a presença do oxigênio na região basal do grafeno é suficiente para explicar as diferenças entre grafeno e GO.

2.3 ADSORÇÃO

A adsorção é um processo no qual átomos, moléculas ou íons de uma substância (o adsorvato) se acumulam ou aderem à superfície de outra substância sólida ou líquida (o adsorvente). Isso acontece sem que haja necessariamente uma reação química entre o adsorvato e o adsorvente. Tal processo é amplamente utilizado em estações de tratamento de água, sendo comprovadamente uma ótima etapa de remoção de diversos solutos [33, 34]. O baixo custo, alta eficiência, a facilidade de operação e implementação, a possibilidade do emprego de

diversos sólidos (adsorvente) distintos além da possibilidade de recuperação do adsorvente e adsorbato, são fatores determinantes na escolha deste processo. Onde o contaminante pode apresentar concentração na faixa de ng/L até mg/L [35].

Existem dois tipos distintos de fenômeno de adsorção: (i) Adsorção Física ou Fisissorção: fenômeno físico no qual o adsorbato se liga à superfície do adsorvente por meio de forças intermoleculares secundárias, como forças de Van der Waals deste modo, não há formação de ligações químicas entre o adsorbato e o adsorvente. (ii) Adsorção Química ou Quimissorção: Neste caso, ocorre uma ligação química entre o adsorbato e o adsorvente. Isso resulta na formação de novos compostos na superfície do adsorvente. Estes processos não são mutuamente excludentes, de modo que podem ocorrer simultaneamente ou em faixas de temperatura distintas [36].

Assim, é fundamental compreender a distinção entre os princípios fenomenológicos da adsorção, seja ela de um gás ou líquido, e sua relação com as propriedades estruturais do sistema de modo a garantir uma caracterização confiável baseada na fisissorção [37]. A fisissorção é um fenômeno que apresenta características específicas: i) exibe uma relativa baixa especificidade e, em pressões relativas elevadas, normalmente ocorre em multicamadas; ii) é reversível; iii) é exotérmica, com uma energia envolvida geralmente não significativamente maior que a energia de condensação do adsorvente, mas que aumenta em poros estreitos; e iv) tende a atingir o equilíbrio rapidamente, com um baixo calor de adsorção [33, 38, 39].

Neste processo o que predomina são interações de forças intermoleculares, como Van der Waals, assim como as interações íon-dipolo, íon-dipolo induzido, dipolo-dipolo e quadrupolo. A representação gráfica que mostra a relação entre a quantidade de adsorbato (substância que está sendo adsorvida) e a pressão (ou pressão relativa) em equilíbrio a uma temperatura constante se dá em termos da isotermas. Essas isotermas são construídas experimentalmente e dependem da natureza do sistema gás-sólido [33, 39]. Podendo ser fenomenologicamente explicada pela relação apresentada na Equação (2.1),

$$q_{eq} = f(P_{eq}, T) \quad (2.1)$$

onde q_{eq} é a massa de adsorbato adsorvida (mg/g), P_{eq} é a Pressão de equilíbrio do sistema (atm) e T é a temperatura do sistema. Para uma temperatura constante, q_{eq} é apenas função de P_{eq} , esta relação é denominada de isoterma de adsorção. Através desta equação é possível determinar a efetividade relativa de diferentes adsorventes baseada na capacidade de adsorção, prever a quantidade de contaminante removida e se a remoção está nos patamares necessários para o processo e estimar a viabilidade econômica do adsorvente para a remoção do adsorbato [40].

A forma das isotermas de adsorção de fluidos puros em superfícies planares e materiais porosos depende das forças de interação entre fluido-parede e fluido-fluido, bem como dos efeitos na estabilidade termodinâmica dos fluidos confinados em poros estreitos [33, 38, 39]. A

Classificação das isotermas de adsorção proposta pela IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) fornece um guia destinado a interpretar as isotermas para caracterização estrutural, e podem ser classificadas em seis tipos, baseado no formato da curva de equilíbrio adsorvente-adsorbato Figura (4).

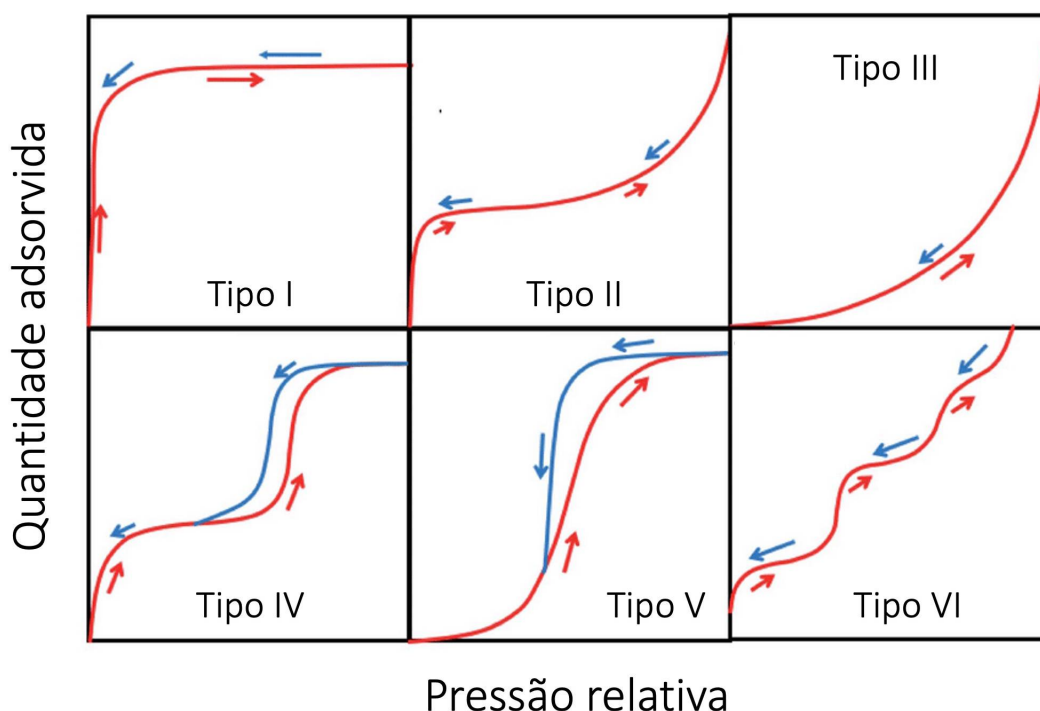


FIGURA 4 – Representação esquemática dos tipos mais comuns de isotermas de acordo com a classificação da IUPAC. As setas indicam o caminho de preenchimento (quantidade adsorvida).

Fonte: : Adaptada de ALOTHMAN,2012 [41].

As isotermas do tipo I são caracterizadas por um platô horizontal que se mantém para as maiores faixas de pressão, sendo característico de sistemas microporosos cuja largura de poro tem apenas alguns diâmetros moleculares. Os sistemas do tipo II e III descrevem materiais com superfície aberta, onde há a formação de multicamada. As isotermas do tipo IV e V também descrevem materiais porosos e permite a formação de multicamadas, mas nestes casos a energia de interação entre as moléculas do gás desempenha um papel importante. Há também a presença de uma histerese entre os processos de adsorção e dessorção. Finalmente, as isotermas do tipo VI apresentam formação de multicamadas graduais, a altura do degrau representa a capacidade de adsorção da camada adsorvida para uma superfície lisa não porosa altamente uniforme. [42, 41, 43] faz um derivação completa de todos os tipos de isotermas e seus limites de validade. Neste trabalho foram observados os tipos I e V. (Vide a Seção de Resultados).

2.4 ISOTERMA DE LANGMUIR

O modelo de isoterma de Langmuir assume a adsorção de uma monocamada em uma superfície de um material, e é termodinamicamente consistente, pois se reduz à lei de Henry em baixas pressões. Tal modelo é derivado com base na termodinâmica estatística. Ele explica a adsorção assumindo que um adsorbato comporta-se como um gás ideal em condições isotérmicas. Conhecendo a quantidade de gás necessária para formar exatamente uma monocamada e o espaço ocupado por cada molécula, pode-se calcular a área de superfície de um material. Considera-se que o sólido tem uma capacidade limitada de adsorção (dita q_{max}) e no equilíbrio as taxas de adsorção e dessorção são iguais.

Em suposições gerais da equação de Langmuir, todos os sítios de adsorção são idênticos e de mesma energia, cada sítio tem apenas espaço para um composto e todos os sítios são energeticamente idênticos e as moléculas adsorvidas não interagem entre si [44, 33, 38, 39]. A Equação 2.2 representa a forma matemática deste modelo.

$$\frac{q_{eq}}{q_{max}} = \frac{K_L P}{(1 + K_L P)} \quad (2.2)$$

onde q_{max} é a capacidade máxima de retenção do adsorvente (mg/g) e K_L é constante de afinidade do adsorbato com a monocamada (L/mg). Nessa expressão, K_L é uma constante diretamente relacionada com a constante de Henry (K). Esse modelo é compatível com a Lei de Henry, já que em pressões parciais muito baixas o denominador se aproxima de 1, resultando na expressão $q_{eq} = K_L P q_{max}$. Nesse cenário, a expressão apresenta o mesmo formato linear que a Lei de Henry, onde $K = K_L q_{max}$. Além disso, percebe-se que, para grandes valores de P , o numerador se iguala ao denominador, resultando em $q_{eq} = q_{max}$ [39].

2.5 MODELO DE MULTICAMADAS (BDDT): ISOTERMA DO TIPO IV E V

O modelo de Brunauer, Deming, Deming e Teller (conhecido como modelo de BDDT) [45] é uma extensão do modelo BET¹. O modelo BDDT considera que a adsorção em multicamadas é influenciada por fatores como as interações entre as moléculas de adsorbato em camadas adjacentes e a energia de adsorção para cada camada. Isso o torna mais adequado para descrever adsorção em sistemas nos quais múltiplas camadas de moléculas de adsorbato são formadas sobre a superfície do adsorvente.

Embora a base do modelo BDDT seja semelhante à do modelo BET, ele oferece uma abordagem mais refinada para descrever a adsorção em superfícies sólidas com múltiplas camadas, levando em consideração a energia de adsorção para cada camada e as interações entre as moléculas de adsorbato nas diferentes camadas. Esse modelo é particularmente útil em

¹ O Método de BET (Brunauer-Emmett-Teller) é um modelo que descreve matematicamente a adsorção em multicamadas sobre uma superfície recoberta por infinitas camadas moleculares superpostas. Também é considerado uma extensão à teoria de Langmuir [46]

estudos de caracterização de materiais porosos e na compreensão de como diferentes moléculas são adsorvidas em superfícies complexas.

Neste tipo de sistema é possível observar a formação de capilares, como ilustrado na Figura (5). O preenchimento completo ou quase completo dos poros e capilares do adsorvente ocorre sob uma pressão inferior à pressão de vapor do gás utilizado (pressão de saturação), esta redução da pressão de vapor indica que à medida que a pressão do gás aumenta aparecem algumas forças adicionais, como consequência o calor de adsorção em alguma camada superior torna-se maior do que a energia de condensação, ε_L .

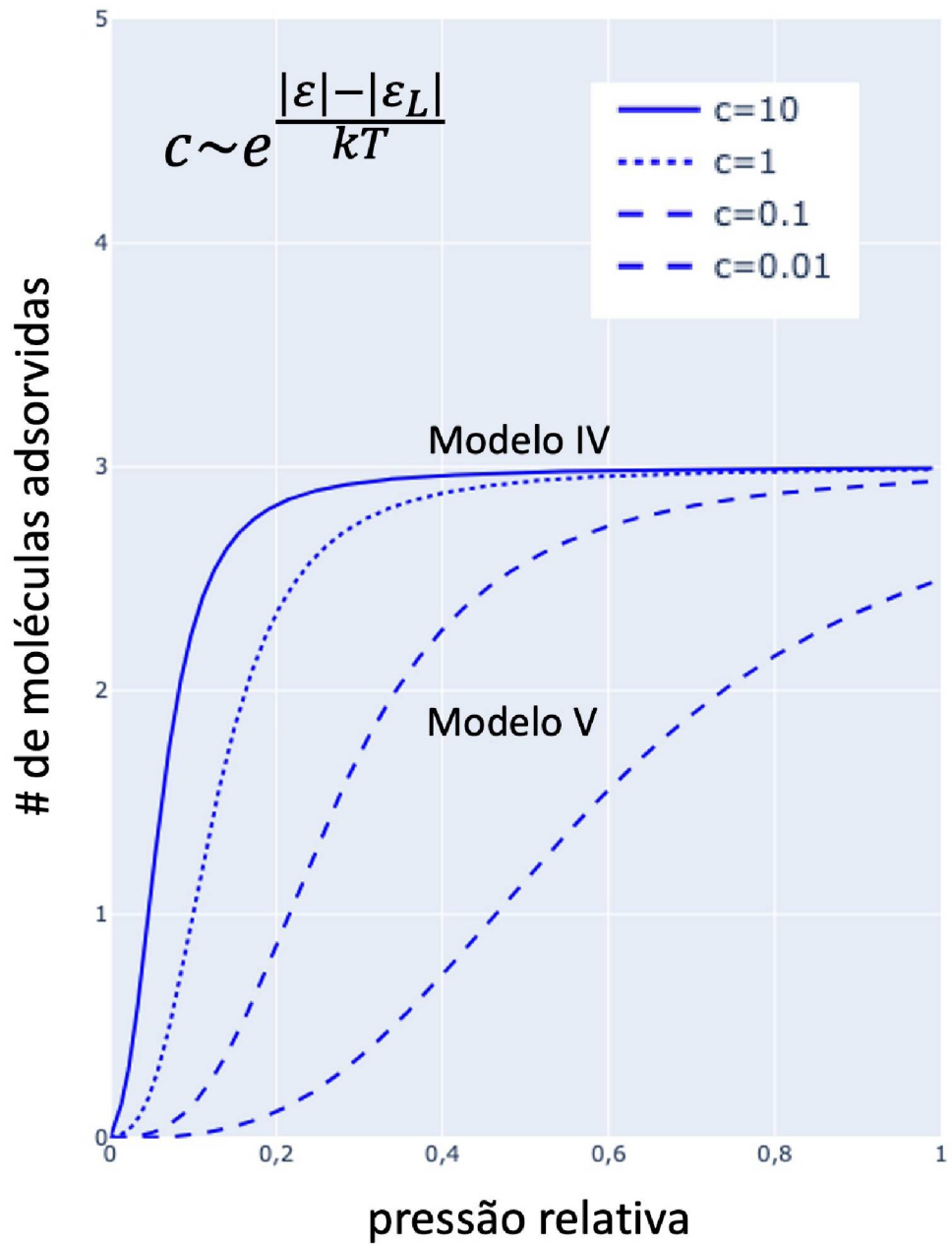


FIGURA 6 – Isothermas para o modelo BDDT para diferentes valores de c . Para $c > 1$ ($|\varepsilon| > |\varepsilon_L|$) obtemos o modelo IV. e para $c < 1$ ($|\varepsilon| < |\varepsilon_L|$) obtemos o modelo V.

Conforme a Figura 6 c é um fator determinante para definir o tipo de isoterma, para $c > 1$ a isoterma torna-se do tipo IV e para $c < 1$ a isoterma torna-se do tipo V. Então, quando a última camada é adsorvida, não só o calor de liquefação (ε_L) será liberado, mas também o dobro da energia superficial Q será liberada, uma vez que duas superfícies desaparecem. E se a última camada adsorvida se ajustar exatamente e sem deformação, ε será igual a $2\sigma S$, onde σ é a tensão superficial e S é a área superficial coberta por um mol do gás liquefeito espalhado em uma camada monomolecular. O valor de S dependerá naturalmente do tipo de empacotamento assumido.

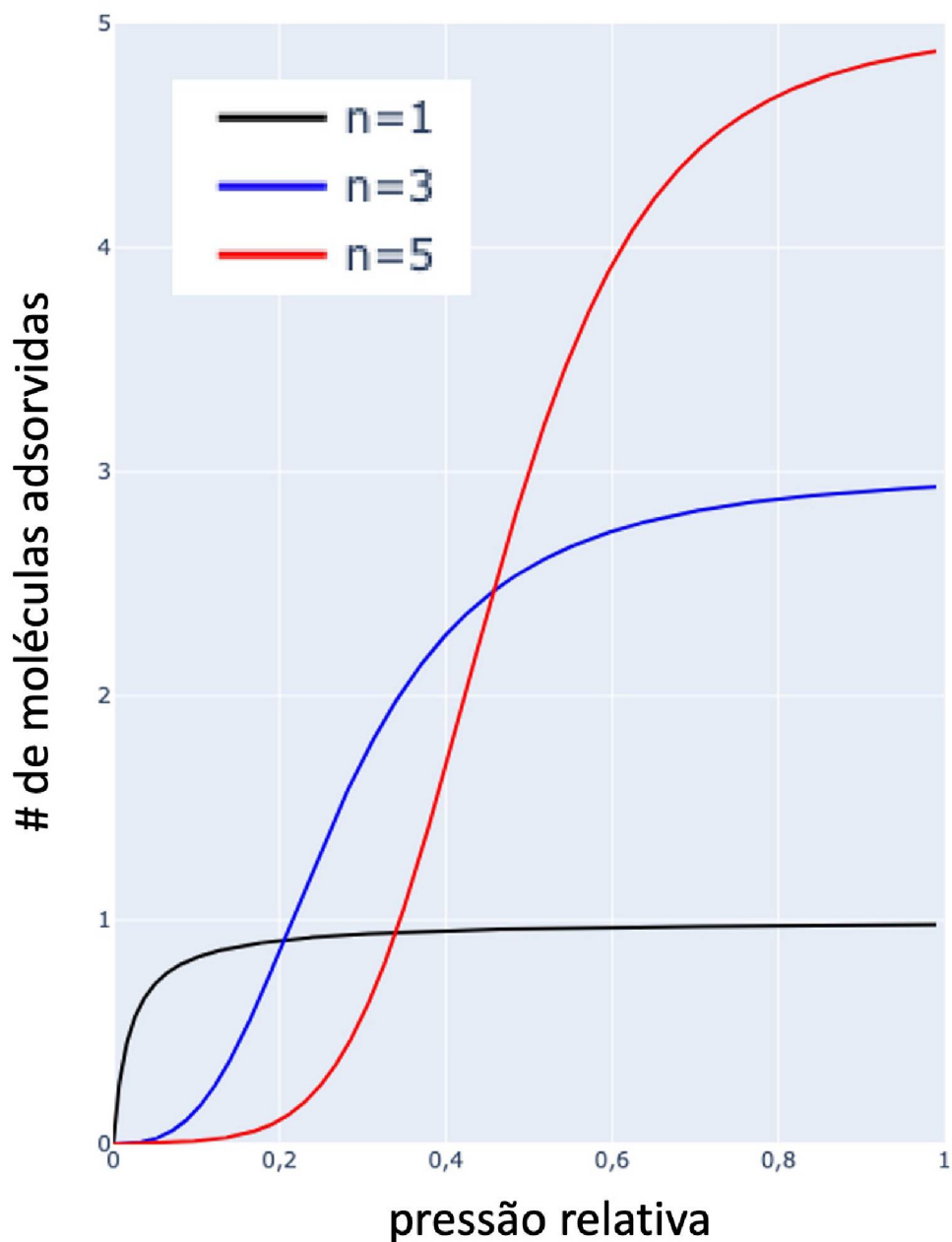


FIGURA 7 – Isothermas para o modelo BDDT para diferentes número de camadas, n .

A Figura 7 mostra três isothermas para o modelo BDDT para diferentes número de camadas, n . Para o caso $n = 1$ recuperamos o modelo de Langmuir (uma camada) e para

$n = 3$ e 5 obtemos um aumento significativo do número de moléculas do gás adsorvidas, o que é esperado. O modelo prevê, que o início do preenchimento (valor da pressão) aumenta com o número de camadas. Este efeito foi observado e será discutido na Seção de Resultados.

3 TÉCNICAS DE SIMULAÇÃO

As técnicas de simulações computacionais têm um papel valioso para descrever e calcular propriedades macroscópicas de um sistema de partículas interagentes [47]. Ao fornecer resultados precisos para problemas que, de outra forma, seriam difíceis ou impossíveis de resolver com métodos puramente teóricos ou aproximados.

Nesse sentido, as simulações computacionais são nada mais do que, abordagens bem fundamentadas, que predizem resultados aproximados e também podem ser comparadas com as de experimentos reais. Eventualmente, se o modelo apropriado, descrever o sistema em estudo a simulação consegue fornecer percepções ao experimentalista, e auxiliar na interpretação de resultados [48].

Devido à esta forte conexão com experimentos, e a forma de como as simulações são conduzidas e analisadas, essas técnicas são frequentemente denominadas “experimentos de computador” [49]. As simulações computacionais fornecem uma rota direta a partir dos detalhes microscópicos de um sistema (as massas dos átomos, as interações entre eles, geometria molecular, etc.) ou propriedades macroscópicas de interesse experimental (a equação de estado, transporte, coeficientes, parâmetros de ordem estrutural, e assim por diante). Além de ser de interesse acadêmico, o tipo de informação obtida é tecnologicamente útil. Por exemplo pode ser difícil ou inviável realizar experimentos sob condições extremas de temperatura e pressão, contudo a simulado sob estas condições.

Neste capítulo, abordamos duas técnicas de simulação baseadas em um sistema clássico de muitos corpos, em que podemos obter as propriedades do sistema: i) Grande-Canônico Monte Carlo (GCMC) uma técnica que utiliza a geração de números aleatórios para atribuir valores às variáveis do sistema que se deseja investigar. i) Dinâmica molecular (MD), usada para descrever a solução das equações clássicas de movimento (equações de Newton) para um conjunto de átomos.

3.1 MÉTODO GCMC

3.1.1 Monte Carlo - Um breve histórico

O termo método de Monte Carlo, foi nomeado por Nicholas Metropolis (1987), referente a aleatoriedade dos jogos azar, no cassino de apostas Monte Carlo, situado na Capital de Mônaco [50]. Este método ficou conhecido na Segunda Guerra Mundial durante o projeto Manhattan, pois era muito utilizado pelos cientistas, Ulam, Von Neumann e Fermi, para estudar a difusão de nêutrons em material fissionado [51, 52].

Baseado na mecânica estatística, a ideia básica é resolver integrais de funções de

estado por amostragem aleatória, para avaliar o espaço de fase de um sistema composto por várias partículas que interagem entre si mediante um determinado potencial empírico [53]. Após a análise do conjunto de configurações varridas no espaço de fase, o método de Monte Carlo permite a obtenção de propriedades termodinâmicas médias a partir do cálculo da chamada função de partição do sistema, a qual realiza uma varredura dos estados energeticamente acessíveis, fornecendo então uma interpretação molecular para algumas propriedades macroscópicas, como temperatura, pressão, entre outras [54].

Esse método é frequentemente utilizado para descrever uma grande variedade de técnicas aplicadas para resolver problemas matemáticos por meio da simulação de variáveis aleatórias. O conceito de uma variável aleatória, é simples: ela pode assumir um dado valor de um conjunto, mas não se sabe previamente qual será esse valor. Um dos exemplos é o jogo “cara ou coroa” - a cada evento a moeda cairá com a face “cara” ou a face “coroa” voltada para cima, mas não é possível saber antecipadamente qual das situações ocorrerá. A variável aleatória pode assumir, nesse caso, dois valores distintos: “cara” a “coroa”. Caso o número de arremessos (n_a) de uma moeda não viciada seja muito grande, $n_a \rightarrow \infty$, espera-se que em metade das vezes o resultado seja “cara” e na outra metade “coroa”. Assim, a probabilidade p de se observar um dado lado da moeda é $\frac{1}{2}$:

$$n_a \rightarrow \infty \frac{\text{números de caras}}{\text{número de arremessos}} = \frac{1}{2} \quad (3.1)$$

A variável aleatória é definida em termos dos valores que ela pode assumir e de suas respectivas probabilidades. Neste caso:

$$n = \left\{ \begin{array}{cc} \textit{cara} & \textit{coroa} \\ p_{\textit{cara}} = 1/2 & p_{\textit{coroa}} = 1/2 \end{array} \right\} \quad (3.2)$$

Onde n é a face da moeda. Assim a Equação (3.2) é composta dos valores que a variável pode assumir e de suas respectivas probabilidades, constitui a chamada distribuição da variável aleatória. Nesse exemplo, se restringe a um conjunto discreto de valores, cuja probabilidade somada deve ser igual à unidade. Generalizando para uma função de distribuição de uma variável aleatória qualquer:

$$n = \left\{ \begin{array}{cccc} n_1 & n_2 & n_3 & \dots n_n \\ p_1 & p_2 & p_3 & \dots p_n \end{array} \right\} \quad (3.3)$$

Em que n_1, n_2, \dots, n_n representam os n diferentes valores que a variável pode assumir, e p_1, p_2, \dots, p_n são as respectivas probabilidades associadas a elas. Quando a variável aleatória n assume valores numéricos, o valor esperado dessa variável, ou valor médio, denotado por $\langle n \rangle$, é definido como:

$$\langle n \rangle = \sum_{i=1}^n n_i p_i \quad (3.4)$$

O valor médio é particularmente útil quando se associam resultados de uma simulação computacional a resultados reais. A Mecânica Estatística afirma que “A média temporal de uma propriedade macroscópica no sistema de interesse é igual ao valor médio dessa propriedade medida instantaneamente em muitos sistemas idênticos ao de interesse(ensemble)”. Para uma dada propriedade macroscópica, a energia interna (U) é

$$\langle U \rangle = \sum_{i=1}^n E_i p_i \quad (3.5)$$

Sendo que a somatória se estende sobre todos os microestados possíveis com energia E_i cuja a probabilidade de ocorrência seja p_i para o sistema.

3.1.2 Método de Metropolis

Para introduzir o método metropolis, partimos da ideia de encontrar os valores esperados. Usando uma abordagem para calcular médias de energia em um sistema com N partículas no ensemble canônico, sendo ele o sistema mais simples a ser estudado para representar os estados de um sistema em equilíbrio com um reservatório térmico. Neste ensemble o números de partículas (N), volume (V), e a temperatura (T) são mantidos constantes ao longo do simulador, esse conjunto também é conhecido como ensemble $N V T$, sendo o conjunto mais simples para calcular as propriedades termodinâmicas do sistema.

No cálculo de médias de energia de um sistema com N partículas, o Hamiltoniano do sistema $\mathcal{H}(R^N, P^N)$ é determinado pelas posições atômicas $R^N = R_1, R_2, R_3, \dots, R_N$ e momentos $P^N = P_1, P_2, P_3, \dots, P_N$, a função de partição canônica pode ser escrita como

$$\mathcal{Q} = \int \int \dots \int \exp[-\beta E(R^N, P^N)] dR^N dP^N \quad (3.6)$$

sendo $\beta = 1/kT$ a temperatura inversa. Assim, o valor esperado de uma propriedade A' , pode ser obtido nesse ensemble por meio da solução da equação:

$$\langle A' \rangle = \frac{\int \int \dots \int dP^N dR^N A(R^N, P^N) \exp[-\beta E(R^N, P^N)]}{\int \int \dots \int dR^N dP^N \exp[-\beta E(R^N, P^N)]} \quad (3.7)$$

Aqui, $A'(R_N, P_N)$ é uma propriedade do sistema que pode depender tanto das posições (R_N) quanto dos momentos (P_N) das partículas no sistema. O Hamiltoniano total do sistema é dado por $\mathcal{H}(R^N, P^N) = K(P^N) + U(R^N)$, onde K é a parte cinética dependente dos momentos e U é a parte potencial dependente das posições.

Se a energia potencial de interação $U(R^N)$ não depende dos momentos, então é possível separar o Hamiltoniano como $\mathcal{H}(R^N, P^N) = K(P^N) + U(R^N)$. Além disso, a propriedade A' também pode ser separada da mesma maneira,, $A'(R^N, P^N) = A(P^N) + A(R^N)$,

A separação permite simplificar a expressão Equação(3.7), tornando mais fácil o cálculo da média da propriedade A' no ensemble. Como nosso interesse se dá em $A(R^N)$ uma vez

que a integral dependente do momento é conhecida como a solução do gás ideal no ensemble canônico, e pode ser obtida analiticamente [47, 49]. Por fim, utilização desse método está somente para solução da integral

$$\langle A \rangle = \frac{\int \int \dots \int dR^N A(R^N) \exp[-\beta E(R^N)]}{\mathcal{Z}} \quad (3.8)$$

onde \mathcal{Z} é a função de partição do sistema, dada por

$$\mathcal{Z} \equiv \int \int \dots \int dR^N \exp[-\beta E(R^N)] \quad (3.9)$$

A solução da integral da equação (3.8) para o cálculo de propriedades termodinâmicas de aglomerados atômicos não é trivial, e somente pode ser realizada numericamente. Neste trabalho, as integrais dadas pelas equações (3.8 e 3.9) são calculadas através da utilização de técnicas de Monte Carlo [55].

Geralmente os resultados obtidos com simulações de Monte Carlo está diretamente relacionada à forma como é feita a amostragem. Para sistemas onde o espectro de energia é contínuo ou o número de estados do sistema é muito grande, é computacionalmente impossível amostrar todos os possíveis pontos no domínio de integração. Uma das alternativas para a solução desse problema, é a utilização da técnica de amostragem por importância, onde os pontos são amostrados segundo uma distribuição de probabilidades.

Para sistemas em equilíbrio térmico com um reservatório na temperatura inversa $\beta = 1/T$ é conhecido que os microestados μ são distribuídos pela distribuição de Boltzmann:

$$p_\beta^\mu = \frac{\exp[-\beta E_\mu]}{\sum_V \exp[-\beta E_V]}, \quad (3.10)$$

onde E_μ representa a energia total do sistema no estado μ . Um algoritmo capaz de amostrar estados com essa distribuição, fazendo uma amostragem por importância, pode simplificar de maneira considerável o cálculo da integral da Equação (3.8), já que essa é a distribuição dos pesos dos estados. Se N_{MCS} amostras são obtidas seguindo a Equação (3.10), o estimador do valor esperado de uma propriedade no ensemble canônico é dado por uma somatória simples é :

$$\langle A \rangle_{N_{MCS}} = \frac{1}{N_{MCS}} \sum_{i=1}^{N_{MCS}} A(R_i^N), \quad (3.11)$$

Aqui, R_i^N representa um estado amostrado seguindo a distribuição de Boltzmann, e $A(R_i^N)$ é o valor da propriedade A no estado R_i^N . O subíndice de $\langle A \rangle_{N_{MCS}}$ está relacionado a media comum das energias.

No espaço de fase de um sistema pode ser explorado de forma eficiente através do algoritmo de Metropolis. Esse é um dos métodos mais populares e eficientes para realizar uma simulação MC, pois base-a-se na amostragem de estados aleatoriamente, conforme a distribuição de Boltzmann, então conhecido com cadeia de Markov [55]. Partindo de um estado

identificado por o (especificado pelo conjunto de posições R_0^N), a probabilidade de transição para um estado n (representando R_n^N) é dada por $\pi(o \rightarrow n)$. Essa probabilidade pode ser decomposta como,

$$\pi(o \rightarrow n) = \alpha(o \rightarrow n) \times acc(o \rightarrow n), \quad (3.12)$$

onde $\alpha(o \rightarrow n)$ é a probabilidade de ocorrer um processo que mude o sistema do estado o para n , e $acc(o \rightarrow n)$ representa a probabilidade de aceitação de tal processo. Para a amostragem ser feita baseada na distribuição de Boltzmann, a probabilidade de aceitação $acc(o \rightarrow n)$ deve ser escolhida de forma pertinente. Essa escolha no entanto deve ser feita de modo que a condição de balanço detalhado seja obedecida. Essa condição garante que o sistema permaneça em equilíbrio, impondo que cada processo deve ser equilibrado pelo seu processo reverso. Para processos de Markov o balanço detalhado é obedecido se a geração dos estados obedecerem a equação

$$p_o^\beta(o \rightarrow n) = p_n^\beta \pi(n \rightarrow o). \quad (3.13)$$

Considerando que não há preferência quanto a direção, ou seja, considerando que a probabilidade de mudança de um estado ao estado n seja gerada, é igual a probabilidade do processo reverso. Então $\alpha(o \rightarrow n) = \alpha(n \rightarrow o)$, e assim pode-se usar a Equação (3.12) no balanço detalhado para simplificar a condição para

$$\frac{acc(o \rightarrow n)}{acc(n \rightarrow o)} = \frac{p_n^\beta}{p_o^\beta} = \exp[-\beta(E_n - E_o)], \quad (3.14)$$

onde o lado direito da igualdade é obtido substituindo as probabilidades p_o^β e p_n^β com a probabilidade dada pela Equação (3.10). A condição proposta por Metropolis e seus colaboradores que satisfaz a Equação (3.14), e também o fato de que a probabilidade $acc(o \rightarrow n) \leq 1$, é dada por

$$acc(o \rightarrow n) = \begin{cases} \exp\{-\beta[E(R_n^N) - E(R_o^N)]\} & \text{se } E(R_n^N) < E(R_o^N) \\ 1 & \text{se } E(R_n^N) \geq E(R_o^N) \end{cases}, \quad (3.15)$$

onde, $E(R_n^N) - E(R_o^N)$ corresponde à diferença de energia potencial entre a configuração inicial o e a nova configuração n . A Equação (3.15) é conhecida como "critério de Metropolis". Esse critério é verificado antes da aceitação de qualquer estado, assim quando um estado é rejeitado pelo critério, o anterior é mantido e sua contribuição para as médias é contada novamente. A importância da recontagem dos estados antigos no caso de uma rejeição pelo critério de Metropolis é para que as probabilidades de transição sejam normalizadas.

Em uma simulação de Monte Carlo, sequências de configurações são obtidas após tentativa de geração de novas configurações através do movimento de uma partícula selecionada aleatoriamente. A aceitação ou rejeição deste movimento é feita de acordo com regras de aceitação adequada. Esta regra de aceitação ou rejeição é baseada no formalismo da mecânica

estatística que relaciona a probabilidade de existência de uma dada configuração com o correspondente peso de Boltzmann desta configuração. Desta forma, o movimento tentativa deve ser aceito com uma probabilidade dada pela Equação (3.15)

3.1.3 Método de Monte Carlo Grande-Canônico (GCMC)

Quando se trata de um modelo real, o experimento de adsorção de um gás a certa condição de temperatura, pressão e volume. Supondo que há um reservatório de gás em contato com o material poroso, e esse gás penetra no material até alcançar o equilíbrio térmico, a uma dada condição termodinâmica, isso ocorrerá em um certo intervalo de tempo. Tradicionalmente, não há como prever o tempo necessário para se encher esse sistema Figura(8), o que depende muito do tipo de material poroso e suas propriedades.

FIGURA 8 – Representação de um sistema real de um experimento de adsorção
Fonte: : Adaptada de Frenkel,2002 [47].

Por consequência, ao tentar fazer uma simulação MD ou MC para esse tipo de sistema, reproduzir este processo torna-se inviável devido o custo computacional. Em contra partida a ideia para contornar esse problema é usar simulação GCMC para criar um modelo em que temos um sólido poroso em reservatório fictício, no qual encontram as moléculas que podem ser removidas ou inseridas nesse sistema Figura (9).

Então, no método GCMC, as simulações são realizadas no conjunto de todos os estados possíveis do sistema, nos quais o potencial químico (μ), o volume (V), e a temperatura (T) são mantidos fixos [47, 56]. E esse conjunto de sistemas atinge o equilíbrio químico, térmico e mecânico com um reservatório fictício de partículas e energia.

Na Figura (10) são representados o sistema e reservatório para o Conjunto Grande Canônico. Neste sistema a parede que separa o sistema do reservatório permite a troca de

FIGURA 9 – Representação de um sistema imaginário de um experimento de adsorção
Fonte: : Adaptada de Frenckel,2002 [47].

FIGURA 10 – Sistema e reservatório para o Ensemble Gran Canônico.
Fonte: : Adaptada de Frenckel,2002 [47]

calor e massa, possibilitando a oscilação da energia e do número de moléculas do sistema em torno de um valor médio. No volume V as N partículas interagem, enquanto no volume $V_0 - V$ temos um sistema de $M - N$ partículas não interagentes. A função de partição para esse sistema é obtida usando o formalismo da Mecânica Estatística. Baseando-se na função de partição do sistema, é possível expressar a distribuição de estados do conjunto grande canônico, por:

$$N_{\mu VT}(S^N; N) \propto \frac{\exp[\beta\mu N]V^N}{\Lambda^{3N}N!} \exp[-\beta E(S^N)] \quad (3.16)$$

Assim, a probabilidade de aceitação de inserção ou remoção da molécula é obtida utilizando a condição de balanço detalhado, de forma análoga ao algoritmo de Metropolis. Então a taxa de aceitação é,

$$a_{CC}(N \rightarrow N + 1) = \min \left[1, \frac{V}{\Lambda^3(N + 1)} \exp\beta[\mu - E(N + 1) - E(N)] \right] \quad (3.17)$$

e a taxa de remoção,

$$a_{CC}(N \rightarrow N - 1) = \min \left[1, \frac{\Lambda^3(N)}{V} \exp\beta[\mu + E(N - 1) - E(N)] \right] \quad (3.18)$$

Assim o critério de aceitação depende da exponencial da variação de energia e do potencial químico μ . Logo, o potencial químico é um fator crucial para determinar o critério de aceitação, gerando a penalidade de energia para remover ou inserir uma partícula no sistema. Isso só é possível quando o sistema entra em equilíbrio com reservatório imaginário [47].

Assim, o método de GCMC consiste das seguintes etapas (vide a Figura (11),

Na inicialização são definidas as configurações iniciais do sistema. O sistema conta com um número inicial de partículas e posições iniciais. A estrutura é gerada no TOPO TOOL, uma ferramenta do software de simulação molecular. Com essa estrutura gera-se o input no software de simulação molecular LAMMPS, onde são definidas as condições iniciais, como temperatura (T), volume (V), e potencial químico (μ). Nesta parte é utilizado um módulo do LAMMPS GCMC, onde o movimento da molécula ocorre por simulação de MD, nesse momento as moléculas de água são rotacionadas, adicionadas ou removidas até o sistema entrar em equilíbrio térmico.

No output ocorre a etapa de Aceitação/Rejeição em que a aceitação é baseada na variação de energia e na distribuição de Boltzmann. E Atualização das médias estatísticas relevantes, como a média do número de partículas no sistema. Normalmente esse processo é repetido nas etapas acima por um número suficiente de iterações para alcançar uma amostragem representativa do espaço de fase.

O software de simulação OVITO é usado para visualização da simulação. Na Análise de Dados são coletados os dados relevantes durante as iterações, como energia, número de

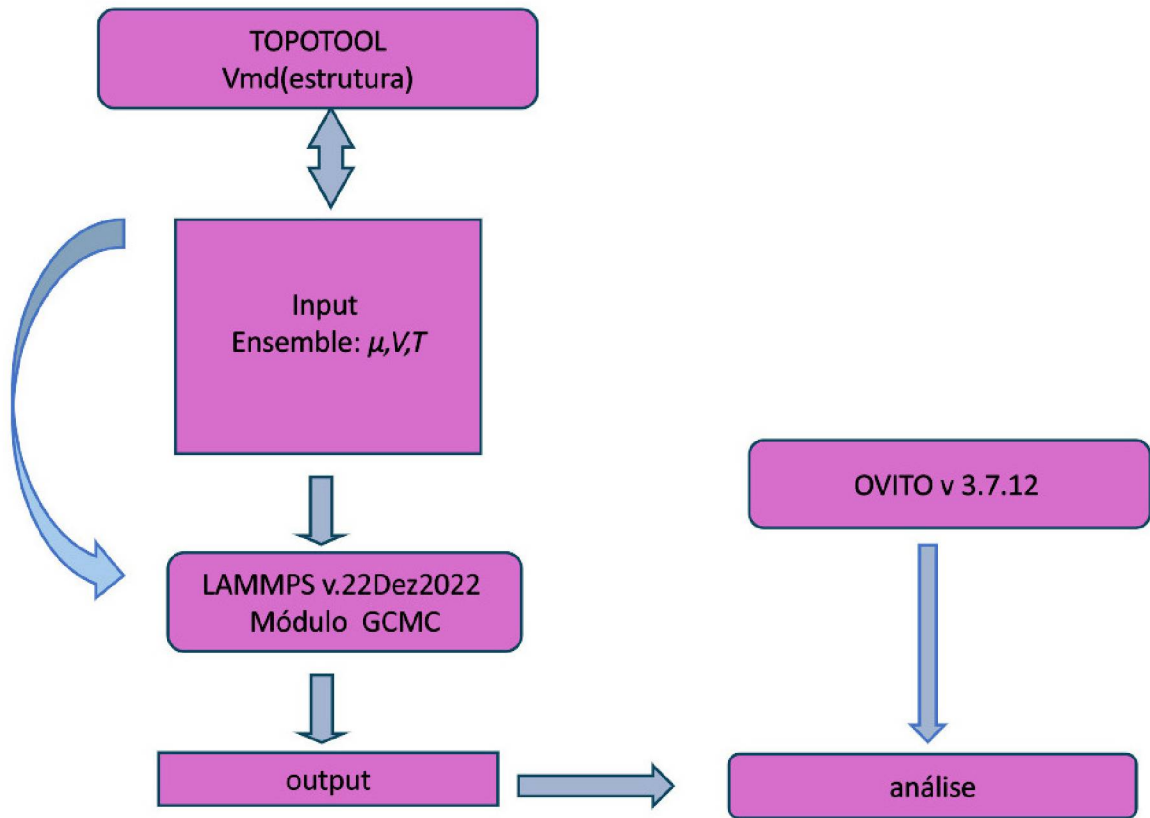


FIGURA 11 – Etapas para realizar simulações usando o método GCMC.

partículas, etc. Assim se obtém as propriedades termodinâmicas ou informações específicas sobre o sistema.

Esse fluxograma simplificado descreve o processo básico do GCMC, onde as propostas de movimento são aceitas ou rejeitadas com base em probabilidades calculadas. A precisão e a eficiência do GCMC dependem da escolha adequada dos parâmetros e da correta implementação das etapas do algoritmo.

3.2 MÉTODO DE DINÂMICA MOLECULAR

A Dinâmica Molecular (MD) pode ser vista como uma técnica de simulação numérica para calcular propriedades de equilíbrio ou transporte térmico de um sistema clássico de muitos corpos, com o objetivo de obter os pontos representativos no espaço de fase, posição e velocidade de cada partícula do sistema [47, 57].

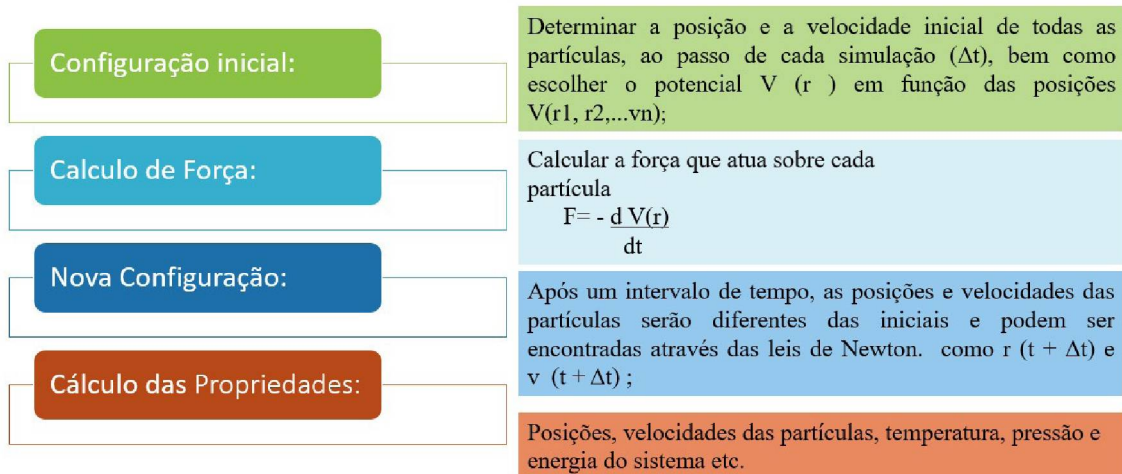


FIGURA 12 – Etapas para realizar simulações usando o método de dinâmica molecular

O sistema a ser simulado, é modelado como um conjunto de partículas interagentes sob condições específicas, interna e externa. Dadas as condições iniciais de posição e velocidade que interagem segundo um potencial, como mostra na Figura (12), neste método integra-se as equações de movimento numericamente, fornecendo novas configurações de coordenadas e velocidades a cada passo de tempo de integração. A partir das trajetórias das partículas, podemos calcular as propriedades do sistema como média estatística [48, 57, 49]

Habitualmente o sistema analisado é bem similar ao do procedimento experimental, as simulações computacionais de estruturas teóricas são capazes de prever resultados experimentais. A rápida ampliação do uso de MD nos últimos vinte anos, tem se dado, em especial, pelo desenvolvimento de computadores superpotentes e paralelização de algoritmos, tornando o processo de cálculo mais sofisticado e preciso [47, 58, 59, 60]. Para encontrar resultados satisfatórios com a MD é necessário, no entanto, que a energia considerada seja muito maior que a energia das vibrações internas associadas aos efeitos quânticos, ou seja, que $k_B T \gg h\nu$, onde k_B , h , T e ν são, nessa ordem, a constante de Boltzmann, a constante de Plank, a temperatura do sistema e a frequência de vibração.

Isso ocorre para sistemas onde as interações são predominantemente descritas por dinâmica clássica, enquanto os efeitos quânticos são negligenciados ou representados por

parâmetros adicionais, se necessário[47]. Como a dinâmica molecular tenta chegar ao equilíbrio termodinâmico, para representar essas propriedades termodinâmicas é utilizada a distribuição Maxwell-Boltzmann, como as simulações por MD podem ser preditivas, elas não somente explicam mas como conseguem mostrar visualmente alguns tipos de comportamento mediante esses resultados [60, 59, 47]

3.2.1 Equações de Movimento

Para um sistema molecular de N átomos interagentes tratados como partículas pontuais, cada qual com γ graus de liberdade, cujas respectivas posições e massas são \vec{r}_i e m_i . As equações de movimento podem ser escritas de várias maneiras [61]. Eventualmente a maneira mais fundamental é descrever o sistema pela Lagrangiana:

$$\mathcal{L}(q, \dot{q}) = \mathcal{K} - V, \quad (3.19)$$

onde a função Lagrangiana $\mathcal{L}(q, \dot{q})$ é definida em termos de energias cinética \mathcal{K} e potencial V do sistema. A energia cinética \mathcal{K} assume a forma

$$\mathcal{K} = \sum_{i=1}^N \sum_a p_{i\alpha}^2 / 2m, \quad (3.20)$$

onde p_i é o momento associado à partícula i . As equações de movimento podem ser descritas através do formalismo Lagrangeano,

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_k} \right) - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_k} = 0, \quad (3.21)$$

sendo q_k e \dot{q}_k coordenadas e velocidades generalizadas da partícula i se considerarmos um sistema de átomos, com coordenadas cartesianas r_i , temos

$$F_i = -\nabla_{r_i} V = -\nabla_i \mathcal{L} \quad (3.22)$$

Desde de que as forças que atuam entre os pares de átomos sejam conservativas, teremos uma f_{ij} com a seguinte forma:

$$f_{ij} = -\vec{\nabla}_i V(\vec{r}_{ij}), \quad (3.23)$$

sendo que $V_{ij} = V(\vec{r}_{ij})$ representa o potencial de interação entre as partículas i e j , e $\vec{r}_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ a distância entre elas. Logo, a força total que atua na partícula i será a soma da contribuição de cada uma das outras $N - 1$ partículas:

$$\vec{F}_i = \sum_{j=1}^{N-1} \vec{f}_{ij}, \quad \text{para } i \neq j. \quad (3.24)$$

Assim, substituindo Equação.(3.22) em Eq.(3.23) e, em seguida, na Eq.(3.24), obtém-se

$$m_i \ddot{\vec{r}}_i = \sum_{j=1}^{N-1} -\vec{\nabla}_i V(\vec{r}_{ij}), \quad (3.25)$$

que é a equação que rege o movimento das partículas. Para definirmos um campo de força, devemos especificar não apenas a forma funcional, mas também parâmetros de interação (k_i, σ_{ij} , etc), pois dois campos de força podem ter a mesma forma funcional, mas parâmetros diferentes[62]. Entretanto, elas também podem ser usadas para prever outras propriedades, como espectros moleculares do tipo vibracional ou rotacional [49], embora raramente possam prever com grande precisão.

Deve-se levar em conta que as formas funcionais utilizadas na mecânica molecular devem compatibilizar precisão e eficácia computacional, pois quanto mais sofisticado o sistema, maior é a performance exigida do computador. Com o crescimento do desempenho dos computadores, a mecânica molecular pode tratar de sistemas cada vez mais complexos. Outro aspecto importante envolve cálculos de minimização de energia, onde devemos ser capazes de calcular a primeira e segunda derivadas da energia com relação às coordenadas atômicas. Um conceito comum para a maioria dos campos de força é o tipo de átomo[47, 49].

Assim, na Mecânica Molecular, os campos de força são conjuntos de funções utilizadas para estabelecer equações que descrevem os potenciais de interação, os quais podem, ou não, estar associados à propriedades estruturais, bem como os comprimentos de ligação, os ângulos de ligação, flexão de ângulos, energias de torção e interações não ligadas [48, 58]. Para tal, é útil considerar a aproximação de Born-Oppenheimer, onde os elétrons ao redor do núcleo e o próprio núcleo são vistos (em conjunto) como uma esfera perfeita, nesse caso não são considerados efeitos eletrônicos; a energia de interação depende de parâmetros experimentais como constantes de força e valores de equilíbrio. Os termos que compõem o Campo de Força Universal (do inglês Universal Force Field, UFF) [62], usado neste trabalho para fazer as simulações das estruturas de carbono, bem como descrever as interações do mecanismo de retenção do grafeno e GO. Serão discutidos a seguir.

3.2.2 Campo de força universal e Aspectos da Mecânica Molecular

O campo de Força é descrito em termos de parâmetros usados para descrever as interações de um sistema de partículas com diversas contribuições, relativas apenas ao elemento, sua hibridização e sua conectividade. Em geral descrevem distância interatômicas, conjunto de ângulos de hibridização, parâmetros de Van der Waals, torção e barreiras de inversão e um conjunto de cargas nucleares efetivas[62].

$$E = E_l + E_\theta + E_\phi + E_\omega + E_{vdw} + E_{el}, \quad (3.26)$$

onde as interações consistem em alongamento de ligação (E_l), distorções angulares (E_θ), torção ângulo diedro (E_ϕ), e termos de inversão (E_ω), e as interações não ligadas consistem em termos

de van der Waals (E_{vdw}) e em termos eletrostáticos (E_{el}). Com base na Mecânica Molecular, a energia potencial de uma geometria arbitrária para uma molécula é escrita como uma superposição de várias interações de dois corpos, três corpos e até quatro corpos. Atualmente podem ser descritas e interpretadas por campos de forças em sistemas moleculares, em termos de 4 componentes de forças simples, intra e intermoleculares. As variações energéticas são associadas com o desvio dos comprimentos de ligações e dos ângulos dos seus valores de equilíbrio [62, 63].

Assim, teremos uma função que descreve como a energia do sistema muda em função das ligações. Existem termos no campo de força que descrevem a interação entre as partes não-ligadas do sistema. Logo as moléculas podem ser regidas pelas leis de Newton, ou seja, são tratadas como uma coleção de partículas mantidas unidas por forças harmônicas ou elásticas, associadas ao desvio dos comprimentos de ligações e dos ângulos dos seus valores de equilíbrio [64].

No caso mais completo, os potenciais de interação entre as partículas pode ser referido como “campo de força”, sendo sua proposta descrever a interação entre os átomos e moléculas do sistema com precisão [62]. O potencial relativo a estas interações assume a forma:

$$V(r) = \sum_{\text{ligacoes}} \frac{k_l}{2} (l_{ij} - l_{eq})^2 + \sum_{\text{angulos}} \frac{k_\theta}{2} (\theta_{ijk} - \theta_{eq})^2 + \sum_{\text{diedros}} \sum_n k_{\phi,n} [1 + \cos(n\phi_{ijkl} + \delta)] + \sum_{\text{improprio}} k_\omega (\omega - \omega_{eq}) + \sum_{ij} \epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_{ij} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_{ij}}, \quad (3.27)$$

onde $V(r)$ descreve a energia potencial em função da coordenada (\vec{r}) das N partículas sendo os quatro primeiros termos somatórios da equação acima denominados termos ligados, por referirem-se às interações entre os átomos de uma mesma molécula que estão ligados quimicamente e os demais termos potenciais não ligados.

O primeiro termo da Equação (3.27), representa as interações de valência, que consiste no alongamento da ligação entre os pares de átomos ligados, esse estiramento da ligação cresce à medida que o comprimento l se desvia do valor de equilíbrio l_{eq} como mostra na Figura (13).

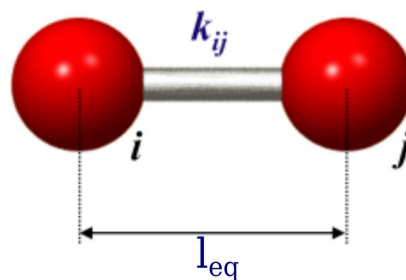


FIGURA 13 – Forma representativa da interação que descreve a ligação química entre um átomo i e um átomo j .

fonte : Adaptada de Theory of Potentials, 2007 [65].

O segundo termo da Equação (3.27), descreve a energia associada ao ângulo formado entre duas ligações químicas que compartilham um átomo comum. Tal ângulo é mostrado na Figura (14), para o conjunto de três átomos consecutivos i , j e k . O ângulo de ligação correspondente é indicado por θ_{eq} . O desvio dos ângulos de seus valores de referência também são usualmente descritos por um potencial harmônico, em que a intensidade dessa interação é indicada por K_θ .

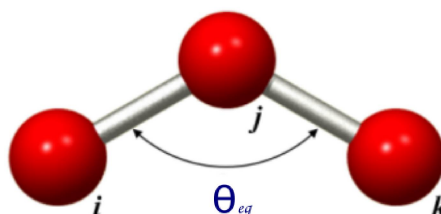


FIGURA 14 – Forma representativa da variação do ângulo entre a ligação química formada pelos átomos i e j e a ligação química formada pelos átomos k e j , em torno de um ângulo de equilíbrio θ_{eq} .

Fonte: : Adaptada de *Theory of Potentials*, 2007 [65].

O terceiro termo da Equação (3.27), descreve a torção que pode ocorrer em torno de uma ligação química. Esse movimento envolve um conjunto de quatro átomos sequencialmente ligados. A energia associada a essa torção varia em função do ângulo ϕ (ângulo diedro), determinado a partir do plano formado pelos três primeiros átomos da sequência com o plano formado pelos três últimos átomos dessa mesma sequência, conforme ilustrado na Figura (15), K_ϕ representa a intensidade da interação, n e δ representam, respectivamente, a multiplicidade da função e a constante de fase.

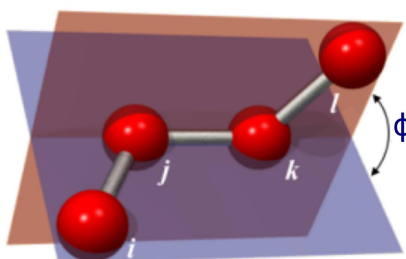


FIGURA 15 – Forma representativa da torção em uma sequência de quatro átomos definidos, i , j , k e l ligados entre si. Em que, a energia associada a esse movimento varia conforme Φ , que é o ângulo formado entre o plano determinado pelos átomos i , j e k e o plano definido por j , k e l .

Fonte: : Adaptada de *Theory of Potentials*, 2007 [65].

O quarto termo da Equação (3.27), está associado a torção imprópria que descreve a interação entre o átomo não pertencente ao plano formado por outros três, sendo todos os quatro ligados quimicamente como na Figura (16), nesse termo, K_ω indica a intensidade da interação e ω_{eq} é o ângulo formado entre os planos para o qual a energia é mínima.

No quinto termo da equação (3.27), temos um potencial associado, as interações de Van der Waals, são relacionadas como a combinação de forças atrativas e repulsivas entre

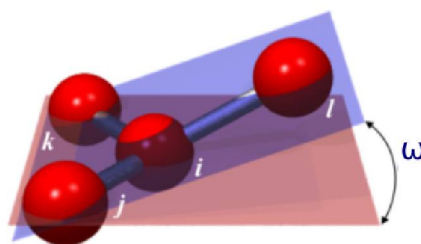


FIGURA 16 – Forma representativa da torção imprópria. O átomo i está posicionado fora do plano formado pelos átomos j , k e l . Com uma energia associada ao deslocamento planar, que pode variar conforme ω , que é o ângulo formado entre o plano determinado pelos átomos i , j e k e o plano definido por j , k e l .

Fonte: : Adaptada de *Theory of Potentials*, 2007 [65].

dois átomos, que não estão ligados entre si, em que a energia resultante dessa interação varia com a distância de separação entre os dois átomos. Essa energia é zero na distância infinita, mas conforme a separação diminui a energia diminui, passando por um mínimo e a partir daí aumentando rapidamente.

O potencial mais comum para modelar as interações de Van der Waals é conhecido como potencial de Lennard-Jones, que depende apenas de dois parâmetros. Onde ϵ_{ij} é profundidade do poço do potencial para a interação entre o átomo i e j , σ_{ij} o diâmetro de colisão para a qual a separação energia é zero e $r_{ij} = |r_i - r_j|$ é a distância de separação.

A parte atrativa do potencial $\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^6$ geralmente é validada experimentalmente. Diferentes potências são adequadas para a parte repulsiva, no entanto, $\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12}$ é usada com mais frequência, pois, como resultado, o potencial pode ser mais facilmente calculado, sendo o quadrado da parte atrativa. Comumente os parâmetros como σ_{ij} e ϵ_{ij} não são dados para um par específico, mas como um parâmetro do próprio átomo.

No sexto termo da Equação (3.27), temos um potencial associado as interações entre átomos não-ligados em um campo de força simples, os termos não-ligados são geralmente modelados usando um potencial Coulombiano para as interações eletrostáticas. Em sistemas moleculares, átomos mais eletronegativos atraem mais elétrons do que átomos menos eletronegativos, dando origem a uma distribuição desigual de carga na molécula. Essa distribuição pode ser representada de várias maneiras, mas uma das formas mais comuns é representar a distribuição de carga como cargas pontuais localizadas em toda a molécula, coincidindo principalmente com os núcleos dos átomos. Para íons, sua carga também é considerada uma carga pontual. A interação eletrostática, também conhecida como “interação de Coulomb” entre dois átomos, considerando entre átomos situados na mesma molécula ou em uma diferente.

Na Figura 17 q_i e q_j representam as cargas pontuais em dois átomos/moléculas, ϵ_0 é a permissividade do vácuo, e r_{ij} é a distância entre os átomos i e j . Esta é a expansão multipolar central, baseada nos momentos elétricos: monopolo, dipolo, quadrupolo e octopolo. O maior interesse está no primeiro momento elétrico não nulo (com menor ordem) [66].

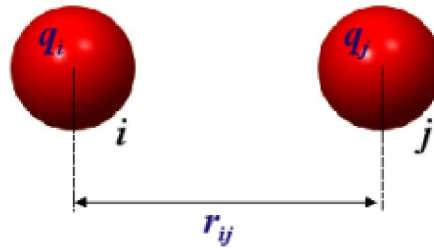


FIGURA 17 – A interação eletrostática entre dois átomos, na mesma molécula ou em outra molécula do espaço, é expressa usando a lei de Coulomb.

Fonte: : Adaptada de *Theory of Potentials*, 2007 [65].

Assim a Mecânica Molecular pode ser usada para estudar sistemas de moléculas que variam em tamanho e complexidade, desde sistemas pequenos até grandes sistemas com milhões de átomos, podendo ser aplicado em diversas áreas. O interesse físico em estudar problemas de muitos corpos aliado a disponibilidade computacional que temos hoje em dia, tornou mais eficaz e rápido. O estudo da MD, uma vez que o processo de integração das equações de movimento podem ser feito numericamente (Vide Seção a 3.2.3). Com isso é possível abrir um leque possibilidade para estudar diversos sistemas[62, 64, 63]. [62, 64, 63].

3.2.3 Integração das equações de Movimento

Existem vários métodos conhecidos para fazer integração das equações de movimento, entre eles, temos os principais algoritmos de Verlet (muito utilizado em MD), algoritmo de Beeman [67], algoritmo Leap-frog [68]. Em nossa simulação usamos o algoritmo de Verlet (1967) [69]. Dentre várias razões de sua utilização, podemos citar basicamente duas, a sua forma simples e a conservação da área do espaço de fase [47]. Este método baseia-se nas diferenças finitas, nos quais a integração é dividida em pequenos intervalos de tempo δt conhecidos como passos de integração, permitindo simular os movimentos de maior frequência do sistema, que na maioria das vezes são as vibrações das ligações. Para obtê-lo, expandimos em série de Taylor a coordenada r em torno de um tempo t , com um passo de tempo Δt ,

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{f(t)}{2m}\Delta t^2 + \frac{\Delta t^3}{3!}\ddot{r} + O(\Delta t^4), \quad (3.28)$$

$$r(t - \Delta t) = r(t) - v(t)\Delta t + \frac{f(t)}{2m}\Delta t^2 - \frac{\Delta t^3}{3!}\ddot{r} + O(\Delta t^4), \quad (3.29)$$

Por simplicidade omitiu-se os índices de cada átomo i . No entanto, cada equação resultante terá que ser resolvida simultaneamente para $x_i, y_i, z_i, V_{xi}, V_{yi}, V_{zi}$ e cada átomo, resultando em um sistema de $6N$ dimensões. Logo ao fazer a soma entre as equações (3.28) e (3.29). e isolando $r(t + \Delta)$, tem-se a equação resultante

$$r(t + \Delta t) + r(t - \Delta t) = 2r(t) + \frac{f(t)}{m}\Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad (3.30)$$

Ou

$$r(t + \Delta t) \approx 2r(t) - r(t - \Delta) + \frac{f(t)}{m} \Delta t^2, \quad (3.31)$$

assim utilizamos as posições e acelerações dos átomos no tempo t e as posições do passo anterior, $\vec{r}_i(t + \Delta t)$ para determinar as novas posições no tempo $t + \Delta t$, de acordo com a Equação 3.22 [47, 49]. O método de Verlet preserva a simetria de reversão temporal das equações de movimento hamiltonianas e tem um erro por passo de ordem $(\Delta t)^4$, enquanto requer apenas uma única determinação da força em cada partícula, que geralmente é o processo computacional. Observe que o algoritmo de Verlet não usa a velocidade para calcular a nova posição. no entanto, pode-se derivar a velocidade do conhecimento da trajetória, usando,

$$r(t + \Delta t) - r(t - \Delta) \approx 2v(t)\Delta t \quad (3.32)$$

ou

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta)}{2\Delta t} \quad (3.33)$$

Na prática, uma variante do algoritmo de Verlet, mais conveniente para ser implementado foi proposta por Swope, Andersen, Berens, e Wilson em 1982. Com a ajuda da forma explícita da velocidade acima, a fórmula para o *Velocity Verlet* é [69, 70],

$$r(t + \Delta t) \approx r(t) + v(t)\Delta t + \frac{\Delta t^2}{2m} f(t) \quad (3.34)$$

e

$$v(t + \Delta t) \approx v(t) + \frac{\Delta t}{2m} [f(t) + f(t + \Delta t)] \quad (3.35)$$

O passo de tempo Δt é escolhido para ser pequeno em comparação com a escala de tempo fundamental mais curta no Hamiltoniano, embora não tão pequeno a ponto de limitar a eficiência do programa. O método apresenta uma boa conservação de energia na ordem de dezenas de interações (erro no algoritmo $1/\Delta t^4$), apresentando assim, um desvio pequeno para longos tempo de simulação, e otimiza significativamente o processamento das interações, reduzindo a propagação do erro. Os valores de Δt não podem ser menores que 10^{-15} devido a limitações numérica. Alternativamente, pode-se usar um termostato para manter a temperatura em um valor desejado [47, 50, 49]

3.2.4 Termostato de Nosé-Hoover

A pressão e a temperatura precisam ser controladas em uma simulação para garantir que todos os as configurações do sistema estão no mesmo conjunto. Um método comum de controle de pressão e temperatura é o Termostato de Nosé-hoover. Um método do sistema estendido onde é possível realizar dinâmica molecular determinística a temperatura constante [49, 47].

Originalmente introduzido por Nosé e posteriormente desenvolvido por Hoover. A ideia é considerar que este Método, dimensiona as velocidades com base na interação com um

reservatório térmico externo [71]. Andersen desenvolveu um método de dimensionar as posições atômicas para obter uma pressão constante [49]. O banho de calor como parte integrante do sistema pela utilização inteligente de um lagrangiano estendido; isto é, um lagrangiano que contém as coordenadas e velocidades tradicionais e artificiais. A aplicação da lagrangiana estendida à abordagem foi introduzida por Andersen [47] no contexto de pressão constante em simulações MD.

Esta abordagem foi originalmente usada apenas para sistemas isotrópicos, até que Parrinello e Rahman refinaram ainda mais esse método, para permitir que a caixa de simulação mudasse de forma e tamanho de maneira anisotrópica [72, 73].

Atualmente, os métodos lagrangianos estendidos são amplamente utilizados não apenas para simulações em ensembles diferentes de NVE constante, mas também como uma abordagem estável e eficiente para realizar simulações em situações onde, em cada passo de tempo da simulação, é necessário realizar uma otimização, que pode ser um cálculo computacionalmente longa em cada passo de tempo [49, 47].

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 MODELAGEM DO SISTEMA

4.1.1 Protocolo de Simulação MD

Para iniciar uma simulação em MD, estabelecemos as configurações iniciais do sistema. Essa configuração pode ser obtida através de dados experimentais, a partir de um modelo teórico, ou de uma combinação de ambos. É também necessário designar velocidades iniciais aos átomos. Assim escolhemos o ensemble canônico NVT, usando o método de sistema estendido, também conhecido como termostato de Nosé-Hoover que é representado por um reservatório térmico, com inércia térmica que controla sua taxa de fluxo de temperatura. As velocidades de todas as partículas dependem de uma variável que através do acoplamento que o sistema original realiza uma troca dinâmica de energia com o reservatório [8]. Nosso sistema de simulação pode ser dividido em duas partes, a saber (1) Otimização de geometria e equilíbrio de cargas das membranas de grafeno e GO, (2) Adsorção física da água nas estruturas (membranas) termalizadas.

Na parte (1) cada sistema precisa inicialmente ter sua estrutura otimizada de acordo com o campo de força (modelo de interação) escolhido em conjunto com a equilíbrio de cargas parciais de todos os átomos de cada membrana. Esta última parte é fundamental pois embora todas as estruturas tenham carga total zero, elas possuem cargas parciais diferente de zero, por exemplo, nas hidroxilas, o hidrogênio tem uma carga parcial positiva enquanto o oxigênio negativa.

A otimização de geometria é feita a partir de um processo de minimização de energia, implementada no software livre LAMMPS [74]. O algoritmo é executado enquanto as forças entre átomos atingirem o equilíbrio.

4.1.2 Protocolo de Simulação do método de Monte Carlo (GCMC)

Para descrever o mecanismo de adsorção física da água nas membranas de grafeno e GO utilizamos como ferramenta o pacote de simulação LAMMPS versão 22Dez2022 [74]. Usando um módulo do LAMMPS que implementa o método de Monte Carlo no Ensemble Grande Canônico (GCMC) de átomos ou moléculas com um reservatório térmico de gás ideal (virtual) com temperatura T especificada e com um potencial químico μ , conforme discutido na referência [47]. Ele também modifica o sistema, através de translação, rotação, adição e remoção de moléculas, uma a uma, com intuito de encontrar a condição de equilíbrio do sistema. Para tornar os resultados mais compreensíveis e permitir uma futura comparação com resultados experimentais, iremos fixar a pressão do reservatório térmico, ao invés de fixar o potencial químico μ . Estas duas quantidades são completamente equivalentes para um gás ideal [47]

como pode ser visto pela equação

$$\mu = k_B T \ln \frac{\phi P \Lambda^3}{k_B T}, \quad (4.1)$$

em que k_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura, ϕ a fugacidade e Λ é o comprimento de Broglie térmico dado por

$$\Lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k_B T}}, \quad (4.2)$$

em que h é a constante de Planck e m é a massa da molécula de troca no GCMC, neste trabalho, a massa da molécula de água.

Para a descrição física das moléculas de H_2O , usamos o modelo SPC/E [75] e para as membranas de grafeno e GO, como indicado anteriormente, usamos o campo de força UFF[62].

Para criar as estruturas, utilizamos o software OVITO versão 3.7.12 [76], um software de visualização e análise para dados de saída gerados em dinâmica molecular, Monte Carlo atômico e outras simulações baseadas em partículas. Com as células unitárias necessárias já em formato PDB podemos então replicá-las para o tamanho desejado e convertê-las, através da ferramenta TopoTools [77] presente no software VMD [78], uma ferramenta de visualização e análise de resultados de simulações de dinâmica molecular, em arquivos de data legíveis pelo LAMMPS.

4.2 ADSORÇÃO FÍSICA DE ÁGUA EM MEMBRANAS DE GRAFENO

Nesta seção iremos discutir a adsorção da água em membranas de grafeno puro. Este caso inclui duas importantes simplificações quando comparada com o sistema de interesse. A primeira é que nenhum grupo funcional oxigenado foi anexado à membrana. A segunda simplificação é que não iremos incluir os sais na mistura. Este caso é importante pois nos dará uma boa referência sobre o papel do grafeno na adsorção da água.

A Figura 18 mostra esquematicamente o modelo proposto para o estudo de adsorção da água. A caixa de simulação contém duas folhas de grafeno separadas por uma distância L . A caixa tem condições de contorno periódicas nas três direções. A Figura 19 mostra as isotermas de adsorção da água em uma membrana de grafeno com separação entre as folhas de grafeno $L_1 = 6,61 \text{ \AA}$. Os pontos (círculos sólidos) coloridos se referem as simulações de GCMC para duas temperaturas distintas: $T = 300$ e 350 K . As curvas sólidas se referem aos respectivos ajuste de curvas para o modelo de *Langmuir*, discutido na Seção 2.4. Para este valor de L é formada uma única camada de moléculas de água.

A Figura 20 mostra uma fotografia (*Snapshot*) do estado do sistema no regime de saturação, $p = 10 \text{ atm}$ (pressão) e $L_1 = 6,61 \text{ \AA}$. Para este caso, observa-se a formação de uma única camada entre as folhas de grafeno, com uma grande ordenação entre as moléculas de água devido à formação de ligações (pontes) de hidrogênio, como visto no corte (interno).

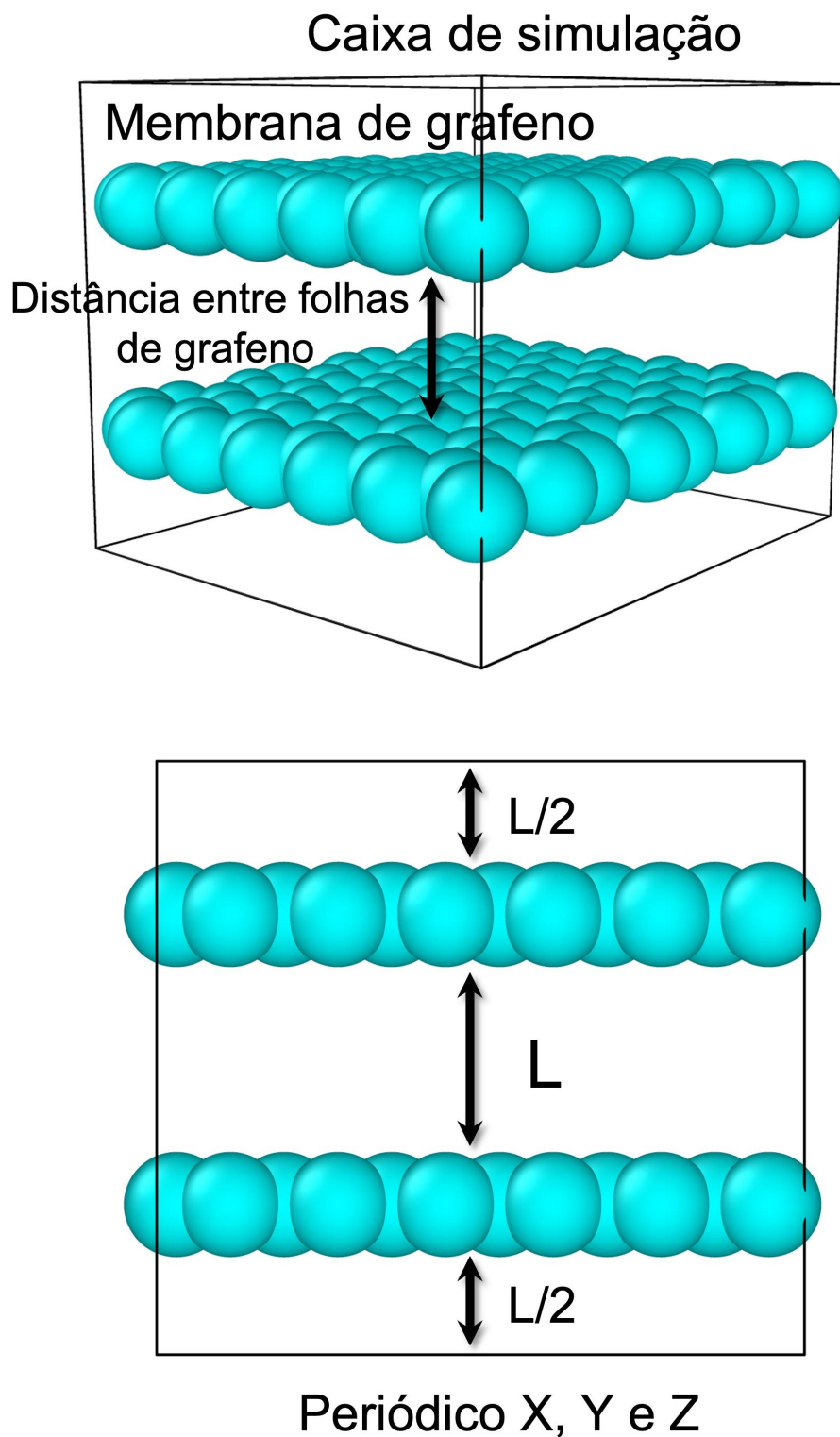


FIGURA 18 – Representação esquemática do modelo proposto para a membrana de grafeno (com 192 átomos de carbono para cada folha de grafeno). As folhas de grafeno estão separadas por uma distância L . A caixa de simulação possui condições de contorno periódicas nas três direções.

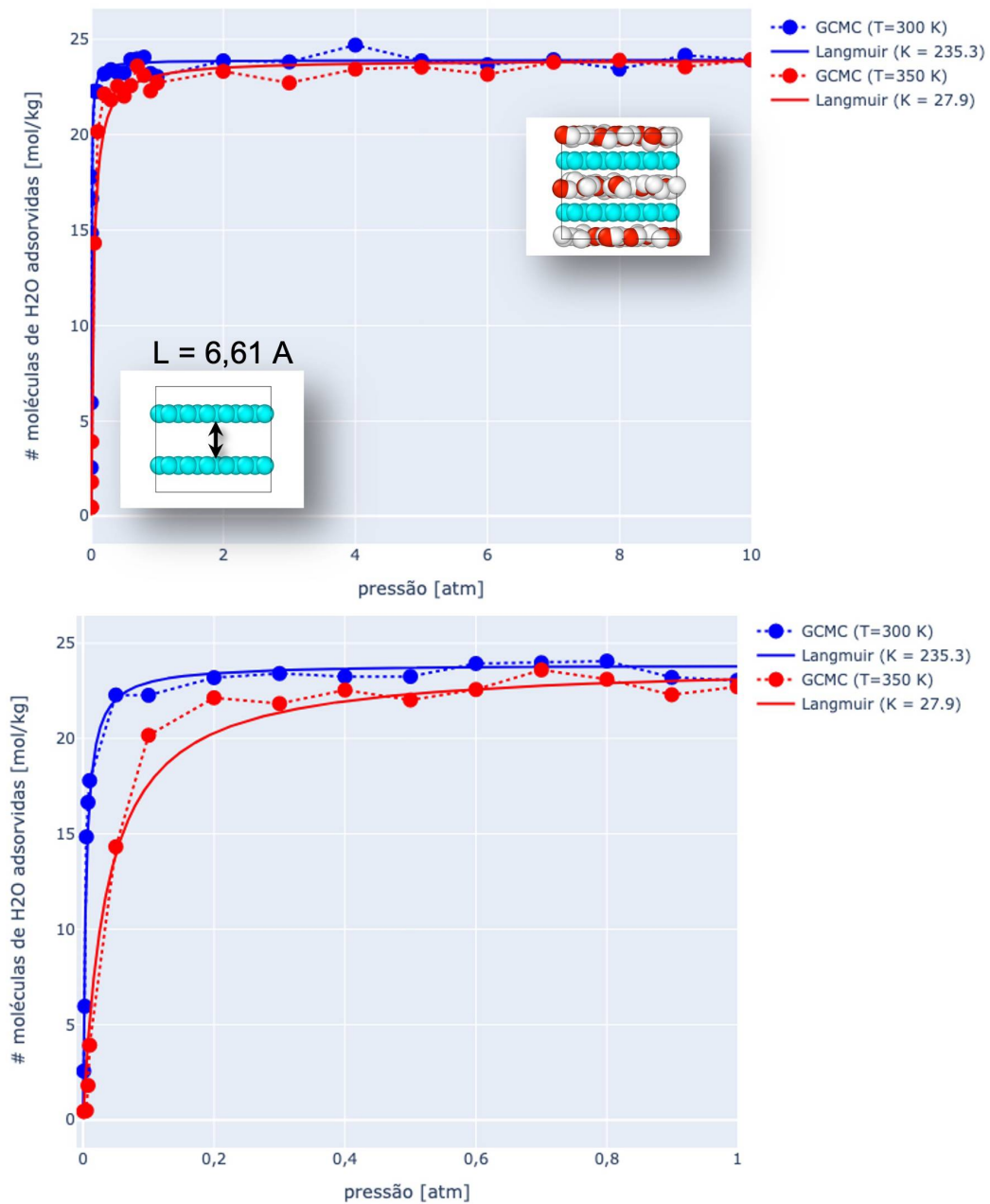


FIGURA 19 – Isothermas de adsorção da água em uma membrana de grafeno com separação entre as folhas de grafeno $L_1 = 6,61 \text{ \AA}$. Os pontos coloridos se referem as simulações de GCMC para duas temperaturas distintas: $T = 300$ e 350 K . As curvas solidas se referem aos respectivos ajuste de curvas para o modelo de Langmuir. Observe que para este valor de L é formada uma única camada de moléculas de água. A figura inferior é apenas um *zoom* da figura superior considerando a pressão entre 0 e 1 atm.

Caso 1 Regime de saturação

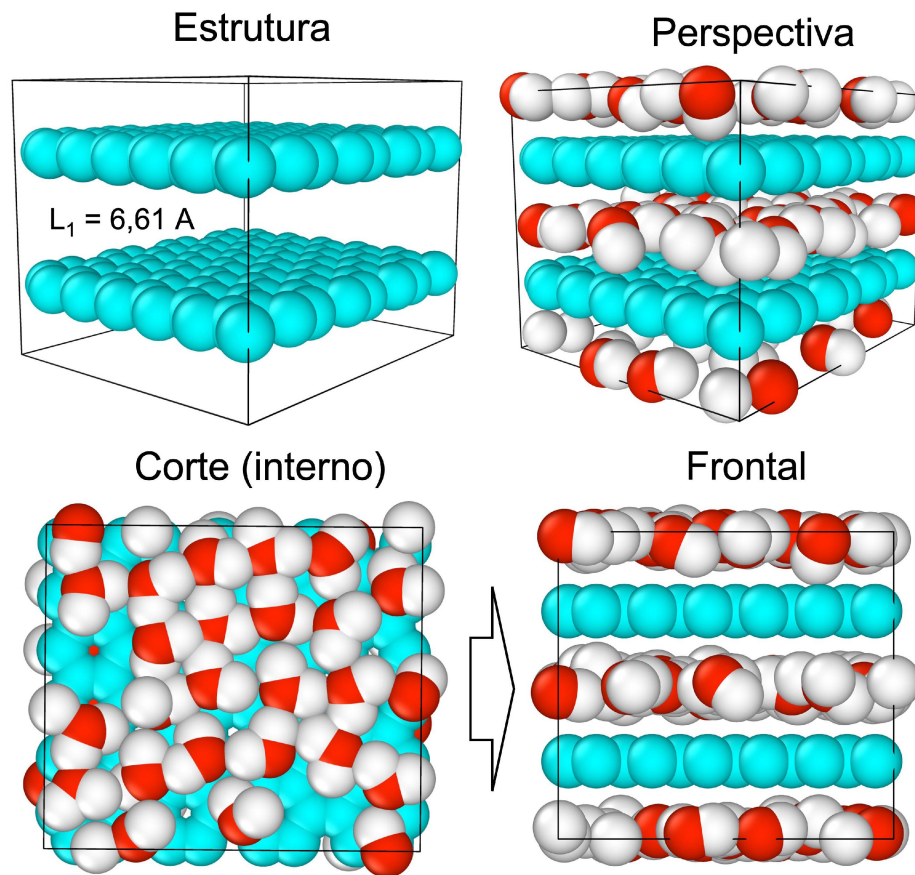


FIGURA 20 – *Snapshot* do regime de saturação para o caso $p = 10$ atm (pressão). Claramente há a formação de uma monocamada entre as folhas de grafeno. O corte (interno) evidencia a formação de pontes de hidrogênio entre as moléculas de água.

A Figura 21 mostra as isotermas de adsorção da água em uma membrana de grafeno com separação entre as folhas de grafeno $L_2 = 9,91 \text{ \AA}$ ($1,5\times$ maior que L_1). Os pontos (círculos sólidos) coloridos se referem as simulações de GCMC para duas temperaturas distintas: $T = 300$ e 350 K. As curvas sólidas se referem aos respectivos ajuste de curvas para o modelo de *Langmuir*, discutido na Seção 2.4. Para este valor de L é formada uma bicamada de moléculas de água.

O desacordo entre o modelo de *Langmuir* e a simulação era esperada, uma vez que o modelo tem como premissa a formação de uma única camada de adsorção. Para problemas de multicamadas outros modelos devem ser considerados [45]. Faremos uma análise geral das multicamadas no final deste capítulo, considerando os dois casos grafeno e GO.

A Figura 22 mostra uma fotografia (*Snapshot*) do estado do sistema no regime de saturação, $p = 10$ atm (pressão) e $L_2 = 9,91 \text{ \AA}$ ($1,5\times$ maior que L_1). Para este caso, observa-se a formação de uma bicamada entre as folhas de grafeno, mas com uma menor

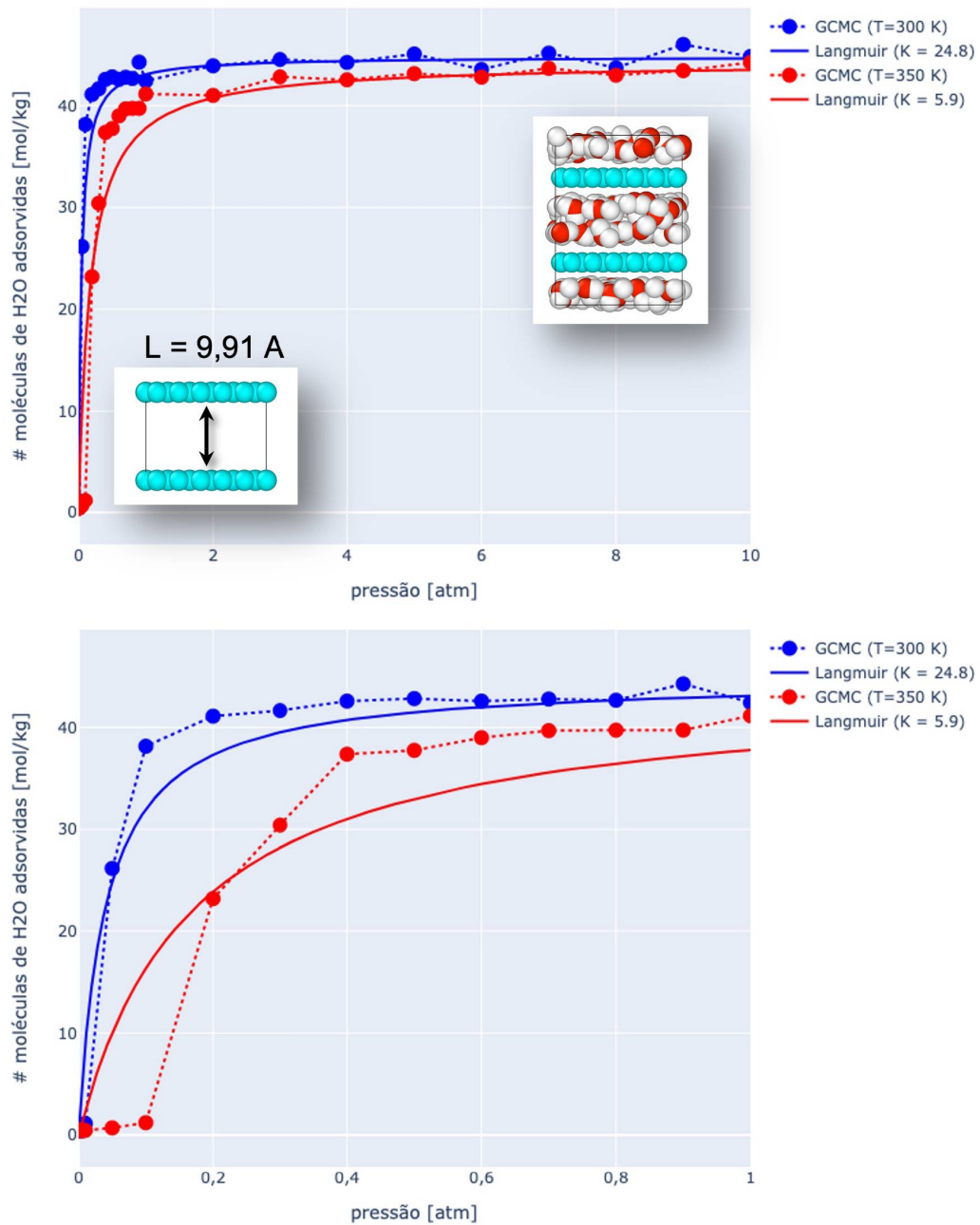


FIGURA 21 – Isothermas de adsorção da água em uma membrana de grafeno com separação entre as folhas de grafeno $L_2 = 9,91 \text{ \AA}$ ($1,5 \times$ maior que L_1). Os pontos coloridos se referem as simulações de Monte Carlo (GCMC) para duas temperaturas distintas: $T = 300$ e 350 K . As curvas solidas se referem aos respectivos ajuste de curvas para o modelo de *Langmuir*. Observações (i) que para este valor de L é formada duas camadas de moléculas de água; (ii) O modelo de *Langmuir* não modela adequadamente o caso com duas camadas. A figura inferior é apenas um *zoom* da figura superior considerando a pressão entre 0 e 1 atm.

ordenação entre as moléculas de água, quando comparado com o caso de monocamada. Ainda é possível observar formação de pontes de hidrogênio, como visto no corte (interno).

Caso 2 Regime de saturação

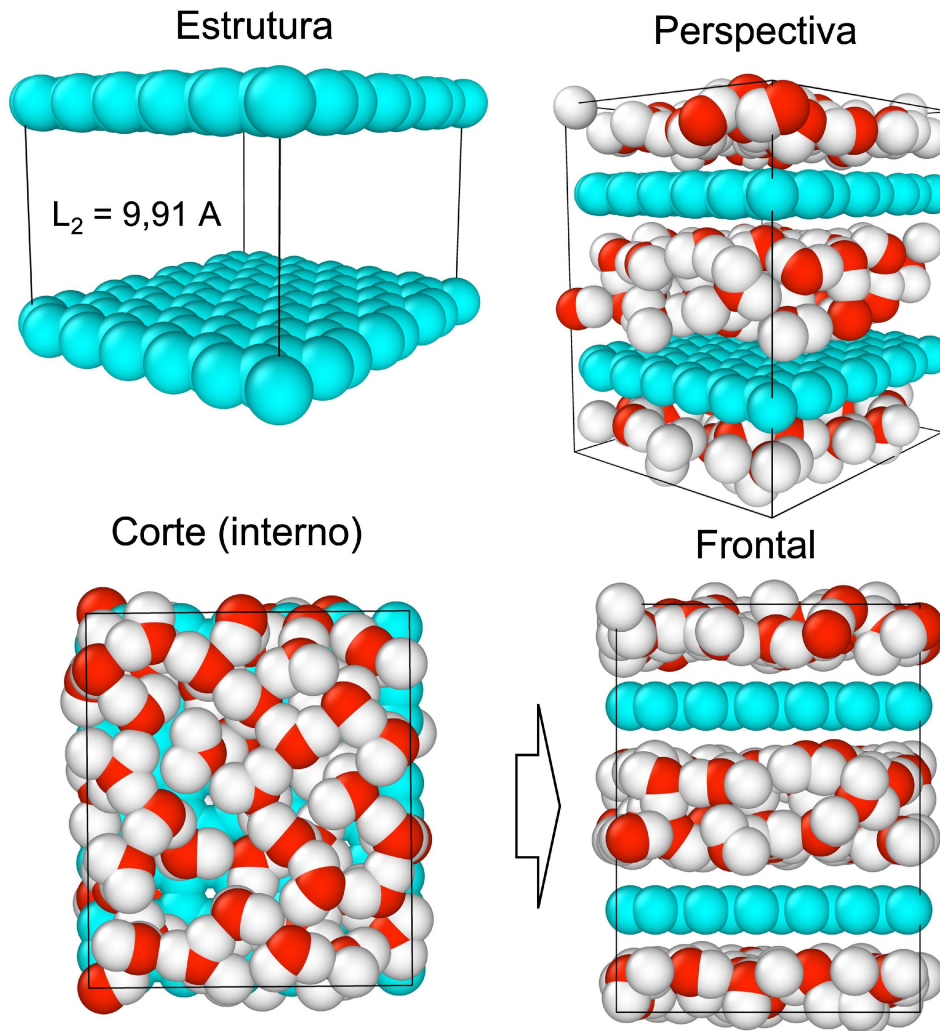


FIGURA 22 – *Snapshot* do regime de saturação para o caso $p = 10$ atm (pressão). Claramente há a formação de uma bicamada entre as folhas de grafeno, porém menos ordenada do que o caso de monocamada. O corte (interno) evidencia a formação de pontes de hidrogênio entre as moléculas de água.

A Figura 23 mostra as isotermas de adsorção da água em uma membrana de grafeno com separação entre as folhas de grafeno $L_3 = 13,22\text{Å}$ ($2\times$ maior que L_1). Os pontos (círculos sólidos) coloridos se referem as simulações de Monte Carlo (GCMC) para duas temperaturas distintas: $T = 300$ e 350 K. As curvas sólidas se referem aos respectivos ajuste de curvas para o modelo de *Langmuir*, discutido na seção 2.4. Para este valor de L é formada uma tricamada de moléculas de água. Assim como caso de bicamada, há um grande desacordo entre o modelo de *Langmuir* e a simulação.

Comparando os três casos verificamos que quanto maior a distância entre camadas,

maior é o valor de moléculas adsorvidas no regime de saturação. Algo contra-intuitivo em processos de adsorção de gases (adsorbatos na fase gasosa). Nestes casos o tamanho do poro é crucial e acima de um determinado valor a adsorção diminui. Esta formação de multicamadas é um resultado muito interessante e peculiar, a nossa interpretação é que este resultado está ligado a formação de pontes de hidrogênio, que forma camadas bidimensionais energeticamente favorável, assim, independente do tamanho do poro, a água irá ocupar todo o volume mantendo a densidade homogênea. Resultado similar foi observado experimentalmente em estruturas de carvão ativado [45]. Naquele caso também foi observado um fenômeno de histerese.

A Figura 24 mostra uma fotografia (*Snapshot*) do estado do sistema no regime de saturação, $p = 10$ atm (pressão) e $L_3 = 13,22 \text{ \AA}$ ($2 \times$ maior que L_1). Para este caso, observa-se a formação de uma tricamada entre as folhas de grafeno, com uma menor ordenação entre as moléculas de água, quando comparado com os casos de bicamada e monocamada. Ainda é possível observar formação de pontes de hidrogênio, como visto no corte (interno).

4.3 ADSORÇÃO FÍSICA DE ÁGUA EM MEMBRANAS DE ÓXIDO DE GRAFENO (GO)

Nesta seção iremos discutir a adsorção da água em membranas de óxido de grafeno (GO). Iremos considerar quatro casos (modelos) de GO, em que a diferença entre eles é o número de hidroxilas presentes no plano basal: go-01 (uma hidroxila), go-02 (duas hidroxilas), go-04 (quatro hidroxilas) e go-06 (seis hidroxilas). A figura 25 mostra esquematicamente as quatro estruturas de GO propostas para o estudo de adsorção da água. Este figura também ilustra o resultado do cálculo de carga parcial feito por dinâmica molecular utilizando o campo de força reativo UFF.

A Figura 26 mostra as isotermas de adsorção da água em uma membrana de óxido de grafeno (GO) para os quatro modelos considerado neste trabalho e com separação entre as folhas de GO $L_1 = 6,61 \text{ \AA}$. Os pontos (círculos sólidos) coloridos se referem as simulações de Monte Carlo (GCMC). As curvas sólidas se referem aos respectivos ajuste de curvas para o modelo de *Langmuir*, discutido na Seção 2.4. Para este valor de L é formada uma única camada de moléculas de água. Claramente com o aumento de hidroxilas na estrutura GO menor é o número de moléculas de águas adsorvidas para uma mesma temperatura e pressão. Outro ponto de destaque é que o modelo de *Langmuir* não fornece um bom ajuste para a temperatura de 350 K. Resultado similar também foi observado para o caso do grafeno puro discutido na seção anterior.

A Figura 27 mostra as isotermas de adsorção da água em uma membrana de óxido de grafeno (GO) para os quatro modelos considerado neste trabalho e com separação entre as folhas de GO $L_2 = 9,91 \text{ \AA}$. Os pontos (círculos sólidos) coloridos se referem as simulações de Monte Carlo (GCMC), mas para este caso não colocamos os ajustes de curva pois não há uma boa correspondência com a simulação. Novamente com o aumento de hidroxilas na estrutura GO, menor é o número de moléculas de águas adsorvidas para uma mesma temperatura e

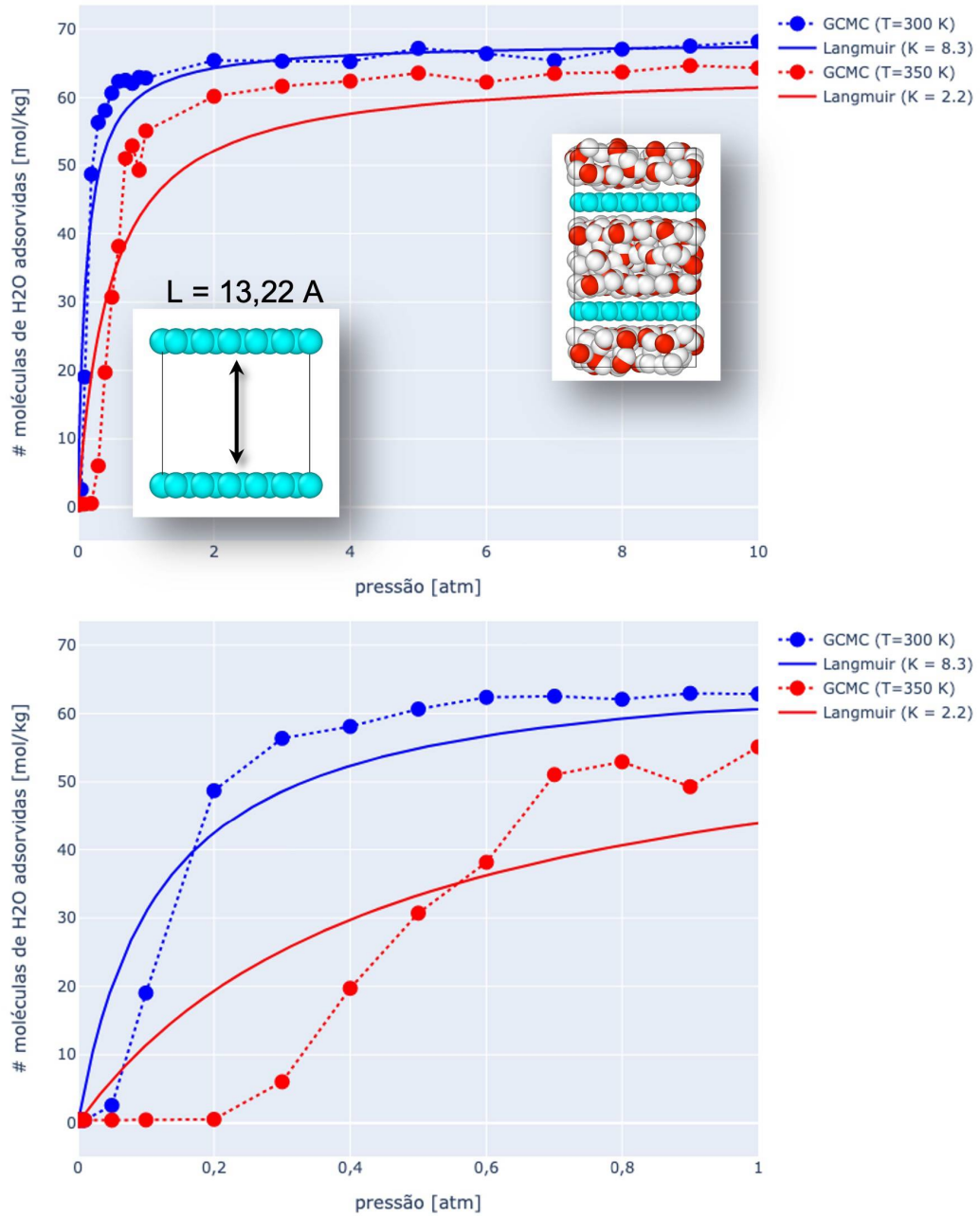


FIGURA 23 – Isothermas de adsorção da água em uma membrana de grafeno com separação entre as folhas de grafeno $L_3 = 13,22 \text{ \AA}$ ($2\times$ maior que L_1). Os pontos coloridos se referem as simulações GCMC para duas temperaturas distintas: $T = 300$ e 350 K . As curvas solidas se referem aos respectivos ajustes de curvas para o modelo de *Langmuir*. Observações: (i) Para este valor de L é formada três camadas de moléculas de água; (ii) O modelo de *Langmuir* não modela adequadamente o caso com três camadas. A figura inferior é apenas um zoom da figura superior considerando a pressão entre 0 e 1 atm.

Caso 3 Regime de saturação

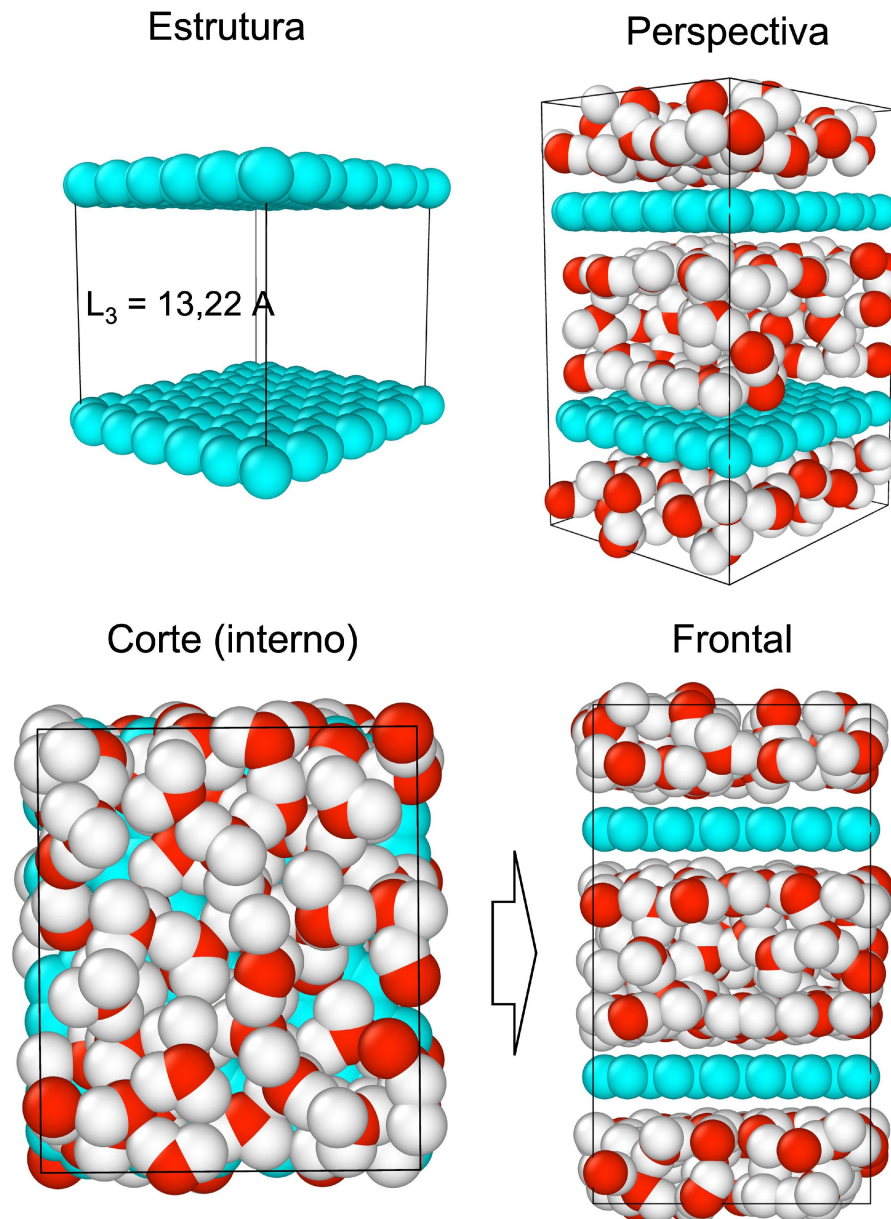


FIGURA 24 – *Snapshot* do regime de saturação para o caso $p = 10$ atm (pressão). Claramente há a formação de uma tricamada entre as folhas de grafeno, porém menos ordenada do que o caso de monocamada. O corte (interno) evidencia a formação de pontes de hidrogênio entre as moléculas de água.

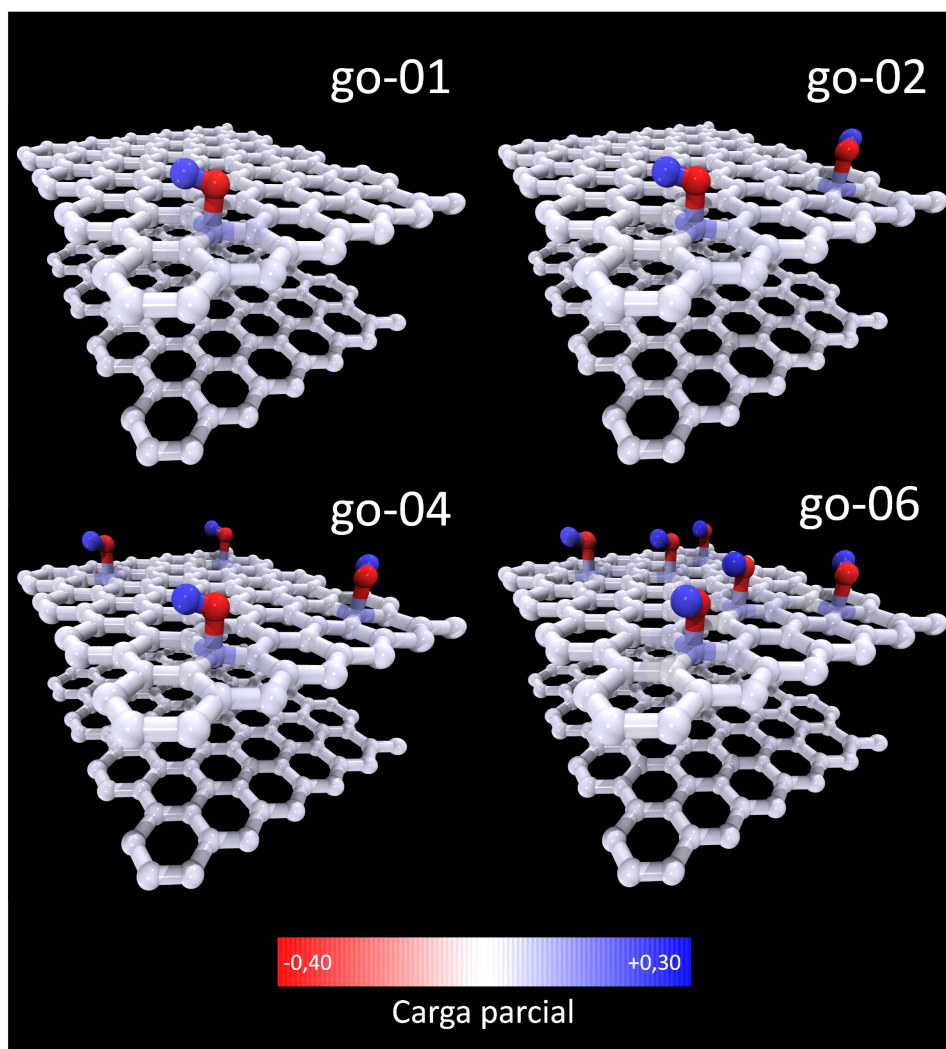


FIGURA 25 – Representação esquemática do modelo proposto para as membranas de óxido de grafeno (GO). As folhas de GO estão separadas por uma distância L . A caixa de simulação possui condições de contorno periódicas nas três direções. As cores representam as carga parciais em cada átomo na estrutura, em vermelho, os oxigênios das hidroxilas, em azul, os hidrogênios das hidroxilas e todos outros átomos são carbono.

pressão. Mas agora com $L_2 = 1,5 \times L_1$ observamos que a quantidade de molécula adsorvida quase dobrou. Outro ponto de destaque é o surgimento de dois regimes de adsorção para $T = 350$ K, primeiro regime para valores de pressão $< 0,1$ atm e o segundo regime para pressões acima de 0,5 atm.

A Figura 28 mostra as isotermas de adsorção da água em uma membrana de óxido de grafeno (GO) para os quatro modelos considerado neste trabalho e com separação entre as folhas de GO $L_3 = 13, 22$ Å. Os pontos (círculos sólidos) coloridos se referem as simulações GCMC, mas para este caso não colocamos os ajustes de curva pois não há uma boa correspondência com a simulação. Novamente com o aumento de hidroxilas na estrutura de GO, menor é o número de moléculas de águas adsorvidas para uma mesma temperatura e pressão. Contudo para $L_3 = 2 \times L_1$ observamos que a quantidade de molécula adsorvida quase triplicou. O ponto de destaque é o surgimento de dois regimes de adsorção, mas agora, para as duas temperaturas

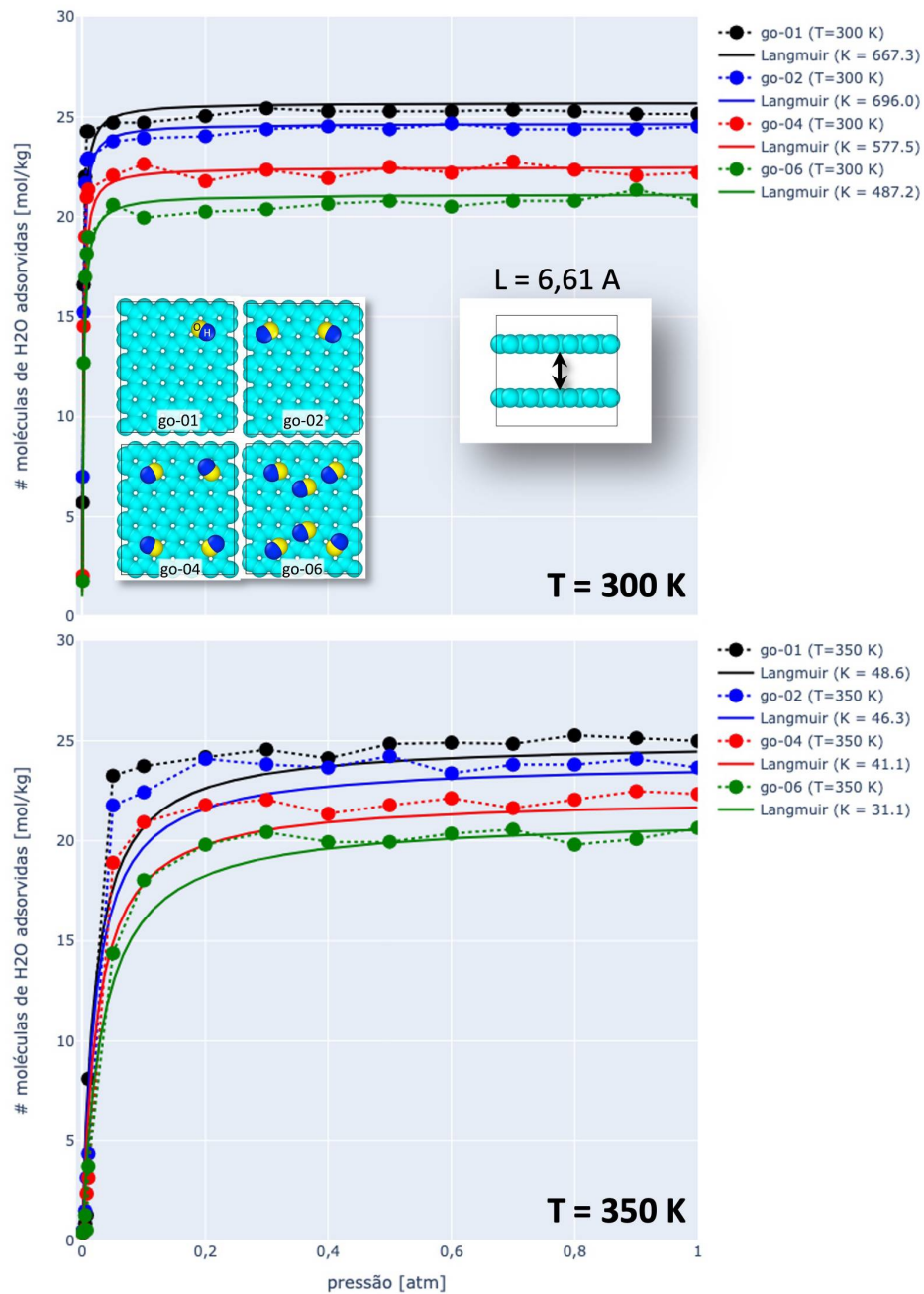


FIGURA 26 – Isothermas de adsorção da água em uma membrana de óxido de grafeno (GO) para os quatro modelos considerado neste trabalho, veja *inset* da figura, com uma separação entre as folhas de GO $L_1 = 6,61 \text{ \AA}$. Os pontos coloridos se referem as simulações GCMC. As curvas sólidas se referem aos respectivos ajuste de curvas para o modelo de Langmuir. Observe que para este valor de L é formada uma única camada de moléculas de água.

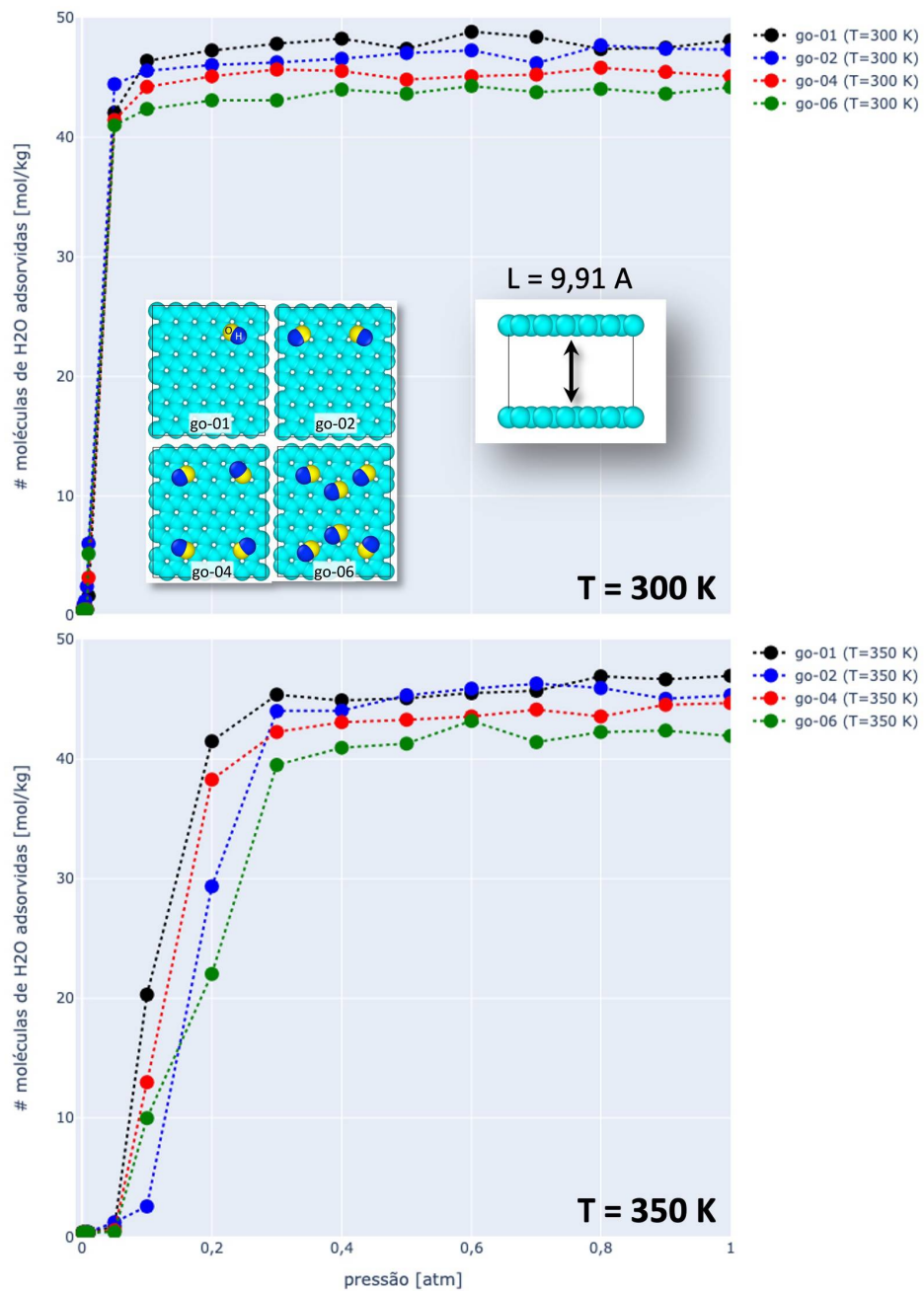


FIGURA 27 – Isothermas de adsorção da água em uma membrana de óxido de grafeno (GO) para os quatro modelos considerado neste trabalho, veja *inset* da figura, com uma separação entre as folhas de GO $L_2 = 9,91 \text{ \AA}$. Os pontos coloridos se referem as simulações GCMC.

$T = 300$ e 350 K, primeiro regime para valores de pressão $< 0,2$ atm e o segundo regime para pressões acima de $0,5$ atm.

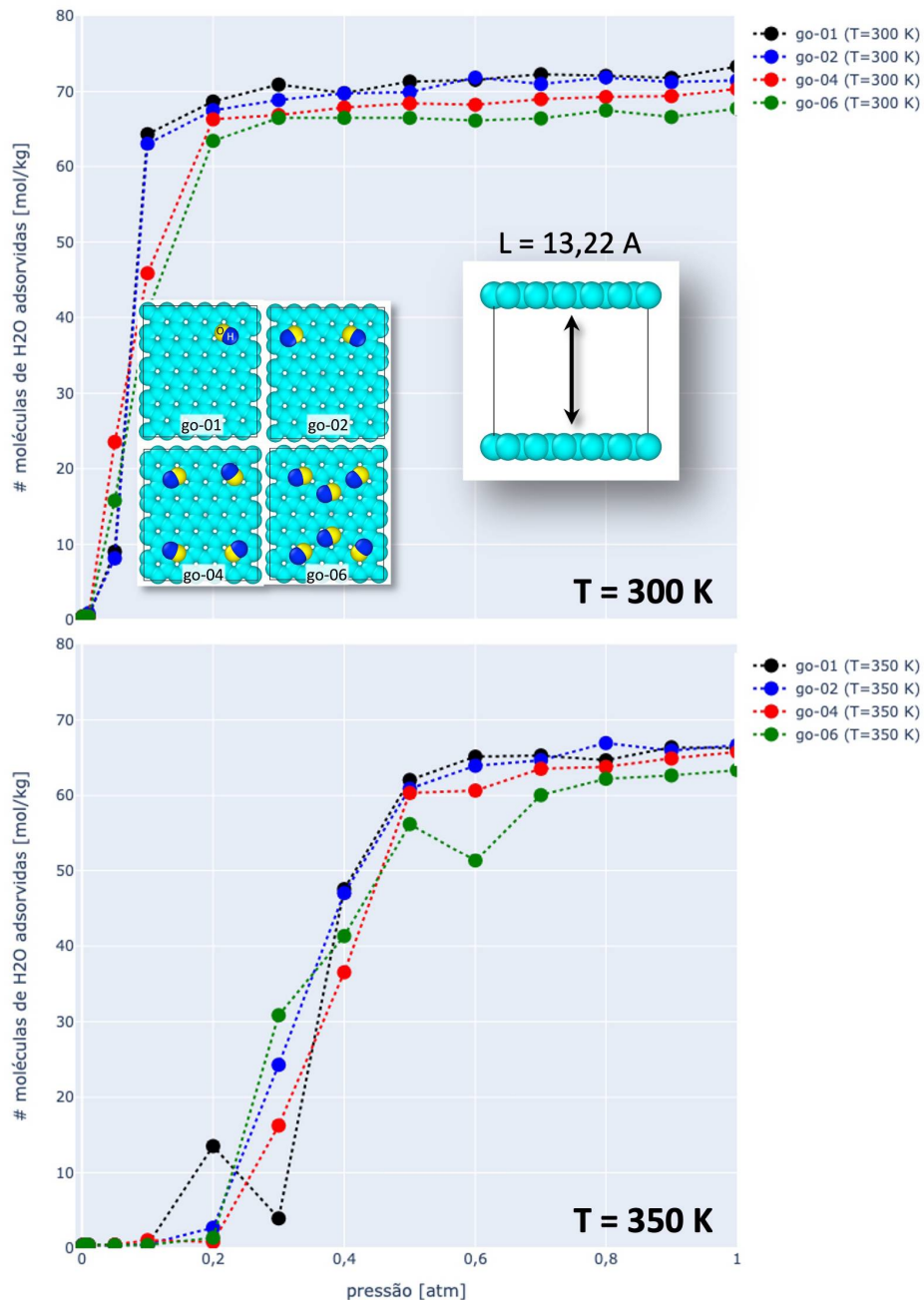


FIGURA 28 – Isothermas de adsorção da água em uma membrana de óxido de grafeno (GO) para os quatro modelos considerado neste trabalho, veja *inset* da figura, com uma separação entre as folhas de GO $L_3 = 13,22$ Å. Os pontos coloridos se referem as simulações GCMC.

A Figura 29 mostra o efeito do aumento do espaçamento entre folhas de GO para o caso go-06, para os outros 3 casos o mesmo padrão é observado. Nesta figura fica mais fácil de observar os diferentes regimes de preenchimento. Observamos que a quantidade adsorvida depende drasticamente do valor da pressão (p) considerada, para baixos valores de p a configuração L_1 é maior e no regime de saturação L_3 prevalece. Outra observação importante

é que o início do preenchimento (adsorção da água) aumenta conforme o espaçamento entre camadas aumenta. A nossa sugestão para este efeito é que o sistema precisa de uma pressão mínima para formar uma primeira camada de solvatação e a partir de desta o sistema tem energia suficiente para continuar adsorvendo. Cabe salientar que este fenômeno só foi observado, até onde sabemos, com a água [45]. (Vide Fig(4))

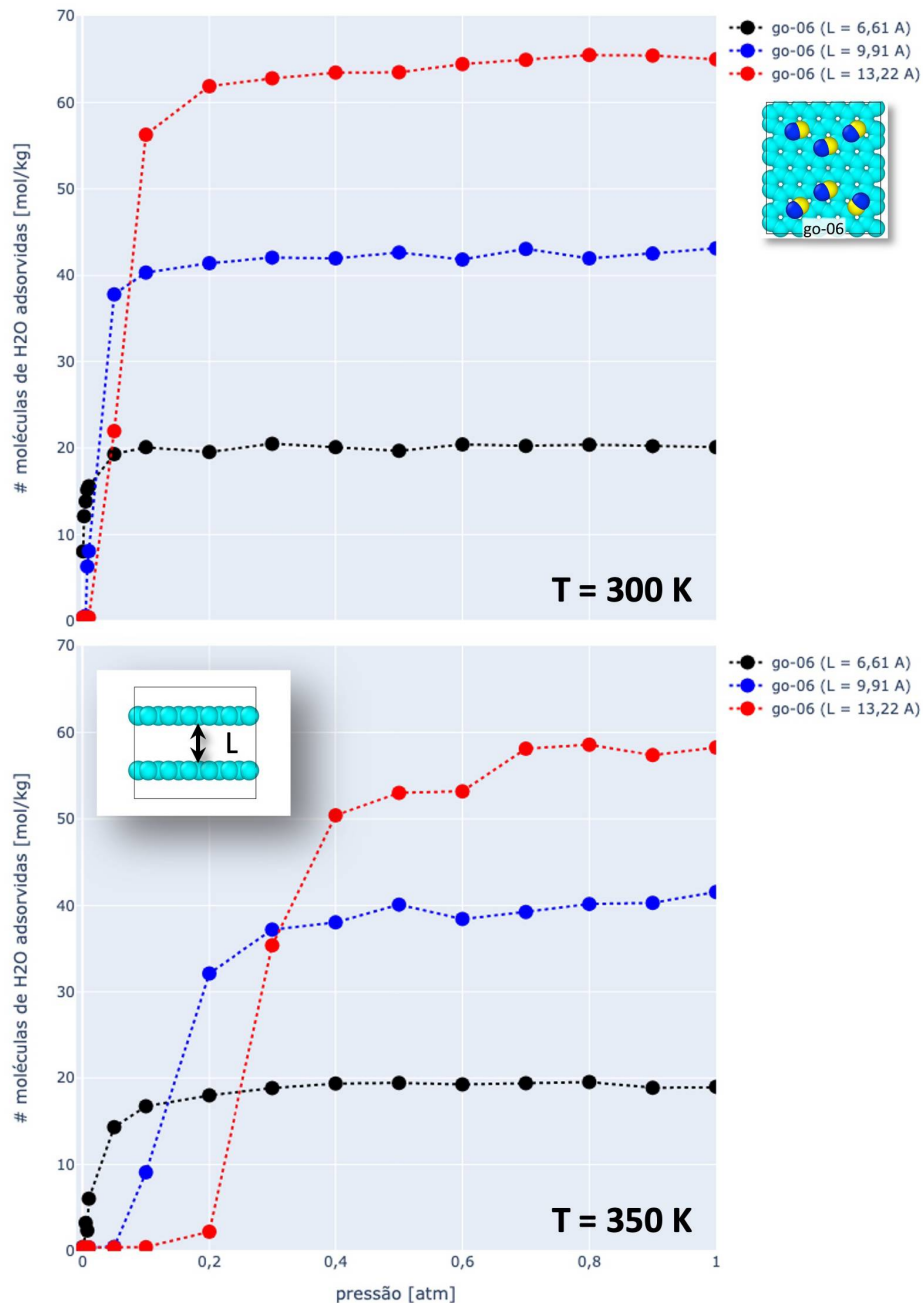


FIGURA 29 – Isothermas de adsorção da água em uma membrana de óxido de grafeno (GO) para os quatro modelos considerado neste trabalho, veja *inset* da figura, com uma separação entre as folhas de GO $L_1 = 6,61 \text{ \AA}$, $L_2 = 9,91 \text{ \AA}$, $L_3 = 13,22 \text{ \AA}$. Os pontos coloridos se referem as simulações GCMC.

A Figura 30 mostra *snapshots* do regime de saturação, $p = 10 \text{ atm}$ (pressão), para os quatro modelos considerados neste trabalho. Os átomos de oxigênio das hidroxilas estão em

amarelo e os hidrogênio em azul para facilitar a visualização. Observe que longe das hidroxilas, as moléculas de água formam uma rede organizada de pontes de hidrogênio e nas proximidades das hidroxilas esta organização é quebrada, com os hidrogênios da água virados para o oxigênio das hidroxilas. Este pode ser uma das explicações da redução na quantidade de água adsorvida com o aumento das hidroxilas nas estruturas.

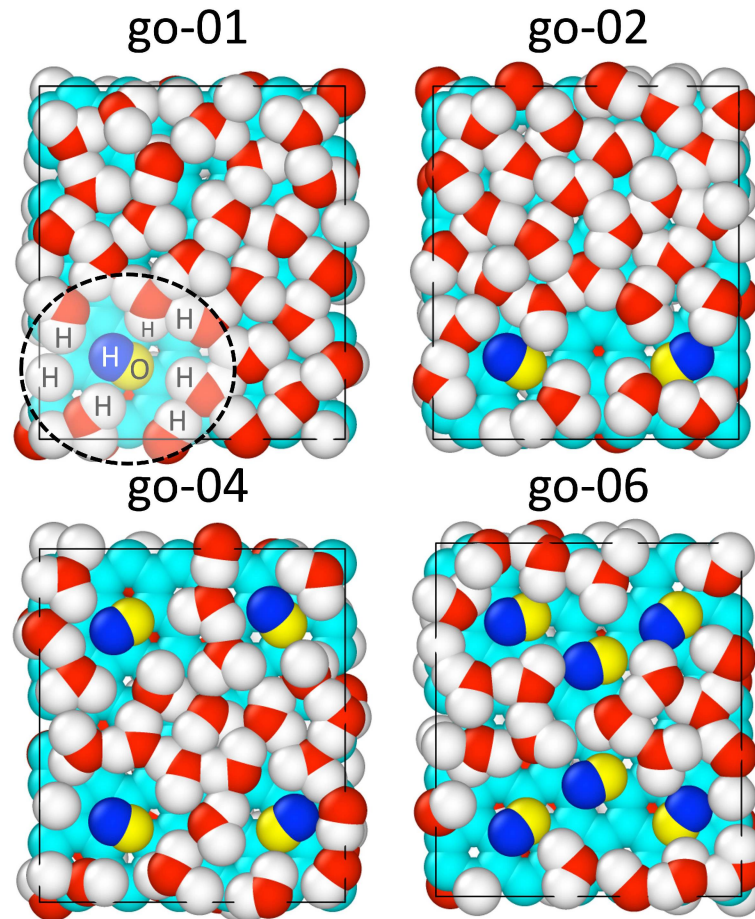


FIGURA 30 – *Snapshots* do regime de saturação, $p = 10$ atm (pressão), para os quatro modelos considerados neste trabalho. Os átomos de oxigênio das hidroxilas estão em amarelo e os hidrogênio em azul para facilitar a visualização. Longe das hidroxilas, as moléculas de água formam uma rede organizada de pontes de hidrogênio e nas proximidades das hidroxilas esta organização é quebrada, com os hidrogênios da água virados para o oxigênio das hidroxilas.

Embora tenhamos observado uma redução na quantidade adsorvida com o aumento dos grupos oxigenados, é fundamental observar que experimentalmente as folhas de grafeno puro possuem uma distância típica de $\approx 3,5$ Å, o que inviabilizaria o seu uso como membranas seletivas. Desta forma, a melhor alternativa, vista na literatura, é oxidar o grafeno puro tornando-o GO o qual possui o espaçamento adequado entre camadas para certas aplicações, como membranas seletivas.

5 CONCLUSÃO

5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho consideramos a adsorção da na membrana formada por multicamadas de grafeno (folhas de grafeno) e multicamadas de óxido de grafeno (GO). O sistema foi escolhido devido o desafio computacional e ainda com essas simplificações, foi possível observar o fenômeno de adsorção e obter resultados interessantes e inéditos.

Para a membrana de grafeno o resultado das isotermas mostram uma grande capacidade de adsorver moléculas de água. Esta afinidade energética entre grafeno e água já era conhecida (experimentalmente) na literatura. A novidade, não discutida na literatura, foi o surgimento de dois regimes de preenchimento, que dependem do espaçamento (L) entre camadas e da temperatura T . Quanto maior o valor de L e/ou T maior o valor da pressão necessária para haver o preenchimento. Mas no regime de saturação ($p > 1$ atm) a quantidade adsorvida cresce com L . Estes efeitos descritos acima são contra-intuitivos em processos de adsorção de gases (adsorbatos na fase gasosa). Nestes casos o tamanho do poro é crucial e acima de um determinado valor a adsorção tipicamente diminui.

No caso da membrana de GO consideramos quatro casos (modelos) de GO, com base no número de hidroxilas presentes no plano basal. Individualmente, as membranas de GO apresentaram o mesmo comportamento qualitativo das membranas de grafeno. Porém quantitativamente houve uma diferença considerável, quanto maior o número de de hidroxilas menor o valor da quantidade de água adsorvida. Uma explicação parcial pode ser associada a formação de uma rede organizada de pontes de hidrogênio nas proximidades das hidroxilas.

Esta pode ser uma das explicações da redução na quantidade de água adsorvida com o aumento das hidroxilas nas estruturas. Mas não é a única, devemos também considerar a redução da área acessível para as moléculas de água. Finalmente, gostaríamos de salientar que o modelo proposto na sua fase final, terá como objetivo tornar a simulação computacional um ingrediente fundamental para o desenvolvimento de membranas no processo de dessalinização da água, mais barato e também diminuindo etapas no processo experimental.

5.2 TRABALHOS FUTUROS

Quando se trata de seletividade de membranas o GO é um ótimo candidato devido a relação custo-benefício. A incorporação de materiais como zeólita e polissulfona oferece perspectivas promissoras para aprimorar a eficiência da membrana na retenção de sais em água diluída.

Avaliar a capacidade de saturação após ciclos e compreender o mecanismo de permeação são passos cruciais para analisar e otimizar o desempenho dessa membrana, contribuindo para avanços significativos em aplicações de tratamento de água.

Investigar diferentes proporções de óxido de grafeno, zeólita e polissulfona para otimizar a eficiência da membrana na retenção de sais. Avaliação das propriedades físicas e químicas dos materiais de composição afetam o desempenho da membrana.

Realizar análises detalhadas para entender o mecanismo de adsorção dos sais pelos diferentes componentes da membrana. Utilizar técnicas avançadas, como modelagem molecular, para investigar interações moleculares.

Investigar os mecanismos de permeação para determinar como cada componente da membrana contribui para o processo. Identificando se há preferência seletiva para determinados íons ou se a membrana é eficaz na retenção de todos os sais.

Comparar o desempenho da membrana de óxido de grafeno composto com zeólita e polissulfona em relação a outras tecnologias existentes no tratamento de água.

Ao abordar esses pontos, será possível obter uma compreensão mais abrangente do potencial das membranas à base de óxido de grafeno para a remoção seletiva de sais em água, contribuindo assim para aplicações futuras e avanços na área de tratamento de água.

REFERÊNCIAS

- [1] “Water-related challenges”. Em: **United Nations** (2007). URL: <https://www.un.org/en/global-issues/water> (ver p. 13).
- [2] ALMEIDA J. P et al. “Eficiência de um sistema piloto de dessalinização de água salobra”. Em: **Engenharia Sanitária e Ambiental** 25.1 (2020), pp. 107–114. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1413-41522020181646> (ver pp. 13, 14).
- [3] YANG L et al. “Recent Advances in Graphene Oxide Membranes for Nanofiltration”. Em: **ACS Applied Nano Materials** 5.3 (2022), pp. 3121–3145. DOI: [10.1021/acsnam.1c04469](https://doi.org/10.1021/acsnam.1c04469) (ver pp. 13, 14, 16).
- [4] FRITZAMANN C et al. “State-of-the-art of reverse osmosis desalination”. Em: **Desalination** 216.1 (2007), pp. 1–76. ISSN: 0011-9164. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.12.009> (ver pp. 14, 19).
- [5] KIM S et al. “Non-swelling graphene oxide-polymer nanocomposite membrane for reverse osmosis desalination”. Em: **Journal of Membrane Science** 562 (2018), pp. 47–55. ISSN: 0376-7388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.05.029> (ver p. 14).
- [6] MCCUTCHEON J. R e ELIMELECH M. “Influence of concentrative and dilutive internal concentration polarization on flux behavior in forward osmosis”. Em: **Journal of Membrane Science** 284.1 (2006), pp. 237–247. ISSN: 0376-7388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.07.049> (ver p. 14).
- [7] LI L et al. “A dual-confined lithium nucleation and growth design enables dendrite-free lithium metal batteries”. Em: **Journal of Materials Chemistry A** (2022). DOI: [10.1039/D2TA01536F](https://doi.org/10.1039/D2TA01536F) (ver p. 14).
- [8] BORGES D.D et al. “Insights on the mechanism of water-alcohol separation in multilayer graphene oxide membranes: Entropic versus enthalpic factors”. Em: **Carbon** (2018), pp. 280–286. ISSN: 00086223. DOI: [10.1016/j.carbon.2017.11.020](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.11.020) (ver pp. 14, 16, 18, 45).
- [9] ZENG H et al. “Ag₂CO₃@UiO-66-NH₂ embedding graphene oxide sheets photocatalytic membrane for enhancing the removal performance of Cr(VI) and dyes based on filtration”. Em: **Desalination** 491 (2020), p. 114558. ISSN: 0011-9164. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114558> (ver p. 14).
- [10] ZHANG Z et al. “Bioinspired Graphene Oxide Membranes with pH-Responsive Nanochannels for High-Performance Nanofiltration”. Em: **ACS Nano** 15.8 (2021), pp. 13178–13187. DOI: [10.1021/acsnano.1c02719](https://doi.org/10.1021/acsnano.1c02719) (ver p. 14).

- [11] ZHANG C et al. “Bioinspired Pressure-Tolerant Asymmetric Slippery Surface for Continuous Self-Transport of Gas Bubbles in Aqueous Environment”. Em: **ACS Nano** 12.2 (2018), pp. 2048–2055. DOI: [10.1021/acsnano.8b00192](https://doi.org/10.1021/acsnano.8b00192) (ver p. 14).
- [12] NAIR R. R et al. “Unimpeded Permeation of Water Through Helium-Leak-Tight Graphene-Based Membranes”. Em: 335.6067 (2012). DOI: [DOI:10.1126/science.1211694](https://doi.org/10.1126/science.1211694) (ver p. 14).
- [13] QALYOUBI L, ALOTHMAND A e AL-ASHEH S. “Recent progress and challenges on adsorptive membranes for the removal of pollutants from wastewater. Part I: Fundamentals and classification of membranes”. Em: *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering* 3 (2021), p. 100086. ISSN: 2666-0164. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2021.100086> (ver p. 16).
- [14] BAKER R. W. *Membrane technology and applications*. John Wiley & Sons, 2024 (ver p. 16).
- [15] HABERT A. C, BORGES C. P e NOBREGA R. *Processos de Separação por Membranas*. Vol. 3. Editora e-papers, 2006 (ver p. 16).
- [16] GEIM A. K e NOVOSELOV K. S. “The rise of graphene”. Em: **Nature Materials** (2010), pp. 11–19. DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat1849> (ver pp. 17, 18).
- [17] NOVOSELOV K. S et al. “Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene”. Em: **Nature** 438.7065 (2005), pp. 197–200. DOI: <https://doi.org/10.1038/nature04233> (ver p. 17).
- [18] SILVA NETA V. M. “Introdução á Física e Aplicações do grafeno”. Em: **RIU- Repositório institucional da UFAM** (2016). URL: <http://riu.ufam.edu.br/handle/prefix/5105> (ver p. 17).
- [19] CASTRO NETO A. H et al. “The electronic properties of graphene”. Em: **Reviews of modern physics** 81.1 (2009), p. 109. DOI: [10.1103/RevModPhys.81.109](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109) (ver p. 17).
- [20] NOVOSELOV K. S et al. “Two-dimensional atomic crystals”. Em: **Proceedings of the National Academy of Sciences** 102.30 (2005), pp. 10451–10453. DOI: <https://doi.org/10.1073/pnas.0502848102> (ver p. 17).
- [21] NOVOSELOV K. S et al. “Electric field effect in atomically thin carbon films”. Em: **science** 306.5696 (2004), pp. 666–669. DOI: [DOI:10.1126/science.1102896](https://doi.org/10.1126/science.1102896) (ver p. 17).
- [22] WALLACE P. R. “The band theory of graphite”. Em: **Physical review** 71.9 (1947), p. 622. DOI: [10.1103/PhysRev.71.622](https://doi.org/10.1103/PhysRev.71.622) (ver p. 18).
- [23] LIU G, JIN W e XU N. “Graphene-based membranes”. Em: *Chem. Soc. Rev* 44 (15 2015), pp. 5016–5030. DOI: [10.1039/C4CS00423J](https://doi.org/10.1039/C4CS00423J) (ver p. 18).

- [24] ZAABA N. I et al. "Synthesis of graphene oxide using modified hummers method: solvent influence". Em: *Procedia engineering* 184 (2017), pp. 469–477. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.04.118> (ver p. 18).
- [25] HUMMERS W. S e OFFEMAN R. E. "Preparation of Graphitic Oxide". Em: *Journal of the American Chemical Society* 80.6 (1958), pp. 1339–1339. DOI: [10.1021/ja01539a017](https://doi.org/10.1021/ja01539a017) (ver pp. 18, 19).
- [26] STANKOVICH S et al. "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide". Em: *Carbon* 45.7 (2007), pp. 1558–1565. ISSN: 0008-6223. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.034> (ver pp. 18, 19).
- [27] AN D et al. "Separation Performance of Graphene Oxide Membrane in Aqueous Solution". Em: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 55.17 (2016), pp. 4803–4810. DOI: [10.1021/acs.iecr.6b00620](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b00620) (ver p. 18).
- [28] SUN P et al. "Selective Ion Penetration of Graphene Oxide Membranes". Em: *ACS Nano* 7.1 (2013). PMID: 23214493, pp. 428–437. DOI: [10.1021/nm304471w](https://doi.org/10.1021/nm304471w) (ver p. 18).
- [29] ZUNITA M et al. "Ionic Liquid Membrane for Carbon Capture and Separation". Em: *Separation & Purification Reviews* 51.2 (2022), pp. 261–280. DOI: [10.1080/15422119.2021.1920428](https://doi.org/10.1080/15422119.2021.1920428) (ver p. 19).
- [30] WANG G et al. "Synthesis and characterisation of hydrophilic and organophilic graphene nanosheets". Em: *CARBON* 47.5 (2009), pp. 1359–1364. ISSN: 0008-6223. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.01.027> (ver p. 19).
- [31] MAKERTIHARTHA I. G. B. N et al. "Ionic Liquid Membrane for Carbon Capture and Separation". Em: *Journal of Physics: Conference Series* 877 (2017), p. 012076. DOI: [DOI:10.1088/1742-6596/877/1/012076](https://doi.org/10.1088/1742-6596/877/1/012076) (ver p. 19).
- [32] LI W et al. "Atomic insight into water and ion transport in 2D interlayer nanochannels of graphene oxide membranes: Implication for desalination". Em: *Journal of Membrane Science* 596 (2020), p. 117744. ISSN: 0376-7388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117744> (ver p. 19).
- [33] GREGG S. J e SING K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press, 1982 (ver pp. 19, 20, 22).
- [34] WORCH E. "Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling". Em: (2012). DOI: [doi:10.1515/9783110240238](https://doi.org/10.1515/9783110240238). URL: <https://doi.org/10.1515/9783110240238> (ver p. 19).
- [35] DOTTO G. L e MCKAY G. "Current scenario and challenges in adsorption for water treatment". Em: *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8.4 (2020), p. 103988. ISSN: 2213-3437. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103988> (ver p. 20).

- [36] TREYBAL R. E. “Mass transfer operations”. Em: *Chemical engineering series* 466 (1980), pp. 493–497 (ver p. 20).
- [37] THOMMES M. “Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials”. Em: *Chemie Ingenieur Technik* 82.7 (2010), pp. 1059–1073. DOI: <https://doi.org/10.1002/cite.201000064> (ver p. 20).
- [38] LOWELL S et al. *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. Springer Science, 2004 (ver pp. 20, 22).
- [39] ROUQUEROL F e ROUQUEROL Jean. *Adsorption by Powders and Porous Solids*. Academic Press, 1999. ISBN: 978-0-12-598920-6. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-598920-6.X5000-3> (ver pp. 20, 22).
- [40] LUZ A. D. “Aplicação de coluna de adsorção em leito fixo para a remoção de compostos BTX multicomponentes presentes em efluentes petroquímicos”. Em: (2012). URL: <http://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/100668> (ver p. 20).
- [41] ALOTHMAN Z. A. “A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials”. Em: *Materials* 5.12 (2012), pp. 2874–2902. ISSN: 1996-1944. DOI: [10.3390/ma5122874](https://doi.org/10.3390/ma5122874). URL: <https://www.mdpi.com/1996-1944/5/12/2874> (ver p. 21).
- [42] AL-GHOUTI M. A e DA' ANA D. A. “Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review”. Em: *Journal of Hazardous Materials* 393 (2020), p. 122383. ISSN: 0304-3894. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383> (ver p. 21).
- [43] THOMMES M et al. “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)”. Em: *Pure and Applied Chemistry* 87.9-10 (2015), pp. 1051–1069. DOI: [doi:10.1515/pac-2014-1117](https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117) (ver p. 21).
- [44] LIMOUSIN G et al. “Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement”. Em: *Applied Geochemistry* 22.2 (2007), pp. 249–275. ISSN: 0883-2927. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.09.010> (ver p. 22).
- [45] BRUNAUER S et al. “On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases”. Em: *Journal of the American Chemical Society* 62.7 (1940), pp. 1723–1732. DOI: [10.1021/ja01864a025](https://doi.org/10.1021/ja01864a025) (ver pp. 22, 23, 49, 52, 59).
- [46] BRUNAUER S, EMMETT P. H e TELLER E. “Adsorption of Gases in Multimolecular Layers”. Em: *Journal of the American Chemical Society* 60.2 (1938), pp. 309–319. DOI: [10.1021/ja01269a023](https://doi.org/10.1021/ja01269a023) (ver p. 22).
- [47] FRENKEL D e SMIT B. “Understanding Molecular Simulation”. Em: *Elsevier* (). DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-267351-1.X5000-7> (ver pp. 27, 30, 32–34, 36–38, 42–45).

- [48] MORGON N. H e COUTINHO K. “Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular”. Em: **Editora Livraria da Física** (2007) (ver pp. 27, 36, 38).
- [49] ALLEN M. P e TILDESLEY D. J. “Simulação computacional de líquidos”. Em: (2017) (ver pp. 27, 30, 36, 38, 43, 44).
- [50] PATHRIA R. K. *Statistical mechanics*. **Elsevier**, 2016 (ver pp. 27, 43).
- [51] Metropolis N. “The beginning”. Em: **Los Alamos Science** 15 (1987), pp. 125–130 (ver p. 27).
- [52] METROPOLIS N e ULAM S. “The monte carlo method”. Em: **Journal of the American statistical association** 44.247 (1949), pp. 335–341 (ver p. 27).
- [53] METROPOLIS N et al. “Equation of state calculations by fast computing machines”. Em: **The journal of chemical physics** 21.6 (1953), pp. 1087–1092 (ver p. 28).
- [54] FRANK A. C. “Simulações de Monte Carlo Cinético dos primeiros estágios da eletrodeposição de Co e Cu”. Tese de dout. Universidade de São Paulo, 2015. DOI: <https://doi.org/10.11606/T.46.2016.tde-14092016-085714> (ver p. 28).
- [55] CEZAR H. M. “Implementação do método Parallel Tempering Monte Carlo para o estudo de propriedades termodinâmicas de nanoclusters”. Tese de dout. Universidade de São Paulo, 2015. DOI: <https://doi.org/10.11606/D.76.2015.tde-16032015-135026> (ver p. 30).
- [56] DUBBELDAM D et al. “RASPA: molecular simulation software for adsorption and diffusion in flexible nanoporous materials”. Em: **Molecular Simulation** 42.2 (2016), pp. 81–101. DOI: [10.1080/08927022.2015.1010082](https://doi.org/10.1080/08927022.2015.1010082). URL: <https://doi.org/10.1080/08927022.2015.1010082> (ver p. 32).
- [57] ALDER J. B e WAINWRIGHT T. E. “Phase transition for a hard sphere system”. Em: **The Journal of Chemical Physics** 27.5 (1957). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1743957> (ver p. 36).
- [58] NAMBA A. M, SILVA V. B e SILVA C. H. “Dinâmica molecular: Teoria e aplicações em planejamento de fármacos”. Em: **Eclética Química, São Paulo** 33.4 (2008). DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-46702008000400002> (ver pp. 36, 38).
- [59] TURNER M. S. “The dark side of the universe: from Zwicky to accelerated expansion”. Em: **Physics Reports** 333-334 (2000), pp. 619–635. ISSN: 0370-1573. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0370-1573\(00\)00040-5](https://doi.org/10.1016/S0370-1573(00)00040-5) (ver pp. 36, 37).
- [60] FANG T. H, WENG C. I e CHANG J. G. “Molecular dynamics simulation of nanolithography process using atomic force microscopy”. Em: **Surface Science** 501.1 (2002), pp. 138–147. ISSN: 0039-6028. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(01\)01938-0](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(01)01938-0) (ver pp. 36, 37).
- [61] GOLDSTEIN H. *Classical mechanics*. 1980 (ver p. 37).

- [62] RAPPE A. K et al. "UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations". Em: **Journal of the American Chemical Society** 114.25 (1992), pp. 10024–10035. DOI: [10.1021/ja00051a040](https://doi.org/10.1021/ja00051a040). URL: <https://doi.org/10.1021/ja00051a040> (ver pp. 38, 39, 42, 46).
- [63] BOYD P. G et al. "Force-Field Prediction of Materials Properties in Metal-Organic Frameworks". Em: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 8.2 (2017), pp. 357–363. DOI: [10.1021/acs.jpcllett.6b02532](https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.6b02532) (ver pp. 39, 42).
- [64] GALE J. D et al. "A Universal Force Field for Materials, Periodic GFN-FF: Implementation and Examination". Em: *Journal of Chemical Theory and Computation* 17.12 (2021), pp. 7827–7849. DOI: [10.1021/acs.jctc.1c00832](https://doi.org/10.1021/acs.jctc.1c00832) (ver pp. 39, 42).
- [65] PUMMA. *Theory of Potentials*. Acessado em 19/09/2022. 2007. URL: <https://archive.ph/yaZDW> (ver pp. 39–42).
- [66] FRAZÃO N. F. "Bioquímica quântica de fármacos anti-parkinsonianos". Em: *Universidade Federal do Rio Grande do Norte* (2012), p. 16. URL: <https://app.bczm.ufrn.br/home/#/item/193405> (ver p. 41).
- [67] BEEMAN D. "Some multistep methods for use in molecular dynamics calculations". Em: *Journal of Computational Physics* 20.2 (1976), pp. 130–139. ISSN: 0021-9991. DOI: [https://doi.org/10.1016/0021-9991\(76\)90059-0](https://doi.org/10.1016/0021-9991(76)90059-0) (ver p. 42).
- [68] EASTWOOD J. W, HOCKNEY R. W e LAWRENCE D. N. "P3M3DP—The three-dimensional periodic particle-particle/ particle-mesh program". Em: **Computer Physics Communications** 19.2 (1980), pp. 215–261. ISSN: 0010-4655. DOI: [https://doi.org/10.1016/0010-4655\(80\)90052-1](https://doi.org/10.1016/0010-4655(80)90052-1) (ver p. 42).
- [69] VERLET L. "Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules". Em: **Phys. Rev** 159 (1 1967), pp. 98–103. DOI: [10.1103/PhysRev.159.98](https://doi.org/10.1103/PhysRev.159.98). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.159.98> (ver pp. 42, 43).
- [70] SWOPE W. C e ANDERSEN H. C. "A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters". Em: **The Journal of Chemical Physics** 76 (jan. de 1982). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.442716> (ver p. 43).
- [71] NOSÉ S. "A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble". Em: **Molecular physics** 52.2 (1984), pp. 255–268. DOI: <https://doi.org/10.1080/00268978400101201> (ver p. 44).
- [72] PARRINELLO M e RAHMAN A. "Crystal structure and pair potentials: A molecular-dynamics study". Em: **Physical review letters** 45.14 (1980), p. 1196. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.1196> (ver p. 44).

- [73] PARRINELLO M e RAHMAN A. “Strain fluctuations and elastic constants”. Em: ***The Journal of Chemical Physics*** 76.5 (1982), pp. 2662–2666. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.443248> (ver p. 44).
- [74] THOMPSON A.P et al. “LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales”. Em: ***Comp. Phys. Comm*** 271 (2022), p. 108171. DOI: [10.1016/j.cpc.2021.108171](https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108171) (ver p. 45).
- [75] JOUNG I. S e CHEATHAM III T. E. “Determination of Alkali and Halide Monovalent Ion Parameters for Use in Explicitly Solvated Biomolecular Simulations”. Em: ***The Journal of Physical Chemistry B*** 112.30 (2008). PMID: 18593145, pp. 9020–9041. DOI: [10.1021/jp8001614](https://doi.org/10.1021/jp8001614). URL: <https://doi.org/10.1021/jp8001614> (ver p. 46).
- [76] STUKOWSKI A. “Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool”. Em: ***Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*** 18.1 (2009), p. 015012. DOI: [10.1088/0965-0393/18/1/015012](https://doi.org/10.1088/0965-0393/18/1/015012). URL: <https://dx.doi.org/10.1088/0965-0393/18/1/015012> (ver p. 46).
- [77] KOHLMAYER A e VERMAAS J. *TopoTools: Release 1.9*. URL: <https://doi.org/10.5281/zenodo.598373>. (accessed: 01.11.2023) (ver p. 46).
- [78] HUMPHREY W, DALKE A e SCHULTEN K. “VMD: Visual molecular dynamics”. Em: ***Journal of Molecular Graphics*** 14.1 (1996), pp. 33–38. ISSN: 0263-7855 (ver p. 46).