

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**ESTUDO COMPUTACIONAL DA DIFUSÃO DE ÁGUA
EM NANOTUBOS DE CARBONO INDUZIDA POR
GRADIENTE DE PRESSÃO**

Carla Adriane Ramos Segatto

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Santa Maria, RS, Brasil

2013

**ESTUDO COMPUTACIONAL DA DIFUSÃO DE ÁGUA EM
NANOTUBOS DE CARBONO INDUZIDA POR GRADIENTE
DE PRESSÃO**

Carla Adriane Ramos Segatto

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Concentração em Física da Matéria Condensada, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do grau de **Mestre em Física**.

Orientador: Prof. Leandro Barros da Silva

Santa Maria, RS, Brasil
2013

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Segatto, Carla Adriane Ramos
ESTUDO COMPUTACIONAL DA DIFUSÃO DE ÁGUA EM NANOTUBOS
DE CARBONO INDUZIDA POR GRADIENTE DE PRESSÃO / Carla
Adriane Ramos Segatto.-2013.
66 p.; 30cm

Orientador: Leandro Barros da Silva
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de
Pós-Graduação em Física, RS, 2013

1. Nanotubos de Carbono 2. Dinâmica Molecular 3.
Osmose Reversa 4. Gradiente de Pressão I. da Silva,
Leandro Barros II. Título.

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Programa de Pós-Graduação em Física**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado

**ESTUDO COMPUTACIONAL DA DIFUSÃO DE ÁGUA EM
NANOTUBOS DE CARBONO INDUZIDA POR GRADIENTE DE
PRESSÃO**

elaborada por
Carla Adriane Ramos Segatto

como requisito parcial para a obtenção de grau de **Mestre em Física**

Comissão Examinadora

Leandro Barros da Silva
(Presidente/Orientador)

Lucio Strazzabosco Dorneles, Dr. (UFSM)

Marcelo Pereira Machado, Dr. (UFPEL)

Santa Maria, 08 de Fevereiro de 2013

Com carinho aos meus pais, Valmir e Elisa, e ao meu noivo, Sandro.

AGRADECIMENTOS

“Ninguém chega ao topo sozinho. Para alcançar seus objetivos, você certamente precisará de alguém!” Agradeço a todos que, de alguma forma, me apoiaram nesta caminhada.

Agradeço a Deus por me proporcionar esta oportunidade de estudo e aprimoramento.

Ao prof. Leandro B. da Silva pela orientação e oportunidade de trabalho.

Aos meus pais pelo amor, respeito, ensinamentos de vida e valores passados. Com palavras eu jamais conseguirei expressar todo o meu amor por vocês.

Aos meus irmãos, que de alguma forma sempre estiveram presentes em todas as etapas da minha vida e crescimento profissional.

Ao meu noivo, pelo estímulo, carinho e compreensão durante todo o tempo em que me dediquei a este trabalho. O teu amor é fundamental na minha trajetória.

Aos meus amigos, pelas conversas descontraídas, e pelo apoio e incentivo nas horas duras e difíceis.

A CAPES pelo apoio financeiro.

“O que podemos ou não fazer, o que consideramos possível ou impossível, é raramente em função de nossa verdadeira capacidade. Trata-se, mais provavelmente, de nossas crenças sobre quem nós realmente somos.”

(Tony Robbins)

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Física
Universidade Federal de Santa Maria

ESTUDO COMPUTACIONAL DA DIFUSÃO DE ÁGUA EM NANOTUBOS DE CARBONO INDUZIDA POR GRADIENTE DE PRESSÃO

AUTORA: CARLA ADRIANE RAMOS SEGATTO
ORIENTADOR: LEANDRO BARROS DA SILVA
Santa Maria, 08 de Fevereiro de 2013.

Neste trabalho apresentamos um estudo computacional das propriedades de transporte da água através de membranas formadas por nanotubos de carbono (NC) *armchair* de diferentes diâmetros, quando submetidos a gradientes de pressão de 80 a 400 MPa. A realização deste estudo se deu através da implementação do método de Dinâmica Molecular ao código NAMD. O modelo adotado para a nossa simulação consta de uma célula unitária contendo moléculas de água que irão atravessar, através do processo de osmose reversa, 9 nanotubos de carbono de 20Å de comprimento, valendo-se das condições periódicas de contorno. Os resultados obtidos demonstram uma dependência quadrática do fluxo com o diâmetro dos nanotubos. Em NC de diâmetros menores, a dependência do fluxo com a pressão aplicada é pequena. Este comportamento difere para nanotubos de diâmetros maiores, onde o fluxo aumenta linearmente com a pressão. Quando analisado o deslocamento quadrático médio (MSD) como função do diâmetro dos NC, verificamos a ocorrência de um regime de difusão balístico para todos os casos. O efeito do diâmetro dos NC sobre o MSD, para um mesmo gradiente de pressão, indica diferenças entre os coeficientes de difusão da água *bulk* e NC. Foram encontradas evidências de ocorrência de um transporte não Fickiano para esta condição de confinamento. A análise da vazão das moléculas de água sugere que as membranas de NC podem, aparentemente, ser sistemas competitivos com as técnicas já existentes e utilizadas no mercado para purificação de água.

Palavras-chave: nanotubos de carbono; dinâmica molecular; osmose reversa; gradiente de pressão.

ABSTRACT

Master's Dissertation
Programa de Pós-Graduação em Física
Universidade Federal de Santa Maria

COMPUTATIONAL STUDY OF THE DISTRIBUTION OF WATER IN CARBON NANOTUBES INDUCED PRESSURE GRADIENT

AUTHOR: CARLA ADRIANE RAMOS SEGATTO
ADVISER: LEANDRO BARROS DA SILVA
Santa Maria, February 08th 2013.

In this work we present a computational study of the properties of water transport across membranes formed of carbon nanotubes (CNT) armchair with different diameters, when subjected to pressure gradients 80-400 MPa. This study was made through the implementation of the method of molecular dynamics code NAMD. The model adopted for our simulation consists of a unit cell containing water molecules that will cross through the reverse osmosis process, 9 carbon nanotubes 20Å in length, using the periodic boundary conditions. The results show a quadratic dependence of the flow on the diameter of the nanotubes. CNT in smaller diameters, the dependence of the flow on the pressure applied is small. This behavior differs for larger diameter nanotubes, where the flow increases linearly with pressure. When analyzing the mean square displacement (MSD) as a function of the diameter of the CNT, we found the occurrence of a regime of ballistic diffusion for all cases. The effect of CNT on the diameter of MSD for the same pressure gradient indicates differences between the coefficients of diffusion of the bulk water and CNT. We found evidence of the occurrence of a non-Fickian transport for this condition of confinement. The analysis flow of water molecules suggests that the CNT membranes can apparently be competitive systems with existing techniques and used on the market for water purification.

Keywords: carbon nanotubes; molecular dynamics; reverse osmosis; pressure gradient

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Sistema demonstrativo do Fenômeno da Osmose e Osmose Reversa. (a) Condição inicial. O solvente permeia a membrana no sentido de maior concentração. (b) O equilíbrio termodinâmico é alcançado, de forma que os potenciais químicos se igualem. O desnível entre as colunas, π , representa a pressão osmótica. (c) Condição de Osmose Reversa. Provocada pela aplicação de uma pressão de valor maior que o da sua pressão osmótica. Para restabelecer o equilíbrio o solvente difunde no sentido inverso à (a). (Adaptado de COSTA, 2009) 15
- Figura 2 - Simulação de DM onde nanotubos de carbono formando uma membrana altamente permeável à água (cinza), porém não aos íons de sódio(amarelo) e cloreto (verde), funcionam como filtros para dessalinização ou purificação da água (THOMAS, M; CORRY, B, 2012) 16
- Figura 3 - (a) Comparação do fluxo de água através do NC (10,0) com 7,8Å de diâmetro com uma membrana de grafeno de diâmetro 7,5Å. Em ambos os casos ocorre a formação da fileira única de moléculas de água; (b) Comparação do fluxo de água através NC (20,20) com diâmetro de 27,1Å e uma membrana de grafeno de diâmetro 27,5Å. Não é observada a formação de uma fileira única de moléculas de água neste caso (Adaptado de SUK; ALURU, 2010). 17
- Figura 4 - (a) Representação do vetor quiral no plano grafítico. (b) Nanotubo (3,3) (SILVA,2008). 19
- Figura 5 - (a) Nanotubo de parede simples; (b) Nanotubo de paredes múltiplas; (c) Nanotubo de parede dupla (NASCIMENTO, 2008). 19
- Figura 6 - Imagem ilustrativa do fluxo de moléculas de água através de NC (a) *armchair* e (b) *zigzag* (Adaptado de FALK, 2010). 21
- Figura 7 - Densidade de água dentro e fora dos NC. A linha pontilhada delimita a região de dentro dos NC (esquerda) e a região de fora dos NC (direita), de modo que R_c corresponda a localização radial da superfície do NC. O perfil da densidade de água confinada é função do diâmetro do tubo (Adaptado de THOMAS; McGAUGHEY, 2008). 24
- Figura 8 - Ordenamentos característicos observados quando as moléculas de água são confinadas em NC de diferentes diâmetros. A estrutura *single-file* ocorre para os casos dos NC (6,6) e (10,10). Quando confinadas em NC (8,8), as moléculas de água se organizam formando um cilindro, o que também pode ser observado no NC (10,10). Aproximadamente a partir do NC (14,14), as moléculas de água confinadas passam a se comportar de maneira semelhante à água *bulk* (Adaptado de CHOI; ALEXANDROVA; PARK, 2011) 25
- Figura 9 - Variação da densidade relativa da água confinada em SWCNTs com o diâmetro para as temperaturas de 298, 325 e 350K. Para cada temperatura, a viscosidade relativa da água confinada aumenta com o aumento do diâmetro. Para diâmetro inferior a 10,5Å, a densidade relativa aumenta dramaticamente com o diâmetro e, entre 10,5 e 14,5Å, entra em um estado de transição. Acima de 14,5Å, as curvas aproximam-se gradualmente da viscosidade relativa da água *bulk* (Adaptado de YE, 2011). 26
- Figura 10 - Desenho ilustrativo das Condições Periódicas de Contorno. Esta condição garante que, se um átomo, em um passo da integração, se deslocar uma distância Δx além do limite à direita da amostra, ele será recolocado à direita do limite à esquerda na mesma distância Δx , mantendo as demais coordenadas. (COSTA, 2007). 32
- Figura 11 - Esquema demonstrativo do processo de aquisição da posição e velocidade no algoritmo de Leap-Frog. Neste método, as posições são obtidas para um intervalo de tempo t e as velocidades para um intervalo de tempo $t/2$ (Adaptado de GUIZADO, 2008). 34

Figura 12 -	Representação dos potenciais intramoleculares. Os átomos são interligados por forças elásticas, o que resulta em contribuições de estiramento das ligações químicas, deformações angulares e torção dos ângulos diedros no potencial intramolecular.	36
Figura 13 -	Modelo utilizado para simulação. As esferas em vermelho e branco representam as moléculas de água, e a figura em azul, os nanotubos de carbono. A seta indica a direção de aplicação da força sobre os átomos. A região marcada em vermelho indica quais átomos serão submetidos à força externa.	39
Figura 14 -	Tipos de modelos de água utilizados nas simulações para prever as propriedades físicas da água. Os tipos a, b e c são planares, enquanto que o tipo d é quase tetraédrico. O modelo TIP3P é representado pela letra a (CHAPLIN, 2012).	50
Figura 15 -	Evolução da (a) temperatura, (b) pressão e (c) energia total do sistema após a minimização e termalização.	52
Figura 16 -	Variação quadrática do fluxo por nanotubo com o diâmetro.	53
Figura 17 -	Variação linear do fluxo por nanotubo com a pressão.	54
Figura 18 -	Deslocamento Quadrático Médio das moléculas de água no interior do NC (6,6). As diferentes cores representam as pressões variadas aplicadas.	55
Figura 19 -	MSD para nanotubo (10,10).	56
Figura 20 -	MSD para nanotubo (16,16)	56
Figura 21 -	Comparação do MSD para força de 80MPa, nos nanotubos (6,6), (10,10) e (16,16) e água <i>bulk</i> .	57
Figura 22 -	Relação entre os coeficientes de difusão para as moléculas de água submetidas à ação das forças, para a água <i>bulk</i> e NC (6,6), (10,10) e (16,16).	58

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Propriedades dos nanotubos de carbono	18
1.2	Efeitos do confinamento sobre as moléculas de água	21
2	METODOLOGIA	30
2.1	Dinâmica molecular	30
2.1.1	Sistema simulado	31
2.1.2	Resolvendo as equações do movimento de Newton	32
2.1.3	Campos de força	35
2.1.4	Mantendo a temperatura constante	39
2.2	Propriedades dinâmicas	41
2.2.1	A Descrição de Langevin	47
2.2.2	Vazão	48
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
3.1	Parâmetros técnicos utilizados	49
3.2	Análise dos resultados obtidos	53
4	CONCLUSÕES	60
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62

APRESENTAÇÃO

Em seu estado *bulk*, a água possui inúmeras propriedades que a tornam especial. Vários estudos vêm sendo realizados para investigar os efeitos do confinamento nas propriedades da água. Na condição de confinamento, a água pode transitar da fase líquida para sólida ou vapor, devido ao grau de confinamento que atua diretamente nas propriedades de difusão e transporte.

Neste trabalho, realizamos uma investigação teórica acerca das propriedades de difusão e transporte das moléculas de água em nanotubos de carbono *armchair* (6,6), (10,10) e (16,16) de 20Å de comprimento, quando submetidos a pressões variando de 80 a 400 MPa. O principal objetivo é verificar se ocorrem mudanças nas propriedades de transporte das moléculas de água quando confinadas, e verificar os efeitos da atuação de um gradiente de pressão ao sistema. Esta análise pode vir a contribuir com estudos futuros que visem aplicar nanotubos de carbono como membranas em processos de purificação de águas salinas ou impuras.

Para simular este sistema, utilizamos a Dinâmica Molecular, que determina a dinâmica das partículas que formam um sistema a partir da solução das equações clássicas do movimento. Para a realização deste estudo, utilizamos o código NAMD (em inglês *Not Another Molecular Dynamics program*), que possui alta performance na simulação de sistemas biomoleculares. A simulação ocorre de maneira que as moléculas são forçadas a atravessar o interior de nanotubos de carbono acoplados formando uma membrana. Isto ocorre devido o uso da técnica da osmose reversa, onde o solvente se difunde no sentido oposto ao gradiente de pressão devido à ação de uma pressão externa, que inverte o fluxo osmótico habitual, e o processo de difusão pode ser observado.

Esta dissertação está dividida em quatro Capítulos principais. O primeiro Capítulo foi destinado a uma revisão das principais propriedades da água *bulk*, seu comportamento quando confinada e algumas propriedades dos nanotubos de carbono. O segundo Capítulo descreve detalhadamente a sistemática da Dinâmica Molecular, ressaltando cada passo de uma simulação deste tipo, e a Mecânica da Difusão, estabelecendo uma conexão bibliográfica da Lei de Fick com o movimento balístico. O terceiro Capítulo apresenta os resultados obtidos neste trabalho, correlacionando-os com o que se encontra na bibliografia e estudos recentes. Por último, o quarto Capítulo expõe as conclusões deste trabalho.

CAPÍTULO I

1 INTRODUÇÃO

A água é a substância mais abundante do planeta, ocupando mais de dois terços da superfície da terra. Porém, desse montante, apenas 1% é água doce na forma líquida, o restante representa as águas dos oceanos e geleiras. Portanto, a água é considerada o recurso natural mais precioso do planeta, sendo suporte à vida e à manutenção da saúde, possuindo características únicas que a tornam ímpar entre os recursos de que o homem necessita (BRANCO, 2007). Com base nas informações da ONU, aproximadamente 1 bilhão de pessoas não tem acesso a água apropriada para consumo, e mantendo este mesmo compasso, com os danos ao meio ambiente e consumo desenfreado de água, espera-se que este quadro se agrave ainda mais. Na busca de soluções, novas técnicas de tratamento e recuperação dos recursos hídricos vêm sendo desenvolvidas no mundo todo (COSTA, 2009).

O objetivo atualmente é encontrar novos recursos para o fornecimento de água potável, e a promessa é a dessalinização de fontes como a água dos mares e aquíferos salinos, que representam 97,5% de toda a água da Terra. Existem algumas tecnologias já utilizadas para tal finalidade, porém os processos são normalmente muito caros e requerem uma quantidade de energia elevada. Baseadas em membranas de separação, as principais técnicas de dessalinização empregadas hoje em dia utilizam a Osmose Reversa, onde o solvente é separado do soluto mediante uma pressão aplicada que força o trânsito da solução pela membrana. Mesmo com um alto custo de energia elétrica, os sistemas de Osmose Reversa beneficiam-se no baixo grau de energia térmica utilizada, podendo aumentar o fluxo através da membrana (SHANNON et al., 2008).

Nesse contexto, pode-se pensar em membranas como um sistema de barreiras seletivas, onde um fluido é separado em duas fases: concentrado e permeado. A Figura 1 é uma ilustração de um sistema onde uma membrana separa um fluido que possui uma fase concentrada e uma fase onde o solvente está puro, sem adição de soluto. Quando temos duas soluções de concentrações diferentes separadas por uma membrana permeável ao solvente,

este atravessa naturalmente a membrana para o lado mais concentrado, a fim de adquirir um equilíbrio termodinâmico, caracterizando o fenômeno da osmose. A osmose reversa, por sua vez, ocorre quando se aplica uma pressão na solução com maior concentração que, para restabelecer o equilíbrio, obriga o solvente a difundir no sentido de menor concentração, invertendo o sentido do fluxo osmótico habitual (COSTA, 2009).

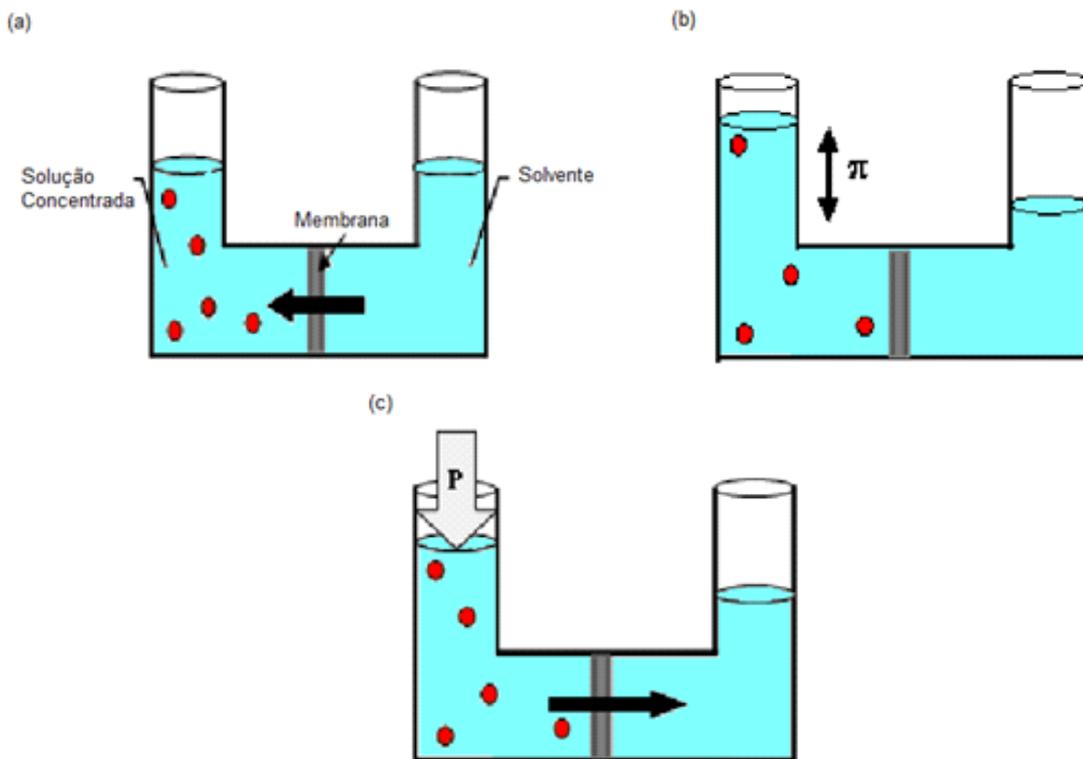


Figura 1 – Sistema demonstrativo do Fenômeno da Osmose e Osmose Reversa. (a) Condição inicial. O solvente permeia a membrana no sentido de maior concentração. (b) O equilíbrio termodinâmico é alcançado, de forma que os potenciais químicos se igualem. O desnível entre as colunas, π , representa a pressão osmótica. (c) Condição de Osmose Reversa. Provocada pela aplicação de uma pressão de valor maior que o da sua pressão osmótica. Para restabelecer o equilíbrio o solvente difunde no sentido inverso à (a). (Adaptado de COSTA, 2009)

Tecnologias utilizando esta técnica vêm ganhando bastante espaço no tratamento de água no setor industrial, e é especialmente importante para a indústria farmacêutica, pois a qualidade da água pode interferir na excelência dos medicamentos se não estiver bem tratada, gerando efeitos indesejáveis e prejuízos. Ela é também bastante empregada em navios, plataformas de extração de petróleo e poços artesianos de regiões secas, onde realizam o

processo de remoção do sal das águas, tornando-as apropriadas para consumo. Estudos comprovam que a osmose reversa é uma excelente ferramenta para a obtenção de água purificada, desempenhando a função de uma barreira para todos os tipos de sais e microorganismos. Portanto, a dessalinização de água salina através da Osmose Reversa é uma promissora técnica para aumentar o fornecimento de água potável e resolver o problema da escassez de água no planeta (COSTA, 2009; SHANNON, 2008, OLIVEIRA; PELEGRINI, 2001).

Neste cenário, a expectativa atualmente é empregar nanotubos de carbono (NC) dispostos como membranas nos processos de filtração ou dessalinização das águas impuras ou salinas, em função de apresentarem uma rápida taxa de transporte molecular e eficiente taxa de rejeição de soluto, o que foi mostrado em estudos experimentais e teóricos (SUK; ALURU, 2010).

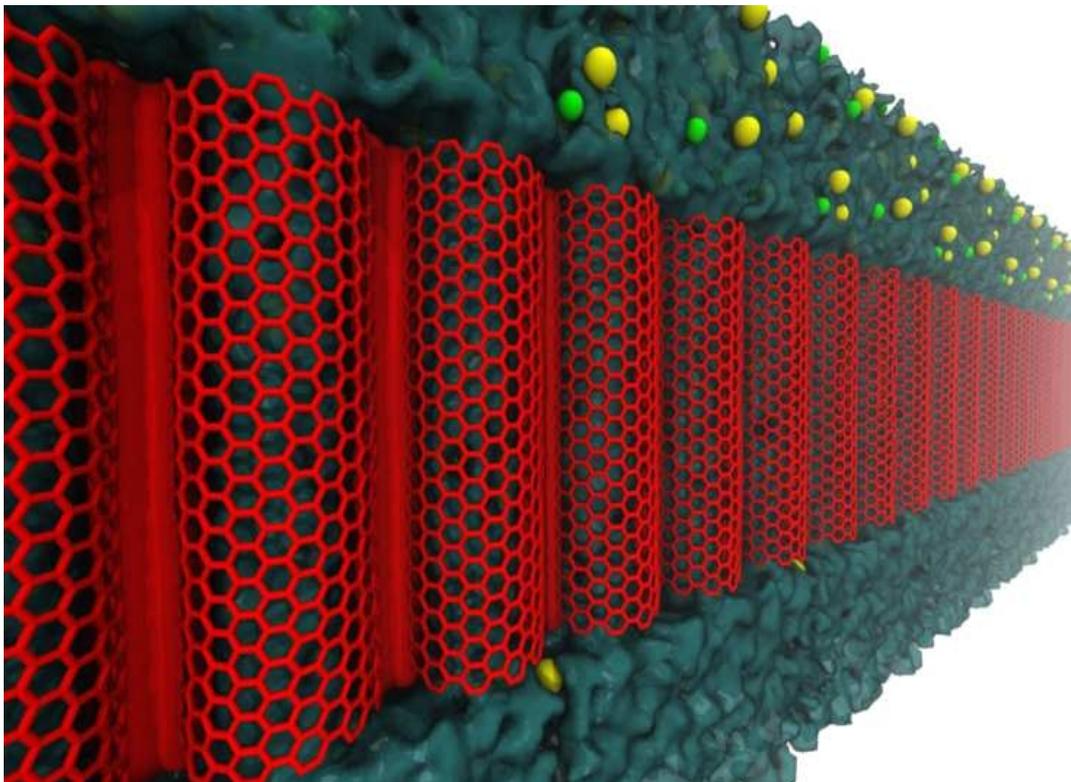


Figura 2 – Simulação de DM onde nanotubos de carbono formando uma membrana altamente permeável à água (cinza), porém não aos íons de sódio(amarelo) e cloreto (verde), funcionam como filtros para dessalinização ou purificação da água (THOMAS, M; CORRY, B, 2012)

Como na natureza, onde os sistemas biológicos utilizam-se de um transporte em que os fluidos são deslocados através de canais, pesquisadores manipulam o fluxo de moléculas de água através de nanocanais a fim de simular estes sistemas e, posteriormente, aplicá-los a processos de purificação ou dessalinização da água. A ideia é gerar um fluxo unidimensional simples das moléculas de água (em inglês *unidirectional flow of single-file water molecules*, ou simplesmente UFSWM) no interior de nanotubos alocados em membranas de forma que apenas moléculas de água conseguiram ultrapassar os nanocanais, enquanto outras partículas maiores que a molécula de água não obtenham o mesmo êxito (WANG; ZHAO; HUANG, 2011). Na Figura 3 é feita uma comparação entre o fluxo de água no interior de membranas de NC de diferentes diâmetros com o fluxo no interior de membranas formadas por grafeno de diâmetros semelhantes aos dos NC, de modo que é possível observar a formação da estrutura *single-file* nos casos das membranas de NC e grafeno de menor diâmetro. Os resultados demonstrados nesta figura indicam que o diâmetro dos poros é crítico na determinação da membrana, sendo observado um transporte superior para o caso da membrana de grafeno.

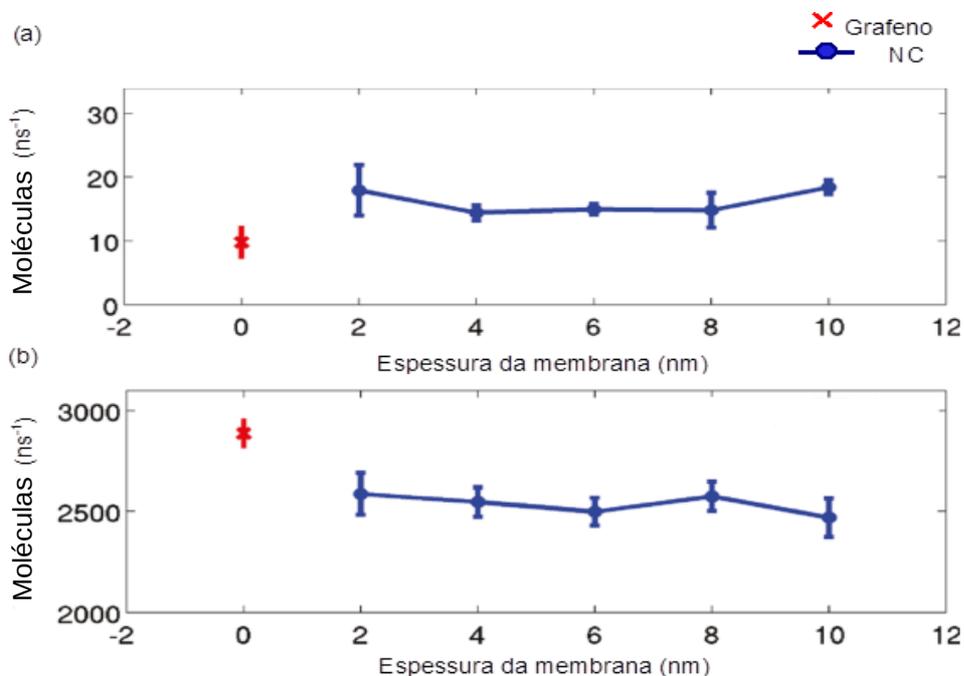


Figura 3 – (a) Comparação do fluxo de água através do NC (10,0) com 7,8Å de diâmetro com uma membrana de grafeno de diâmetro 7,5Å. Em ambos os casos ocorre a formação da fileira única de moléculas de água; (b) Comparação do fluxo de água através NC (20,20) com diâmetro de 27,1Å e uma membrana de grafeno de diâmetro 27,5Å. Não é observada a formação de uma fileira única de moléculas de água neste caso (Adaptado de SUK; ALURU, 2010).

Vamos, portanto, entender como estas estruturas são formadas e quais propriedades elas possuem que as tornam tão eficientes e promissoras nesta circunstância.

1.1 Propriedades dos nanotubos de carbono

Átomos de carbono podem se ajustar, formando compostos e estruturas distintas, como grafite e diamante, ou originar estruturas fechadas como os fulerenos e nanotubos de carbono. Os Nanotubos de Carbono, ou simplesmente NC, podem ser descritos como uma folha de grafeno enrolada, resultando em cilindros perfeitos, com diâmetro da ordem de 1nm, podendo exibir uma configuração helicoidal chamada *quiralidade*. Possuem propriedades específicas em razão de sua dimensão, estrutura e topologia (SILVA, 2008).

Os NC são definidos por um vetor quiral, que pode ser visualizado na Figura 4. Os diferentes arranjos do vetor quiral (n,m) representam prováveis maneiras da folha de grafite ser enrolada, dando origem a diferentes quiralidades, e que recebem nomenclaturas especiais. Para o caso de $n=m \neq 0$, o tubo é chamado *armchair*, e quando $n \neq 0$ e $m=0$, temos a formação de um tubo *zigzag*. Nas demais combinações dos valores de n e m , ocorre a formação de nanotubos *quirais* (FERREIRA, 2003).

$$\vec{C}_h = \vec{a}_1 n + \vec{a}_2 m \quad (1)$$

$$\Theta = \arctan \left[\frac{-\sqrt{3}m}{2n+m} \right], 0 \leq \Theta \leq 30 \quad (2)$$

de forma que os vetores \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 representam os vetores de rede no plano do grafite.

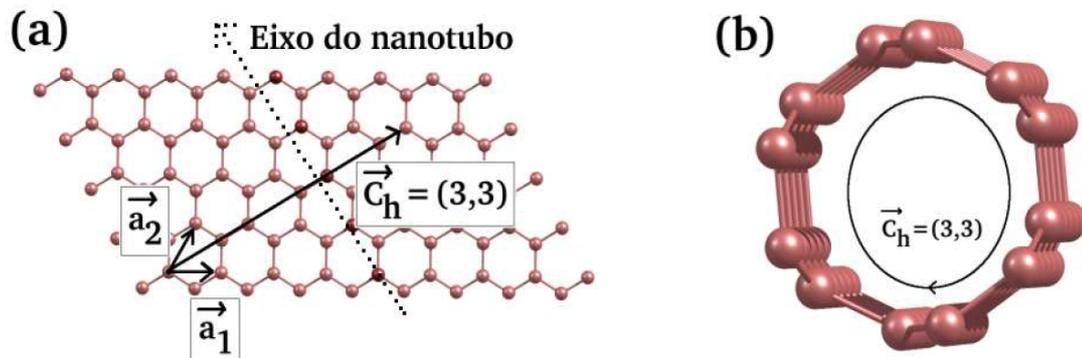


Figura 4 - (a) Representação do vetor quiral no plano gráfitico. (b) Nanotubo (3,3) (SILVA, 2008).

Podemos dividir os nanotubos de carbono em dois grandes grupos: o primeiro descoberto pelo pesquisador japonês Sumio Iijima e equipe, batizado por nanotubo de carbono de paredes múltiplas (sigla em inglês MWCNT, *multiple-walled carbon nanotube*), e o segundo revelado simultaneamente por Iijima e D. S. Bethune e equipe, denominado nanotubos de carbono de parede única (em inglês SWCNT, *single-walled carbon nanotube*).

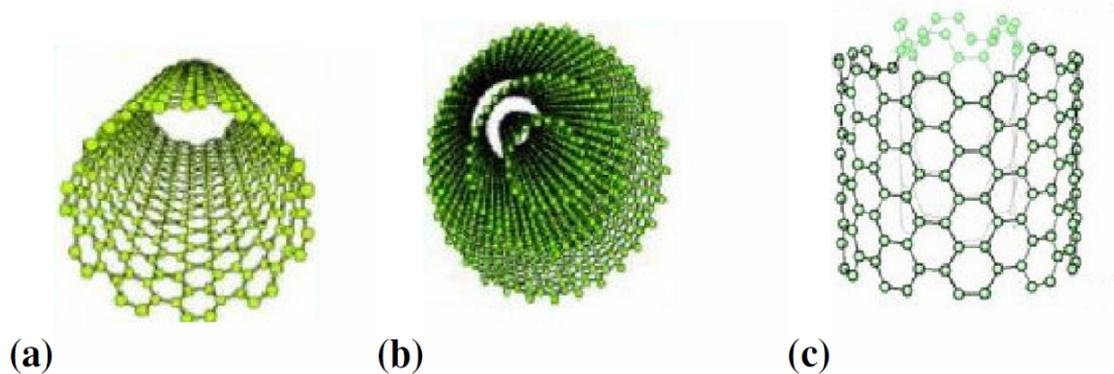


Figura 5 - (a) Nanotubo de parede simples; (b) Nanotubo de paredes múltiplas; (c) Nanotubo de parede dupla (NASCIMENTO, 2008).

Por possuírem propriedades eletrônicas, óticas, magnéticas e mecânicas bastante interessantes, os nanotubos de carbono são atrativos para a confecção de dispositivos como

sensores de gases ou biológicos, carreadores de moléculas orgânicas ou fármacos, e quando agregados a outros elementos alteram suas propriedades, o que faz deles materiais promissores para uso na engenharia. Os SWCNT, quando funcionalizados, podem ser usados na liberação controlada de fármacos, potencializando a ação e fornecendo precisão no destino do medicamento (FERREIRA, 2003).

Existem estudos baseados no uso dos nanotubos de carbono de múltiplas camadas quimicamente funcionalizados integrados a dispositivos microfluídicos para promover o isolamento de biopartículas ou células específicas, como por exemplo partículas virais de HIV, câncer e progressão de AIDS, a partir de amostras de fluidos complexos, tais como saliva e sangue. Aproveitando-se das características físicas, como alta porosidade e área da superfície, os NC provaram ser eficientes na separação de biopartículas como vírus, bactérias e células, tornando-se uma promissora técnica para monitorar pacientes, localizar células raras em circulação para diagnósticos precoces, e isolar bactérias e vírus para o diagnóstico de doenças infecciosas com maior rapidez e precisão (CHEN et al., 2011).

Portanto, os nanotubos de carbono têm despertado interesse geral, e seu uso em diversas áreas demonstraram suas eficientes habilidades de transporte. A Dinâmica Molecular (DM) é uma importante ferramenta computacional utilizada para avaliar o transporte de moléculas biológicas através de nanocanais, possibilitando distinguir a evolução temporal dos movimentos das partículas do sistema em estudo e, posteriormente, indicar com precisão as propriedades macroscópicas do sistema (MARTÍNEZ; BORIN; SKAF, 2007). Através de funções potenciais intermoleculares e equações do movimento de Newton, as simulações com DM determinam a posição e *momentum* das trajetórias espaciais do sistema molecular, fornecendo informações a respeito das propriedades termofísicas e fenômenos de transporte. Este método de simulação surgiu como uma alternativa para suprir as carências de experimentos laboratoriais, onde os pequenos comprimentos e escalas de tempo agregados ao nível atômico dinâmico limitam o poder de resolução das interações líquido-NC, tornando concebível o estudo dos fenômenos de transporte, tais como densidade, distribuição e orientação das moléculas de água dentro e fora dos nanotubos. É possível verificar, através de simulações com a Dinâmica Molecular, que as interações das moléculas de água com os átomos de carbono dentro e fora do NC promovem mudanças no comportamento do líquido. Alguns estudos demonstraram a ocorrência de ordenação do líquido perto da superfície no interior do nanocanal de carbono, e densidade inferior de líquido através da linha central do

canal, além de densidades não uniformes variando com o diâmetro dos NC (THOMAS; McGAUGHEY, 2008).

1.2 Efeitos do confinamento sobre as moléculas de água

A análise do comportamento, manipulação e controle de fluidos confinados em estruturas nanométricas é feita através da nanofluídica, a qual sugere que nanotubos de carbono podem ser aplicados a membranas de filtração molecular, sensores de nanofluxo e dispositivos de conversão de energia. Experiências para tal implementação já foram realizadas tornando a ideia dos nanotubos de carbono como dispositivos moleculares nanofluídicos válida (HANASAKI et al., 2008). Pesquisas com SWCNT comprovam que estes são modelos ideais de sistemas para reproduzir o comportamento da água no interior de nanocanais de membranas biológicas (WANG; ZHAO; HUANG, 2011).

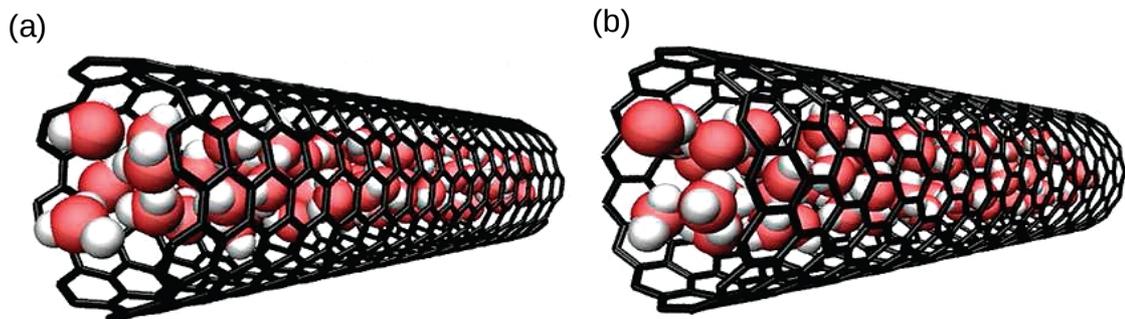


Figura 6 - Imagem ilustrativa do fluxo de moléculas de água através de NC (a) *armchair* e (b) *zigzag* (Adaptado de FALK, 2010).

A nanofluídica vêm sendo estudada por químicos, físicos, engenheiros, biólogos e médicos, devido suas vantagens na preparação e análise de sistemas biomoleculares em escala nanométrica. É possível manipular moléculas através de cargas superficiais que induzem às interações eletrostáticas dos nanocanais com a dupla camada elétrica (região de cargas opostas de íons que se desenvolve no líquido na tentativa de manter a neutralidade sólido-líquido),

interações estas que irão descrever as interações de longo alcance entre as moléculas do fluido e a superfície do tubo. A nanofluidica oferece vantagens na separação, detecção e análise de amostras, e as propriedades químicas e físicas de moléculas individuais podem ser examinadas em nanocanais (SCHOCH; HAN; RENAUD, 2008).

Em seu estado *bulk*, a água possui inúmeras propriedades que a tornam especial. Conhecida como solvente universal, sua densidade numérica é de $0,03\text{\AA}^{-3}$ por moléculas no estado líquido à temperatura e pressão ambiente. Sua forte interação intermolecular reflete em seu alto ponto de ebulição, razão pela qual a água líquida é a fase predominante; relativa alta tensão superficial e constante dielétrica, responsáveis pelas propriedades solventes da água; necessidade de grande quantidade de calor para vaporizá-la; alta viscosidade, considerando que para ocorrer o fluxo de um líquido, devem ocorrer quebras constantes nas ligações de hidrogênio; e alta capacidade calorífica específica, diretamente relacionada às interações entre as moléculas vizinhas. Sua geometria consta de duas ligações oxigênio-hidrogênio (OH) de comprimento $0,096\text{nm}$ que formam um ângulo de $104,5^\circ$. A água é eletricamente neutra, mas possui uma diferença de eletronegatividade entre os átomos de OH, tornando-a eletricamente polarizada, com a habilidade de formar fortes interações eletrostáticas com as moléculas vizinhas e íons (HUMMER; RANAIAH; NOWORYTA, 2001).

Tendo em vista suas propriedades, é preciso, portanto, entender como ocorre o imprevisto fluxo da água no interior dos NC, já que as paredes dos nanotubos são hidrofóbicas. Qual a influência do nanoconfinamento na estrutura e propriedades da água? Mesmo que o grafite seja hidrofóbico, verifica-se que os NC, os quais possuem estruturas análogas do grafite, quando imersos em um volume de água preenchem-se espontaneamente pelo fluido, sofrendo quebras nas ligações de hidrogênio (HANASAKI et al., 2008). Simulações com DM confirmam que a água preenche a cavidade do nanotubo rapidamente, e as moléculas de água em pequenos espaços se arranjam formando uma única fileira, diferente do que é encontrado na água em seu estado *bulk* (NOY et al., 2007).

A água pode preencher nanotubos de diferentes comprimentos, por ambas as extremidades, ou por apenas uma. A ocorrência de cada um destes eventos pode ser descrita pela probabilidade de preenchimento por ambos os lados, que representa a razão entre o número de amostras onde o nanotubo foi completamente preenchido por ambas as extremidades pelo número total de amostras ocorridas, e 1 subtraído o percentual de preenchimento do nanotubo por apenas uma das extremidades, respectivamente. O processo

de enchimento por ambas as extremidades do tubo por água aumenta exponencialmente com o comprimento do tubo e pode ser descrito por três estágios diferentes: primeiro, o enchimento se inicia a partir de uma extremidade do tubo e avança pela mesma a uma velocidade quase constante de 1 molécula para cada 5,3ps. A orientação dos dipolos das moléculas neste momento é para dentro, o que significa que os átomos de hidrogênio são os primeiros a invadir o tubo; o segundo estágio consiste no enchimento das moléculas de água pela outra extremidade do tubo, ainda orientadas para dentro, à uma velocidade quase constante de 1 molécula por 2,6ps; a terceira fase consiste na busca das duas cadeias pela mesma direção, porém em sentidos contrários. Quando ficam muito próximas ocorre a reorientação dipolar de uma cadeia afim de igualar os sentidos dos dipolos de ambas (WU et al., 2010).

Quando a água é encerrada em um sólido hidrofóbico ocorre a formação de uma camada local de depleção, e a taxa de fluxo do fluido no interior dos nanotubos é diretamente influenciada pela estrutura da água, como orientação das ligações OH e ligações de hidrogênio, nesta região de depleção. Alguns fatores como a estrutura hexagonal, distâncias interatômicas de 0,142nm e orientações das moléculas, quando combinados, contribuem para o aumento na taxa de fluxo no interior dos nanotubos (JOSEPH; ALURU, 2008).

Pascal e equipe observaram os efeitos do confinamento para NC de diâmetros variando de 8 a 27Å, e seus resultados destoam do esperado, onde a depleção das pontes de hidrogênio dos NC hidrofóbicos resultariam em energias livres desfavoráveis. Observando não somente a entalpia no confinamento, mas também a entropia e efeitos estruturais, eles verificaram que o umedecimento das paredes hidrofóbicas dos NC por água resulta em uma favorável energia livre durante o confinamento, resultado principalmente da compensação da diminuição da entropia pelo decréscimo da entalpia do sistema. Seus resultados apontam para uma entropia rotacional e translacional dominante para tubos de diâmetros menores que 10Å, indicando a fase gasosa, e favorável entalpia para tubos entre 11 e 12Å devido as rígidas pontes de hidrogênio da rede de águas, correspondendo a fase gelo. A energia livre dos NC com diâmetro além de 14Å converge de forma semelhante ao valor *bulk*, com aumento da entropia translacional (PASCAL; GODDARD, 2011).

Quando Thomas e sua equipe analisaram os efeitos da densidade, distribuição e orientação molecular das moléculas de água dentro e fora de nanotubos de carbono *armchair* de diâmetros 11, 28, 69 e 104Å, verificaram que o diâmetro do nanotubo não influencia o comportamento das moléculas de água não confinadas. Porém, confinando as moléculas de

água, pode-se observar que a densidade destas moléculas é acentuada e a distribuição molecular é variável próxima à superfície de carbono. A Figura 7 apresenta as variações nas densidades da água dentro e fora dos NC. O que se observa é que, longe do NC, a densidade de moléculas é 1000Kg/m^3 , e este valor vai mudando à medida que as moléculas de água se aproximam da superfície do NC. De acordo com a figura, o ápice na densidade de água não confinada ocorre quando $r=R_c + 0,3\text{nm}$, e seu menor valor está em $r=R_c + 0,5\text{nm}$. Esta conduta é motivada pelo movimento das moléculas de água para poços potenciais de baixa energia formados junto à superfície hexagonal de carbonos. A superfície curva comprime os poços potenciais de baixa energia, estreitando as distâncias entre as moléculas de água e diminuindo a densidade líquida (THOMAS; McGAUGHEY, 2008).

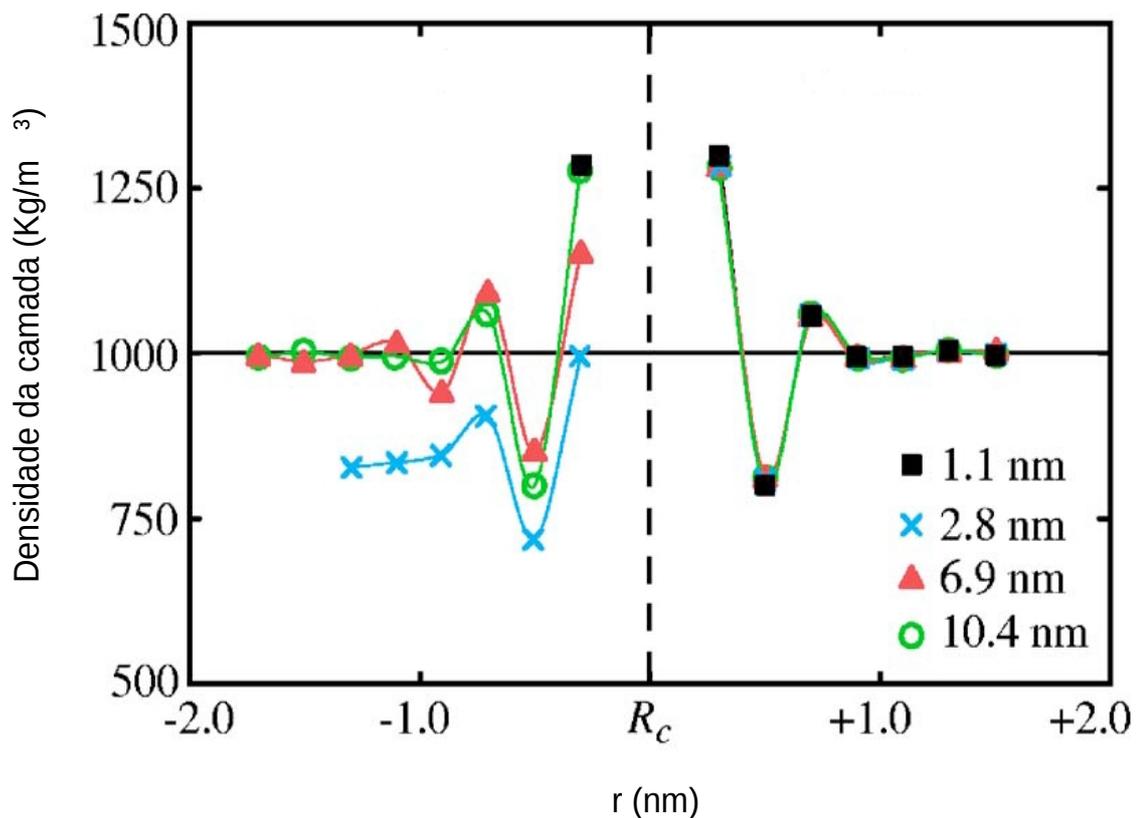


Figura 7 - Densidade de água dentro e fora dos NC. A linha pontilhada delimita a região de dentro dos NC (esquerda) e a região de fora dos NC (direita), de modo que R_c corresponda a localização radial da superfície do NC. O perfil da densidade de água confinada é função do diâmetro do tubo (Adaptado de THOMAS; McGAUGHEY, 2008).

De acordo com o diâmetro do NC, as moléculas de água no interior de nanotubos podem apresentar estruturas específicas, como nos casos dos NC definidos pelos vetores *quirais* (12,12), (10,10), (8,8) e (6,6). No caso do primeiro nanotubo, com diâmetro de 16,2Å, as moléculas de água formam duplas camadas cilíndricas no interior do tubo. Os nanotubos (10,10) com diâmetro 13,5Å e (8,8) com diâmetro 10,8Å apresentam uma formação de cadeia molecular cilíndrica e um cilindro, respectivamente. E, finalmente, o quarto nanotubo, que possui diâmetro de 8,1Å, apresenta as moléculas de água formando uma cadeia de UFSWM no interior do NC. Diferente do que ocorre com a água em seu estado *bulk*, as ligações de hidrogênio das moléculas de água confinadas em nanotubos de carbono de diâmetro variando de 10 a 20Å possuem tempo de vida mais curto. No entanto, para o NC (6,6), o tempo de vida das ligações de hidrogênio é muito maior, assim como a sua densidade, o que não ocorre aos demais NC (HANASAKI et al., 2008).

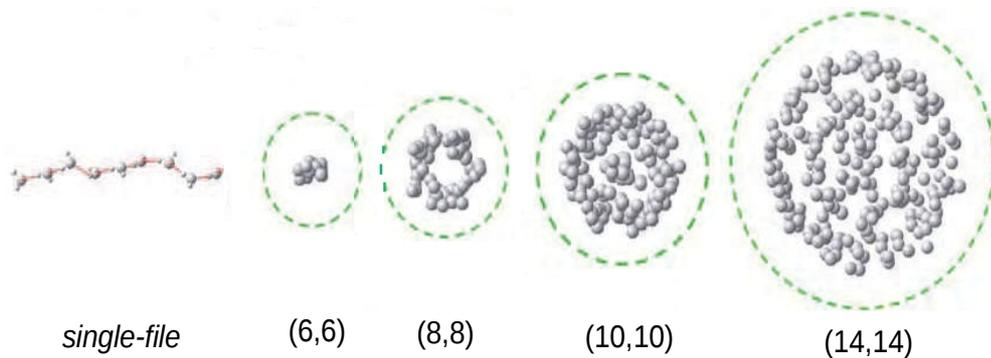


Figura 8 – Ordenamentos característicos observados quando as moléculas de água são confinadas em NC de diferentes diâmetros. A estrutura *single-file* ocorre para os casos dos NC (6,6) e (10,10). Quando confinadas em NC (8,8), as moléculas de água se organizam formando um cilindro, o que também pode ser observado no NC (10,10). Aproximadamente a partir do NC (14,14), as moléculas de água confinadas passam a se comportar de maneira semelhante à água *bulk* (Adaptado de CHOI; ALEXANDROVA; PARK, 2011)

Algumas características da água como a densidade e a viscosidade, devem receber atenção em se tratando do fluxo da mesma em NC. A densidade da água *bulk* é usualmente 1g/cm^3 , e este valor muda no confinamento, como ocorre nos nanotubos de diâmetros de 7 a 8Å, para os quais a densidade torna-se aproximadamente $0,2\text{g/cm}^3$. Pouco se sabe ainda sobre esta particularidade, mas estudos comprovam que a densidade global do sistema depende

diretamente do diâmetro do nanotubo (ALEXIADIS; KASSINOS, 2008). Estudos anteriores apontam uma dependência do comportamento do fluxo da água na nanoescala com o comprimento do nanocanal. A viscosidade, que é uma importante propriedade de transporte na Teoria do Contínuo Clássico e representa a resistência ao fluxo, possui uma dependência com o diâmetro e temperatura do nanocanal. Ye, juntamente com sua equipe, redefiniu os coeficientes do método “Eyring-MD” através de novos experimentos numéricos a fim de analisar os efeitos do confinamento da água em SWCNTs de diferentes tamanhos e temperaturas na viscosidade do fluido, conforme a Figura 9. Seus resultados apontam para um aumento não linear da viscosidade relativa da água com o aumento do diâmetro dos SWCNT, para uma dada temperatura. Quando o diâmetro é fixado, a viscosidade relativa da água aumenta com um acréscimo na temperatura. Outro fator levado em consideração foi a quantidade de ligações de hidrogênio, de forma a qualificar a estabilidade das microestruturas das moléculas de água. Quando as ligações de hidrogênio aumentam, as interações intermoleculares entre as moléculas de água ganham força, resultando em um aumento da viscosidade (YE et al., 2011).

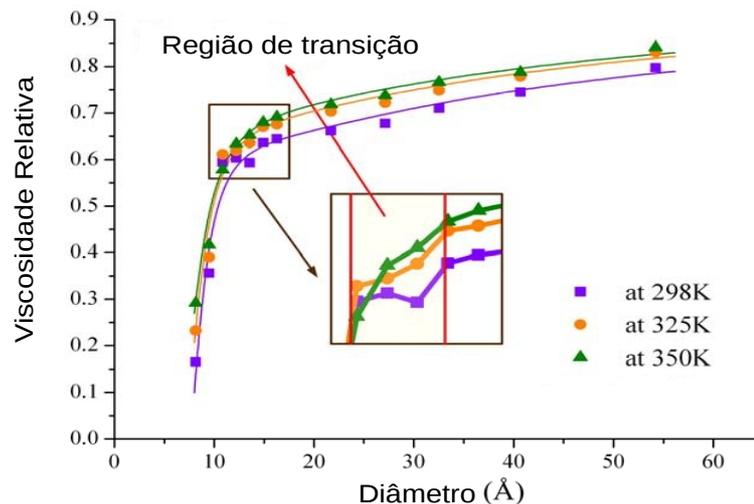


Figura 9 - Variação da densidade relativa da água confinada em SWCNTs com o diâmetro para as temperaturas de 298, 325 e 350K. Para cada temperatura, a viscosidade relativa da água confinada aumenta com o aumento do diâmetro. Para diâmetro inferior a 10,5Å, a densidade relativa aumenta dramaticamente com o diâmetro e, entre 10,5 e 14,5Å, entra em um estado de transição. Acima de 14,5Å, as curvas aproximam-se gradualmente da viscosidade relativa da água *bulk* (Adaptado de YE, 2011).

Os dados obtidos em estudos com a taxa do fluxo no transporte de água através de SWCNTs são conclusivos. A água atravessa o nanocanal com uma taxa 3 a 5 vezes maior que o esperado pela Teoria do Contínuo Clássica, sugerindo que ocorrem mudanças no comportamento dinâmico do fluido em função da superfície da nanoescala e confinamento geométrico. Novamente, a Dinâmica Molecular permite analisar o comportamento do fluxo no interior de NC de diferentes diâmetros, levando em consideração os efeitos da temperatura, energia de van der Waals e de Coulomb sobre as moléculas de água. Os resultados indicam uma atuação repulsiva das Forças de van der Waals e atrativa das Forças de Coulomb nas ligações entre duas moléculas de água vizinhas. Investigações adicionais comprovam que a viscosidade aumenta de forma não linear com acréscimo no diâmetro do SWCNT (ZHANG et al., 2011).

O que Hanasaki e sua equipe investigaram foi a estabilidade das moléculas de água confinadas no interior de nanotubos de carbono (6,6), através das dinâmicas das ligações de hidrogênio descritas pelas funções de correlação $C_{HB}(t)$ e $N_{HB}(t)$, que representam, respectivamente, as ligações de hidrogênio conservadas no decorrer do tempo, levando em conta as ligações quebradas e restauradas, e os pares de moléculas que permaneceram próximas umas das outras enquanto as ligações de hidrogênio eram quebradas. Concluíram que as ligações de hidrogênio mostraram-se preservadas comparadas ao estado *bulk*, característica de NC de diâmetros menores, da ordem de 8Å. Devido a mobilidade das moléculas de água e as estruturas coletivas características ao confinamento, o tempo de vida das ligações de hidrogênio destes nanotubos apresentou-se bastante longo. Quando consideraram a dependência da densidade, observaram que densidades maiores que 4nm^{-1} resultam em tempos de vida das ligações de hidrogênio muito longos, porém pouca diferença para menores densidades. Isto pode ser explicado através da baixa capacidade de mobilidade das moléculas no interior do NC que, sob altas densidades, dificultam os rompimentos nas ligações de hidrogênio. Outro fator a ser considerado é o fato do tamanho e forma da molécula de água ser significativo comparado ao diâmetro do tubo. Seus resultados indicam tempos de vida das ligações de hidrogênio sob baixas densidades por volta de 1ps, superior ao valor 0,80ps da água *bulk*, evidenciando maior estabilidade de ligações de hidrogênio para o NC (6,6) em relação ao estado *bulk*. Até então, o NC (6,6) é o menor nanotubo capaz de dispor em ordem as moléculas de água (HANASAKI et al., 2008).

Analisando a influência das interações com NC na orientação das moléculas de água

próximas à superfície de carbono, foi observado que, quando não confinadas, as moléculas podem se orientar de diferentes formas em relação à superfície do NC. No entanto, para moléculas de água confinadas, suas orientações mudam de acordo com o diâmetro. Nos nanotubos de carbono de diâmetro 104 e 69Å, as moléculas de água orientam-se da mesma forma que as moléculas de água não confinadas. Para o NC de diâmetro 28Å, onde os efeitos de curvatura são mais relevantes, o único sentido de orientação das moléculas de água é axialmente alinhadas aos átomos de carbono. Por fim, quando as moléculas de água encontram-se no interior de NC de diâmetro 11Å, a orientação molecular é governada por interações água-água e, portanto, não existe nenhuma afinidade em relação aos átomos de carbono (THOMAS; McGAUGHEY, 2008).

Outro resultado encontrado comprova que as moléculas de água dentro e fora dos nanotubos estão em equilíbrio termodinâmico, o que sugere que a nanoescala de confinamento estreita a distribuição da energia de interação, levando a uma redução no potencial químico. Ou seja, quando as moléculas do fluido estão confinadas no interior do canal do nanotubo de carbono, a energia livre diminui (NOY et al., 2007). A interação das moléculas polares da água com a superfície hidrofóbica de nanotubos com dimensão abaixo de um valor crítico, que para moléculas de água à temperatura ambiente e pressão atmosférica é da ordem de 1000Å, produz um alto custo de energia para manter as pontes de hidrogênio ligadas trabalhando próximas a uma vasta superfície hidrofóbica. Quando submetidas a confinamentos com dimensão abaixo deste limiar, as moléculas de água inclinam-se a formar uma camada de depleção superficial em função das quebras das pontes de hidrogênio, e casualmente, se esgotam (MATTIA; GOGOTSI, 2008). O fato é que a superfície dos nanotubos possui uma fraca atração pelas moléculas polares da água, resultando em um fluxo espontâneo rápido e quase sem atrito, da ordem de 4 a 5 vezes mais rápida que o fluxo convencional do fluido (MAJUMDER et al., 2005).

O que se sabe é que quando as moléculas de água estão encerradas em espaços muito pequenos, como quando estão confinadas em nanotubos de carbono, seu comportamento muda em comparação com as condições macroscópicas, como consequência da natureza discreta molecular (HANASAKI et al., 2008). O confinamento da água pode induzir as chamadas transições de secagem devido a forte ligação de hidrogênio entre as moléculas do fluido, resultando no recuo do líquido para as superfícies apolares formando camadas de vapor distinguindo a fase *bulk* da superfície. Na condição do confinamento, a água pode

transitar de fase líquida para sólida ou vapor, devido o grau de confinamento que atua diretamente nas propriedades de difusão e transporte. O comportamento estrutural e dinâmico das moléculas quando submetidas ao confinamento tem recebido a atenção de muitos pesquisadores atualmente que, utilizando-se de métodos computacionais e investigações teóricas, sugerem que líquidos formados por moléculas esféricas tendem a sofrer transições de fase de líquido para sólido durante o confinamento (KLEIN; KUMACHEVA, 1995).

Entender o mecanismo físico destes processos é uma etapa crucial para o desenvolvimento de futuras aplicações. Neste trabalho, através de simulações de dinâmica molecular, vamos estudar as propriedades dinâmicas do transporte de água através de nanotubos de carbono de diferentes diâmetros. Utilizando o código NAMD, simulamos nanotubos (6,6), (10,10) e (16,16). Também iremos observar as propriedades de difusão da água através dos canais dos nanotubos de carbono quando submetidos a um gradiente de pressão ao longo do tempo, variando de 80 a 400MPa.

CAPÍTULO II

2 METODOLOGIA

Este estudo teórico-computacional consiste na utilização do método da Dinâmica Molecular para simular computacionalmente o sistema água-nanotubo, para o qual os efeitos de temperatura não podem ser desconsiderados, sob diferentes condições físico-químicas. A motivação para este estudo se encontra na expectativa de compreender as propriedades de conjuntos de moléculas de água durante o confinamento, e verificar a possível aplicação dos nanotubos de carbono como membranas para purificação de águas. Consideremos este sistema em um estado onde as distâncias envolvidas são grandes o suficiente para que se possa desprezar os efeitos quânticos, e o valor da energia específica das vibrações supere a energia considerada pelo sistema, podendo ser descritas através de interações clássicas.

2.1 Dinâmica molecular

Esta metodologia determina os movimentos das partículas em um sistema qualquer, através do potencial de interação entre suas partículas e as equações que regem seu movimento, permitindo analisar a evolução temporal de cada átomo em distintos e consecutivos intervalos de tempo e, de acordo com os princípios fundamentais da Mecânica Estatística, obter as propriedades macroscópicas do sistema estudado, tais como pressão, energia interna, volume, temperatura, entropia, energia livre, etc (MARTÍNEZ; BORIN; SKAF, 2007). O conjunto de coordenadas de cada átomo do sistema, juntamente com sua evolução temporal, descreve a trajetória do sistema.

A simulação é baseada em 5 passos principais:

- geração da configuração inicial das moléculas;

- cálculo das forças;
- movimentação das partículas;
- ensembles e controles de simulação;
- análise ou armazenamento das trajetórias.

Em uma simulação de Dinâmica Molecular resolve-se as equações de movimento de Newton para o sistema de partículas considerado. O comportamento de um dado sistema molecular é descrito pelos Campos de Força, que correspondem ao conjunto de parâmetros necessários para descrever todas as interações que compõem a função potencial do sistema, e que determinarão como o sistema irá evoluir no tempo, gerando a trajetória. Estes campos de força devem ser parametrizados, de forma a aperfeiçoar os resultados obtidos aproximando-os dos melhores métodos quânticos. Embora o campo de forças seja considerado Clássico, ele não é diretamente obtido através das equações da mecânica clássica. Por simplicidade de cálculo, as funções de energia empregadas são antes funções empíricas que tem o objetivo de reproduzir mais fielmente possível o comportamento do sistema. Em geral, os parâmetros do potencial efetivo clássico são ajustados para descrever algumas propriedades estruturais ou termodinâmicas, como a entalpia de vaporização, densidade ou coeficientes de transporte. Devido a aproximação Born-Oppenheimer, a energia potencial considera apenas as coordenadas dos núcleos e ignora os elétrons.

2.1.1 Sistema Simulado

O sistema simulado é basicamente uma caixa de simulação que contém as moléculas e átomos de interesse. A quantidade de átomos utilizada é significativamente menor que o número de Avogadro, e as superfícies na fronteira do sistema influenciam fortemente os resultados. Na tentativa de corrigir estes efeitos, são utilizadas as Condições Periódicas de Contorno. Estas, são uma abstração que supõe que o sistema está rodeado de réplicas idênticas de si mesmo, e cada partícula só pode interagir com uma de suas imagens mais próxima. Nesta condição, as partículas contidas no interior da caixa de simulação vão possuir imagens em cada uma das réplicas em todas as direções, o que vai garantir que, caso uma

partícula saia por uma das faces da caixa, sua imagem vai entrar pela face oposta de modo a conservar o número total de partículas. A figura a seguir é uma representação deste ordenamento.

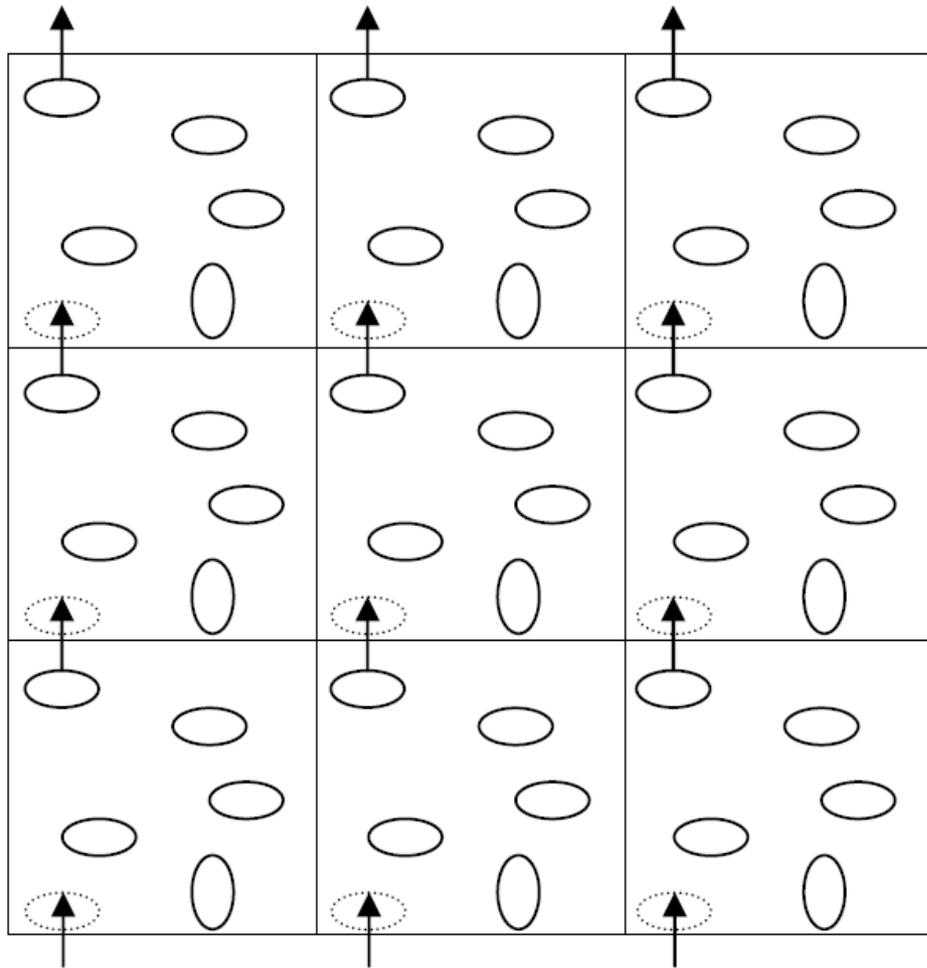


Figura 10 - Desenho ilustrativo das Condições Periódicas de Contorno. Esta condição garante que, se um átomo, em um passo da integração, se deslocar uma distância Δx além do limite à direita da amostra, ele será recolocado à direita do limite à esquerda na mesma distância Δx , mantendo as demais coordenadas. (COSTA, 2007).

2.1.2 Resolvendo as equações do movimento de Newton

Dadas as posições e velocidades iniciais das partículas, obtêm-se as coordenadas das partículas num tempo posterior através da resolução das equações do movimento de Newton:

$$m \ddot{\vec{r}}_i + \nabla_i V_N(\vec{r}^N) = 0 \quad (3)$$

onde N é o número de partículas do sistema. Para resolver este sistema, é preciso fazer uma aproximação de derivadas por diferenças finitas, chamado Método de Diferenças Finitas, através de um método de integração. Para tal finalidade, existem diferentes métodos: O algoritmo de Verlet, algoritmo de Leap-Frog ou algoritmo de Verlet-Velocidade.

No algoritmo de Verlet, a resultante das forças (F_i) sobre a partícula i no instante t para um sistema conservativo é uma função tal que

$$\vec{a}_i = \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \vec{r}_i(t) = \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} \quad (4)$$

sendo \vec{a}_i a aceleração da partícula, m_i e \vec{r}_i sua massa e posição no tempo t , respectivamente. As posições são calculadas nos tempos $t \pm \delta t$ através de uma expansão de Taylor:

$$\vec{r}_i(t + \delta t) = \vec{r}_i(t) + \delta t \vec{v}_i(t) + \frac{\delta t^2}{2!} \vec{a}_i(t) + \frac{\delta t^3}{3!} \vec{a}'_i(t) + \mathcal{O}(\delta t^4) \quad (5)$$

$$\vec{r}_i(t - \delta t) = \vec{r}_i(t) - \delta t \vec{v}_i(t) + \frac{\delta t^2}{2!} \vec{a}_i(t) - \frac{\delta t^3}{3!} \vec{a}'_i(t) + \mathcal{O}(\delta t^4). \quad (6)$$

Logo, se somarmos as equações (5) e (6), obtemos:

$$\vec{r}_i(t + \delta t) \simeq -\vec{r}_i(t - \delta t) + 2\vec{r}_i(t) + \frac{\delta t^2}{m} \vec{F}_i(t). \quad (7)$$

Assim, a posição das partículas em um determinado tempo $t + \delta t$ pode ser calculada. Para determinar a velocidade das partículas, é feita a subtração das equações (5) e (6), de modo que:

$$\vec{v}_i(t) = \frac{1}{2\delta t} [\vec{r}_i(t + \delta t) - \vec{r}_i(t - \delta t)]. \quad (8)$$

Neste trabalho, é utilizado o algoritmo de Leap-Frog, que possui as mesmas propriedades que o algoritmo de Verlet, porém fornece resultados mais exatos. Neste método, as velocidades são calculadas na metade do intervalo de tempo ($t - \delta t / 2$) e as posições e velocidades são atualizadas usando as forças determinadas no instante de tempo t . Assim:

$$\vec{v}\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) = \vec{v}\left(t - \frac{1}{2}\delta t\right) + \delta t \cdot \vec{a}(t) \quad (9)$$

$$\vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \delta t \vec{v}\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right). \quad (10)$$

E a velocidade no tempo t é:

$$\vec{v}(t) = \frac{1}{2} \left[\vec{v}\left(t - \frac{1}{2}\delta t\right) + \vec{v}\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) \right]. \quad (11)$$

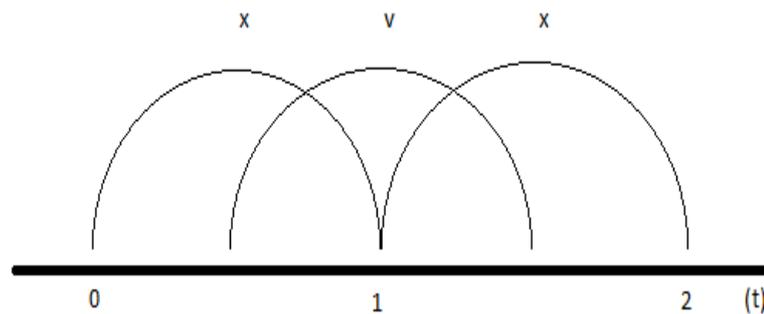


Figura 11 - Esquema demonstrativo do processo de aquisição da posição e velocidade no algoritmo de Leap-Frog. Neste método, as posições são obtidas para um intervalo de tempo t e as velocidades para um intervalo de tempo $t/2$ (Adaptado de GUIZADO, 2008).

Com a utilização do método das diferenças finitas para resolução das equações diferenciais do movimento, a energia mecânica total, E , no ensemble NVE não é completamente constante, ocorrendo pequenos desvios que irão gerar um desvio de energia

total, δE , que tem uma dependência crescente com o número de passos da simulação. Ensembles serão discutidos na seção 2.1.3. Para minimizar os efeitos desse *drift*, que acarretará em Energia total diferente de E , é necessário ajustar o *timestep* δt e, conseqüentemente, o tempo total de simulação, $t_{\text{run}} = n \times \delta t$, fazendo $\delta E/E$ tender à valores entre 0,1 – 0,5% em n passos.

2.1.3 Campos de Força

Reescrevendo a equação 3, temos que as forças atômicas que agem sobre os átomos são expressas em termos da função energia potencial, de forma que o potencial entre duas moléculas do sistema é descrito por uma soma de interações entre cada par de átomos em função da distância que os separa, e das interações intramoleculares, que resultam das deformações moleculares. Assim,

$$\begin{aligned} \vec{f}_i &= -\nabla_i V_N(\vec{r}^N) \\ V_{\text{Total}} &= \sum V_{\text{inter}} + \sum V_{\text{intra}} . \end{aligned} \quad (12)$$

O potencial intermolecular entre duas moléculas i e j é descrito pela contribuição de Lennard-Jones e as interações eletrostáticas entre cada par de átomos a e b

$$V_{ab}(ab) = 4\epsilon_{ab} \left[\left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{ab}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{ab}} \right)^6 \right] + \frac{q_a q_b}{4\pi\epsilon_0 r_{ab}} \quad (13)$$

onde q_a é a carga parcial, ϵ_{aa} e σ_{aa} são os parâmetros de energia e diâmetro de Lennard-Jones para o sítio a , r_{ab} é a separação entre os sítios a e b de moléculas distintas. O termo r^{-12} refere-

se a repulsão para curtas distâncias, o termo r^{-6} é a contribuição dispersiva de London, e ϵ corresponde ao mínimo de energia.

A simulação trata as moléculas como um sistema newtoniano de átomos ligados por uma força elástica (Figura 12).

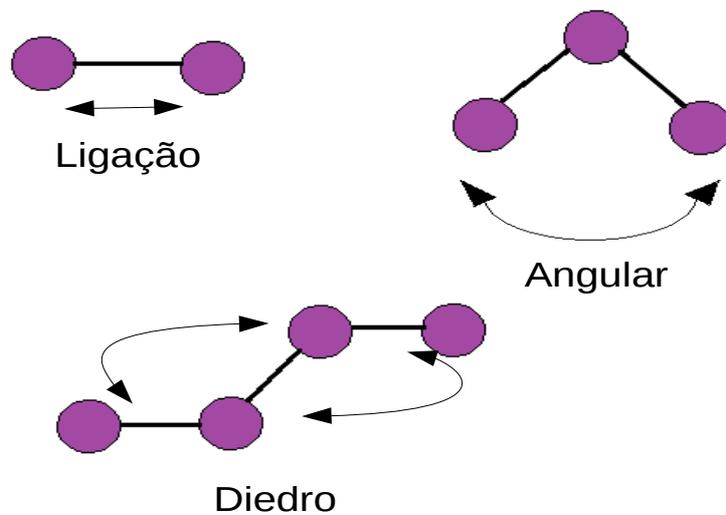


Figura 12 - Representação dos potenciais intramoleculares. Os átomos são interligados por forças elásticas, o que resulta em contribuições de estiramento das ligações químicas, deformações angulares e torção dos ângulos diedros no potencial intramolecular.

Dessa forma, as interações intramoleculares, chamadas potenciais ligados, são descritas da seguinte forma:

$$V_{intra} = \sum V_{ligação} + \sum V_{angular} + \sum V_{torção} \quad (14)$$

$V_{ligação}$ são os estiramentos de uma ligação química, $V_{angular}$ são as deformações angulares e $V_{torção}$ são as deformações dos ângulos diedros. Podemos descrever os termos V_{ligado} e $V_{angular}$ através dos potenciais harmônicos

$$V_{ligação} = \frac{1}{2} K_r (r - r_0)^2 \quad \text{e} \quad V_{angular} = \frac{1}{2} K_\theta (\theta - \theta_0)^2 \quad (15)$$

com as grandezas r_0 e θ_0 o comprimento e ângulo de equilíbrio, e K_r e K_θ as constantes de força.

Já o potencial de torção pode ser representado por uma expansão em série de Fourier num intervalo de $[0, 2\pi]$.

$$V_{torção}(\varphi) = V_0 + \frac{V_1}{2}[1 + \cos(\varphi)] + \frac{V_2}{2}[1 + \cos(2\varphi)] + \frac{V_3}{2}[1 + \cos(3\varphi)] \quad (16)$$

sendo φ o ângulo diedro.

Dessa forma, as interações detalhadas pelos campos de força podem ser reescritas como uma combinação de dois grupos: o de interações ligadas e o de interações não ligadas da seguinte forma:

$$V = V^{(ligado)} + V^{(não-ligado)} \quad (17)$$

$$V^{(ligado)} = V_{ligação} + V_{angular} + V_{torção} \quad (18)$$

$$V^{(não-ligado)} = \sum 4 \varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi \varepsilon_0 r_{ij}} \quad (19)$$

A simulação ocorre de maneira que, em determinados momentos, é necessário manter alguns parâmetros macroscópicos constantes, como volume, temperatura, pressão, etc. Macroscopicamente, um estado termodinâmico (macroestado) de um sistema pode ser previsto em função destes parâmetros obtidos através de funções de estado. Dessa forma, ensembles são conjuntos de parâmetros que definem uma equação de estado para o sistema, permitindo que diferentes funções termodinâmicas possam ser determinadas através da escolha do ensemble. De um modo geral, ensembles são conjuntos de réplicas do sistema de interesse, cada uma com coordenadas e momento das partículas específicos, e cada réplica sujeitas às mesmas restrições termodinâmicas do sistema original.

Quando se deseja saber o valor de uma propriedade termodinâmica qualquer, na prática, faz-se as médias sobre as M configurações do sistema adquiridas através das trajetórias de Dinâmica Molecular, irrespectivamente do ensemble utilizado:

$$\langle X \rangle = \frac{1}{M} \sum_{t=1}^M X_t(r^N, p^N) \quad (20)$$

Nesse contexto, podemos definir alguns tipos de ensemble e suas respectivas funções de estado: *Microcanônico* (NVE), *Canônico* (NVT), *isotérmico-isobárico* (NpT) e *Grande Canônico* (μ VT).

Primeiramente, é preciso minimizar o sistema, que consiste na busca da energia potencial mínima pelo sistema, e posteriormente termalizá-lo, que significa ajustar a estrutura e dinâmica do sistema a fim de encontrar o estado termodinâmico de interesse. Para tal, o sistema foi posto no ensemble NpT, mantendo fixas a pressão e a temperatura do sistema, e permitindo flutuações no volume através do escalonamento das dimensões da caixa de

simulação por um fator $\gamma = \sqrt[3]{\frac{p(t)}{p^{desejada}}}$.

$$p(t) = \frac{NK_B T}{V} - \frac{1}{3V} \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \vec{r}_{ij}(t) \cdot \vec{F}_{ij}(t) . \quad (21)$$

Através do teorema de Virial (equação 21), é possível determinar a pressão em um dado instante da simulação, onde $r_{ij}(t) = r_j(t) - r_i(t)$ é o vetor posição entre as moléculas i e j , e $F_{ij}(t)$ é a força intermolecular total destas moléculas.

Após estas etapas, o sistema é tido no ensemble NVT, onde a temperatura é mantida fixa através de um banho térmico que fornece e remove energia térmica do sistema molecular, o volume permanece constante porque as dimensões da caixa de simulação não se alteram no decorrer do processo, e o número de moléculas é mantido fixo.

O ensemble NVE é tido como o ensemble natural do método de Dinâmica Molecular, já que os sistemas flutuam suas energias cinéticas e potenciais, porém a soma total destas duas componentes se mantém constante (sistemas conservativos). Neste, são variáveis a temperatura e pressão, porém o volume, número de partículas e energia total do sistema são mantidos fixos. Trata-se de um sistema reversível, onde não há perturbação externa, logo a evolução temporal das trajetórias ocorre mediante as forças internas do sistema. Este

ensemble corresponde a rodada de produção, onde a energia total está de acordo com o estado termodinâmico considerado, portanto somente ocorre após o sistema ter sido termalizado.

O gradiente de pressão é simulado aplicando-se uma força em cada molécula, conforme demonstrado na Figura 13.

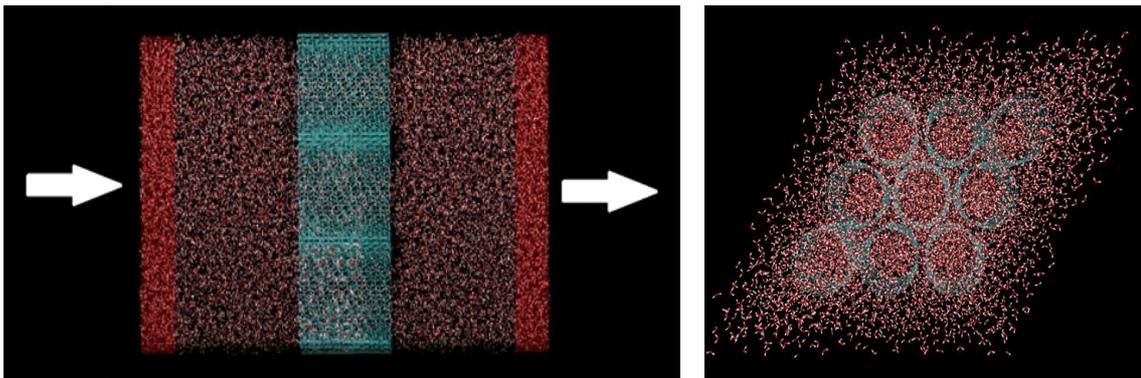


Figura 13 - Modelo utilizado para simulação. As esferas em vermelho e branco representam as moléculas de água, e a figura em azul, os nanotubos de carbono. A seta indica a direção de aplicação da força sobre os átomos. A região marcada em vermelho indica quais átomos serão submetidos à força externa.

A força é determinada através da equação 22, tal que:

$$\Delta f = n A \Delta P \quad (22)$$

onde ΔP é a pressão desejada, A é a área da seção reta da célula unitária e n é o número de moléculas nestas regiões. Este cálculo é repetido para todas as diferentes pressões, nos diferentes tipos de nanotubos considerados.

2.1.4 Mantendo a temperatura constante

O algoritmo de Leap-Frog busca manter a energia do sistema dinâmico simulado constante, de forma que esteja submetido ao ensemble microcanônico. Porém, ao adotarmos este ensemble, não podemos comparar os resultados obtidos com dados experimentais, visto

que em laboratório a variável termodinâmica controlada é a temperatura e não temos um controle exato sobre esta no sistema. Assim, se faz necessário o uso de métodos para reproduzir a estatística canônica a uma dada temperatura, o que normalmente é obtido através de termostatos (CARVALHO, 2009).

A temperatura pode ser determinada a partir da equação 21. Para manter a temperatura dentro de um valor aceitável, podemos fazer uso de alguns artifícios, como o uso de uma correção artificial através do manejo da energia cinética das partículas multiplicando diretamente as velocidades, de forma que:

$$\left(\frac{v_{novo}}{v_{antigo}} \right)^2 = \frac{T_{alvo}}{T_{sistema}} . \quad (23)$$

No entanto, este tipo de artifício não é capaz, por si só, de reproduzir a estatística de um ensemble canônico.

Devido a flutuações durante o período de equilíbrio (passo onde o sistema busca o equilíbrio termodinâmico) tais como erros na integração, aquecimento devido a forças externas, entre outras razões, o controle da temperatura do sistema faz-se necessário. Andersen (HÜNENBERGER, 2005) propôs um método de acoplamento estocástico onde as equações do movimento de Newton são derivadas no tempo, de forma que, a cada *timestep*, as velocidades de cada átomo são redirecionadas para uma distribuição de Maxwell-Boltzmann. Esta abordagem leva o sistema a uma sucessão de simulações microcanônicas, descontinuada apenas por pequenas variações de energia correspondentes a cada colisão .

Através do acoplamento de um banho térmico ao sistema, o termostato de Berendsen utiliza a introdução de um tempo de relaxação T ao longo do qual o sistema realiza trocas energéticas com o banho térmico, que pode ser implementada multiplicando a velocidade das partículas por

$$\lambda = \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau} \left(\frac{T_{alvo}}{T_{sistema}} - 1 \right) \right]^{1/2} \quad (24)$$

o desvio da temperatura cai exponencialmente com T . Porém, este não é um processo reversível no tempo. Dessa forma, é mais conveniente utilizar um tratamento de hamiltoniana estendida, prevista por Nosé-Hoover, no qual uma coordenada s e seu momento p_s são incorporadas ao hamiltoniano para propor a interação do sistema com um reservatório térmico. Um sistema cuja hamiltoniana seja:

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + \Phi(q) \quad (25)$$

passa a ser tratado através da hamiltoniana abaixo:

$$H = H_0 \left(q, \frac{p}{s} \right) + 3 N k_B T \ln s + \frac{p_s^2}{2Q} \quad (26)$$

onde s é a variável associada ao banho, Q é uma massa fictícia agregada à troca de energia entre o sistema e o reservatório, e N é o número de partículas do sistema, k_B é a constante de Boltzmann, e T é a temperatura desejada. Dessa forma, este modelo é capaz de reproduzir o ensemble canônico (NVT) em equilíbrio. Assim, é possível manter sobre o sistema um controle da temperatura de forma análoga às condições de um laboratório.

2.2 Propriedades dinâmicas

Para compreender melhor os fenômenos de transporte que ocorrem durante a simulação, é preciso, primeiramente, entender alguns fundamentos inerentes ao trabalho como difusão, viscosidade e movimento Browniano. Primeiramente, é conveniente a definição de fluido. A matéria existe em dois estados: sólido e fluido. Estes diferem-se entre si pelas forças coesivas intermoleculares, que são grandes para os sólidos e menores para os fluidos,

explicando a habilidade das moléculas de um líquido de se moverem livremente sobre uma superfície e ocuparem um volume bem definido quando submetidas a recipientes limitados.

A difusão é um dos mecanismos de transporte de energia, massa e informação mais fundamentais, onde o fluido busca a estabilidade e equilíbrio à medida que passa para regiões de menores concentrações. Uma descrição típica deste processo é descrita matematicamente através da Primeira Lei de Fick (FOX; McDONALD, 2001) em 1855, que foi o primeiro a colocar a difusão em termos quantitativos por adotar uma equação matemática para a condução de calor derivada alguns anos antes por Fourier (1822). A teoria matemática da difusão relaciona o fluxo j de partículas com o gradiente molar de concentração:

$$\vec{j} = -D \nabla c \quad (27)$$

onde D é o coeficiente de difusão, e o sinal negativo indica o sentido do transporte da matéria da alta para a baixa concentração. Esta é chamada difusão normal (FRENKEL; SMIT, 1996). Em geral esta equação é adotada para um meio isotrópico, onde a estrutura e propriedades de difusão são as mesmas, em todas as direções, em qualquer ponto da vizinhança. Em função desta simetria, o fluxo da substância difusora para qualquer ponto é ao longo da normal à superfície de concentração constante através do ponto. Por outro lado, isto não ocorre necessariamente em um meio anisotrópico para o qual as propriedades de difusão dependem da direção em que eles são medidos.

Consideremos a *auto difusão* de moléculas idênticas de um solvente, que possuem diferentes classificações por possuírem spin nuclear polarizado ou composição isotrópica modificada. Para um tempo $t=0$, as espécies classificadas estão concentradas na origem do nosso sistema de coordenadas. Combinando a lei de Fick com a porção de material conservado ao longo do tempo, podemos obter um perfil da concentração, de forma que:

$$\frac{\partial c(r,t)}{\partial t} + \nabla \cdot j(r,t) = \frac{\partial c(r,t)}{\partial t} - D \nabla^2 c(r,t) = 0 \quad (28)$$

A solução para esta equação é simplificada pela substituição da variável $c(r,t)$ pela função Delta de Dirac. Dessa forma, é possível obter:

$$c(r,t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{d/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right) \quad (29)$$

onde d é a dimensão do sistema considerado. Isto pode ser relacionado à concentração da espécie, fazendo:

$$\langle r^2(t) \rangle \equiv \int c(r,t) r^2 dr \quad (30)$$

Por convenção, $\int c(r,t) dr = 1$. Assim, podemos obter a evolução temporal da concentração se multiplicarmos a equação 28 por r^2 , o que nos dá:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \int r^2 c(r,t) dr &= D \int r^2 \nabla^2 c(r,t) dr & (31) \\ \frac{\partial \langle r^2(t) \rangle}{\partial t} &= D \int r^2 \nabla^2 c(r,t) dr \\ \frac{\partial \langle r^2(t) \rangle}{\partial t} &= D \int dr \nabla \cdot (r^2 \nabla c(r,t)) - D \int dr \nabla r^2 \cdot \nabla c(r,t) \\ \frac{\partial \langle r^2(t) \rangle}{\partial t} &= D \int dS (r^2 \nabla c(r,t)) - 2D \int dr r \cdot \nabla c(r,t) \\ \frac{\partial \langle r^2(t) \rangle}{\partial t} &= 0 - 2D \int dr (\nabla \cdot r c(r,t)) + 2D \int dr (\nabla \cdot r) c(r,t) \\ \frac{\partial \langle r^2(t) \rangle}{\partial t} &= 0 + 2dD \int dr c(r,t) \\ \frac{\partial \langle r^2(t) \rangle}{\partial t} &= 2dD \quad (32) \end{aligned}$$

Esta equação, primeiramente descrita por Einstein, relaciona o coeficiente de difusão com o perfil da concentração. $\langle r^2(t) \rangle$ é a distância média ao quadrado sobre a qual as moléculas classificadas deslocaram-se ao longo de um intervalo de tempo t . O valor 2 é utilizado para um sistema unidimensional. Quando se pretende considerar um sistema em três dimensões, este valor torna-se 6. Para uma partícula qualquer i , é possível obter o seu deslocamento quadrático para uma distância medida $\Delta r_i(t)$, em função do tempo t :

$$\langle \Delta r(t)^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \Delta r_i(t)^2 . \quad (33)$$

Podemos estimar o coeficiente de difusão através do teoria do movimento browniano. Proposta pelo botânico escocês Robert Brown em junho de 1827, que investigou grãos de pólen de *Clarkia Pulchella*, suspensos em água. Basicamente, Brown observou que os grãos descreviam movimentos aleatórios, que seriam dependentes das próprias partículas. No entanto, a teoria de Brown não descrevia efetivamente o movimento. Posteriormente, Christian Wiener, em 1863, concluiu que o movimento não foi originado pelas forças entre as partículas, nem pelas diferenças de temperatura do fluido, e nem pela evaporação. Algum tempo depois, Caronelle observou que os movimentos internos são resultado do calor do fluido circundante e das colisão entre as moléculas do fluido e as partículas.

Albert Einstein, por sua vez, formulou uma fundamentação teórica e quantitativa precisa ao movimento browniano baseado na teoria cinético-molecular de calor. Dessa forma, Einstein calculou a distribuição das moléculas em um instante de tempo $t + \delta t$, e obteve a equação da difusão:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} \rho \quad (34)$$

onde D é a constante de difusão. A densidade de probabilidade, $\rho = \rho(x,t)$, garante que a partícula browniana esteja na posição x no instante de tempo t . Para partículas na origem, $\rho(x,0) = \delta(x)$, temos:

$$\rho(x,t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{1/2}} \exp\left(-\frac{|x|^2}{4Dt}\right) \quad (35)$$

onde $|x|$ é a distância euclidiana x da origem.

Supondo que em um fluido estão suspensas muitas partículas brownianas, sujeitas a uma força externa K e em equilíbrio termodinâmico. De acordo com Einstein, K é equilibrada

pelas forças inerentes à pressão osmótica da suspensão. Assim,

$$K = \frac{k_B T}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial t} \quad (36)$$

k_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta, e ρ é a densidade de partículas. É conveniente observar que no momento em que as partículas movem-se pelo fluido, sofrem uma certa resistência devido à fricção ao mesmo tempo em que a força K imprime uma certa velocidade que é inversamente proporcional a massa e frequência da partícula. Se, por acaso, a difusão seja o único evento atuante no sistema, Einstein conclui que a densidade de partículas pode ser tomada como uma densidade de probabilidade, respeitando a equação da difusão de Fick:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} \quad (37)$$

de forma que $-D(\partial \rho / \partial x)$ partículas fluam uma unidade de área por unidade de tempo. Logo, de acordo com Einstein, no limite onde T^* tende a zero,

$$\frac{\rho K}{m\gamma} = D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} \quad (38)$$

Sabendo determinar K , podemos comparar à expressão acima para obter:

$$D = \frac{K_B T}{m\gamma} \quad (39)$$

De acordo com a relação de fricção de Stokes, $m\gamma = 6\pi\eta a$. Dessa forma, temos

$$D = \frac{K_B T}{6\pi\eta a} \quad .$$

Quando o sistema está em equilíbrio térmico, onde $t \gg T^*$, o deslocamento quadrático

médio (em inglês *mean square displacement*, MSD) pode ser relacionado à constante de difusão da seguinte maneira:

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt . \quad (40)$$

Esta expressão evidencia uma característica da maioria dos processos difusivos, onde o deslocamento quadrático médio é linear com o tempo. Os argumentos de Einstein, portanto, determinaram a natureza do movimento e atribuíram uma relação para cálculo da constante de difusão baseados em algumas considerações. No entanto, as análises de Langevin, comparadas as de Einstein, à respeito do movimento browniano são mais corretas e abrangentes.

Por outro lado, é interessante observar que nem sempre o sistema se encontra em equilíbrio, de forma que nem sempre $\langle v^2(t) \rangle = K_B T / m$ e $\langle v(t) \rangle = 0$. Quando a difusão ocorre durante o confinamento de moléculas de um fluido em canais muito estreitos, de forma que não consigam ultrapassar umas as outras e formam uma estrutura conhecida como *single-file*, o deslocamento quadrático médio varia com a raiz quadrada do tempo:

$$\langle x^2 \rangle = Ft^{1/2} \quad (41)$$

F representa o coeficiente de mobilidade do *single-file*.

Uma variação deste mecanismo de transporte anômalo, é o chamado superdifusivo balístico, ou transporte balístico, onde as moléculas do fluido movem-se de maneira altamente ordenada com o deslocamento quadrático médio, no equilíbrio termodinâmico, evoluindo com o tempo ao quadrado:

$$\langle x^2 \rangle = B t^2 \quad (42)$$

sendo B o coeficiente de difusão balístico.

2.2.1 A Descrição de Langevin

Citando os trabalhos de Einstein, Langevin demonstra uma teoria muito mais simples para o movimento Browniano. Devemos considerar o movimento unidimensional (na direção x) de uma partícula de massa m imersa em um líquido, sujeita a uma força estocástica de caráter aleatório, devida a ação das moléculas do fluido sobre as partículas suspensas, e uma força viscosa, proporcional à velocidade da partícula $v(t)$. A equação normal de movimento Langevin é comumente escrita na forma

$$m \frac{d\vec{v}(t)}{dt} = -\alpha v + \vec{F}(t) \quad (43)$$

sendo $F(t)$ é a força aleatória. Supondo que a propriedade aleatória desta força resulte em interações com diferentes intensidades, de modo que $F(t)$ e $F(t')$ sejam variáveis aleatórias independentes em $t \neq t'$. Portanto, podemos assumir $\langle F(t) \rangle = 0$ e $\langle F(t)F(t') \rangle = \langle F(t) \rangle \langle F(t') \rangle = 0$. Por outro lado, quando temos $t = t'$, $\langle F(t) \rangle = 0$ e $\langle F(t)F(t') \rangle = b\delta(t-t')$, de forma que as colisões das partículas com as moléculas do líquido sejam consideradas independentes.

Assim, a equação de Langevin torna-se

$$\frac{d\vec{v}(t)}{dt} = -\gamma v + \zeta(t) \quad (44)$$

onde $\gamma = \alpha/m$, e a variável estocástica chamada ruído, $\zeta(t) = F(t)/m$. Temos, agora, que $\langle \zeta(t) \rangle = 0$ e $\langle \zeta(t)\zeta(t') \rangle = \Gamma\delta(t-t')$, assumindo $\Gamma = b/m^2$ e $b = 2\gamma K_B T/m$.

A dispersão, que descreve como o sistema se difunde, pode então ser prevista pela equação básica de Langevin, de forma que

$$\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \left(v_0^2 - \frac{b}{2\gamma} \right) \frac{(1 - e^{-\gamma t})^2}{\gamma^2} + \frac{b}{\gamma^2} t - \frac{b}{\gamma^3} (1 - e^{-\gamma t}) \quad (45)$$

Para um estado estacionário, onde $\gamma t \gg 1$, esta equação se limita a

$$\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle \approx 2Dt \quad (46)$$

que é a conhecida relação de Einstein, onde $D = b/2\gamma^2 = K_B T / m\gamma$.

O comportamento difusivo é diretamente relacionado a forma do ruído na equação de Langevin.

2.2.2 Vazão

A rapidez com a qual um certo volume escoar é definida pela Vazão (FOX; McDONALD, 2001). A taxa de escoamento através de uma seção de um condutor ou canal por unidade de tempo pode ser prevista através da relação 47

$$Q = \frac{V}{t} \quad (47)$$

onde V é o volume, t o tempo e Q a vazão volumétrica.

CAPÍTULO III

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo será realizada uma análise dos efeitos da aplicação de um gradiente de pressão em nanotubos de carbono de diferentes quiralidades, quando preenchidos por moléculas de água, a fim de observar os efeitos na difusão através destes.

3.1 Parâmetros técnicos utilizados

Para a realização de nosso estudo, utilizamos o código NAMD (PHILLIPS *et al.*, 2005), por possuir alta performance na simulação de sistemas biomoleculares, e avaliamos as propriedades de transporte das moléculas de água através de nanotubos *armchair* (6,6), (10,10) e (16,16), de diâmetros 8,1, 13,5, 21,7 e 27,1Å, respectivamente. Em particular, estudamos o fenômeno da difusão, já descrito no Capítulo II, onde as moléculas de água mudam suas propriedades básicas durante o nanoconfinamento, e alteram seu comportamento difusivo. No nosso estudo tentamos avaliar o que ocorre com as moléculas de água confinadas quando submetidas a gradientes de pressão variados. Para tal, simulamos a aplicação de gradientes de pressão variando de 80 à 400 MPa em intervalos de 40MPa. No modelo adotado para nossa simulação, a nossa célula unitária é uma caixa cúbica preenchida por moléculas de água e 9 nanotubos de carbono de 20Å de comprimento, dispostos em forma de um paralelogramo, a fim de melhor representar a disposição das fibras de uma membrana. O modelo de água utilizado foi TIP3P (JORGENSEN *et al.*, 1983), que considera três locais de interação eletrostática: os átomos de hidrogênios possuem cargas parciais positivas que são compensadas por uma carga negativa adequadamente localizada no átomo de oxigênio. Na Figura 14 é possível visualizar a estrutura deste modelo de água. O número de moléculas de água confinadas varia com o diâmetro do nanotubo. Para o nanotubo (6,6) utilizamos 2145

moléculas de água; para o nanotubo (10,10), 5318 moléculas; e para o nanotubo (16,16) foram empregadas 12754 moléculas.

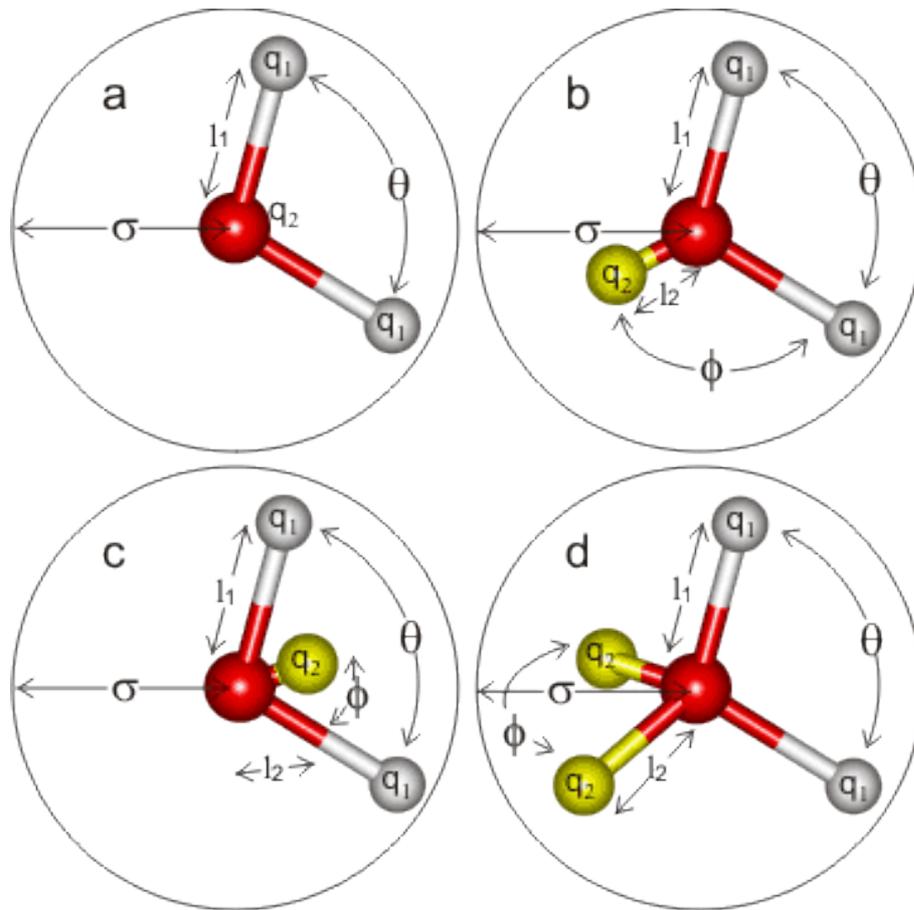


Figura 14 – Tipos de modelos de água utilizados nas simulações para prever as propriedades físicas da água. Os tipos a, b e c são planares, enquanto que o tipo d é quase tetraédrico. O modelo TIP3P é representado pela letra a (CHAPLIN, 2012).

Em nossa simulação, as moléculas de água são forçadas a passar da região de maior concentração para a região de menor concentração através da aplicação de um gradiente de pressão de intensidades variadas. Este método é conhecido como Osmose reversa. As condições de contorno periódicas foram determinadas de forma que fossem levados em conta o diâmetro e o número de nanotubos, bem como a distância entre cada nanotubo de carbono. As avaliações gráficas foram feitas através do programa para modelagem molecular, VMD (HUMPHREY; DALKE; SCHULTEN, 1996), largamente utilizado para análise e

visualização de resultados de simulação de dinâmica molecular.

Para executar a simulação, foram necessários basicamente quatro arquivos iniciais: um arquivo Protein Data Bank (pdb), que contém as coordenadas e velocidades atômicas do sistema; um arquivo Protein Structure File (psf), que armazena a informação estrutural das moléculas do sistema, tais como a lista de átomos interagentes; um arquivo com os parâmetros de campo de força que define a força das ligações, comprimentos de equilíbrio, entre outros, de forma que considere os ângulos formados entre as moléculas do sistema; e um arquivo de configuração (conf), que especifica os parâmetros gerais da simulação. O sistema é inicialmente minimizado, de modo a evitar efeitos não-físicos de possíveis superposições de átomos sobre a energia potencial inicial do sistema. Depois, o sistema é termalizado durante 500ps.

Após minimizado e termalizado, o sistema está pronto para a etapa de acumulação de dados sob o gradiente de pressão. O *timestep* utilizado é 2fs. Na figura 15, mostramos a evolução da temperatura, pressão e energia total durante a etapa de termalização.

Uma das questões básicas deste trabalho é: qual a influência do diâmetro do nanotubo e gradiente de pressão aplicado no fluxo da água? Sabemos que, quando as moléculas de água são confinadas em pequenos espaços, seu comportamento difusivo se altera. Então, podemos esperar que a Lei de Fick atue em sistemas onde as moléculas de água sofrem a influência do confinamento e, adicionalmente, de um gradiente de pressão?

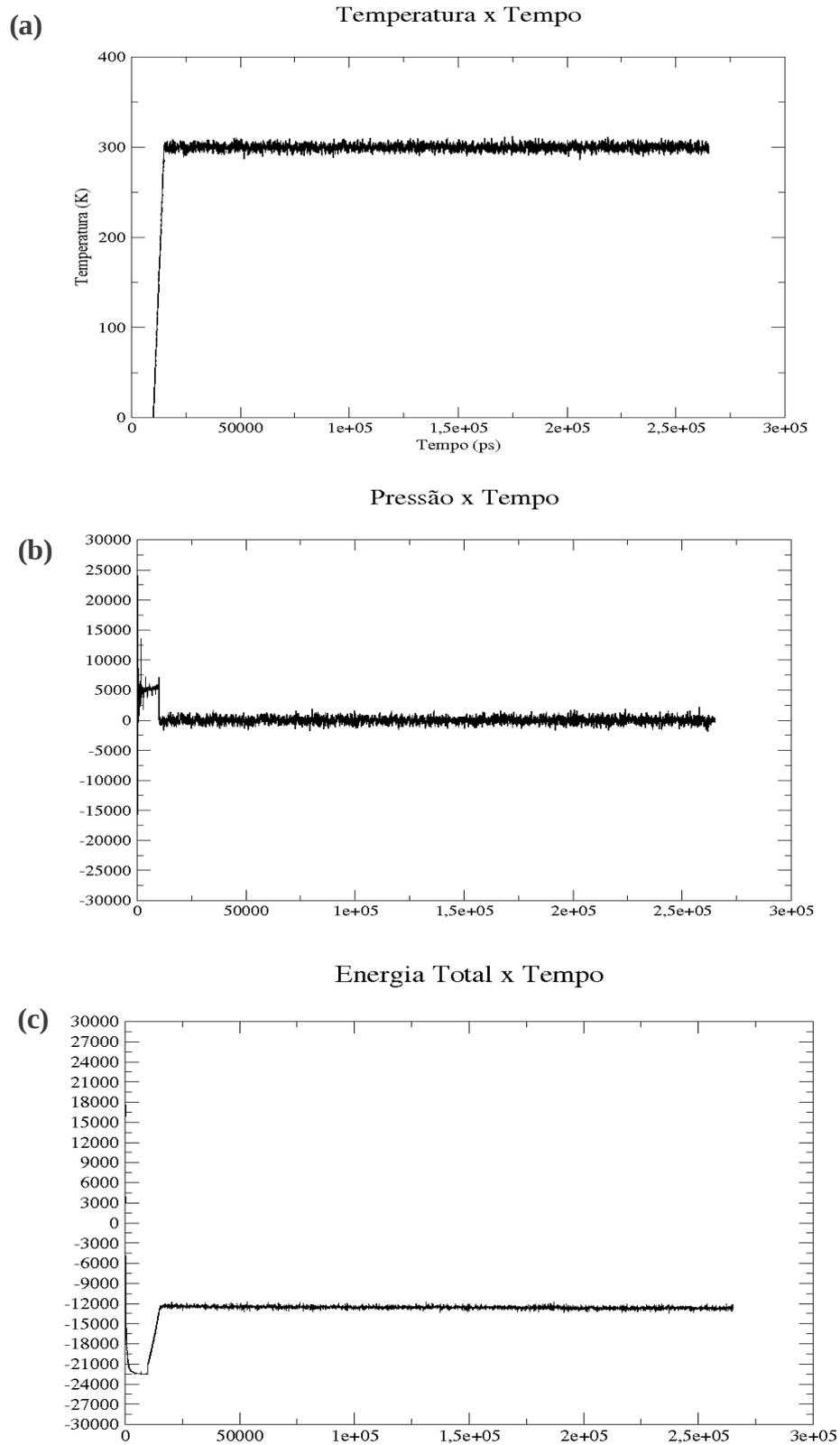


Figura 15 - Evolução da (a) temperatura, (b) pressão e (c) energia total do sistema após a minimização e termalização.

3.2 Análise dos resultados obtidos

Inicialmente, analisamos a relação entre o fluxo e o diâmetro para diferentes pressões aplicadas. Neste trabalho, o fluxo é definido como o número de moléculas que atravessa a membrana por unidade de tempo.

Observamos que o fluxo de água varia quadraticamente com o diâmetro dos nanotubos de carbono, consequência do fato de que o fluxo depende linearmente da área da seção reta dos tubos.

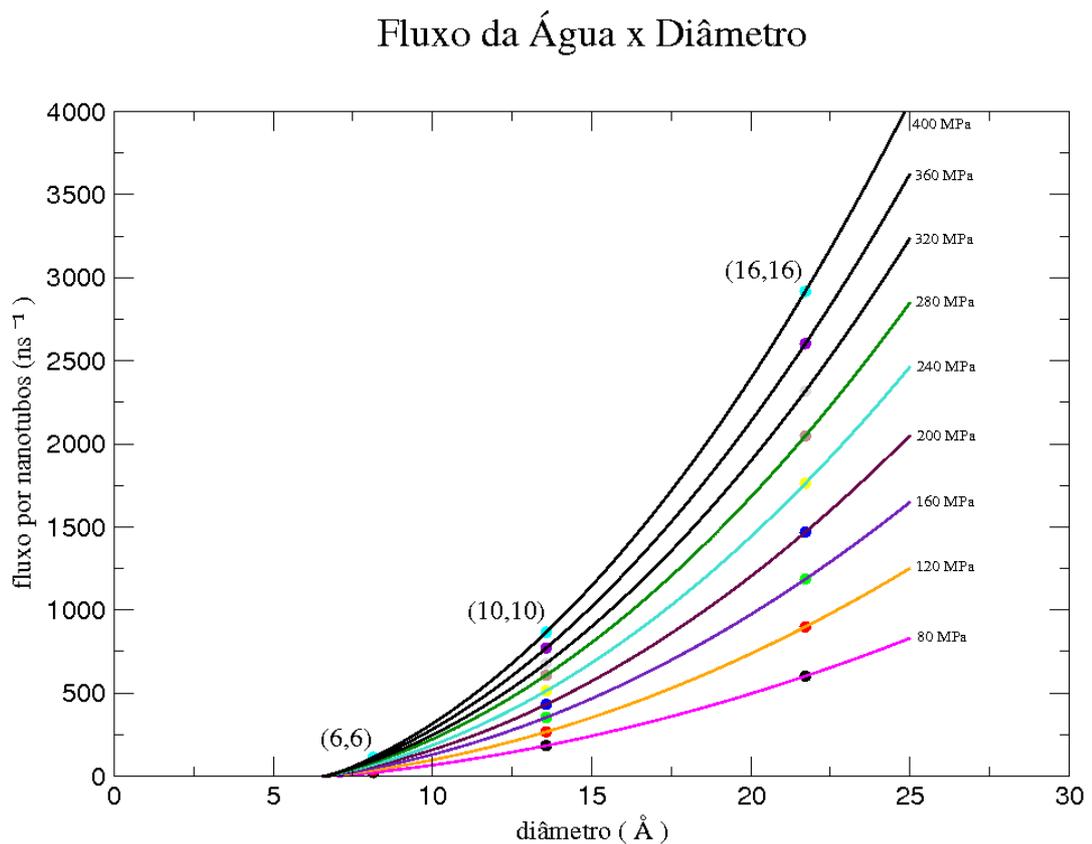


Figura 16 - Variação quadrática do fluxo por nanotubo com o diâmetro.

É possível observar que, quanto maior é o gradiente de pressão aplicado ao sistema, maior será o fluxo das moléculas de água confinadas no interior dos nanotubos de diferentes diâmetros. No entanto, para nanotubos de carbono de diâmetro muito pequenos, da ordem de

8,14nm, para um mesmo gradiente de pressão, o fluxo observado não apresenta grandes alterações, provavelmente devido ao estreitamento do espaço disponível para ocorrer o fluxo.

Esse resultado pode ser melhor observado na Figura 17, onde o fluxo é comparado às pressões aplicadas para os três diferentes diâmetros de nanotubos. Se compararmos as variações no fluxo para o nanotubo (6,6) com o fluxo para os nanotubos (10,10) e (16,16), é possível perceber que, em NC de pequenos diâmetros, a dependência do fluxo com a pressão aplicada é pequena. No entanto, nos demais casos, as variações são significativas, de forma que o nanotubo (16,16) apresenta um fluxo inicial de aproximadamente 600ns^{-1} para $\Delta P = 80\text{MPa}$, e um fluxo final por volta de 2900ns^{-1} para $\Delta P = 400\text{MPa}$, ou seja, um aumento de 5 vezes no fluxo.

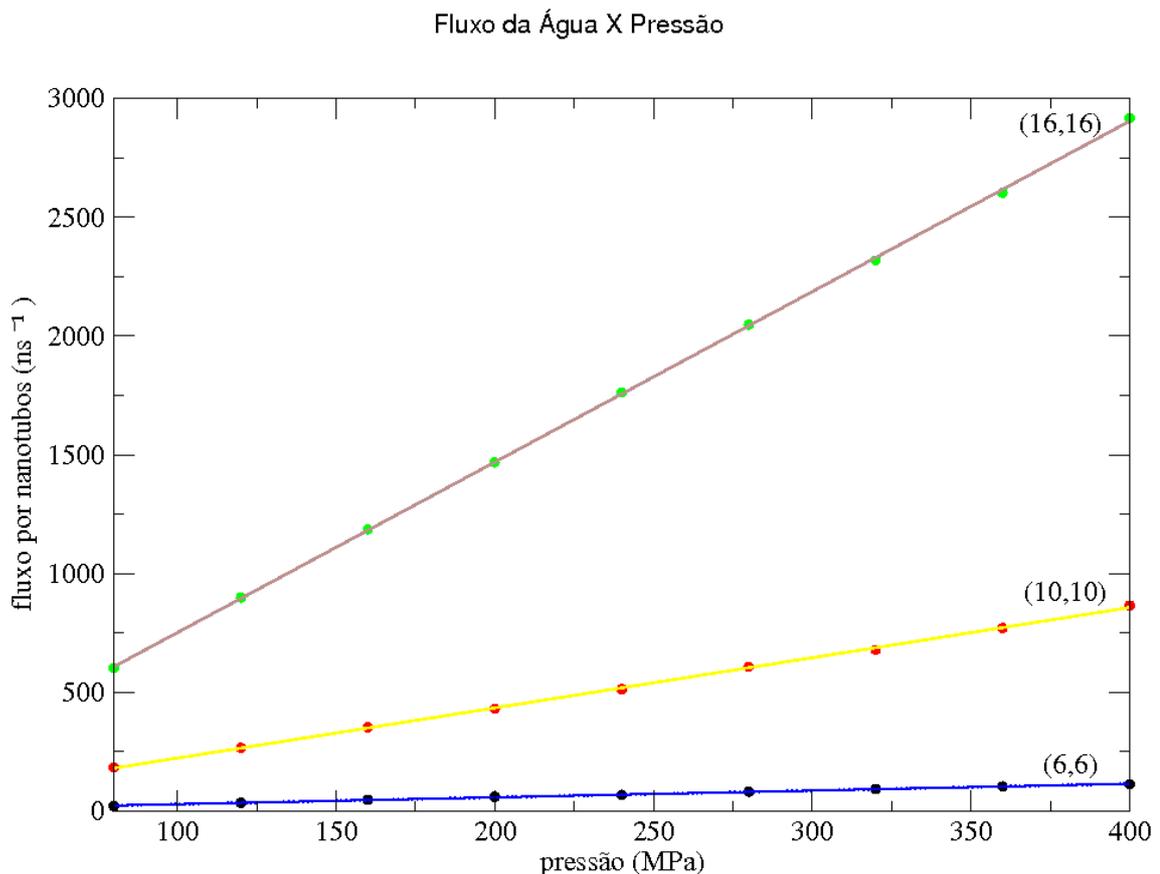


Figura 17 - Variação linear do fluxo por nanotubo com a pressão.

O deslocamento quadrático médio (MSD) é uma medida comumente utilizada para análise do movimento Browniano. Para a água *bulk*, o movimento é caótico e as moléculas de água conseguem ultrapassar umas as outras no decorrer da difusão. No entanto, quando submetidas ao confinamento, as moléculas de água podem se organizar formando a estrutura *single-file*, tipicamente para nanotubos (6,6) tubulares ou estreitos, ou podem passar a se mover de forma altamente ordenada, regidas pelo deslocamento balístico. Em qualquer um dos casos, existe uma relação entre o MSD com o tempo, caracterizando os mecanismos de difusão que estão ocorrendo, conforme foi visto no Capítulo II.

Neste trabalho, realizamos uma análise do MSD para os diferentes nanotubos, quando submetidos às pressões, e sua dependência com o diâmetro de cada nanotubo. Na Figura 18, estão os resultados encontrados na simulação do MSD para o nanotubo (6,6), sob a ação dos gradientes de pressão descritos. É possível verificar um comportamento quadrático em relação ao tempo, que caracteriza um regime de difusão balístico.

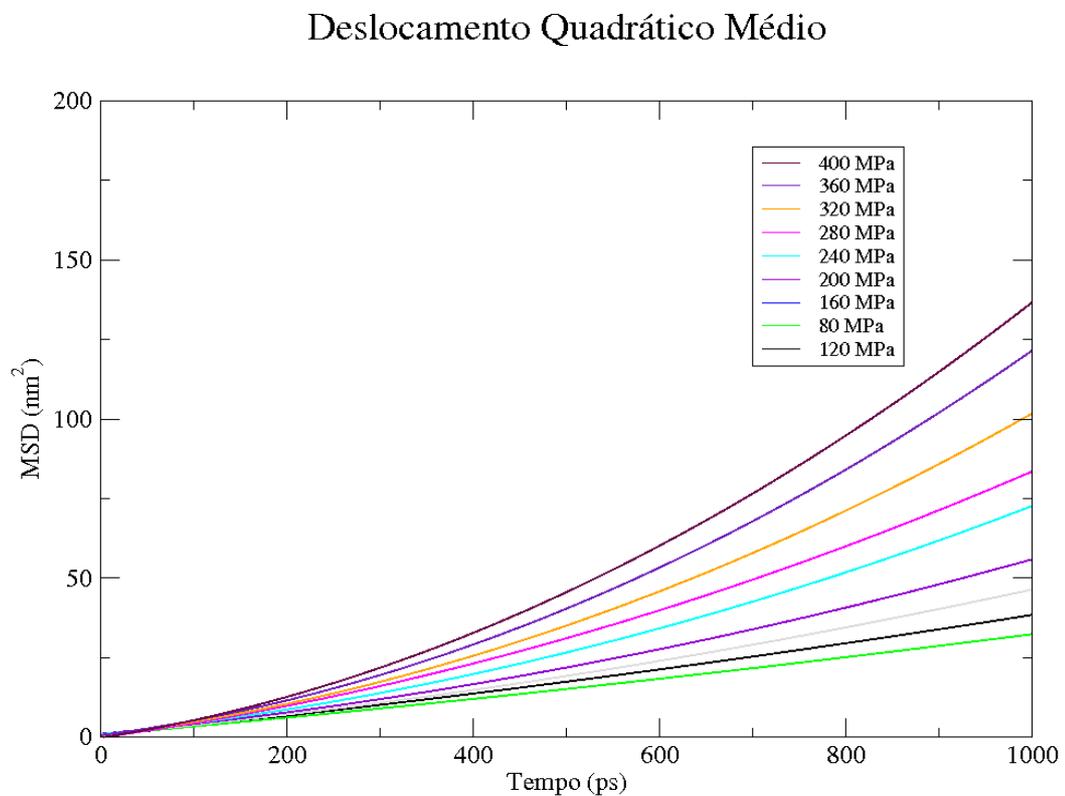


Figura 18 - Deslocamento Quadrático Médio das moléculas de água no interior do NC (6,6). As diferentes cores representam as pressões variadas aplicadas.

Este comportamento também é observado nos casos dos nanotubos (10,10) e (16,16), quando as forças aplicadas forçam o sistema a evoluir quadraticamente no decorrer do tempo, conforme pode ser observado nas Figuras 19 e 20.

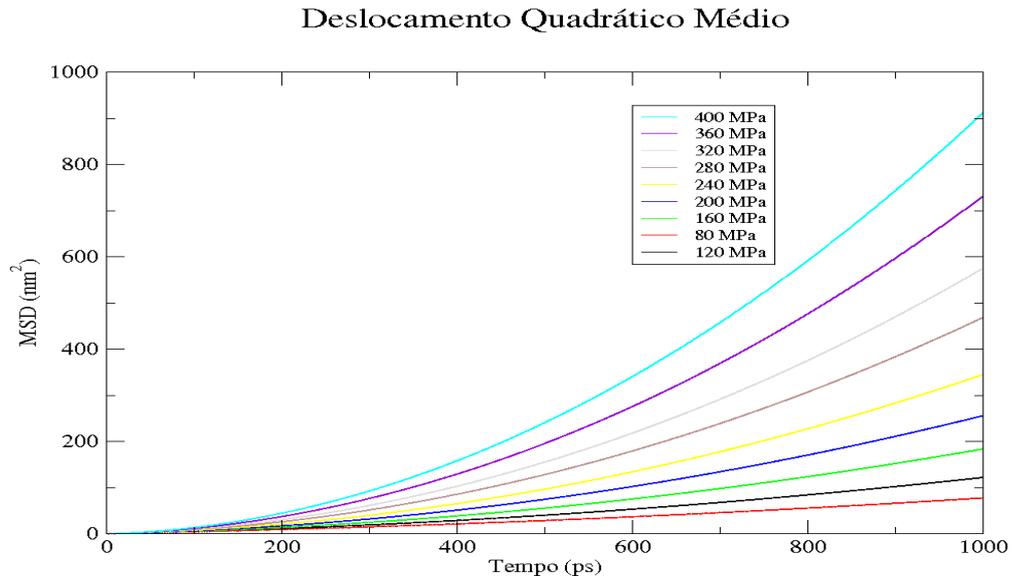


Figura 19 - MSD para nanotubo (10,10).

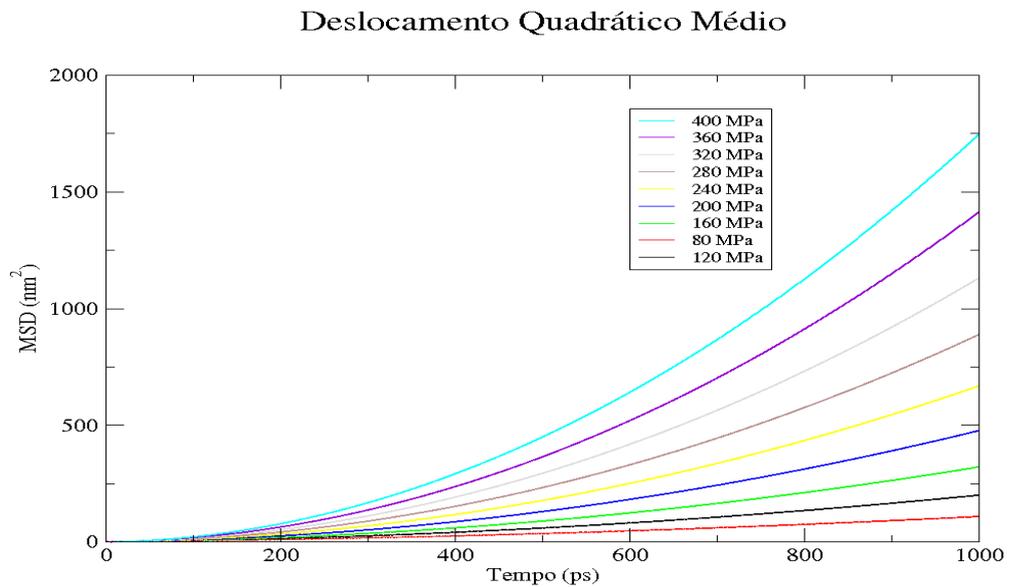


Figura 20 - MSD para nanotubo (16,16).

Para comparar o efeito do diâmetro dos NC sobre o MSD, apresentamos na Figura 21 um comparativo dos casos para $\Delta P = 80\text{MPa}$. Nota-se que a curvatura das parábolas

mostradas são significativamente diferentes, o que indica diferentes coeficientes de difusão. Comparado ao MSD *bulk*, os deslocamentos observados para os diferentes diâmetros dos nanotubos são inferiores em todos os casos.

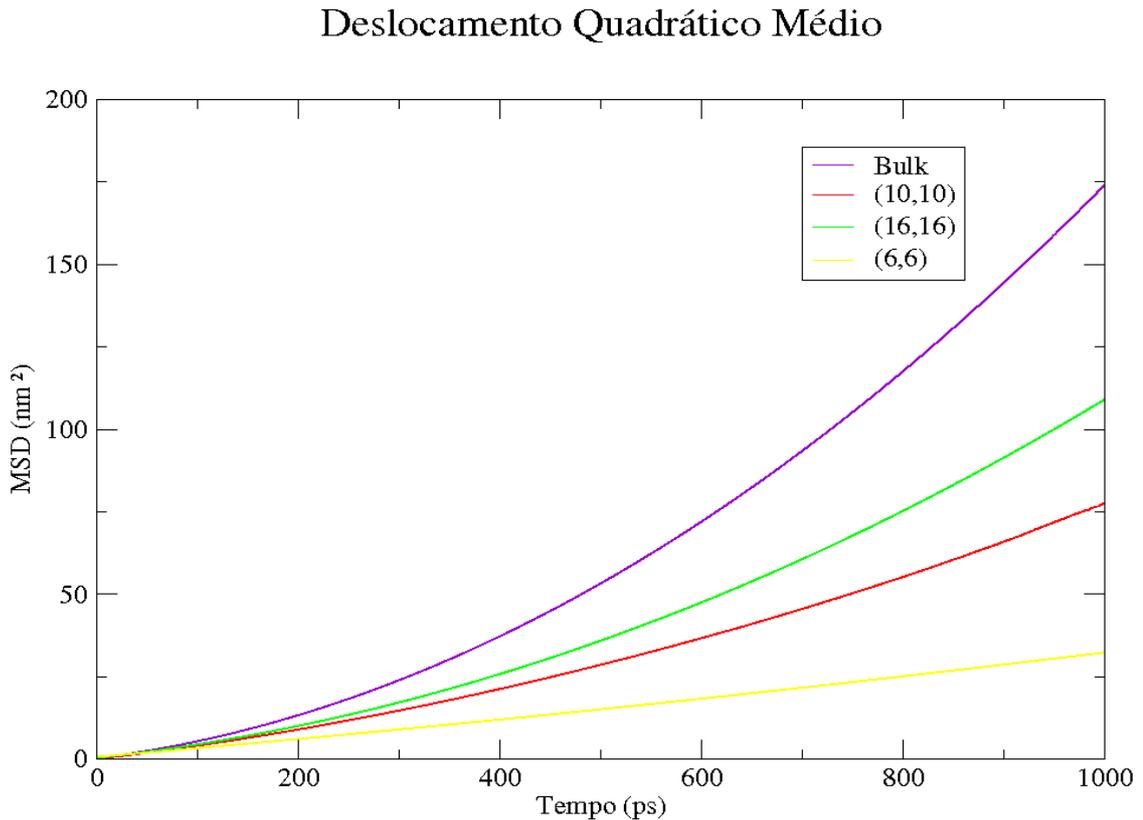


Figura 21 - Comparação do MSD para força de 80MPa, nos nanotubos (6,6), (10,10) e (16,16) e água *bulk*.

Estes valores podem ser obtidos através da equação 42, onde $B = AD$, de modo que A possa assumir valores 2, 4 e 6 (FARIMANI; ALURU, 2011). Neste caso foi utilizado $A=2$ para calcular a média do coeficiente de difusão na direção z . Para a água *bulk* não submetida à forças externas, encontramos um coeficiente de difusão de $6.6727 (+/- 0.2547) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, coerente aos valores encontrados na literatura (MARK; NILSSON, 2001). A figura 22 apresenta uma relação entre o gradiente de pressão submetido como função do coeficiente de difusão para a água *bulk* e cada um dos nanotubos (6,6), (10,10) e (16,16). É possível observar que o padrão quadrático da curva se mantém para qualquer um dos nanotubos, bem como para o caso da água *bulk* submetida às diferentes pressões.

Coeficiente de Difusão

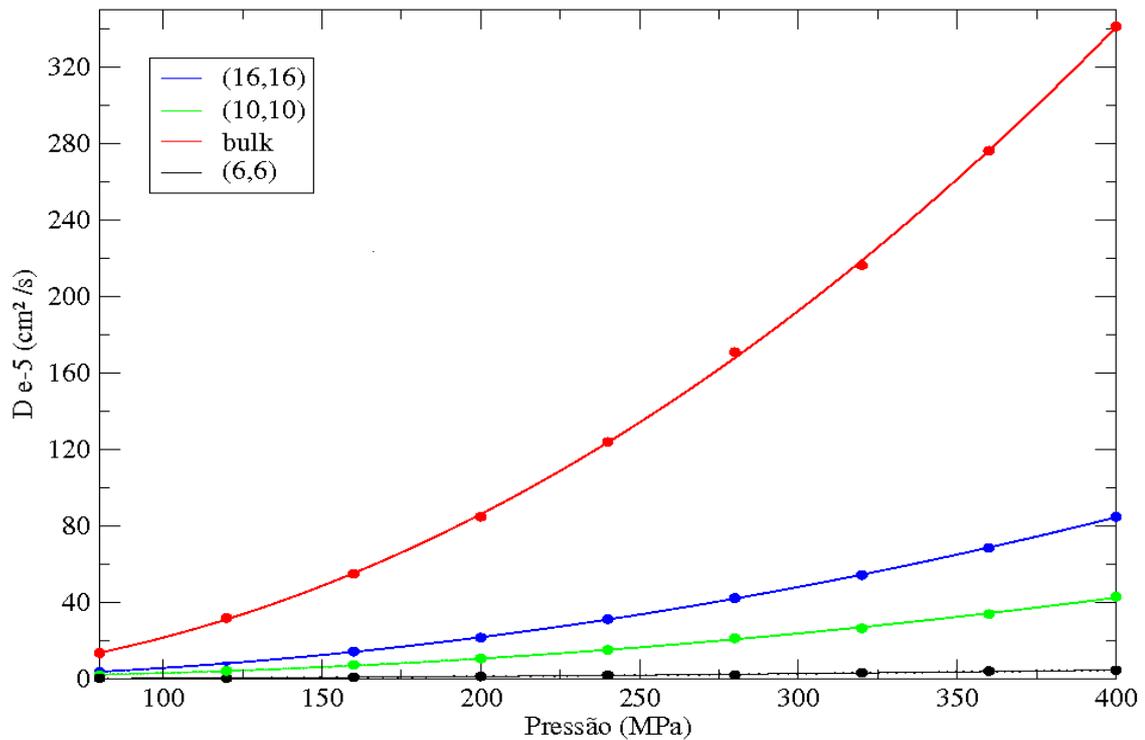


Figura 22 - Relação entre os Coeficiente de Difusao para as moléculas de água submetidas à ação das forças, para a água *bulk* e NC (6,6), (10,10) e (16,16).

Portanto, os resultados encontrados através da análise do Deslocamento Quadrático Médio das moléculas de água no interior dos nanotubos de carbono, mostram que não ocorre uma movimentação coerente com a Lei de Fick. O que se observou foi o transporte balístico, evidenciado pela movimentação das moléculas do fluido evoluindo com o tempo ao quadrado. Para efeitos de comparação, foi realizada uma simulação das moléculas de água fluindo livremente, isto é, sem ação de forças externas, no interior de uma caixa cúbica de mesmo comprimento, e o resultado encontrado confere com a Lei de Fick, o que indica que o comportamento balístico está intimamente ligado ao estado de confinamento das moléculas.

Adicionalmente, é possível fazer uma análise da vazão com a qual o volume de moléculas de água escoam através destas membranas. A tabela 1 apresenta os valores encontrados para esta grandeza quando as moléculas de água estão submetidas a um gradiente

de pressão de 240MPa. Estes resultados foram obtidos através da equação 47, onde o volume é resultado do produto $0,03\text{nm}^3$, que é o volume por moléculas da água líquida à temperatura e pressão ambiente (HUMMER; RANAIAH; NOWORYTA, 2001), com o fluxo obtido. Como já era esperado, a vazão acompanha linearmente as variações no diâmetro dos nanotubos.

Vazão das Moléculas de Água (dm^3/s)				
	Bulk	(6,6)	(10,10)	(16,16)
240 MPa	18,592	0,61035	4,55775	9,3918

Tabela 1 - Rapidez com a qual o volume de moléculas de água escoou através dos nanotubos, para o gradiente de pressão de 240 MPa.

As linhas comerciais normalmente fornecem purificadores de água com vazão variando entre $0,01$ e $0,03\text{dm}^3/\text{s}$ (FILHO; SAVIETTO, 2012). No Brasil, um sistema baseado no sistema de Osmose Reversa aplicado na dessalinização das águas salinas possui uma vazão de $10\text{dm}^3/\text{s}$ (BISTERSO, 2010). Estes sistemas costumam utilizar métodos de filtração por meio de carvão granular ativado, nanofiltração por nanofibras de Alumina, ou até mesmo Osmose Reversa através de membranas de Triacetato de Celulose (WIESNER *et. al.*, 1994). Em nosso sistema, onde utilizamos membranas formadas por NC, mesmo para o menor diâmetro considerado, é possível obter um volume de água superior ao valor esperado para um sistema de tratamento de água convencional, enquanto que, para o nanotubo de maior diâmetro, o valor da vazão obtido se aproxima das técnicas mais avançadas, sugerindo que as membranas de nanotubos de carbono podem, aparentemente, ser sistemas competitivos com as técnicas já existentes e utilizadas no mercado.

CAPÍTULO IV

4 CONCLUSÕES

As simulações com Dinâmica Molecular das moléculas de água submetidas ao confinamento em nanotubos de carbono *armchair* (6,6), (10,10) e (16,16) revelaram que o confinamento atua diretamente no comportamento difusivo das moléculas de água. Além disso, revela uma consistência com os estudos já relatados anteriormente, de modo que é possível visualizar um comportamento balístico, evidenciado pela não linearidade entre o deslocamento quadrático médio e o tempo.

O efeito dos gradientes de pressão aplicados ao sistema conferiu uma evolução linear ao fluxo. No entanto, para nanotubos de carbono de diâmetro muito pequenos, da ordem de 81,4Å, para um mesmo gradiente de pressão, o fluxo observado não apresenta grandes alterações, provavelmente devido ao estreitamento do espaço disponível para ocorrer o fluxo. Para o nanotubo de maior diâmetro, o fluxo inicial e final apresenta uma grande variação, da ordem de 2300 unidades de fluxo, o que pode ser explicado pelo aumento do espaço disponível para as moléculas de água ultrapassarem umas as outras. A evolução do fluxo em relação ao diâmetro dos nanotubos resultou em uma variação quadrática.

A análise do Deslocamento Quadrático Médio resultou em movimento balístico, de forma que os gradientes de pressão forçam o sistema a evoluir quadraticamente com tempo. Para os nanotubos (6,6), o MSD mínimo observado é em torno de 25nm² para 80 MPa, enquanto que o MSD máximo não chega a 150nm² para 400MPa. Verificou-se que o MSD varia diretamente com o aumento no gradiente de pressão. Para os nanotubos (10,10) foi observado um valor máximo de aproximadamente 900nm² para a força de 400MPa, e um valor mínimo abaixo de 100nm² para 80MPa. Já o comportamento do MSD para o caso do nanotubo (16,16) quando submetido aos gradientes de pressão de 80 e 400MPa apresenta valores mínimos e máximos de aproximadamente 100 e 1700nm², respectivamente.

Ademais, verificamos que o MSD possui uma dependência direta com o diâmetro do nanotubo apresentando um MSD máximo de aproximadamente 30nm² para o nanotubo de

menor diâmetro, enquanto que, para o diâmetro de 21,71Å, o MSD extrapola os 100nm². Comparado ao MSD *bulk*, os MSDs observados para os diferentes diâmetros dos nanotubos são inferiores em todos os casos. Ainda, foi feita uma análise da relação entre o gradiente de pressão e o coeficiente de difusão para a água *bulk* e nanotubos (6,6), (10,10) e (16,16). Observou-se que o padrão quadrático da curva se manteve tanto para a água *bulk*, como para os nanotubos. Fica claro, através da análise dos MSDs, que os movimentos observados não são coerentes com a Lei de Fick, de forma que o estado de confinamento, bem como a atuação de um gradiente de pressão ao sistema, influencia diretamente na ocorrência do deslocamento balístico.

Quando analisada a taxa com que o volume de moléculas de água ultrapassa os nanocanais, os valores encontrados para os diferentes diâmetros sugerem que as membranas de nanotubos de carbono aparentemente podem ser sistemas competitivos com os processos de filtração de água atualmente existentes.

Estes resultados apontam que as membranas de nanotubos de carbono são promissoras no uso como filtros de água impuras ou salinas, apesar de que mais estudos são necessários para afirmar categoricamente a viabilidade dos mesmos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEXIADIS, A.; KASSINOS, S. The density of water in carbon nanotubes. **Chemical Engineering Science**, v. 63, p. 2047-2056, 2008.

BALTAZAR, C. S. A. **Estudo da Difusão do Hidrogênio Molecular numa Hidrogenase [NiFeSe] por método de dinâmica molecular**. 2009. 68f. Tese (Mestrado em Bioquímica) – Universidade de Lisboa, Lisboa, 2009.

BISTERSO, R. Sistemas de osmose reversa para tratamento de água. **Hydro**, jun 2010. Disponível em: <http://www.tratamentodeagua.com.br/r10/Lib/Image/art_1263842470_materia_junho_2010_hydro.pdf>. Acesso em: 07 jan. 2013.

BORN, M.; OPPENHEIMER, J. Zur quantentheorie der molekeln. **Annalen der Physik**, v. 84, p. 457-484, 1927.

BRANCO, A. J. C. L. **Novos paradigmas para a gestão da água e dos serviços de água e saneamento: o caso de portugal**. 2007. 228f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologias do Ambiente) – Universidade de Lisboa, Lisboa, 2007.

CARVALHO, E. J. F. **Separação de nanotubos por dispersão em soluções de surfactantes: Um estudo teórico**. 2009. 74 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

CHAPLIN, M. Water Structure and Science. Dez 2012. Disponível em: <<http://www.lsbu.ac.uk/water/models.html>>. Acesso em: 07 jan. 2013.

CHEN, G. D. *et al.* Nanoporous elements in microfluidics for multiscale manipulation of bioparticles. **Small**, v. 10, n. 20, p. 1-7, 2011.

CHOI, J. W.; ALEXANDROVA, M.; PARK, H. G. Carbon Nanotube Nanofluidics, Carbon Nanotube Applications on Electron Devices, Ed. por Prof. Jose Mauricio Marulanda, **InTech**, 2011. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-applications-on-electron-devices/carbon-nanotube-nanofluidics>>. Acesso em 07 jan. 2013.

COSTA, A. C. M. **Desenvolvimento de membranas de osmose inversa resistentes à deposição de matéria orgânica e bioincrustações.** 2009. 122f. Tese (doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro , Rio de Janeiro, 2009.

COSTA, L. T. **Simulação computacional de Eletrólitos Poliméricos baseados em Poli (oxietileno) e Líquidos Iônicos.** 2007. 146 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

FALK, K. et al. Molecular origin of fast water transport in carbon nanotubes membranes: superlubricity versus curvature dependent friction. **Nano Lett.** 2010, 10, p. 4067-4073.

FARIMANI, A. B.; ALURU, A. R. Spatial diffusion of water in carbon nanotubes: from Fickian to ballistic motion. **J. Phys. Chem. B.** v. 115, p. 12145-12149, 2011.

FERREIRA, O. P. **Nanotubos de carbono:** preparação e caracterização. 2003. 38f. Monografia (Especialização em Química) – Universidade de Campinas, campinas, 2003.

FILHO, R. S; SAVIETTO, C. Disponível em: <<http://casa.abril.com.br/materia/13-modelos-de-filtro-europa-brastemp#1>>. Acesso em 07 jan. 2013.

FOX, R. W.; McDONALD, A. T. Introdução à Mecânica dos Fluidos. editora Guanabara Dois, 2001, Rio de Janeiro, 2ª ed., 504p.

FRENKEL, D.; SMIT, B. Molecular Dynamics Simulation. Understanding molecular simulation: From algorithms to applications. Academic Press: San Diego. 1996, cap. 4, 443p.

GUIZADO, T. R. C. **Estudos computacionais da interação de porfirinas e seus complexos de ferro com albumina sérica humana.** 2008. 138 p. Dissertação (Mestrado em Física) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

HANASAKI, I. *et al.* Structure and stability of water chain in a carbon nanotube. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 20, n. 015213, p 1-7, 2008.

HUMMER, G.; RASAIHAH, J. C.; NOWORYTA, J. P. Water conduction through the hydrophobic channel of a carbon nanotube. **Letters to Nature**, v. 414, p. 188-190, 2001.

HUMPHREY, W.; DALKE, A.; SCHULTEN, K. VMD - Visual Molecular Dynamics *J. Molec. Graphics* **1996**, *14.1*, 33-38.

HÜNENBERGER, P. H. Thermostat Algorithms for Molecular Dynamics Simulations. *Advances in Polymer Science*, 2005, v. 173, *Advanced Computer Simulation*, 130p.

JORGENSEN, W. L. *et al.* Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. **The Journal of Chemical Physics**, v. 79, p. 926-936, 1983.

JOSEPH, S.; ALURU, N. R. Why are carbon nanotubes fast transporters of water? **Nano Letters**, v. 8, n. 2, p. 452-458, 2008.

KLEIN, J.; KUMACHEVA, E. Confinement-induced phase transitions in simple liquids. **Science Reports**, v. 269, p. 816-819, 1995.

MAJUMDER, M. *et al.* Nanoscale hydrodynamics: Enhanced flow in carbon nanotubes. **Nature**, v. 438, p. 44, 2005.

MARK, P.; NILSSON, L. Structure and Dynamics of the TIP3P, SPC, and SPC/E water models at 298K. **J. Phys. Chem. A**, v. 105, p. 9954-9960, 2001.

MARTÍNEZ, L. ; BORIN, I. A. ; SKAF, M. S. . Fundamentos de Simulação por Dinâmica Molecular. In: Nelson H. Morgon; Kaline Coutinho. (Org.). *Metodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. São Paulo: Livraria da Física, 2007, v. , cap. 12, p. 413-452.

MATTIA, D.; GOGOTSI, Y. Review: static and dynamic behavior of liquids inside carbon nanotubes. **Microfluid Nanofluid**, v. 5, p. 289-305, 2008.

NASCIMENTO, R. O., **Funcionalização de nanotubos de carbono de paredes simples com calcogênios**: Preparação de carbono-selênio e tio-nanotubos. 2008. 107f. Dissertação (Mestrado em Nanociências) – Centro Universitário Franciscano, Santa Maria, 2008.

NOY, A. *et al.* Nanofluidics in carbon nanotubes. **Nano Today Review**, v. 2, n. 6, p. 22-29, 2007.

OLIVEIRA, F. C.; PELEGRINI, D. D. Controle de qualidade do sistema de produção de água purificada obtida por osmose reversa em indústria farmacêutica. **SaBios Rev. Saúde e Biol.**, v. 6, n. 1, p. 36-42, 2001.

PASCAL, T. A.; GODDARD, W. A.; JUNG, Y. Entropy and the driving force for the filling of carbon nanotubes with water. **PNAS**, v. 108, n. 29, p. 11794-11798, 2011.

RIVERA, J. L.; STARR, F. W. Rapid Transport of water via a carbon nanotube syringe. **J. Phys. Chem. C**, v. 114, n. 9, p. 3737-3742, 2010.

PHILLIPS, J. C. *et al.* Scalable molecular dynamics with NAMD. **Journal of Computational Chemistry**, v. 26, p. 1782-1802, 2005.

SCHOCH, R. B.; HAN, J.; RENAUD, P. Transport phenomena in nanofluidics. **Reviews of Modern Physics**, v. 80, n. 3, p. 839-883, 2008.

SHANNON, M. A. *et al.* Science and technology for water purification in the coming decades. **Nature Reviews**, v. 452, p. 301-310, 2008.

SHARP, K. A. Water: Structure and Properties. **Encyclopedia of Life Sciences**, p. 1-7, 2001.

SILVA, L. B. **Campos elétricos transversais sobre nanotubos de carbono: um estudo de primeiros princípios.** 2008. 102f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2008.

STRIOLO, A. The mechanism of water diffusion in narrow carbon nanotubes. **Nano Letters**, v. 6, p. 633-639, 2006.

SUK, M. E.; ALURU, N. R. Water transport through ultrathin graphene. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, p. 1590-1594, 2010.

THOMAS, J. A.; McGAUGHEY A. J. H. Density, distribution, and orientation of water molecules inside and outside carbon nanotubes. **The Journal of Chemical Physical**, v. 128, n. 084715, p. 1-6, 2008.

THOMAS, M; CORRY, B. Biological channel mimics for use as desalination membranes. **Australian Physiological Society**, v. 43, n. 175, 2012.

VENNARD, J. K.; STREET, R. L. Elementos de Mecânica dos Fluidos. editora Guanabara Dois, 1978, Rio de Janeiro, 5^a ed., 687 p.

WANG, Y.; ZHAO, Y. J.; HUANG, J. P. Giant pumping of single-file water molecules in a carbon nanotube. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, p. 13275-13279, 2011.

WIESNER, M. R. *et al.* Cost estimates for membrane filtration and conventional. **Journal American Water Works Association**, v. 86, n. 12, p. 33-41, 1994.

WU, K. *et al.* Kinetics of water filling the hydrophobic channels of narrow carbon nanotubes studied by molecular dynamics simulations. **The Journal of Chemical Physics**, n. 133, 204702 p. 1-6, 2010.

YE, H. *et al.* Size and temperature effects on the viscosity of water inside carbon nanotubes. **Nanoscale Research Letters**, v. 6, n. 87, p 1-5, 2011.

ZHANG, H. *et al.* Prediction of the viscosity of water confined in carbon nanotubes. **Microfluid Nanofluid**, v. 10, p. 403-414, 2011.