

ESTUDO COMPUTACIONAL DE ADSORÇÃO E REJEIÇÃO DE FOSFATO EM NANOMEMBRANAS DE GRAFENO

PATRICK R. BREDOW CÔRTEZ¹; MATEUS H. KÖHLER²; JOSÉ R. BORDIN¹

¹Universidade Federal de Pelotas (UFPEL) – patrick.cortes@hotmail.com; jrbordin@ufpel.edu.br

²Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) – mateus.kohler@ufsm.br

1. INTRODUÇÃO

Ainda que a água seja um recurso relativamente abundante no planeta Terra, com cerca de 70% de sua superfície coberta por ela, boa parte ainda é água salgada pertencente aos oceanos. Considerando o cenário limitado referente à água doce (potável), nos últimos anos a comunidade científica tem buscado formas sustentáveis e energética e financeiramente favoráveis para a purificação de água.

O Rio Grande do Sul é um estado fortemente caracterizado por sua atividade agrícola. Entretanto o emprego da agricultura em grande escala surge acompanhado com o uso de diversos fertilizantes e agrotóxicos, que acabam deixando resíduos no solo e na bacia hidrográfica local (RIBEIRO; CAMELLO, 2014). Dentre esses resíduos podemos citar as moléculas à base de Fósforo. O Fósforo, ainda que um nutriente importante para o ser humano, pode ser prejudicial quando em alta concentração pode ser prejudicial à saúde, além de prejudicar espécies da fauna e podendo acarretar em um desequilíbrio do ecossistema local (OLIVEIRA-FILHO et al, 2010).

Recentemente o grupo de Química dos Materiais (QGMate) da Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA) conduziu estudos experimentais que apontam o uso de materiais baseados no Grafeno para a purificação de água contaminada com Fósforo no formato de moléculas de Fosfato (PO_4). O estudo utilizou de Óxido de Grafeno (GO) em diferentes graus de oxidação para adsorver moléculas de Fosfato Monopotássico (H_2KPO_4) (REIS, 2019). No entanto há a necessidade de um estudo mais aprofundado sobre as propriedades físicas envolvidas na adsorção, bem como variar diferentes parâmetros do sistema a fim de obter as melhores vias para a purificação.

Neste trabalho propomos o emprego de simulações computacionais usando de Dinâmica Molecular (DM) Clássica para avaliar a adsorção e rejeição dos íons, diluídos na água, por nanomembranas de grafeno em diferentes graus de oxidação.

2. METODOLOGIA

O modelo computacional utilizado, ilustrado na Figura 1, consiste em dois tanques de água (um deles com os poluentes diluídos) separados por nanomembranas de grafeno ou grafeno funcionalizado (com grupos hidroxila ou epóxi) contidos por pistões de grafeno. Foram utilizadas três membranas, nas quais foram feitos cortes de 15Å para os nanoporos. As membranas são funcionalizadas aleatoriamente e nas simulações foram utilizados diferentes graus de oxidação, sendo: 0 (Grafeno), 10% oxidadas (GO10) e 20% oxidadas (GO20).

Foram utilizadas distância entre as layers de 15Å. Pode-se aplicar nos pistões uma força proporcional à diferença de pressão que se deseja induzir ao sistema.

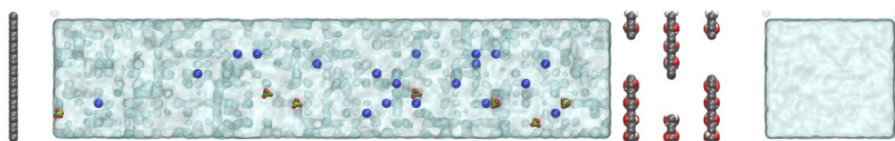


Figura 1: Ilustração do sistema ao início da simulação, com membranas de GO20.

A DM clássica consiste basicamente em resolver as equações de Newton para de cada molécula, integrando as posições a cada timestep através do Algoritmo de Verlet.

A força resultante atuando em cada partícula é obtida através dos potenciais experimentados por ela. Neste trabalho as interações entre as partículas foram mediadas pelos potenciais de Lennard-Jones (LJ) e coulombiano. Os parâmetros de LJ e as cargas utilizadas foram retirados da literatura e os parâmetros cruzados de LJ foram obtidos pelas regras Lorentz-Berthelot.

Os cálculos das trajetórias foram computados através programa LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) (THOMPSON et al, 2022). A temperatura do sistema nas simulações foi mantida a 300K através de um termostato de Nosé-Hoover (NOSÉ, 1984; HOOVER, 1985). A diferença de pressão induzida no sistema foi de 1000bar. O timestep utilizado foi de 0,5fs e foram estabelecidas condições de contorno periódicas para as fronteiras do sistema.

O software aberto VMD (Visual Molecular Dynamics) foi utilizado para visualização das trajetórias e renderização de imagens do sistema. Além das análises qualitativas realizadas através do VMD, análises quantitativas de fluxo, distribuição de água e caráter enegético no sistema, adsorção e distribuição de íons foram realizadas através de programas em Python.

A fim de responder se determinado sistema é energeticamente, foram realizadas análises de Potential of Mean Force (PMF), cálculos baseados na ocupação da água ao longo da caixa de simulação que poderiam ser interpretados como uma tendência de ocupação da água em dada região (CAO; LIU et al, 2020). Análise PMF é realizada sobre o sistema já termalizado porém antes de se induzir a diferença de pressão entre os tanques. Para o cálculo divide-se caixa de simulação em camadas na direção z, a fim de contar o número de moléculas em cada camada e obter uma densidade em função de z. Utiliza-se da equação:

$$PMF(z) = k_b T \ln[\rho(z)/\rho_0]$$

sendo k_b a constante de Boltzmann, T a temperatura $\rho(z)$ a densidade de água ao longo do eixo z da caixa de simulação e ρ_0 a densidade de água bulk.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 mostra que a água se distribui mais facilmente na região entre as membranas de GO e as barreiras energéticas são tão menores quanto mais oxidadas forem as membranas. Enquanto as membranas de Grafeno oferecem

uma maior barreira energética à passagem de água, resultado já esperado tendo em vista o caráter hidrofóbico do Grafeno.

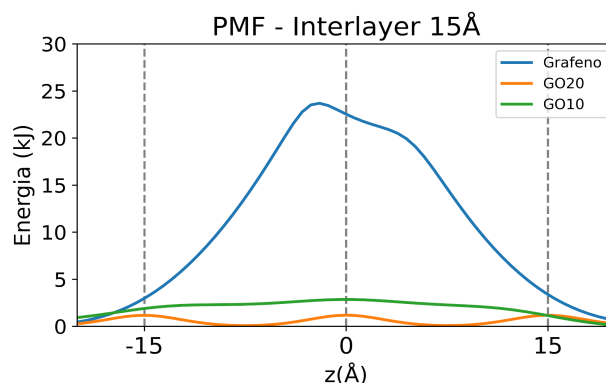


Figura 2: Cálculo de PMF comparando a distribuição de água na região entre as membranas para os três diferentes níveis de oxidação.

Foi observado durante as simulações uma tendência de clusterização dos íons durante as simulações, tanto na visualização das trajetórias como em uma análise da distribuição das distâncias radiais dos íons, conforme a Figura 3.

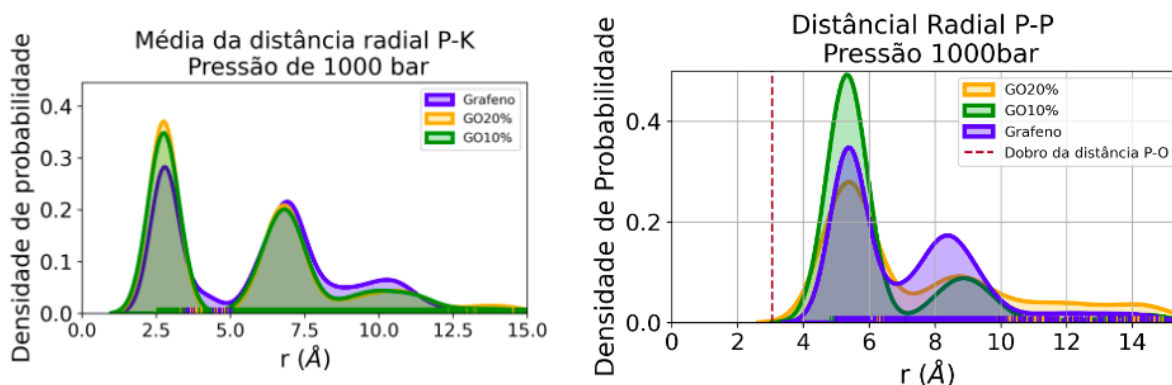


Figura 3: Distribuições das distâncias radiais entre os íons.

A Figura 4 compara, através da densidade de probabilidade da posição das moléculas de Fosfato, a eficiência na adsorção/rejeição para os três diferentes níveis de oxidação das Membranas.

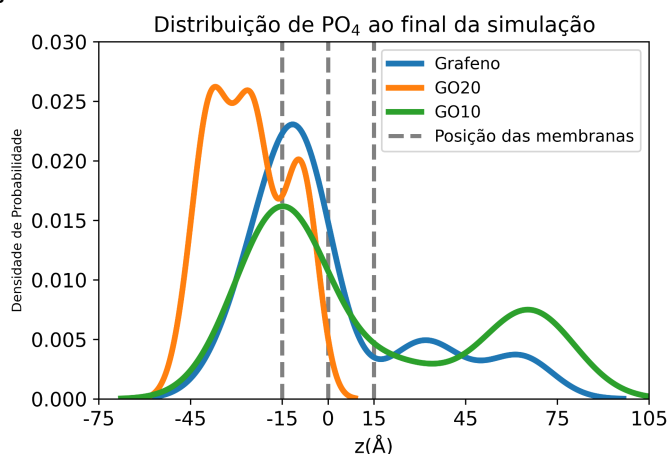


Figura 4: Probabilidade das posições das moléculas de fosfato ao longo da caixa de simulação.

4. CONCLUSÕES

As membranas mais oxidadas apresentam maior eficácia para a purificação da água, tendo em vista que mesmo os íons que não foram adsorvidos foram rejeitados. Os fenômenos associados à adsorção são uma barreira mecânica das membranas devido à clusterização de íons e, para o óxido de grafeno, existe um termo adicional relativo à interação entre momentos de dipolo das moléculas e das membranas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

RIBEIRO, Bianca Alves Lima; CAMELLO, Thereza Cristina Ferreira. Reflexões sobre o uso de agrotóxicos e suas consequências. **Revista Sustinere**, v. 2, n. 2, p. 27-35, 2014.

OLIVEIRA-FILHO, José C. et al. Intoxicação por organofosforado em bovinos no Rio Grande do Sul. **Pesquisa Veterinária Brasileira**, v. 30, p. 803-806, 2010.

REIS, Gabriel. **Avaliação dos Fatores que Afetam a Adsorção de Fósforo em Nanomateriais de Grafeno**. 2019. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária) - Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária, Universidade Federal do Pampa.

THOMPSON, Aidan P. et al. LAMMPS-a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. **Computer Physics Communications**, v. 271, p. 108171, 2022.

SCHERER, Claudio. Equações Diferenciais Ordinárias. In: SCHERER, Cláudio **Métodos computacionais da Física**. São paulor: Editora Livraria da Física, 2005. Cap.2, p.62-80.

NOSÉ, Shuichi. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. **The Journal of chemical physics**, v. 81, n. 1, p. 511-519, 1984.

HOOVER, William G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. **Physical review A**, v. 31, n. 3, p. 1695, 1985.

CAO, Zhonglin; LIU, Vincent; BARATI FARIMANI, Amir. Why is single-layer MoS₂ a more energy efficient membrane for water desalination?. **ACS Energy Letters**, v. 5, n. 7, p. 2217-2222, 2020.