

UNIVERSIDADE FEDERAL DO TRIÂNGULO MINEIRO

KELI CRISTINA BARBOSA DOS REIS

**DINÂMICA MOLECULAR DE GRAFENO BICAMADA 9X4Y
TURBOSTRÁTICO EM ÁGUA**

UBERABA-MG
2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DO TRIÂNGULO MINEIRO

KELI CRISTINA BARBOSA DOS REIS

**DINÂMICA MOLECULAR DE GRAFENO BICAMADA 9X4Y
TURBOSTRÁTICO EM ÁGUA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração Materiais Aplicados em Biociências, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador:

Prof. Dr. Odonório Abrahão Junior

Coorientador: Prof. Dr. Anderson Barbosa Lima

UBERABA-MG

2021

**Catálogo na fonte: Biblioteca da Universidade Federal do
Triângulo Mineiro**

R31d Reis, Keli Cristina Barbosa dos
Dinâmica molecular de grafeno Bicamada 9x4y turbostrático em água /
Keli Cristina Barbosa dos Reis. -- 2021.
35 f. : il., graf.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) --
Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2021
Orientador: Prof. Dr. Odonório Abrahão Juni
Coorientador: Prof. Dr. Anderson Barbosa Lima

1. Dinâmica molecular. 2. Grafeno bicamada. 3. Agentes ativos de
superfícies. I. Abrahão Júnior, Odonório. II. Universidade Federal do
Triângulo Mineiro. III. Título.

CDU 620.1

KELI CRISTINA BARBOSA DOS REIS

Dinâmica molecular de grafeno bicamada 9X4Y turbostrático em água.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração Materiais Aplicados em Biociências, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Uberaba-MG, 28 de maio de 2021

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Odonório Abrahão Júnior – Orientador
Universidade Federal do Triângulo Mineiro

Prof. Dr. Rogério Valentim Gelamo
Universidade Federal do Triângulo Mineiro

Prof. Dr. Eduardo de Faria Franca
Universidade Federal de Uberlândia



Documento assinado eletronicamente por **ODONIRIO ABRAHAO JUNIOR, Professor do Magistério Superior**, em 28/05/2021, às 11:54, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 59, de 26 de abril de 2021](#).



Documento assinado eletronicamente por **Eduardo de Faria Franca, Usuário Externo**, em 28/05/2021, às 16:30, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 59, de 26 de abril de 2021](#).



Documento assinado eletronicamente por **ROGERIO VALENTIM GELAMO, Professor do Magistério Superior**, em 28/06/2021, às 16:19, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 59, de 26 de abril de 2021](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.ufm.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0536461** e o código CRC **D7BC4DD8**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço e aos que estiveram comigo até aqui e me ajudaram de alguma forma, quero que saibam que além de todo o conhecimento científico adquirido eu também cresci como pessoa, e por onde eu for, para sempre, estará comigo um pouco de cada um de vocês: Odonório, Anderson, Roberto, Thaíla, Lucas, Rhéltheer, Flávio e Geraldo.

Meus agradecimentos a Universidade Federal do triângulo Mineiro - UFTM, ao secretário Fernando e a banca de Qualificação.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais que sempre acreditaram em mim, que por muitas vezes, foram e serão meu refúgio.

RESUMO

O grafeno forma bicamadas com folhas alinhadas em ziguezague ou *armchair*, que apresentam diferentes propriedades. Este trabalho apresenta o estudo da Dinâmica molecular de um modelo bicamada de grafeno desenvolvido para entender a interação das folhas em solução aquosa incluindo surfactantes. Estruturas de anéis aromáticos 9x e 4y mostram um alinhamento turbostrático com 3,33 Å entre as folhas. Esta estrutura é estável em água e atrai surfactantes com cadeias de carbono sp³ com interações hidrofóbicas e grupos carboxílicos nas bordas. Exibe comportamento estável a 368K, com ângulo rotacional de 20° entre as folhas, demonstrando o alinhamento turbostrático. Os surfactantes aderidos são alinhados horizontalmente, seguindo o movimento da bicamada. Apresentam liberdade conformacional alterada, com a porção polar fora do plano, próximo as bordas. A reprodutibilidade de interações intermoleculares experimentais com as porções hidrofóbicas dos surfactantes foram obtidas, mantendo a trajetória com angulação turbostrática entre as folhas. O comportamento molecular previsto da bicamada de grafeno em solução aquosa contribui com o planejamento de materiais a base de grafeno.

Palavras chave: dinâmica molecular. grafeno bicamada. Turbostrático. em água.

ABSTRACT

Graphene forms armchair or zigzag bilayers with AA or AB lined sheets, which differ its properties. This work present a Molecular dynamics study of a graphene bilayer model developed to understand the way of its interactions in aqueous solution, including surfactants. Structures of 9x and 4y aromatic rings shows a turbostratic stacking with 3,33Å between the sheets. This structure is stable in water and attract the surfactants with sp³ carbon chains, with hydrophobic interactions and carboxylic groups at the edges. It exhibits stable behavior at 368K, with a rotational angle of 20Å between the leaves, demonstrating a turbostratic alignment. The adhered surfactants are aligned horizontally, following the bilayer movement. They present altered conformational freedom, with the polar portion out of the plane, near to the edges. The reproducibility of experimental intermolecular interactions with hydrophobic portions of the surfactants was also obtained, maintaining a trajectory with turbostratic angulation between the leaves. The predicted molecular behavior of graphene bilayer in aqueous solution contributes to the planning of graphene-based materials.

Key-words: molecular dynamics. graphene bilayers. Turbostratic. in water.

INDICE DE ILUSTRAÇÃO

Figura 1 - Grafeno monocamada.....	
Figura 2 - SDS (Dodecil Sulfato de Sódio).....	
Figura 3 - LAS (Linear Alquil Benzeno Sulfonato).....	
Figura 4 - Poço de Potencial.....	
Figura 5 - Empilhamento de Bernal e Turbostrático.....	14
Figura 6 - Maiores probabilidades de angulação entre as folhas de grafeno.....	15
Figura 7 - Forma turbostrática.....	15
Figura 8 - Empilhamento de Bernal.....	16
Figura 9 - Morfologia da bicamada em água.....	17
Figura 10 - Bicamada de Grafeno com surfactantes SDS.....	18
Figura 11 - Bicamada de Grafeno com Surfactantes LAS.....	19
Figura 12 - Localização do Carbono Quiral.....	20
Figura 13 - Raiz do Desvio Quadrático Médio.....	21
Figura 14 - Distâncias dos ligantes em relação a folha de grafeno.....	22
Figura 15 - Bicamada em diferentes Temperaturas.....	23
Figura 16 - Raiz do Desvio Quadrático Médio.....	24
Figura 17 - Força de Tração para os SDS.....	25
Figura 18 - Força de Tração para os LAS.....	27
Figura 19 – Orbitais sp^2	28

LISTA DE SIGLAS

DM (Dinâmica Molecular).....	1
CHARMM (Chemistry at Harvard Macromolecular Mechanics).....	1
DNA (Ácido desoxirribonucleico).....	1
RNA (Ácido ribonucleico).....	2
GRms (Graphene related materials).....	2
Π^* ou π - π (interação entre orbitais π).....	2
W (Tryptofano).....	2
Y(Tirosina).....	2
F(Fenilalanina).....	2
H(Histidina).....	2
AFM (Microscopia de força atômica).....	2
SDS (Dodecil sulfato de Sódio).....	2
LAS (Alquil benzeno sulfonate linear).....	3
MIP (Molecularly Imprinted Polymer).....	4
Kd (constantes de dissociação de equilíbrio).....	5
MB-QDs (molecular beacon quantum dots, MB-QDs).....	5
ΔG (energia livre).....	6
CGenFF (CHARMM General Force Field)	7
GROMACS (GROningen MACHine for Chemical Simulations),,,.....	11
SMD (Steered Molecular Dynamics).....	11
DFT (Teoria do Funcional de Densidade (DFT)).....	11
PME (Particle Mesh Ewald).....	13
NVT (número de mol, volume e temperatura).....	13
NPT (número de mol, pressão e temperatura).....	13
GNRs (Graphene Nanoribbons).....	14
FG [Grafeno Instantâneo (Flash graphene)].....	18
IR (Infra Vermelho).....	18
MLG (Grafeno Multicamada).....	18

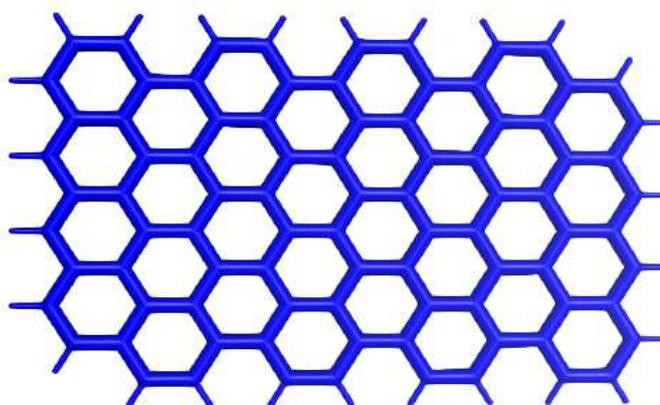
SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	7
3	MÉTODOLOGIA.....	13
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES: PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	15
4.1	RESULTADOS E DISCUSSÕES: PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS....	24
4.2	DINÂMICA MOLECULAR DIRECIONAL.....	26
5.	CONCLUSÕES.....	30
	REFERÊNCIAS BIBIOGRÁFICAS.....	32

1. INTRODUÇÃO

O grafeno (Figura 1) é descrito como as folhas que compõe o grafite e são compostas por carbonos sp^2 , com orbitais de carbonos sp^2 dispostos na forma de anéis aromáticos formando uma folha no plano xy de ligações σ , seus orbitais p, perpendiculares a este plano, possuem elétrons que se combinam formando bandas de energia π - π com elétrons mais fracamente ligados ao carbono e funções de onda deslocalizadas ¹. Foi isolado na Universidade de Manchester ² e desde então muitas pesquisas foram realizadas ^{3 4 5 6}, acreditando-se ser um material que pode mudar nossas vidas por ser o mais fino, resistente e o melhor condutor de eletricidade ⁷. Konstantine Novoselov e Andre Geim foram contemplados com o Prêmio Nobel de Física em 2010 por seus estudos sobre o grafeno que, desde que foi isolado como monocamada em 2004⁸, atraiu consideráveis interesses científicos por sua ampla possibilidade de aplicações ^{7 9}.

Figura 1 - Grafeno monocamada



Disposição dos átomos do grafeno monocamada. Fonte: Da autora (2021).

Muitos estudos descrevem o comportamento do grafeno monocamada em água, mas quando se tem um modelo bicamada, a rotação entre as camadas é vital para a dominação das propriedades do nano fluido (solução de grafeno). Foi uma das conclusões de Qiao, Xu e Li diante da obtenção de diferentes formas turbostráticas obtidas entre duas folhas com as seguintes variações angulares entre duas folhas de grafeno: $\theta = 10^\circ, 20^\circ, 30^\circ, 40^\circ$ e 50° por Dinâmica Molecular - DM usando o campo de força CHARMM (*Chemistry at Harvard*

Macromolecular Mechanics) com distância de 7,5 Å entre as folhas ¹⁰. Além da rotação característica, uma bicamada de grafeno também apresenta interações de Van der Waals com a água ¹⁰.

A rotação entre as folhas é vital para a propriedades do nano fluido, sendo o comportamento entre a água e o grafeno dominado por interações de atração de Van der Waals C-O entre o carbono com o oxigênio quando sobre pressão, de forma que a água atravessa entre duas camadas de grafeno, mostrando adição de um grau de liberdade que reduz o potencial de distribuição de energia quando dentro da rotação turbostrática com menor energia em 20° e com vales de potenciais interativos mais acentuados em 30°, que pode estar relacionado ao desalinhamento das camadas. Assim há mais facilidade de condução de água no ambiente 2D da bicamada do que no 1D devido a um grau de liberdade adicional ¹⁰. A presença de água funciona também como proteção na separação entre camadas, favorecendo a fricção sob condições de deslizamento ¹¹.

A química computacional cresceu nos últimos anos por reduzir os custos experimentais na manipulação de materiais e combinar teoria com experimento, permitindo prever ou explicar um fato pela aplicação de leis e teorias que validem análises experimentais em um modelo ¹² e pode ser a chave para compreender as interações intermoleculares com o grafeno.

Por apresentar interações moleculares com biomoléculas, tais como o DNA⁴, aminoácidos e proteínas ¹³, ⁵ surfactantes como fosfolipídios ¹⁴ além de dodecil sulfato ⁶, o grafeno também possibilitou a construção de biomateriais funcionais ⁹. Mas estas aplicações de forma geral, são limitadas pela falta de compreensão do comportamento dinâmico do grafeno e intermolecular. Por exemplo, qual é a dimensão em x e y da folha de grafeno, estados das bordas, como ocorre a adesão molecular espontânea e endereçamento na superfície.

Comparando as estruturas citadas, DNA, RNA, peptídeos e surfactantes, prevalecem as interações π - π com anéis aromáticos e maior número de interações envolvendo cadeias hidrofóbicas com possibilidade de alinhamento, sem claro padrão necessários para definição de regras para o alinhamento molecular e orientação dinâmica das interações moleculares sobre a superfície de grafeno a serem consideradas na manipulação de

materiais relacionados ao grafeno (*graphene related materials- GRMs*). Estas interações intermoleculares com o grafeno têm como característica as interações π - π (interações entre orbitais p), as moléculas assim adsorvidas pelo grafeno possuem frequente constatação da potencialidade de aplicação dos materiais desenvolvidos ^{13 15 16}.

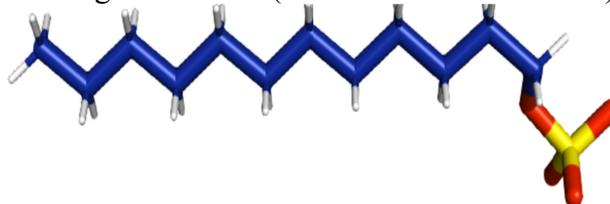
As interações do grafeno com diferentes moléculas são observadas com diferentes grupos funcionais, permitindo a exploração de bioconjugação pelo potencial do grafeno de adsorver estas moléculas espontaneamente ¹³. Estudos computacionais indicam que a ligação de grafeno com peptídeos ocorre predominantemente por interações π - π , envolvendo preferencialmente os aminoácidos H que tem nitrogênio, Y, W e F, que são aminoácidos aromáticos sugerindo a necessidade de estudo da geometria da posição da interação destes peptídeos em relação à superfície e bordas do grafeno ^{5 13}.

A orientação geométrica em superfícies na fabricação de materiais apresenta-se como um desafio, diante da direção dinâmica das interações. Em 2018, a montagem molecular unidirecional no plano de grafeno, baseada nos efeitos de quebra de simetria nano mecânica sob a varredura de ponta do Microscópio de Força Atômica (AFM), permitiu o alinhamento molecular do surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS) na superfície de grafeno para uma desestabilização angular seletiva, provocando uma rotação forçada da molécula pela varredura de ponta do AFM, demonstrando um método para posicionamento e direcionamento molecular ⁶.

O SDS pode ser visto como um exemplo de surfactante típico. Sua estrutura contém uma porção hidrofóbica composta por uma cadeia de hidrocarboneto com doze átomos de carbono, e uma parte hidrofílica composta por um grupo sulfato carregada negativamente. Em água, onde há forte atração de interações água-água comparada às fracas interações entre a cauda do SDS e a água, estas interações água-água não deixam espaço para que haja interação entre a cauda dos surfactantes e as moléculas de água, conseqüentemente as moléculas de água comprimem os surfactantes para a superfície da água, mas a interação entre as cabeças hidrofílicas e as moléculas de água diminui o efeito anterior reduzindo a extensão da adsorção de surfactante na superfície.

Essa capacidade dos surfactantes de se acumularem nas regiões interfaciais acarreta uma consequência importante, que é a diminuição da tensão da superfície correspondente, que desempenha um papel fundamental na detergência ¹⁷. A Figura 2 mostra a estrutura do SDS.

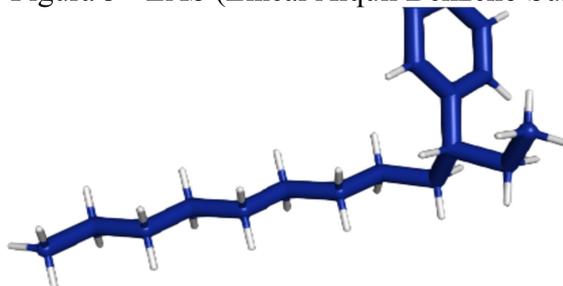
Figura 2 - SDS (Dodecil Sulfato de Sódio)



Representação da forma desprotonada do Surfactante Dodecil Sulfato de Sódio. A cadeia composta por 12 carbonos sp^3 corresponde a região hidrofóbica e o sulfato (SO_4^-) a região hidrofílica. Assim como o grafeno, o SDS é relatado experimentalmente e por simulação computacional como capaz de interagir com a superfície do material através de interações com a cadeia hidrofóbica ^{6 18}. Fonte: Feito com o Software Pymol¹⁹;Da autora (2021).

Uma vez que que o grafeno pode fazer interações π - π , selecionamos outro surfactante com a presença de um benzeno estrutural, o alquilbenzeno sulfonato. Desde 1960 o alquilbenzeno sulfonato linear (LAS), que possui estrutura com cadeias alquílicas de 10 a 14 carbonos, foi introduzido comercialmente para substituir os alquil benzeno sulfonato (ABS) que era pouco biodegradável e estava na constituição de mais da metade de todos os detergentes usados no mundo. Desde então, persistentemente, busca-se soluções para este problema²⁰. O LAS apresenta potência detergente ideal na água, quando a cadeia linear contém de 11 á 12 átomos de carbono e o anel benzênico localizado no terceiro carbono do grupo R' alquil ²¹. A estrutura do LAS é constituída por uma cadeia carbônica hidrofóbica e uma região hidrofílica como mostra a Figura 3.

Figura 3 - LAS (Linear Alquil Benzeno Sulfonato)



Representação da forma desprotonada da estrutura molecular do LAS. A cadeia carbônica composta por 12 carbonos sp^3 e um benzeno com 6 carbonos sp^2 correspondem a porção hidrofóbica, e o Sulfato (SO_3^-)

corresponde a região hidrofílica, sendo que entre as 4 ligações do carbono da ramificação alquil, somente uma é de Hidrogênio. Feito com o Software Pymol¹⁹; Da autora (2021).

Sobre o avanço experimental em relação ao comportamento dinâmico do grafeno, pode-se afirmar que o progresso na fabricação de sensores e biossensores combinando grafeno e MIP (*Molecularly Imprinted Polymer*) possui alta seletividade, estabilidade, pouco tempo de síntese, alta termo estabilidade e bom custo-benefício. No entanto, a falta de funcionalidade superficial do grafeno e a baixa solubilidade em água e na maioria dos solventes orgânicos podem limitar sua aplicação prática ²². Entender primeiramente quais moléculas são adsorvidas pelo grafeno e a influência disso na sua funcionalidade e depois a relação de solubilidade entre elas e o grafeno, pode ser uma das regras que ditam o caminho para compreender a aplicação prática do grafeno. Isso porque a forma de interação dos carbonos da cadeia hidrofóbica com o grafeno pode alterar a conformação inicial das moléculas e conseqüentemente a funcionalidade.

As regras de interações intermoleculares são descritas na literatura ²³, mas para duas folhas de grafeno temos um comportamento distinto e de grande interesse para intercalar compostos como o grafite ²⁴. Comportamento que deve estar adequado às demais regras que compõem a dinâmica de interações intermoleculares numericamente, o que permite comprovar a preferência de interação diante das leis e teorias da ciência atual.

Pesquisadores usam a DM para simplificação das técnicas de detecção de interação biomolecular, como parte da técnica de elaboração de biossensores com grafeno. Para revelar o mecanismo de detecção do sensor, calculam as alterações conformacionais de um aptâmero antes e após a ligação com quatro moléculas de ligantes por simulação de DM e verificaram que os ligantes podem induzir alterações conformacionais dos *backbones* do aptâmero, peptídeos que se ligam à moléculas-alvo específicas, carregados negativamente e alteram significativamente o potencial de superfície do grafeno resultando na detecção altamente sensível ²⁵. A explicação é que o grafeno explorado como componente de métodos de detecção sensíveis ao bioreconhecimento, inclusive para a quantificação de ácidos nucleicos e análise de polimorfismo de nucleotídeo único, permitiu a detecção de biomoléculas baseada na extinção de fluorescência de pontos quânticos de farol molecular (*molecular beacon quantum dots, MB-QDs*) por óxido de grafeno (GO), resultada da forte interação entre o ssDNA da estrutura de loop do farol molecular e o óxido de grafeno, levando à adsorção do MB-QDs no

GO e transferência de energia de ressonância de fluorescência, ou seja, o ponto quântico (partícula) altera a energia do grafeno e por isso é detectável¹⁵.

Além disso, foram obtidas as constantes de dissociação de equilíbrio K_d e as energias livres de ligação ΔG de quatro ligantes por DM, com valores coerentes com a literatura, demonstrando que o biossensor pode ser usado para quantificar o bioreconhecimento com o ligante. Sugerindo ser um método novo e eficiente para a descoberta de novos alvos de medicamentos e novos antibióticos com ampla perspectiva de aplicação²⁵.

Adequar a prática às regras que compõem a dinâmica de interações intermoleculares sobre a superfície de grafeno numericamente, parece ser uma técnica promissora. Até o momento (2020) temos que esta prática permite reproduzir a estabilidade térmica, angulação, distâncias atômicas e distâncias intermoleculares para reprodução amostral e então prever o K_d e ΔG , pois com a obtenção da constante de dissociação das moléculas e energia de ligação pode-se deduzir o mecanismo de detecção de um sensor.

O objetivo deste trabalho é a obtenção de um modelo de grafeno bicamada por dinâmica molecular (DM) que muito se aproxima de uma reprodutibilidade acessível experimentalmente, e que reproduz as interações intermoleculares do grafeno quando testadas com surfactantes dodecil sulfato de sódio (SDS) e linear alquil benzeno sulfonato (LAS).

2. REFERENCIAL TEÓRICO

A simulação por DM é uma técnica para calcular as propriedades de equilíbrio e transporte de um sistema clássico de muitos corpos. Nesse contexto, o termo "clássico" significa que o movimento nuclear das partículas constituintes obedece às leis da mecânica clássica. Para prever a trajetória de um determinado grupo de átomos e seu movimento ao

longo do tempo por DM é necessário primeiramente definir os valores das posições e velocidade iniciais dos átomos, e depois as energias interatômicas ²⁶.

As posições iniciais podem ser obtidas pela minimização de forças de uma molécula e para que uma molécula seja minimizada é necessário atribuir valores de parâmetros para cada átomo que a compõem, esses valores podem ser descritos em um campo de força. O campo de força é um conjunto de parâmetros, e a parametrização de uma molécula é tentar aproximá-la de medidas experimentais vindas da cristalografia de raio-X como arquivo base para obter os pontos mínimos de energia. A decomposição específica dos termos depende do campo de força, mas o conjunto de parâmetros típicos incluem valores para massa atômica, raio de Van der Waals, carga parcial para átomos individuais, além de valores de equilíbrio de distâncias de ligação, ângulos de ligação, ângulos de torção, momentos dipolares moleculares neutros, ²⁷ etc.

As estruturas moleculares foram modeladas com o programa Maestro e depois teve suas ordens de ligações escritas manualmente. Primeiramente as estruturas iniciais foram parametrizadas para o campo de força geral do CHARMM ²⁸ utilizando-se o protocolo CGenFF ²⁹ (CHARMM *General Force Field*), que associa atributos aos átomos e ligações de uma molécula, como valência, ordem de ligação, associação de anéis e outros. O CGenFF usa as seguintes funções de energia potencial aditiva do campo de força CHARMM para calcular a energia em função das coordenadas cartesianas do sistema:

$$\sum k_b(b - b_0)^2 + \sum k_\theta(\theta - \theta_0)^2$$

ligação e ângulos

$$+ \sum k_\phi(1 + \cos(n\phi - \delta)) + \sum k_\varphi(\varphi - \varphi_0)^2$$

diedro e diedro impróprio

$$+ \sum k_{UB}(r_{1,3} - r_{1,3,0})^2$$

termo Urey Bradley

$$\sum \frac{q_i q_j}{4\pi D r_{ij}} + \epsilon_{ij} \left[\left(\frac{R_{min,ij}}{R_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_{min,ij}}{R_{ij}} \right)^6 \right]$$

Interações não ligadas. (1)

O termo Urey Bradley, por atribuir potenciais harmônicos, torna possível reproduzir vibrações em átomos internos não ligados ²⁸. Diante disso pode-se imaginar que é possível uma boa reprodutibilidade do grafeno usando o CHARMM como o campo de força mais adequado, capaz de tratar a deslocalização dos carbonos sp² como a componente do termo Urey Bradley de forma endereçada e não ligada.

A partir da posição inicial de cada átomo r_i e da velocidade inicial de cada átomo V_{0i} dada em um tempo inicial t_0 , para todos os N átomos, definimos a configuração inicial. Sabendo a posição de cada átomo pode-se obter a distância entre eles r_{ij} , e então pode-se calcular a energia de interação U_{ij} entre o átomo i e o átomo j , como função de suas distâncias.

A energia em cada átomo terá um dado valor para cada par ij onde cada um aplica uma força no outro e assim por diante, podendo ser de mesma magnitude, porém em direções diferentes. Para descrever o movimento dos átomos é necessário saber quais as forças que atuam sobre eles, e para saber essas forças é preciso saber a energia entre cada par de átomos, que vai depender das distâncias entre o átomo i e j calculadas pela Lei de Coulomb que especifica a energia de interação (U), entre dois pontos como na equação 2 ¹².

$$U_e = \frac{q_i q_j}{4 \pi \epsilon R_{ij}} \quad (2)$$

Onde q^1 e q^2 são as cargas do átomo 1 e 2, pela permissividade (ϵ) $8,85 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{N}^2 \cdot \text{m}^2$ em um meio homogêneo o qual estarão estas cargas vezes (r_1 e r_2), que são as distâncias entre elas. Então a interação de Coulomb é proporcional a distância entre dois átomos ¹². Com a energia de interação U_{ij} de cada átomo é possível calcular a energia total do sistema [U_{tot}] que será a soma de todas as energias de todos os pares de átomos [$\sum U_{ij}$], somando para todos os átomos maiores que j [$i > j$] evitando assim contar o mesmo par de átomos. Assim tem-se a energia de cada par de átomo em função da distância.

$$U_{tot} = \sum_{i>j} U_{ij}$$

$$V_{tot} = \Sigma V_b + V_\theta + V_\phi + V_\varphi + V_{UB} + V_c + V_{lj} \quad (3)$$

Onde V_b é o potencial harmônico linear, V_θ potencial harmônico angular, V_ϕ potencial harmônico torcional próprio, V_φ impróprio, V_{UB} potencial de Urey Bradley, V_c potencial de Coulomb e V_{lj} Lennard-Jones.

Além da repulsão eletrostática Coulombiana, temos as interações de Van der Waals que vêm de dipolos, no qual cada tipo de átomo pode ter dipolos permanentes ou dipolos instantâneos.

$$U_{LJ} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (4)$$

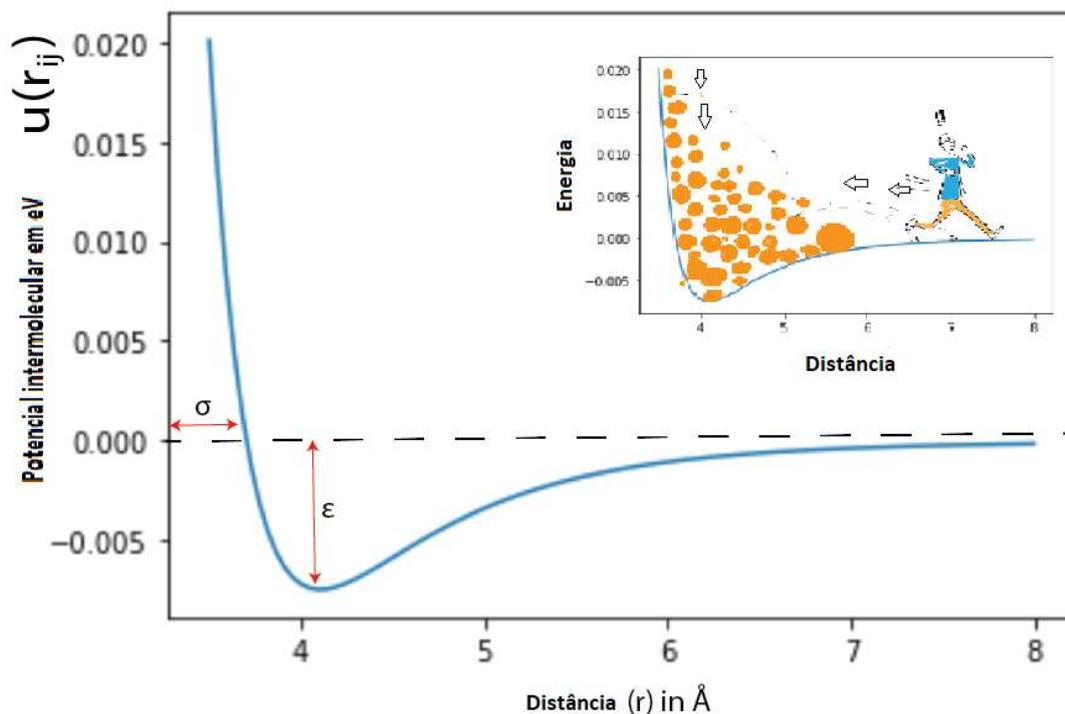
Os dipolos desses átomos mutuamente interagem uns com os outros dando uma interação de energia chamada de energia de Van der Waals, com forças atrativas descrita por r^6 , logo são interações coesivas e negativas. O termo r^{12} corresponde a energia de repulsão, um potencial U que contém ambas as características de repulsão, atrativas e repulsivas descritas acima é o potencial de Lennard-Jones. A interpretação das forças estão ilustradas na figura 4.

Com o cálculo da força exercida por um átomo j sobre o átomo i , é possível calcular a força resultante aplicada no átomo i somando todas as forças aplicadas por todos os átomos j , sendo.

$$F_i = \sum_{j \neq i} F_j \quad (5)$$

A energia U de interação depende da distância entre os átomos. Um átomo para ficar no mínimo de energia dependerá de uma força que o puxe para uma posição de equilíbrio, a magnitude desta força é dada pelo negativo do gradiente do potencial. Conhecendo a energia resultante podemos calcular a força F_{ji} aplicada por um dado átomo j em um átomo i que vai ser igual ao negativo do gradiente de energia de acordo a equação 6⁴²⁷³⁰.

Figura 4 - Poço de Potencial



Onde r corresponde às distâncias entre os átomos, σ a distância de equilíbrio, 4ϵ a energia de interação, o termo elevado à sexta potência corresponde à parte atrativa e o termo à décima segunda potência corresponde à parte repulsiva do potencial. Fonte ^{31 32} (2014,2020).

$$\underline{F} = \hat{i} \cdot -\nabla U \quad (6)$$

Onde o operador ∇ denota um operador de diferenciais definidos em campos escalares e vetoriais, como gradiente, divergente e rotacional³³. Sabendo-se a força resultante e a massa de cada átomo é possível aplicar as leis de movimento de Newton ²⁵,

$$\frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = \frac{\vec{F}}{m}. \quad (7)$$

Conhecendo as forças pode-se fazer as integrações. Há vários métodos de integração para obtenção de novas posições, no nosso modelo aplicamos a função de expansão de Taylor. Conhecendo a posição inicial r_{0i} , a velocidade inicial v_{0i} obtemos a aceleração A_{i0} a partir da integração da equação e obtemos a nova posição r , e a nova velocidade V para um pequeno intervalo de tempo dt ¹².

$$v_i(t+dt) = v_i(t) + \frac{dv_i}{dt} dt \quad (8)$$

Esta é a primeira ordem da expansão de Taylor da velocidade, que é uma função linear, que aumenta ou diminui com o tempo e com o gradiente que é a derivada pelo tempo, então com a expansão de Taylor pode ser calculada a nova velocidade em um pequeno tempo dt e o mesmo pode ser feito para a posição.

Depois que a velocidade inicial do sistema mudou, pode-se calcular a nova velocidade de cada átomo depois de um pequeno intervalo de tempo, conseqüentemente, pode-se calcular a nova posição do átomo, o que depende de uma integração numérica²⁷. Há vários integradores que adicionam uma ordem à expansão de Taylor como o integrador Verlet e Leap Frog.

A partir da integração das leis de movimento de Newton pode-se observar como a posição e a velocidade muda de acordo com o tempo. Com isso podemos obter as novas energias, as novas forças e as novas acelerações. Então observe que é possível calcular a dinâmica molecular obtendo-se a trajetória molecular ao longo do tempo.

A folha 9×4 e outros modelos foram parametrizados no CGenFF e tratados como ligantes no GROMACS (*GROningen Machine for Chemical Simulations*). A diferença entre os inputs foram os tamanhos das folhas em uma relação x ímpar e y par até serem obtidos valores de distâncias típicos de grafeno bicamada, que foi o modelo usado neste trabalho descartando a necessidade de um modelo maior. O mesmo procedimento foi utilizado para adicionar os surfactantes na superfície do grafeno e posteriormente, a simulação de Dinâmica Molecular de Estiramento (Steered Molecular Dynamics - SMD) foi utilizada para simular a tração conduzida para gerar configurações ao longo da coordenada de reação, processo o qual a bicamada começa a se dissociar da cadeia dos surfactantes, e é visível na força da mola ao longo do tempo.

A Dinâmica Molecular de Estiramento (*Steered Molecular Dynamics - SMD*) é um método efetivo para explorar processos mecânicos e moleculares acessíveis por possibilitar a obtenção da diferença de energia livre de equilíbrio ΔG entre duas distâncias de muitas simulações em não equilíbrio³⁴. Com a realização da SMD é possível calcular o tempo de resposta na formação do complexo surfactante-grafeno e conseqüentemente calibrar os detectores para uma análise experimental.

Na dinâmica molecular usamos as equações de Newton para descrever o

movimento das moléculas em uma trajetória ao longo do tempo, este tipo de cálculo é clássico e a Mecânica Clássica descreve bem fenômenos atômicos e moleculares em escala nanométrica. Entretanto, quando é preciso descrever um fenômeno eletrônico a mecânica quântica é mais indicada podendo ser utilizado cálculos semi empíricos.

De uma forma geral, bons resultados são obtidos por meio de cálculos ab initio (por ex. Hartree-Fock) que incluem efeitos de correlação eletrônica e que utilizam grandes conjuntos de funções de base para se representar os orbitais moleculares dos elétrons ³⁵. Os cálculos semi empíricos são boas aproximações dos cálculos ab initio para sistemas moleculares maiores, com um custo computacional extremamente reduzido. Além disso, o uso de cálculos baseados na (DFT) Teoria do Funcional de Densidade vem se popularizando como uma maneira eficiente de se resolver a correlação eletrônica nos cálculos de estrutura eletrônica para sistemas moleculares progressivamente maiores e mais complexos ³⁶.

3. MÉTODOLOGIA

Para realização das dinâmicas foi utilizada a versão do pacote de Dinâmica Molecular GROMASCS2019 (*Groningen Machine for Chemical Simulation*)³⁴. Os sistemas foram minimizados em uma caixa de 4 nm no vácuo, solvatada com moléculas de água e os sistemas com 6 surfactantes foram neutralizadas com 6 íons Na. Para a descrição da vizinhança e interações usou-se 10 para o valor de *nstlist*, a alteração para 10 foi necessário e é aplicável quando interações não ligadas estão sendo calculadas, sendo necessário atualizar a lista de vizinhos e forças a longo alcance; com esquema de corte Verlet e o tratamento para interações eletrostáticas de longo alcance com PME (*Particle Mesh Ewald*) para pequenas forças no corte e campo de reação com ϵ infinito.

Em seguida foi feita a minimização de energia do sistema o qual a estrutura foi relaxada obtendo-se uma estrutura inicial em relação a geometria e orientação. Usou-se o *ensemble* canônico NVT para trazer o solvente à temperatura desejada de 300K e o *ensemble* NPT para estabilizar a pressão. O termostato usado para o processo de equilíbrio foi o V-rescale³⁷, este termostato é semelhante ao acoplamento de Berendsen³⁴, com a mesma escala usando tempos constantes de acoplamento, mas o termo estocástico garante que um conjunto canônico adequado seja gerado e este termostato funciona corretamente mesmo para um tempo constante muito pequeno, como um tempo de acoplamento igual a zero³⁴.

Para a obtenção dos dados direcionais de estiramento não se utilizou o ensemble NVT por se tratar de um processo em não equilíbrio. Usou-se o Barostato de Parrinello-Rahman³⁸ para o acoplamento da pressão a 1 bar com integrador *md* usando o algoritmo *leap-frog*. Os parâmetros modificados para a execução da DM foram as restrições *all-bonds* para *h-bonds* por 10 ns, para não serem aplicadas restrições em todos os átomos diante do interesse no comportamento entre as folhas. Todos os Parâmetros aqui citados estão descritos no manual do GROMACS de 2019³⁴.

Para o cálculo da força de tração foi imposto um processo de não equilíbrio para realizar uma variedade de dinâmicas "orientadas", que é restringindo a distância entre os centros de massa de dois grupos de átomos e a imposição de um potencial guarda-chuva e de

ligação puxando por uma mola móvel conectada a um átomo ³⁹. Na dinâmica direcional, para puxar os surfactantes usou-se como valor da constante da força $K = 250 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}^{-2}$. A escolha deste valor se deve ao fato de que ele demonstrou melhor perfil de gráfico de análise de tração quando comparados com valores maiores até $1000 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}^{-2}$, mostrando melhor deformação elástica.

Os modelos monocamadas foram elaborados, mas eles não reproduziram parâmetros mecânicos suficientes de validação. Assim buscou-se um modelo que mais tivesse parâmetros mecânicos reprodutíveis, que foi um modelo bicamada como será tratado ao longo dos resultados. Para que as camadas sejam referidas como grafeno deve haver um limite de empilhamento de até 10 folhas ⁴⁰. Com esta informação, foi mais conveniente propor modelo em escala crescente de camadas devido ao custo computacional descartando a necessidade de um modelo maior.

O tamanho do modelo influencia a forma do estado da borda, três ou quatro sequências em zigue-zague é suficiente para mostrar um estado em nanômetros ⁹. Investigações sobre as propriedades eletrônicas dos GNRs , incluindo intervalos de banda e estruturas de banda, previram que bordas *armchair* pode ter propriedades metálicas ou de semicondutores, dependendo de suas larguras, enquanto os de bordas em zigue-zague são metálicos com estados de bordas peculiares em ambos os lados da fita independentemente de suas larguras ^{41 42}.

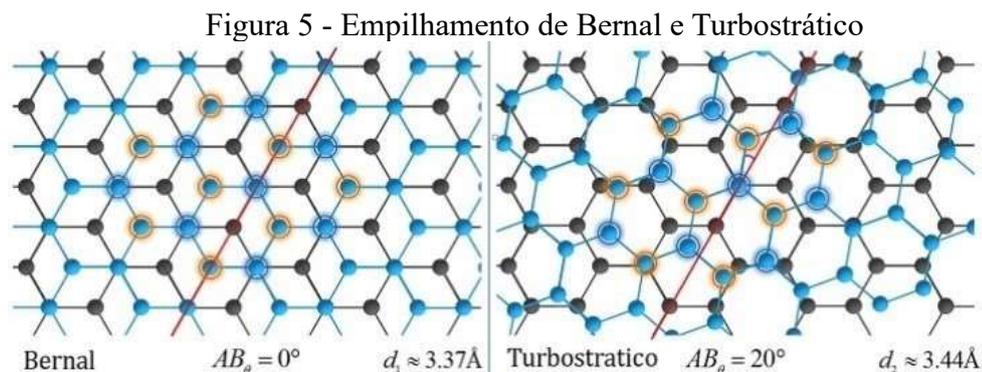
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES: PROPRIEDADES MECÂNICAS

O CGenFF permite que se forneça ordens de ligação para o fragmento (molécula) de grafeno, o que é necessário para resolver ligações aromáticas consecutivas em uma única estrutura de ressonância, a fim de determinar corretamente as cargas formais ²⁹. Assim, a seletividade do CHARMM neste trabalho se deu pela observação de que o código do CGenFF permitiu calcular ordens de ligações como a média das ordens de ligações formais de toda a estrutura de ressonância submetida, ponderada por uma função de suas respectivas penalidades, que foi zero para o grafeno, zero para o SDS e 2 para o LAS estando todas as penalidades abaixo de 10, isso significa que a analogia é fiel.

As propriedades mecânicas para o grafeno se devem ao quarto elétron de valência que conecta as folhas paralelamente por forças de Van der Waals, assim a ligação covalente é de 0,142 nm e a distância entre as camadas é 0,335 nm ⁷. Duas folhas 9x4y tratadas como ligantes, independentemente da posição inicial das folhas, demonstrou assumir conformação semelhante ao grafeno AB. Aplicando-se numeração ímpar para x e par para y obteve-se a distância de ligação 0,142 nm e a distância entre as folhas em 0,333 nm, reproduzindo o grafeno bicamada.

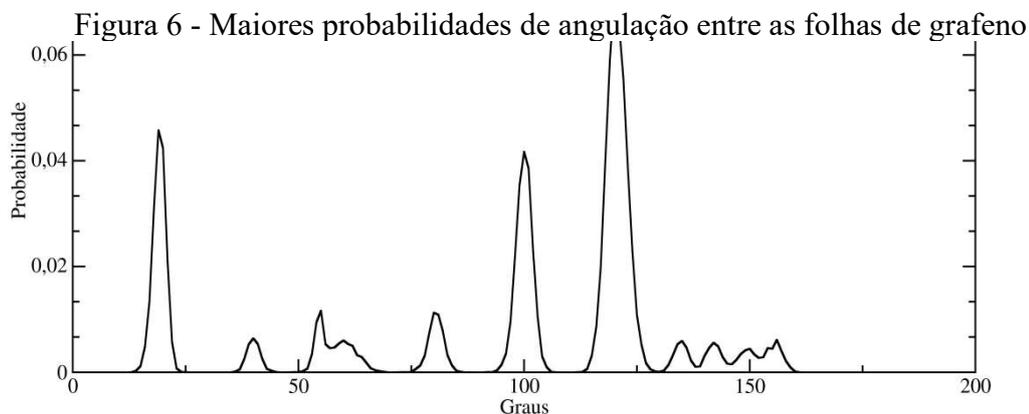
Quanto a rotação angular entre uma folha e outra após o empilhamento, duas folhas do tipo armchair podem assumir um empilhamento AA, ou AB. O primeiro caracterizado pelo alinhamento da sobreposição entre os pontos de interseção entre três carbonos (nós) e o empilhamento AB, caracterizado pelo deslocamento de uma folha em relação a outra e consequentemente os nós não são alinhados.

A angulação entre as folhas apresenta influência na permanência das propriedades de natureza do grafeno, o empilhamento de Bernal é o de menor energia, outro tipo é o turbostrático, que apresenta rotação característica e quando desacoplado mantém as propriedades de monocamada ⁴³.



Representação do empilhamento Bernal a 0° e da forma turbostrática com 20° de angulação entre as folhas. Fonte ⁴³(2016).

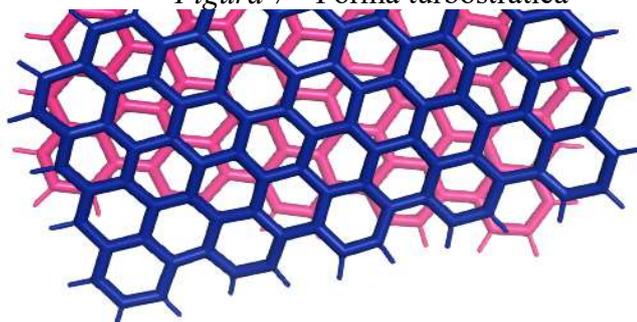
As rotações relativas entre camadas de grafeno podem fornecer um novo caminho para superar as interações interfaciais de restrição impostas as desejáveis propriedades eletrônicas do grafeno monocamada ⁴³. Diante disto foram analisadas a probabilidade angular entre duas folhas de grafeno por um histograma angular.



O histograma angular mostra o quanto uma folha rotacionou em relação a outra. O gráfico reproduziu a angulação característica de ambas as sobreposições. A um ângulo de 20° obteve-se a correspondente a conformação turbostrática e semelhante a esta probabilidade a 100° (a). Esta probabilidade repetitiva se deve a um padrão de movimento descrito pela dinâmica o qual forma turbostrática se repete duas vezes em movimento de ida, alternando entre uma conformação semelhante ao empilhamento Bernal (b) em movimento de volta, representado a 120° no gráfico. Fonte: Da autora (2021).

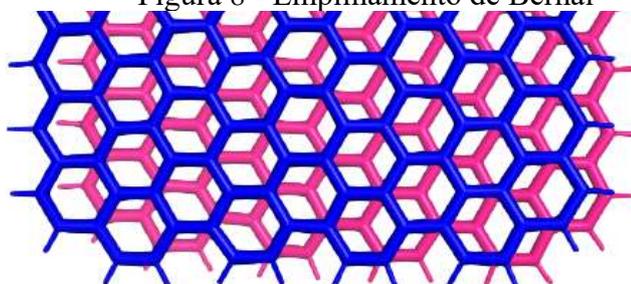
A forma turbostrática mostrada na figura 7 não é mantida o tempo todo em água, ela alterna com o empilhamento Bernal, figura 8, apenas não visualizada em 0° , mas coerentemente em um intervalo entre entre 100° e 120° .

Figura 7 - Forma turbostrática



Forma da sobreposição entre duas folhas de grafeno que representa o alinhamento turbostrático. Fonte: da autora (2021).

Figura 8 - Empilhamento de Bernal



Forma da sobreposição entre duas folhas de grafeno característico do Empilhamento de Bernal. Fonte: Da autora (2021).

Note que as angulações obtidas com maior frequência foram de 20°, 100° e 120°, as quais correspondem ao arranjo turbostrático do grafeno. Este arranjo é caracterizado pelo desvio de 20° em relação às folhas alinhadas ou de 100° em relação aos 120° característicos dos anéis benzênicos, de forma que uma espécie de “flor” pode ser visualizada, figura 7, quando a bicamada é olhada por cima.

O aquecimento instantâneo com um custo de energia para síntese de 7,2 kJ/g de fontes de carbono baratas - como carvão, coque de petróleo, biocarvão, negro de fumo, alimentos descartados, pneus de borracha e resíduos de plástico misturados - pode proporcionar quantidades em escala de gramas de grafeno em menos de um segundo. O produto, denominado grafeno instantâneo FG (flash graphene) após o processo usado para produzi-lo, mostra um arranjo turbostrático entre as camadas empilhadas de grafeno³. Então o grafeno modelado é um grafeno que já tem propostas reais de métodos de obtenção em unidade de

massa demonstrando que, o modelo proposto aqui é coerente com os processos mais atuais em desenvolvimento.

As medições de transmissão por IR (*infra red*) em dispositivos de (MLG) grafeno multicamada turbostrática com líquido iônico permite a determinação dos potenciais químicos das camadas individuais de grafeno mostrando que as distribuições de carga diferem de um decaimento exponencial, fornecendo evidências experimentais de triagem não-linear de Coulomb nos dispositivos MLG com evidências sólidas de que a acumulação ideal de carga é alcançada em algumas camadas ($N < 3$) com uma capacitância entre a porção iônica e o MLG comparáveis em magnitude ⁴⁴.

Para o grafeno detectável mencionado foram utilizadas a morfologia completa do grafeno, não mencionando defeitos, sugerindo apenas Hidrogênios nas bordas e a solução iônica. Então para reprodutibilidade dos potenciais químicos pode se considerar duas folhas de grafeno ($N < 3$) e as interações intermoleculares delas na presença de íons em solução. Assim, para reproduzir a solução de grafeno com surfactantes de forma semelhante a solução iônica, não usamos defeitos na bicamada, usamos a forma desprotonada dos surfactantes e neutralizamos com íons Na^+ . Isso para reproduzir uma solução próxima a uma solução real.

A estrutura de grafeno utilizada está representada na figura 9, com borda predominantemente armchair, *sobreposição* AB entre as folhas e alinhamento turbostrático com 9 aromáticos em x e 4 em y, a forma *armchair* com dois hidrogênios nas bordas mantendo a forma dos carbonos sp^2 . Esta estrutura em bicamada é de morfologia homogênea e em solução formou uma curvatura.



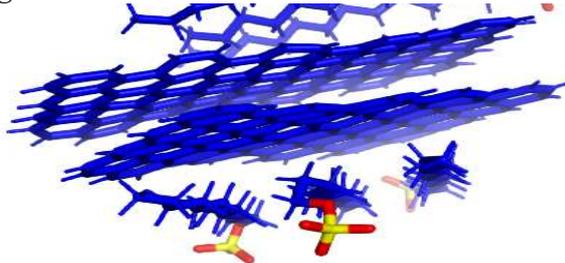
A morfologia obtida do grafeno bicamada AB, 9 x 4 y em água é homogênea com curvatura de ambas as folhas. Fonte: Da autora (2021)

A morfologia do grafeno bicamada com a conformação turbostrática foi usada como modelo para reprodutibilidade do material por dinâmica molecular, mas independentemente

do tamanho da superfície do grafeno a adsorção do SDS ocorre próximo às bordas. A interação do SDS com as bordas do grafeno independentemente do tamanho dele é coerente com a literatura na superfície de um grafeno monocamada ¹⁸.

Aqui a questão dinâmica do grafeno em relação ao tamanho é que o grafeno bicamada 9x4y é correspondente a um modelo real e a forma de movimentação entre as folhas mostram que essa adsorção do SDS de forma planar e orientada para as bordas acompanham também a movimentação entre as folhas de forma que há uma movimentação também entre as porções hidrofóbicas além do acompanhamento de uma trajetória. Aqui vou referi-la como trajetória turbostrática, me referindo ao percurso entre a angulação turbostrática e a semelhante a de Bernal. As interações com as bordas se dão com a porção mais polar dos surfactantes e a porção hidrofóbica voltada para o centro das folhas também em movimento conforme a Figura 6.

Figura 10 - Bicamada de Grafeno com surfactantes SDS



Disposição e alinhamento de 6 surfactantes SDS na superfície do grafeno bicamada em água. Fonte: Da autora (2021).

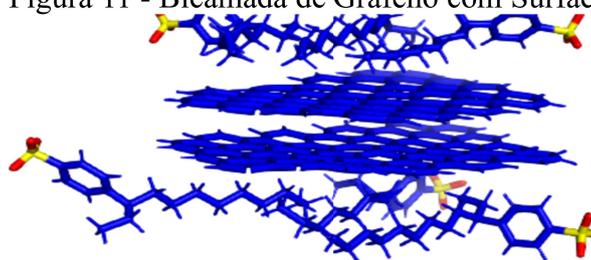
O grafeno turbostrático é descrito como capaz de manter a estrutura de monocamada, permitindo a intercalação destas para a obtenção de materiais, isso indica que há resultados mais semelhantes com a literatura quando se adota este tipo de angulação entre as folhas dentre as diferentes quantidades de folhas de grafeno. Isso sugere um caminho para o consenso na manipulação do material.

O arranjo molecular dos surfactantes sobre a superfície de grafeno pode apresentar diferentes estabilidades termodinâmicas com um potencial negativo em pH neutro com similaridade relativa às características físicas de dispersão. O potencial médio de tensão de superfície para cada sistema foi de -16.10 bar nm para o sistema GRA/GRA; -17.83 bar nm

GRA/GRA/LAS e -42.41 bar nm para o sistema GRA/GRA/SDS. Tanto o LAS quanto o SDS reduzem a tensão superficial, porém o SDS em quantidades extremamente maior.

Uma hipótese para este comportamento é que previamente a movimentação do enxofre no ABS é limitada pelo anel por causa do carbono sp^2 que não permite que ele gire tanto quanto o enxofre do SDS. E depois da dinâmica podemos ter mais um efeito na liberdade conformacional, o de que a movimentação do anel foi limitada pelo carbono $3'R$ do LAS, assim pode ser que não houve interação π entre o benzeno e o grafeno por causa disso, fazendo com que a orientação do benzeno fique verticalmente ao plano do grafeno como nas imagens a seguir.

Figura 11 - Bicamada de Grafeno com Surfactantes LAS

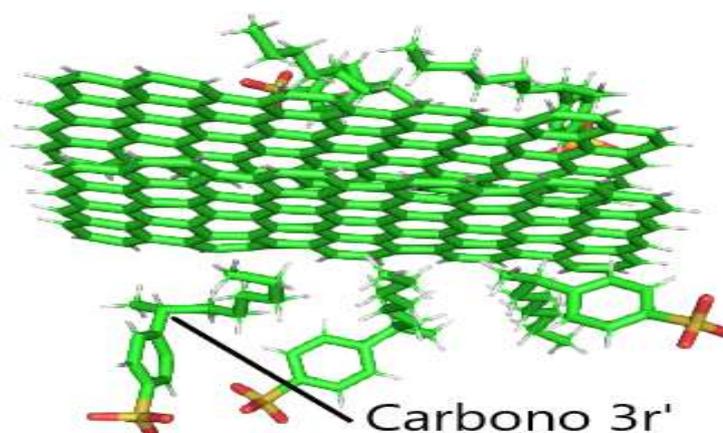


Alinhamento e disposição de 6 surfactantes LAS na superfície do grafeno bicamada em água. Fonte: Da Autora (2021).

As porções hidrofóbicas estão aderidas no plano do grafeno com a porção polar voltada para as bordas e as hidrofóbicas para o centro, mas estão em diferentes posições na superfície do grafeno com pequenas movimentações, provavelmente acompanhando a movimentação turbostrática, o que dificilmente seria previsto manualmente. Este comportamento demonstra que as interações com os carbonos sp^3 foram mais favoráveis do que com os carbonos sp^2 .

Em relação a disposição de surfactantes com a forma que isso pode contribuir com a manipulação de materiais a base de grafeno é que esta restrição de movimentação do enxofre em relação ao aromático preso no grafeno pelo carbono $3'r$, nos mostra que existe uma restrição de conformação a ser considerada nas interações intermoleculares na superfície de grafeno envolvendo os tipos de carbonos.

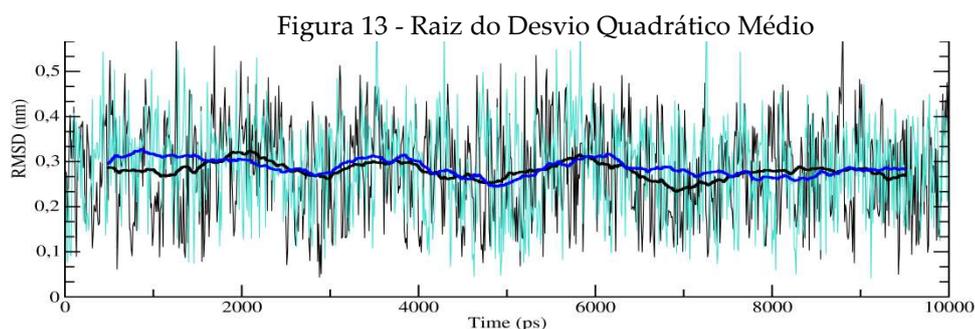
Figura 12 - Localização do Carbono Quiral



O LAS apresenta um carbono quiral denominado na localização 3r' e alinhamento vertical dos anéis aromáticos em relação ao plano do grafeno. Fonte: Da Autora (2021).

A importância deste tipo de restrição é que quando restringimos a estrutura molecular podemos restringir também sua atividade.

O sistema GRA - 9x4y -LAS contém 6 moléculas de LAS e o sistema GRA-9x4y-SDS, 6 moléculas de SDS. A raiz do desvio quadrático médio (RMSD) permite analisar as distâncias entre as folhas na presença dos surfactantes. Na figura 13 em azul temos o sistema com o surfactante LAS e em azul, os sistemas com os surfactantes SDS.



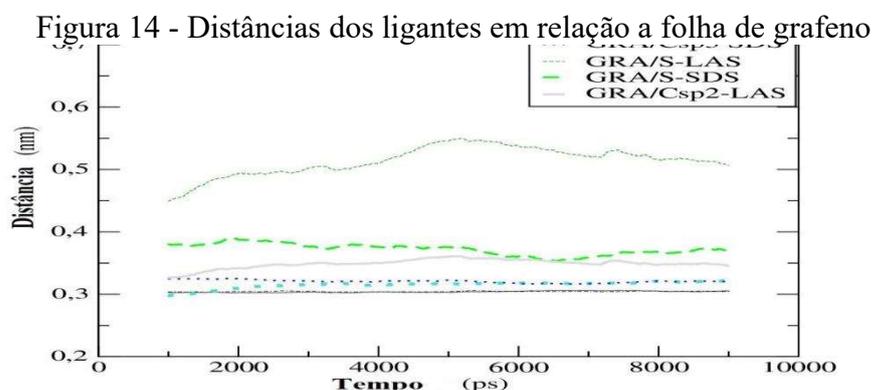
Os Sistemas GRA-9x4y-SDS corresponde a variação de 0 a 0,6 nm em negrito. O sistema GRA - 9x4y -ABS corresponde a variação de 0 a 0,7 nm, ambos com distância média de 0,333 nm. Fonte: Da Autora (2021), as linhas com cores correspondente, representa a média do gráfico para melhor interpretação dos ruídos, mostrando mais claramente a média em 0,3 nm de distância entre as folhas.

Nos dois sistemas a integridade mecânica e estrutural das folhas foi mantida mesmo com a presença de surfactantes com maior oscilação para o sistema LAS, mantendo a angulação turbostrática e uma distância média entre as folhas de 0,333nm.

O sistema SDS e ABS mantiveram sua estabilidade e integridade de forma contínua, indicando que mesmo com surfactantes de massas diferentes, as estruturas acompanharam toda a trajetória do grafeno. Isso sugere que pode ter ocorrido a adsorção molecular na superfície do grafeno, mas se houve interação, a distância de apenas uma das folhas de grafeno com os ligantes deve ser permanente durante a trajetória molecular.

No gráfico da Figura 14 a movimentação dos carbonos sp^2 do anel benzênico do LAS é igual ao movimento dos seus átomos de enxofre, mas diferente dos átomos de enxofre do SDS, que não acompanha exatamente a mesma trajetória dos carbonos sp^3 . Esta estabilidade do benzeno significa que o 3º carbono do LAS ficou estável em relação ao grafeno e impossibilita a formação de interação π entre o LAS e o grafeno.

Este resultado mostra que os carbonos quirais aderem na superfície de grafeno e por isso, ao colocar uma molécula na superfície de grafeno deve-se considerar o impedimento estérico causado por tipos de carbonos.



Distâncias moleculares e atômicas entre as folhas de grafeno e os surfactantes SDS e LAS, carbonos sp^3 , sp^2 e átomos de S. Fonte: Da Autora (2021)

Como vimos o carbono 3 r' de cada LAS e o carbono mais próximo do sulfato no SDS apresentaram localizações próximas aos carbonos da borda do grafeno. Da definição de grafeno temos que são folhas, como vimos estas folhas se movimentam, então as moléculas polares estarem voltadas para a extremidade destas folhas permite prever que a porção

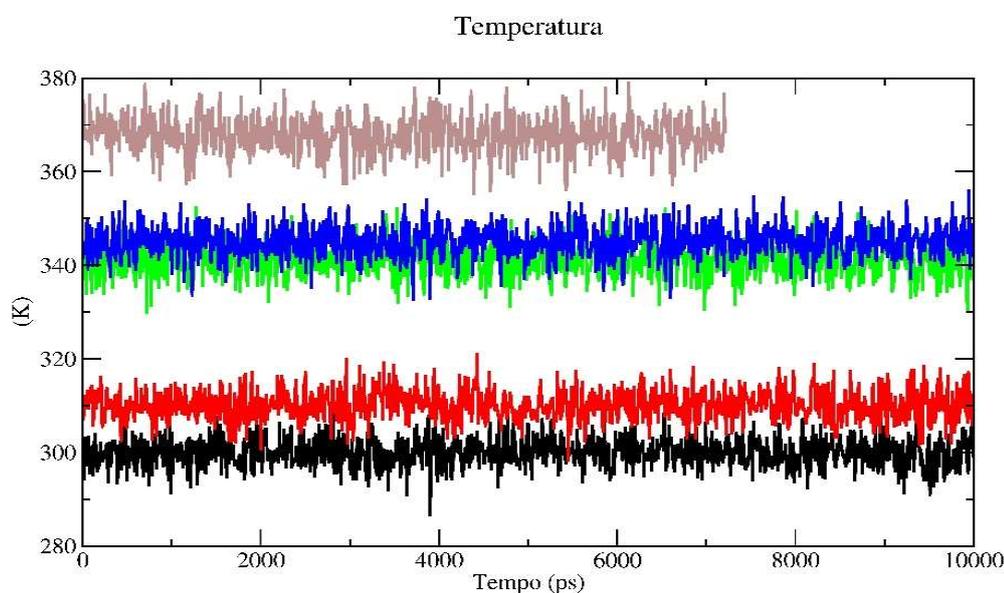
apolar vai ficar em movimento limitado no centro da folha, acompanhando a alternância da angulação turbostrática.

Uma vez que o SDS permaneceu na superfície do grafeno após o arraste pela ponta do AFM ⁶, as interações descritas aqui representam um tipo de alinhamento também, talvez não apenas mecânico, mas também químico, e demonstra também que em uma bicamada em solução este alinhamento está em movimentação ao longo do tempo com liberdades conformacionais alteradas, possivelmente pelo número de ligações dos carbonos e a interação deles com o grafeno.

4.1 RESULTADOS E DISCUSSÕES: PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

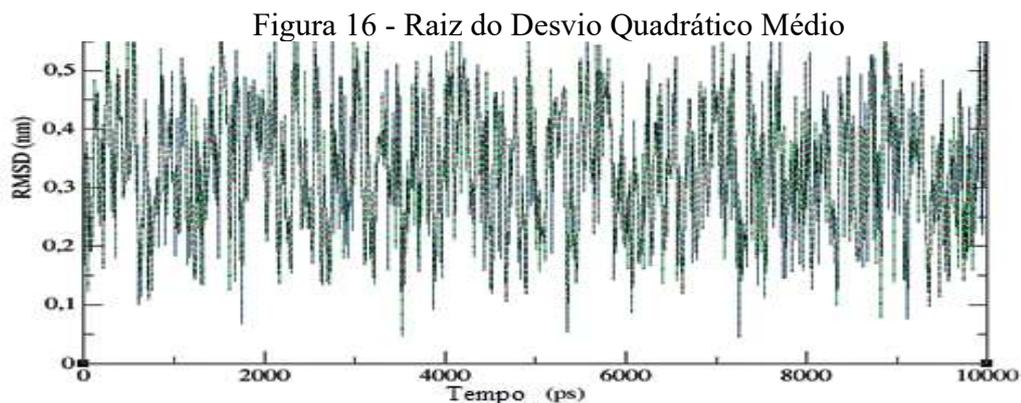
As propriedades termodinâmicas do grafeno permitem que ele seja resistente ao calor e apresente alta condutividade térmica ⁷. Diante disto em solução espera-se que o grafeno suporte toda a faixa de temperatura suportada pela água. Assim soluções de grafeno em diferentes temperaturas dentro da faixa de ebulição da água até a 100° C foram investigadas no equilíbrio térmico da solução de grafeno a 27° C (300K), 37° C (310K), 67° C (340K), 72° C (345K) e 95° C (368K).

Figura 15 - Bicamada em diferentes Temperaturas



Equilíbrio térmico da solução de grafeno a 27° C (300K), 37° C (310K), 67° C (340K), 72° C (345K) e 95° C (368K). Fonte: Da autora (2021)

O grafeno apresentou comportamento contínuo em diferentes temperaturas e variação crescente do desvio padrão: $(300 \pm 3,16)$ K; $(310K \pm 3,25)$ K; $(341 \pm 3,62)$ K; $(345 \pm 3,53)$ K; com ruptura do sistema a 367K – 4,00. Nestas temperaturas o desvio quadrático médio pode confirmar se houve a permanência da distância entre as folhas em 0.333 nm.



O gráfico mostra a sobreposição do desvio quadrático médio das distâncias entre as folhas em diferentes temperaturas, formando um único gráfico, porque eles são semelhantes, ou seja, o mesmo comportamento nestas temperaturas, com a mesma distância média entre as folhas. Fonte: Da Autora (2021)

As distâncias médias foram mantidas as mesmas e por isso todos os gráficos de temperatura se sobrepuseram, isso demonstra a estabilidade térmica do grafeno bicamada 9x4y em água, que manteve o valor médio de $0,33 \pm 0,11$ nm nas temperaturas simuladas. Diante do desvio padrão crescente em relação a temperatura e da permanência das distâncias entre as folhas, o grafeno em água é mantido íntegro. Isso é coerente com as propriedades térmicas.

4.2 DINÂMICA MOLECULAR DIRECIONAL

Mesmo com a aderência dos surfactantes na superfície de grafeno permaneceu a necessidade de compreender como ocorre a estabilidade molecular na superfície de grafeno no sentido da sustentação dos ligantes. Como observado, pode haver um arranjo entre carbonos sp^3 dos surfactantes com o grafeno. Mas em relação a estabilidade de moléculas ligantes na superfície de grafeno, foi possível estimar a força necessária para se romper a interação entre as moléculas.

Para isso o estiramento direcional no eixo x de processo fora do equilíbrio foi analisado entre as 6 moléculas de surfactantes ABS e SDS aderidas no grafeno. Os resultados obtidos estão representados no gráfico da figura 17 para o SDS. Os surfactantes foram direcionados no plano x por restrição de posições no ligante e puxado com uma força de $250 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}^{-2}$ que é o valor da constante da mola. Os resultados obtidos estão representados no gráfico a seguir para o SDS.

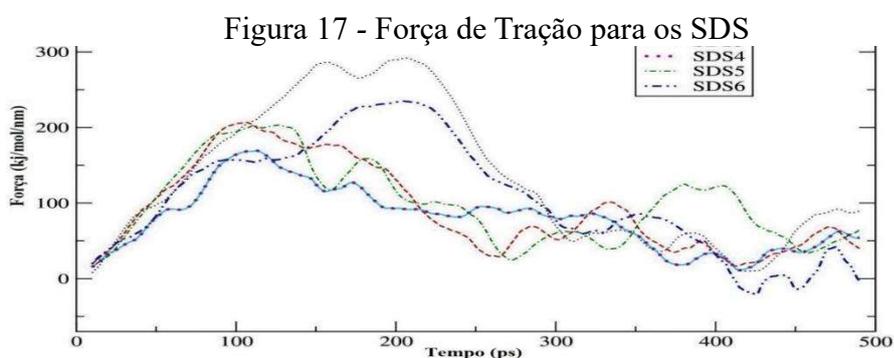


Gráfico da força necessária para puxar cada surfactante SDS da superfície do grafeno bicamada. Fonte: Da autora (2021).

Neste gráfico o SDS2, SDS3, SDS4 e SDS5 foram separados do grafeno em 100 ps com uma força de aproximadamente 200 kJ, com a separação entre os surfactantes a partir de $150 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}^{-2}$, mas seus gráficos não decrescem bruscamente após a separação.

O SDS1 e SDS6 apresentaram uma força maior necessária para o distanciamento da folha de grafeno, isso ocorre porque ao ser puxado um surfactante arrasta outro(s) consigo.

Isso pode ser porque um surfactante se enovela em outro, a partir da liberdade de rotação dos Csp^3 ou porque interagiram entre si na superfície do grafeno. Mas o pico de todos os gráficos não decresce bruscamente, mostrando há maior possibilidade de que os surfactantes podem interagir entre si na superfície de grafeno.

Cada um dos Surfactantes LAS na superfície de grafeno também foram analisados. No gráfico a seguir o LAS3, LAS4 e LAS5 apresentam dois momentos de pico separados no gráfico entre 175 ps. Isso indica que dois surfactantes se enovelaram, pois apresentam dois momentos de pico e o decrescimento é mais brusco. O LAS1, LAS2 e LAS6 apresentam oscilações até no mesmo pico, isso sugere que há mais interações deste surfactante com o grafeno do que entre o grafeno e o SDS. Além disso, este surfactante também não apresenta decaimento brusco e há pequenos picos que representam interações ocorrendo.

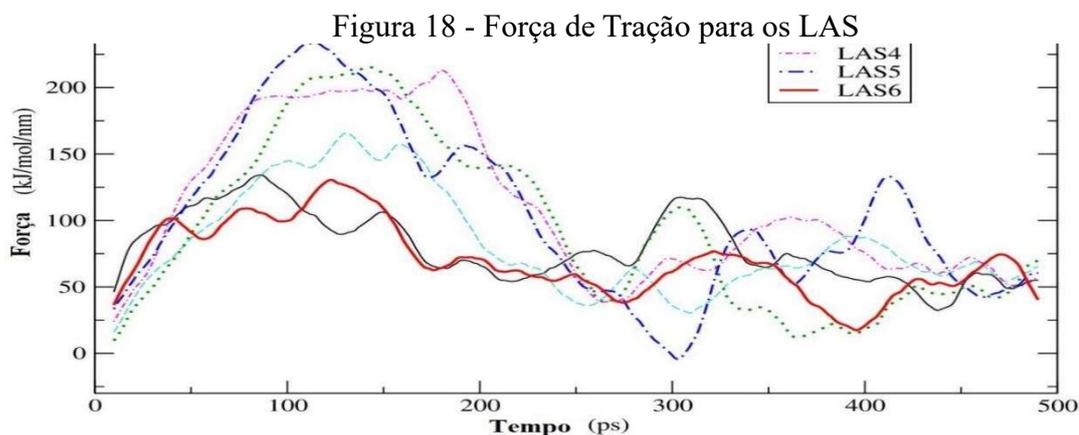


Gráfico da força necessária para puxar cada surfactante ABS da superfície do grafeno bicamada. Fonte: Da Autora (2021).

Com menos de 125 kJ não é possível separar o LAS do grafeno, isso faz com que a interação entre o SDS e o grafeno seja mais forte, no entanto parece existir mais algum tipo de interação entre o grafeno e o LAS que não está presente no SDS, além da interação com o carbono $3R'$. Uma outra hipótese é que haja interação entre o grafeno e o grupo aromático do LAS.

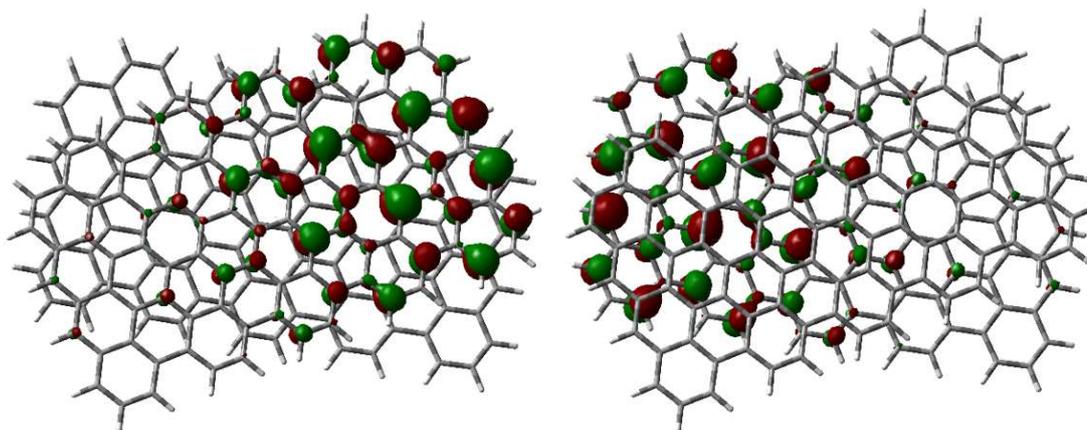
O estiramento direcional é muito útil para a obtenção de energias de ligações, pois se feito corretamente, reproduz os valores a serem usados na calibração de biossensores²⁵.

Tratando-se das interações intermoleculares do grafeno, podemos afirmar que ele apresenta interações mais forte com o SDS. E na prática, considerar a estabilidade térmica, angulação, solubilidade, distâncias atômicas e o ΔG e principalmente a interação com carbonos quirais.

Os orbitais são as regiões mais prováveis de se encontrar um elétron, cada orbital apresenta uma forma característica, e estas formas influenciam o arranjo molecular. Assim a visualização dos orbitais permite observar melhor se ouve um novo arranjo nos surfactantes sobre a superfície do grafeno e se este arranjo caracterizado pelo tipo de carbono na superfície de grafeno, primário, secundário ou terciário.

O método semiempírico PM6, com otimização RHF, carbono singlet e carga -1 com um surfactante SDS na superfície da bicamada, mostrou que a forma dos orbitais no grafeno são característico de carbonos sp^2 , e se estendem ao longo das folhas reproduzindo a deslocalização de elétrons na superfície do grafeno.

Figura 19 – Orbitais sp^2



Frente e verso da representação dos orbitais HOMO e LUMO (*highest occupied molecular orbitals*) do grafeno bicamada obtidas pelo método semi-empírico PM6. Fonte: Da Autora (2021).

A disposição dos orbitais ocorre de forma que cada ponto de três carbonos não se sobrepõe alinhadamente entre uma folha e a outra, caracterizando a repulsão de Pauli como descrito na literatura e presente nos grafenos bicamadas ⁴⁵. Esta repulsão faz com que os pontos entre três carbonos não se sobreponham, fazendo com que uma folha com a outra assumam o alinhamento AB.

Como o modelo obtido é turbostrático, é possível que possa apresentar gaps maiores que zero, em vista de que um grafeno de folha simples (Single-layer graphene -SLG) deve apresentar zero gap como um semicondutor ⁴⁰, ou metal a 20–22 °C (68–72 °F)⁴⁶ o grafeno bicamada AB apresentar banda de energia entre 0,6 e 0,7 eV ²⁴ e a angulação turbostrática pode reproduzir propriedades eletrônicas de grafeno monocamada ⁴³. No entanto uma relação entre a angulação de rotação AB entre uma folha e outra é influenciada pela repulsão de Pauli, que atribui diferentes valores de energia a cada angulação dependente da sobreposição dos átomos entre as folhas ⁴⁵.

Como o gap varia com a angulação e o grafeno apresenta alternância na angulação turbostrática ao longo da Dinâmica em água, não podemos atestar que o grafeno modelado apresenta um valor com gap específico sem um estudo robusto de estados. O que se pode imaginar é que a deslocalização eletrônica representada anteriormente, apresenta possibilidade de interação entre o carbono 3'R do ABS com o grafeno exercendo uma limitação na liberdade conformacional do surfactante.

5. CONCLUSÕES

O objetivo de obtenção de um modelo fiel ao grafeno foi alcançado, pois o modelo de grafeno 9x4y, bicamada, com alinhamento AB e angulação turbostrática, reproduz diversas características experimentais observadas em grafenos.

O grafeno bicamada em solução é relatado por favorecer a fricção sob condições de deslizamento na separação entre camadas¹¹ e a bicamada não necessariamente em solução por possibilitar a construção de novos materiais por permitir intercalar as folhas mantendo as propriedades de grafeno bicamada³. A resistência do grafeno a temperatura significa que o modelo também reproduz a função protetora da água sob o grafeno com a angulação turbostrática. A bicamada foi mantida íntegra também sob o afastamento dos surfactantes e demandou maior energia de separação com o SDS.

A dimensão morfológica apresenta 20° de variação angular entre as folhas e distância média entre elas de 0,333 nm. Em água a presença de surfactantes, em meio neutro, não altera significativamente estas propriedades, que são coerentes com a natureza do grafeno já descrita experimentalmente e teoricamente. Moléculas que aderem na superfície do modelo apresentam as extremidades hidrofílicas voltadas para as bordas fora do plano e as hidrofóbicas para o centro, onde todos os surfactantes acompanham a trajetórias turbostrática e movimentam entre si.

A adsorção molecular dos surfactantes na superfície do grafeno tem a estabilidade estrutural dependente dos tipos de carbonos (sp³ e quiral), arranjo molecular inicial dos ligantes e liberdade conformacional do surfactante. Pela reprodução de orbitais p ao longo de ambas as folhas e o fato de cada ponto entre três carbonos não se sobreporem, confirmamos a deslocalização eletrônica com repulsividade, estabelecendo a angulação turbostrática também pelo cálculo semi-empírico, confirmando teoricamente o modelo proposto por DM. Portanto, o modelo desenvolvido é útil para a modelagem deste material em solução, corroborando para o raciocínio sobre a sua atividade em suas diversas aplicações que resumidamente é o de que quando em água, este modelo de grafeno bicamada e as moléculas aderidas em sua superfície descrevem uma trajetória de rotação turbostrática.

O campo de força CHARMM permitiu reproduzir o momento de quadrupolo necessário para interações entre aromático-aromático²⁸ e o algoritmo do CGenFF distingue os nós de aromaticidade²⁹, esta abordagem se mostrou eficiente para a descrição do modelo. Com este modelo, espera-se que o que era difícil de ser explicado experimentalmente comece a se explicar e tenha influência na manipulação do material.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Dartora, C. A., Jimenez, M. J. S. & Zanella, F. Os fundamentos da física dos férmions de Dirac sem massa em (1+2)-D e o grafeno. *Rev. Bras. Ensino Física* **37**, 3301-1-3301–13 (2015).
2. Geim, A. K. & Novoselov, K. S. The rise of graphene. *Nanosci. Technol. A Collect. Rev. from Nat. Journals* 11–19 (2007) doi:10.1142/9789814287005_0002.
3. Luong, D. X. *et al.* Gram-scale bottom-up flash graphene synthesis. *Nature* **577**, 647–651 (2020).
4. Green, N. S. & Norton, M. L. Interactions of DNA with graphene and sensing applications of graphene field-effect transistor devices: A review. *Anal. Chim. Acta* **853**, 127–142 (2015).
5. Kim, S. N. *et al.* Preferential binding of peptides to graphene edges and planes. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 14480–14483 (2011).
6. Hong, L., Nishihara, T., Hijikata, Y. & Miyauchi, Y. Unidirectional molecular assembly alignment on graphene enabled by nanomechanical symmetry breaking. *Sci. Rep.* 1–8 (2018) doi:10.1038/s41598-018-20760-z.
7. Aliofkhazraei, M., Ali William I, N., S. Ozkan Stanislaw Mitura, C. & Gervasoni, J. L. *Graphene science handbook: mechanical and chemical properties*. (Taylor & Francis, 2016).
8. Novoselov, K. S., Geim A. K., Morozov, S. V., Jiang, et al. . . Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **306**, 666–670 (2004).
9. Zhang, T., Xue, Q., Zhang, S. & Dong, M. Theoretical approaches to graphene and graphene-based materials. *Nano Today* **7**, 180–200 (2012).
10. Qiao, Y., Xu, X. & Li, H. Conduction of water molecules through graphene bilayer. *Appl. Phys. Lett.* **103**, 2011–2014 (2013).
11. Sanchez, F. Applied Surface Science Traction-separation response of bilayer graphene interfaces : The role of an intercalated single atomic layer of water molecules and hydroxyl groups. *Appl. Surf. Sci.* **540**, 148280 (2021).
12. Christopher, J. C. *Essentials of Computational Chemistry, Theories and Models By Christopher J. Cramer. Journal of Chemical Information and Computer Sciences* vol. 43 (Wiley: Chichester, England., 2002).
13. Rycke, R. De *et al.* Spontaneous Protein Adsorption on Graphene Oxide Nanosheets Allowing Efficient Intracellular Vaccine Protein Delivery. (2016) doi:10.1021/acsami.5b08963.
14. Tabaei, S. R., Ng, W., Cho, S. & Cho, N. Controlling the Formation of Phospholipid Monolayer, Bilayer, and Intact Vesicle Layer on Graphene. 6–11 (2016) doi:10.1021/acsami.6b02837.
15. Haifeng Dong, Wenchao Gao, Feng Yan, Hanxu Ji, H. J. Fluorescence Resonance Energy Transfer between Quantum Dots and Graphene Oxide for Sensing Biomolecules. *Anal. Chim. Acta* **82**, 5511–5517 (2010).
16. Liao, Y., Zhou, X., Fu, Y. & Xing, D. Graphene Oxide as a Bifunctional Material toward Superior RNA Protection and Extraction. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 30227–30234 (2018).
17. Poce-Fatou, J. A. A superficial overview of detergency. *J. Chem. Educ.* **83**, 1147–1151 (2006).

18. Tummala, N. R., Grady, B. P. & Striolo, A. Lateral confinement effects on the structural properties of surfactant aggregates : SDS on graphene. (2010) doi:10.1039/c0cp00600a.
19. The PyMOL Molecular Graphics System. *Schrödinger version 2.*,.
20. Katam, K., Maetani, K., Shimizu, T., Nakajima, J. & Bhattacharyya, D. Study of Aerobic Biodegradation of Surfactants and Fluorescent Whitening Agents in Detergents of a Few Selected. **16**, 18–29 (2018).
21. Baumgartner, F. N. Relation of Molecular Structure to Detergency of Some Alkylbenzene Sulfonates. *Ind. Eng. Chem.* **46**, 1349–1352 (1954).
22. Justino, C. I. L., Gomes, A. R., Freitas, A. C., Duarte, A. C. & Rocha-Santos, T. A. P. Graphene based sensors and biosensors. *TrAC - Trends Anal. Chem.* **91**, 53–66 (2017).
23. BROWN, L. & B. QUÍMICA A CIÊNCIA CENTRAL. *Pearson Prentice Hall 9.ed*, (2005).
24. Trickey, S. B., Müller-Plathe, F., Diercksen, G. H. F. & Boettger, J. C. Interplanar binding and lattice relaxation in a graphite dilayer. *Phys. Rev. B* **45**, 4460–4468 (1992).
25. Tian, M. *et al.* Graphene biosensor as affinity biosensors for biorecognition between Guanine riboswitch and ligand. *Appl. Surf. Sci.* **503**, 144303 (2020).
26. Frenkel, D. & Smit, B. Understanding molecular simulation: From algorithms to applications. *Understanding molecular simulation: From algorithms to applications* (1996) doi:10.1063/1.881812.
27. Lindahl, E. Molecular Dynamics Simulations. **1215**, (2015).
28. Mackerell, A. D. *et al.* All-Atom Empirical Potential for Molecular Modeling and Dynamics Studies of Proteins †. **5647**, 3586–3616 (1998).
29. Vanommeslaeghe, K. & Mackerell, A. D. Automation of the CHARMM General Force Field (CGenFF) I: Bond Perception and Atom Typing. (2012).
30. Chiquito, A. J. N. G. de A. O Potencial de Lennard-Jones : Aplica c ~ ao a Mol eculas Diat ^ omicas I Introdu ao. *Quantum* **21**, 242–249 (1999).
31. Zammataro, L. The Lennard-Jones potential. *april 4* <https://towardsdatascience.com/the-lennard-jones-potential-35b2bae9446c> (2020).
32. Vasconcelos Gonçalves, D. simulação molecular da adsorção de gases em estruturas metalorgânicas mesoporosas. **60** (2014).
33. Konzan., E. S. F. S. de A. P. henrique de A. Cálculo vetorial: um livro colaborativo. (2021).
34. Team, G. D. GROMACS Documentation Release 2019. (2019).
35. Hehre, W. J., Radom, L., Schleyer, P. V. R. & Pople, J. A. *Ab Initio Molecular Orbital Theory. Accounts of Chemical Research* vol. 9 (1986).
36. Kohn, W., Becke, A. D. & Parr, R. G. Density Functional Theory of Electronic Structure. *J. Phys. Chem.* **100**, 12974–12980 (1996).
37. Bussi, G., Donadio, D. & Parrinello, M. Canonical sampling through velocity rescaling. *J. Chem. Phys.* **126**, (2007).

38. Parrinello, M. & Rahman, A. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. *J. Appl. Phys.* **52**, 7182–7190 (1981).
39. Park, S. & Schulten, K. Calculating potentials of mean force from steered molecular dynamics simulations. *J. Chem. Phys.* **120**, 926–1420 (2004).
40. Partoens, B. & Peeters, F. M. From graphene to graphite: Electronic structure around the K point. 1–11 (2020) doi:10.1103/PhysRevB.74.075404.
41. Ezawa, M. Peculiar width dependence of the electronic properties of carbon nanoribbons. 1–8 (2006) doi:10.1103/PhysRevB.73.045432.
42. Brey, L. & Fertig, H. A. Electronic states of graphene nanoribbons studies with the dirac equation. *Phys. Rev.* **B 73**, 2–6 (2006).
43. Garlow, J. A. *et al.* Large-Area Growth of Turbostratic Graphene on Ni(111) via Physical Vapor Deposition. *Sci. Rep.* **6**, (2016).
44. Kim, J. *et al.* Infrared Spectroscopic Probe of Charge Distribution in Gated Multilayer Graphene: Evidence of Nonlinear Screening. *Phys. Rev. Appl.* **13**, 1 (2020).
45. Berashevich, J. & Chakraborty, T. On the nature of interlayer interactions in a system of two graphene fragments. *J. Phys. Chem. C* **115**, 24666–24673 (2011).
46. Novoselov, K. S. *et al.* Two-dimensional atomic crystals. **102**, 10451–10453 (2005).