

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTUDO DA PIRÓLISE DE ÓXIDO DE GRAFITE EM ALTAS  
PRESSÕES COM DINÂMICA MOLECULAR REATIVA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Augusto Mohr Christmann

**Porto Alegre**

**2018**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTUDO DA PIRÓLISE DE ÓXIDO DE GRAFITE EM ALTAS  
PRESSÕES COM DINÂMICA MOLECULAR REATIVA**  
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Augusto Mohr Christmann

Dissertação de mestrado apresentada como  
requisito parcial para obtenção do título de  
Mestre em Engenharia Química

Área de concentração: Engenharia de Sistemas:  
Projeto, Simulação, Controle e Otimização.

Orientador: Prof. Dr. André Rodrigues Muniz

**Porto Alegre**

**2018**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a dissertação “Estudo Da Pirólise De Óxido De Grafite Em Altas Pressões Com Dinâmica Molecular Reativa”, elaborada por Augusto Mohr Christmann como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

---

Prof. Dr. Daniel Lorscheitter Baptista (IF/UFRGS)

---

Prof. Dr. Cláudio Antônio Perottoni (UCS)

---

Profa. Dra. Paula Bettio Staudt (DEQUI/UFRGS)

## AGRADECIMENTOS

*Meus agradecimentos à UFRGS pela infraestrutura disponibilizada ao longo deste trabalho, também aos centros de supercomputação CESUP-UFRGS e Santos Dumont-LNCC pela infraestrutura computacional disponibilizada.*

*Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pela bolsa de estudos disponibilizada para a realização de meu mestrado.*

*Ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química (PPGEQ-UFRGS) por permitir a execução deste mestrado, disponibilizando disciplinas e professores que ajudaram muito no meu desenvolvimento. Em especial à secretaria deste programa por sempre elucidar questões e problemas de forma ágil.*

*À Professora Dra. Naira Maria Balzaretto e à doutoranda Andréia Fernandes da Silva pela colaboração no estudo da influência de altas pressões e temperaturas no tratamento de óxido de grafite, com os dados e figuras de técnicas experimentais apresentados na seção de estudo de caso, dando a este estudo teórico informações que o validam.*

*Ao meu orientador Professor André Rodrigues Muniz, por todo o aprendizado ao longo deste trabalho e por constantes conselhos e discussões que levaram ao desenvolvimento do trabalho e ao meu crescimento pessoal.*

*Aos colegas de NAPSIG pelo agradável dia-a-dia de trocas de conhecimento e ajuda mútua, que foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.*

*À minha companheira Cláudia pelo companheirismo de todos os momentos, por apoiar-me em decisões e alegrar os meus dias.*



## RESUMO

A pirólise de materiais tem sido usada para a produção de produtos de maior interesse, em busca de novas aplicações ou melhores propriedades que seu antecessor. Por exemplo, o tratamento térmico aplicado ao óxido de grafite é usado para a produção de óxido de grafeno reduzido, que apresenta propriedades e estrutura semelhantes ao grafeno, sendo este processo uma alternativa para sua produção em larga escala, com potencial aplicação em uma nova geração de dispositivos eletrônicos e nanocompósitos. Neste trabalho, simulações de dinâmica molecular reativa com o potencial reaxFF foram conduzidas para observar em nível atômico as mudanças estruturais e eventos reativos durante este processo, permitindo a identificação dos mecanismos principais envolvidos e um maior entendimento da dependência das condições de temperatura (de 800 a 3000 K) e pressão (ambiente, 2,5 e 7,7 GPa) usadas com as características dos produtos formados.

Para uma lâmina de óxido de grafeno isolada e para uma estrutura de óxido de grafite, buscou-se entender o efeito da temperatura e pressão aplicada na qualidade dos produtos formados, que vão desde folhas de óxido de grafeno reduzido até nanocristais de grafite, conforme observado em experimentos. As simulações mostram que o tratamento térmico causou uma conversão de seus grupos orgânicos iniciais (hidroxila/epóxi para carbonila/éter), liberação de moléculas gasosas ( $H_2O$ ,  $CO_2$  e  $H_2$ ), criação de defeitos e/ou reconstrução da estrutura gráfica. As reações são intensificadas com aumento da temperatura, e observa-se a presença de grupos oxigenados na estrutura resultante mesmo em altas temperaturas (3000 K). Em pressão ambiente os gases gerados causam a exfoliação das folhas e os grupos remanescentes causam defeitos isolados por toda a estrutura. Porém, em alta pressão (7,7 GPa) estas mantêm-se próximas, inibindo a formação de gases e aumentando a difusão dos grupos orgânicos pela superfície, que levam a formação de rasgos pela estrutura, dividindo as folhas em domínios menores, com grupos funcionais em sua borda e uma região interna praticamente livre de defeitos. Estas observações estão em concordância com experimentos em condições de processamento similares, sendo que uma análise qualitativa e quantitativa detalhada permitiu entender melhor o processo de pirólise.

## ABSTRACT

Pyrolysis can be used toward the conversion of conventional materials into new ones, aiming at an improvement of their properties, making them suitable for specific practical applications. For example, thermal annealing of graphite oxide (GO) can be used for the production of reduced graphene oxide sheets, which exhibit a structure and properties similar to graphene, and it is considered an interesting alternative to large-scale production. In this dissertation, reactive molecular dynamics simulations using the ReaxFF potential were carried out to study the thermal annealing of GO under high pressure. More specifically, to analyze the corresponding structural changes and reactive events at the atomic level, allowing the identification of the main mechanisms responsible for the transformations and a better understanding of the effect of applied temperature (from 800 to 3000 K) and pressure (ambient, 2.5 and 7.7 GPa) on the structural and morphological features of the formed products.

More specifically, we sought to understand the effect of temperature and pressure applied on graphite oxide on the quality of the formed products, which ranges from defected reduced graphene oxide sheets to graphite nanocrystals, as observed in experimental studies. The simulations show that thermal annealing caused an interconversion of its initial organic groups (hydroxyl/epoxy to carbonyl/ether), release of gaseous molecules ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2$ ), creation of defects and/or reconstruction of the graphitic structure. The reactions are intensified with increase of temperature, and the presence of oxygenated groups in the processed material is observed even at high temperatures. At ambient pressure, the generated gases cause the partial exfoliation of the sheets and the remaining groups appear as isolated defects throughout the structure. However, at the highest pressure (7.7 GPa) the layers become closer, inhibiting the formation of gases and increasing the surface diffusion of the organic groups, which lead to the tearing of the structure, dividing the sheet into smaller domains with functional groups on their edge, and an internal region free of defects. These observations are in agreement with the experiments in same processing conditions, and the detailed qualitative and quantitative analyses brought by the simulations allow a better understanding of the pyrolysis process.

## Lista de Figuras

Figura 2-1 – Lâmina de grafeno e estruturas de carbono de outras dimensionalidades. Adaptado de Geim e Novoselov (2007). .....	19
Figura 2-2 – Modelos para a estrutura química do óxido de grafite. Adaptado de Szabó <i>et al.</i> (2006). .....	23
Figura 2-3 – Modelos estruturais propostos por Nakajima e Matsuo (1994) na versão (A) hidratada e (B) desidratada.....	24
Figura 2-4 – Modelo para a estrutura química do óxido de grafite proposto por Lerf <i>et al.</i> (1998). .....	25
Figura 2-5 – Espectro de infravermelho típico para o óxido de grafite. Adaptado de Song <i>et al.</i> (2014). .....	26
Figura 2-6 – Exemplo de espectro de XPS para o óxido de grafite com os picos (C,N,O)1s para os elementos carbono, nitrogênio e oxigênio em a) e o pico C1s em detalhes com suas contribuições de cada ligação em b). Adaptado de Sobon <i>et al.</i> (2012).....	27
Figura 2-7 – Espectro de Raman típicos para diferentes estruturas de carbono. Adaptado de Ferrari (2007). .....	28
Figura 2-8 – Espectro de Raman típico para a estrutura de óxido de grafite. Adaptado de King <i>et al.</i> (2016). .....	29
Figura 2-9 – Exemplo de espectro de difração de raios-X para amostras de grafite e seu óxido. Adaptado de Vinoth <i>et al.</i> (2017). .....	31
Figura 2-10 – A e B) Exemplos de imagens de MET e C e D) de MEV para o óxido de grafite. Adaptado de Marcano <i>et al.</i> (2010).....	32
Figura 2-11 – Exemplo de imagem de microscopia de força atômica para lâminas de oxido de grafeno e o perfil de alturas obtido. Adaptado de Paredes <i>et al.</i> (2008).....	33
Figura 2-12 – Exemplo de espectro RMN em uma dimensão para o óxido de grafite. Adaptado de Cai <i>et al.</i> (2008).....	34
Figura 2-13 – Etapas do processo de produção do Óxido de grafeno reduzido, partindo do grafite. Adaptado de Amieva <i>et al.</i> (2016). .....	36
Figura 2-14 – a) Estrutura composta por dois domínios onde foi variado o número de colunas de cada um e b) mecanismo de difusão dos grupos orgânicos propostos. Adaptado de Kumar <i>et al.</i> (2014). .....	42

Figura 2-15 – Diferentes configurações do grupo epóxi quando isolado ou alinhado com seus vizinhos. Adaptado de Li <i>et al.</i> (2006).....	43
Figura 2-16 – Mecanismo de formação de defeito em alta temperatura quando uma hidroxila e um epóxi são ligados em átomos de carbono vizinhos. Adaptado de Bagri <i>et al.</i> (2010a) .....	45
Figura 2-17 – Grupos orgânicos obtidos após o tratamento térmico do óxido de grafeno: a) carbonilas b) pirano e c) furano. Adaptado de Bagri <i>et al.</i> (2010b) .....	45
Figura 3-1 – Configurações construídas para condição inicial das simulações de uma camada óxido de grafeno em a) visão superior e b) visão lateral e para as simulações de óxido de grafite em c). Átomos de carbono são coloridos em cinza, átomos de oxigênio em vermelho e átomos de hidrogênio em branco. ....	58
Figura 3-2 – Sistemas modelados para a i) folha de óxido de grafeno e ii) óxido de grafite, onde ao centro (a) são as configurações simuladas, e nas laterais as suas imagens periódicas de interação (b) devido à condição de fronteira periódica.....	59
Figura 3-3 – Diagrama da estrutura das rotinas construídas para a análise quantitativa dos resultados.....	63
Figura 4-1 – Imagens de MET do óxido de grafite original (em (a)) e após o processamento em 1500 °C sob pressão b) de 7,7 GPa e c) ambiente. Adaptado de da Silva (2018).....	65
Figura 4-2 – Espectroscopia de Ramam para a amostra original e após o processamento em 1500 °C em diferentes pressões (a) e gráfico dos valores para a razão das intensidades do picos D e G em função da temperatura e pressão (b). Figura adaptada e Valores retirados de da Silva (2018). ....	66
Figura 4-3 – XPS para o óxido de grafite antes do processamento, (a) para o pico C 1s e (b) O 1s, e após o processamento em 7,7 GPa / 1500 °C, (c) para o pico C 1s e (d) O 1s. Adaptado de da Silva (2018).....	67
Figura 4-4 – Visão lateral do óxido de grafeno, inicialmente plano, porém após relaxação apresentando curvas.....	71
Figura 4-5 – Deformações no plano carbônico causadas pela presença dos grupos funcionais.....	71
Figura 4-6 – Abertura da ligação C-C do grupo epóxi quando estes a) fazem uma linha do mesmo lado da folha (par nas posição 1,2-4,5) ou b) lados opostos, c) não ocorrência quando no mesmo anel nas posições 1,2-3,4 ou 1,2-5,6, d) estão em linha mas não no	

mesmo anel nas posições 1,2-4 ou 1,2-5, e) próximo a hidroxila como heterogrupo na linha e f) com hidroxila e epóxios vizinhos isolados de outro grupos e de lados opostos...	72
Figura 4-7 – Temperatura ao longo do tempo de simulação para as 5 simulações com temperaturas de pirólise (Tp) diferentes. ....	73
Figura 4-8 – Parte da folha de GO resultante do tratamento térmico em 1300 K com destaque para os grupos presentes: a) hidroxilas, b) epóxios e c) carbonilas. ....	75
Figura 4-9 – Parte da folha resultante do tratamento térmico de GO em 1800 K com destaque para os grupos presentes: a) epóxios, b) carbonilas e c) éteres. ....	76
Figura 4-10– Visão superior de parte (a) e visão lateral (b) da folha resultante do tratamento térmico de GO em 2800 K, pode-se observar os grandes defeitos remanescentes após o tratamento. ....	77
Figura 4-11 – Classificação dos átomos de carbono de acordo com seus ligantes, sendo o átomo de carbono central destacado o que possui a classificação indicada. ....	80
Figura 4-12 – Curvas típicas dos tipos de átomos de carbono em função do tempo de simulação, obtidas na temperatura de 2300 K.....	81
Figura 4-13 – Contagem da ocorrência dos tipos de carbonos 3C0X, 2C1X e 3C1X de acordo com a temperatura de processamento para uma folha isolada de óxido de grafeno. ....	82
Figura 4-14 – Principais grupos orgânicos oxigenados encontrados nas estruturas.....	83
Figura 4-15 – Contagem da ocorrência dos grupos orgânicos de acordo com tempo de simulação para duas temperaturas: a) 1300 e b) 2800 K.....	84
Figura 4-16 – Contagem de ocorrências dos grupos orgânicos identificados na estrutura de acordo com a temperatura empregada durante o processo. ....	84
Figura 4-17 – Número da principais moléculas gasosas formadas durante o processo, de acordo com o tempo de simulação para a temperatura de 2800 K.....	86
Figura 4-18 – Contagem das moléculas gasosas gerados durante processo em função da temperatura.....	87
Figura 4-19 – Visão lateral evidenciando a separação entre as camadas para a composição a) $C_{10}(OH)_1O_1$ e b) $C_5(OH)_1O_1$ .....	91
Figura 4-20 – Visão lateral das camadas de óxido de grafite com um umidade de 10 %. ....	92

Figura 4-21 – Reações causadas pela aproximação dos grupos hidroxila e epóxi devido a pressão aplicada, formação de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e ligação dos dois grupos. ....	93
Figura 4-22 – Comparação das morfologias de duas folhas obtidas para as simulações a) AP-3 e b) AP-5 com diferentes temperaturas. Somente parte das folhas é apresentada, para ser possível diferenciar os grupos funcionais presentes.....	95
Figura 4-23 – Comparação das morfologias de duas folhas obtidas para as simulações a) LP-3 e b) LP-5 com diferentes temperaturas. Somente parte das folhas é apresentada, para ser possível diferenciar os grupos funcionais presentes.....	96
Figura 4-24 – Comparação das morfologias de duas folhas obtidas para as simulações a) HP-3 e b) HP-5 com diferentes temperaturas. Somente parte das folhas é apresentada, para ser possível diferenciar os grupos funcionais presentes.....	97
Figura 4-25 – Visão lateral das folhas do óxido de grafite para a simulação AP-5, evidenciando a distribuição dos gases formados durante o processo e a distância interplanar.....	99
Figura 4-26 – Visão lateral das folhas do óxido de grafite para a simulação LP-5, evidenciando a distribuição dos gases formados durante o processo e a distância interplanar típica na pressão de 2,5 GPa. ....	100
Figura 4-27 – Visão lateral das folhas do óxido de grafite para a simulação HP-5, evidenciando a distribuição dos gases formados durante o processo. ....	101
Figura 4-28 – Quantidade de átomos de carbono na estrutura final obtida para cada uma das pressões e temperaturas estudadas.....	102
Figura 4-29 – Porcentagem de oxigênio na estrutura final em função da temperatura de processamento e da pressão aplicada. ....	103
Figura 4-30 – Contagem do número de grupos orgânicos em função do tempo de simulação para as simulações LP-5 e HP-5.....	105
Figura 4-31 – Número de ocorrências dos grupos orgânicos a) hidroxila e b) epóxi na estrutura final de acordo com a temperatura e pressão aplicadas. ....	106
Figura 4-32 – Número de ocorrências dos grupos orgânicos a) carbonila e b) éter na estrutura final de acordo com a temperatura e pressão aplicadas. ....	106
Figura 4-33 – Porcentagem de átomos de carbono do tipo 2C1X em função da temperatura de processamento para cada pressão estudada.....	108

Figura 4-34 – Porcentagem de átomos de carbono dos tipos 3C0X e 3C1X em função da temperatura de processamento para cada pressão estudada. ....	109
Figura 4-35 – Número de moléculas gasosas formadas (a) ao longo da simulação para a temperatura de 3000 K e (b) valores finais de cada simulação em função da pressão e temperatura aplicadas.....	111
Figura 4-36 – Número de moléculas formadas de acordo com o tempo para as simulações a) LP-4 e b) LP-5 para as espécies em maior quantidade. ....	112
Figura 4-37 – Número de moléculas de a) H <sub>2</sub> O e b) CO <sub>2</sub> no final de cada simulação em função da temperatura e pressão aplicados. ....	113
Figura 4-38 – moléculas gasosas mais complexas do que o CO <sub>2</sub> que apresentam átomos de carbono em sua composição e são geradas durante o processo.....	114
Figura 4-39 – Gráfico do número de moléculas gasosas e da pressão em função dos passos de simulação para a estrutura na simulação HP-3.....	115
Figura 4-40 – Distribuição das distâncias interplanares para as estruturas finais obtidas em 3000 K com diversas pressões.....	117
Figura 4-41– Valores de pressão e número de moléculas geradas durante a simulação com tamanho de caixa fixo (volume constante). ....	118
Figura 4-42– Distribuição de moléculas gasosas na estrutura para a simulação com caixa fixa (volume constante). ....	119
Figura 4-43 – Morfologia obtida para a lâmina central da estrutura 3 camadas-B após o tratamento térmico em 3000 K.....	120
Figura 4-44 – Migração para outra camada e posterior dessorção do grupo hidroxila formando o radical HO*.....	124
Figura 4-45– Migração de grupo epóxi para átomo de carbono vizinho, passando por intermediário.....	125
Figura 4-46 – Reação entre dois epóxios vizinhos gerando uma molécula de O <sub>2</sub> .....	126
Figura 4-47– Formação de moléculas de H <sub>2</sub> O através da reação de uma hidroxila e uma molécula de *OH. ....	127
Figura 4-48 – Ataque de uma molécula de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> à matriz carbônica, resultando em uma molécula de H <sub>2</sub> O e um grupo carbonila. ....	127
Figura 4-49– Ataque de molécula de O <sub>2</sub> resultando em dois grupos carbonila.....	128

<b>Figura 4-50 – Mecanismo onde dois grupos epóxi vizinhos, e de lados opostos, geram duas carbonilas e causam a quebra da ligação C-C do anel.....</b>	<b>129</b>
<b>Figura 4-51 – Mecanismo onde grupos epóxi e hidroxila vizinhos, e de lados opostos, geram duas carbonilas e causam a quebra da ligação C-C do anel.....</b>	<b>129</b>
<b>Figura 4-52 – Formação de grupo éter através de uma carbonila que oxida um átomo de carbono vizinho.....</b>	<b>130</b>
<b>Figura 4-53 – Formação de molécula de CO<sub>2</sub>, retirando um átomo de carbono da estrutura.....</b>	<b>131</b>
<b>Figura 4-54 – Formação de molécula de CO, retirando um átomo de carbono da estrutura.....</b>	<b>131</b>
<b>Figura 4-55 – Intermediário da formação de CO<sub>2</sub> ligando-se com a camada vizinha, impedindo a formação da molécula. ....</b>	<b>131</b>
<b>Figura 4-56– Mecanismos de formação de moléculas de H<sub>2</sub>: a) a partir de duas moléculas de H<sub>2</sub>O e b) quando uma molécula de H<sub>2</sub>O interage com grupos orgânicos.</b>	<b>132</b>
<b>Figura 4-57 – Sequência de configurações mostrando a formação das bordas na simulação HP-5, indicações em átomos para melhor acompanhamento dos eventos. ...</b>	<b>133</b>

## Lista de Tabelas

Tabela 4-1 – Características das estruturas iniciais estudadas nas simulações.....	68
Tabela 4-2 – Número de átomos de cada elemento na estrutura final de acordo com a temperatura empregada.....	79
Tabela 4-3 – Características das estruturas construídas para o estudo da influência da composição das folhas e presença de água entre as camadas na distância interplanar..	90
Tabela 4-4 – Condições de pressão e temperatura empregados.....	93
Tabela 4-5 – Valores da média e do valor de maior ocorrência (ponto de máximo) em Å para as distribuições de distâncias interplanares para a estrutura inicial e após o processamento em 3000 K para cada pressão.....	116
Tabela 4-6– Composição da estrutura 3 camadas-B. ....	119
Tabela 4-7 – Comparação entre a estrutura 3-camadas e 3-camadas-B para os principais parâmetros de análise quantitativa.....	121
Tabela 4-8 – Número de moléculas de O <sub>2</sub> formadas ao final de cada simulação.....	126

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO .....</b>	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>CAPÍTULO II - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>19</b>
2.1	Óxido de Grafite .....	19
2.1.1	Métodos de Obtenção do Óxido de Grafite .....	20
2.1.2	Modelos Estruturais Teóricos para o Óxido de Grafite .....	22
2.1.3	Caracterização de Técnicas Experimentais do Óxido de Grafite .....	25
2.1.4	Aplicações do Óxido de Grafite .....	34
2.1.5	Processo de Redução .....	36
2.1.6	Simulações Atomísticas de Óxido de Grafite e Óxido de Grafeno .....	40
2.2	Simulações de Dinâmica Molecular Reativa .....	47
<b>3</b>	<b>CAPÍTULO III - METODOLOGIA COMPUTACIONAL .....</b>	<b>57</b>
3.1	Geração das Configurações Iniciais .....	57
3.2	Detalhes do Procedimento de Simulação .....	59
3.3	Pós-Processamento dos Resultados .....	61
<b>4</b>	<b>CAPÍTULO IV - RESULTADOS .....</b>	<b>64</b>
4.1	Estudo de caso: Óxido de Grafite Sob Altas Pressões e Temperaturas .....	64
4.2	Estruturas estudadas .....	67
4.3	Simulações da Pirólise de uma Camada Isolada de Óxido de Grafeno .....	69
4.3.1	Relaxação da Lâmina De Óxido De Grafeno .....	70
4.3.2	Mudanças Morfológicas e Mecanismos de Reação observados Durante o Tratamento Térmico .....	72
4.3.3	Análise Quantitativa das Transformações Observadas Durante o Tratamento Térmico	78
4.3.4	Análise de composição: Classificação dos Átomos de Carbono na Estrutura ...	80
4.3.5	Análise de Composição: Contagem de Grupos Funcionais na Estrutura .....	82

4.3.6	Quantificação da Geração de Gases .....	85
4.4	Simulações do Processo de Pirólise do Óxido de Grafite em Altas Pressões.....	88
4.4.1	Distâncias Interplanares Iniciais .....	89
4.4.2	Aplicação de Altas Pressões .....	92
4.4.3	Morfologia Do Produto Em Diferentes Pressões e Temperaturas.....	94
4.4.4	Análise Quantitativa das Transformações em Função da Temperatura e Pressão . .....	101
4.4.5	Análise de composição: Contagem de Grupos Funcionais na Estrutura.....	104
4.4.6	Análise de composição: Classificação dos Átomos de Carbono na Estrutura .	107
4.4.7	Quantificação da Geração de Gases .....	110
4.4.8	Distâncias Interplanares Após Redução .....	115
4.4.9	Processamento Térmico sob Volume Constante .....	117
4.4.10	Processamento Usando Estruturas de Maior Dimensão .....	119
4.4.11	Principais Reações Observadas .....	123
4.4.12	Comparação de Diferentes Análises da Simulação e Experimentais .....	133
<b>5</b>	<b>CAPÍTULO V - CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>136</b>
<b>6</b>	<b>CAPÍTULO VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>138</b>

## 1 CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

A pirólise é um processo onde adiciona-se energia a um sistema através da exposição deste à altas temperaturas em uma atmosfera inerte ou no vácuo. As temperaturas usadas são em função do material, devendo estar acima do limite de estabilidade destes, afim de observar mudanças químicas irreversíveis no material, causando a sua decomposição. Este processo pode ser usado para gerar diferentes produtos, como moléculas gasosas, geradas a partir de grupos voláteis que compõem o material, sendo possível a completa volatilização da amostra. Porém, também pode ser observada a geração de uma fase líquida, de acordo com o peso molecular das moléculas resultantes, e a permanência de sólidos, compostos por elementos menos voláteis. Diferentes finalidades são então atingidas pela pirólise de materiais. Em alguns casos o produto volátil é o de interesse, como na produção de gases combustíveis e bio-óleos a partir de matérias primas orgânicas ou no processo de craqueamento de frações pesadas de petróleo buscando uma maior fração de leves. Em outros, é desejada a obtenção de um material sólido, como na produção de carvão vegetal a partir da pirólise de madeira, ou mesmo para a obtenção de produtos de maior valor agregado, como na obtenção de fibras de carbono a partir da pirólise de diferentes polímeros.

Simulações de materiais em escala atômica se mostram como uma poderosa ferramenta para elucidação de estruturas, análise de relações entre estrutura e propriedades, e o entendimento de diversos fenômenos nesta escala, sendo estas últimas difíceis de se obter experimentalmente ou com grande custo para sua obtenção. A simulação se mostra uma ferramenta mais barata e eficiente neste caso, não alternativa, mas complementar a estudos experimentais. Contudo, simulações também podem apresentar altos custos computacionais, dependendo do nível de detalhamento da modelagem feita e da extensão do sistema estudado.

Atualmente a estrutura da matéria pode ser modelada em seu nível eletrônico com cálculos de química quântica, que apresentam altos custos computacionais, ou por uma modelagem que considera os átomos como corpos clássicos pontuais, como em cálculos de dinâmica molecular, com custo muito inferior aos métodos quânticos. O desenvolvimento de metodologias que permitem a observação de eventos associados a mudanças na estrutura eletrônica em simulações clássicas, como reações químicas, deu origem à dinâmica molecular reativa, que permite a observação destes eventos com um custo computacional muito menor, permitindo a modelagem de sistemas maiores e mais complexos.

O óxido de grafite (GO) é um material obtido da oxidação do grafite, onde são adicionadas funções orgânicas oxigenadas na superfície das folhas carbônicas, sendo a composição detalhada e distribuição destes grupos difícil de ser observada experimentalmente, dando origem a diferentes modelos estruturais propostos. A aplicação de energia no material causa a saída parcial destes grupos orgânicos, resultando em uma matriz de carbono com defeitos causados pelos grupos remanescentes, chamado de óxido de grafeno reduzido (rGO) e possui estrutura e propriedades semelhantes à folhas de grafeno cristalino, podendo o substituir em diferentes aplicações em eletrônica, sensores e compósitos reforçados, sendo uma alternativa para a produção deste em larga escala. Diferentes condições de processo tem sido estudadas para obter folhas de rGO com as propriedades desejadas (Gao, 2015).

Desta forma, o objetivo deste trabalho é estudar o processo de redução térmica deste material em escala atômica, usando simulações de dinâmica molecular reativa, permitindo observar eventos de reação e mudanças estruturais causadas durante o processo, além de avaliar como as condições de processo afetam estes eventos e mudanças na estrutura resultante. Mais especificamente, foram conduzidos os seguintes estudos:

- Avaliação das mudanças estruturais na pirólise de uma lâmina isolada óxido de grafeno, avaliando o efeito da temperatura nos eventos ocorridos durante o processo e na estrutura final obtida, e comparando com resultados experimentais e teóricos;
- Avaliação das mudanças estruturais na pirólise de uma estrutura de óxido de grafite, avaliando o efeito da temperatura e da pressão nos eventos ocorridos durante o processo e na estrutura final obtida, comparando com resultados experimentais, principalmente com os apresentados no estudo de caso;

Esta dissertação é organizada da seguinte forma: uma revisão bibliográfica é apresentada no Capítulo II com ênfase nas propriedades e transformações do óxido de grafite, seguido por um formalismo e aplicações de dinâmica molecular reativa. No Capítulo III é apresentada a metodologia de preparação e análise das simulações. Os resultados são apresentados e discutidos no Capítulo IV e no Capítulo V são expostas as conclusões finais e sugestões de trabalhos futuros.

## 2 CAPÍTULO II - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Óxido de Grafite

O grafite é o alótropo mais estável do carbono, formado por lâminas bidimensionais de carbono empilhadas e unidas por forças de Van der Waals. Cada lâmina é formada por um arranjo cristalino hexagonal (*honeycomb*) de átomos de carbono ligado por ligações  $sp^2$ . Estas lâminas, quando isoladas, são chamadas de grafeno, foram obtidas com sucesso pela primeira vez em 2004 e apresentam propriedades fora do comum. Além de ser o material mais fino já produzido, com apenas um átomo de espessura, possui propriedades eletrônicas impressionantes, como uma concentração de  $10^{15}$  portadores de carga por  $m^2$  com mobilidades eletrônicas da ordem de  $15.000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , resultando em folhas com condutividades elétricas de  $10^8 \text{ S/m}$ . Também apresenta propriedades mecânicas excelentes, com um módulo de elasticidade de 1 TPa e uma tensão de ruptura de 130 GPa. Este material é, conceitualmente, o precedente bidimensional para a construção de estruturas de carbono com outras dimensionalidades, como apresentado na Figura 2-1, onde o grafite é a estrutura tridimensional obtida do empilhamento destas lâminas (Geim e Novoselov, 2007).

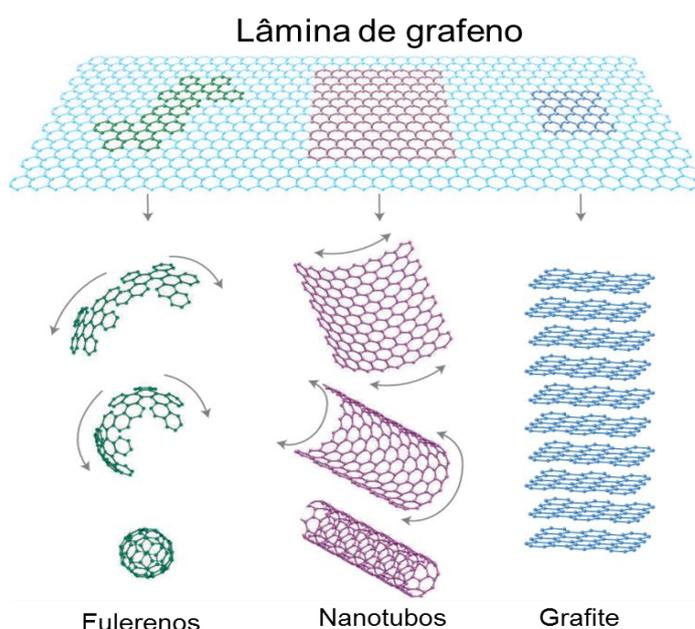


Figura 2-1 – Lâmina de grafeno e estruturas de carbono de outras dimensionalidades. Adaptado de Geim e Novoselov (2007).

O óxido de grafite possui propriedades estruturais muito próximas ao grafite, sendo ambos materiais cristalinos tri dimensionais e compostos por lâminas bidimensionais, que apresentam ligações covalentes entre os seus constituintes. No grafite estas lâminas, quando isoladas unitariamente ou em poucas unidades, são chamadas de grafeno, por outro lado, quando funcionalizadas com grupos oxigenados (oxidadas) estas são chamadas de lâminas de óxido de grafeno, que constituem assim o óxido de grafite. Estas são empilhadas na direção normal à sua superfície, fazendo o material crescer nesta direção e tornando-o tri dimensional.

As diferenças das propriedades observadas entre estes dois materiais parte da diferença de composição das suas camadas bidimensionais. O grafite apresenta uma distância interplanar típica de 3,4 Å, átomos de carbono com hibridização  $sp^2$ , comportamento semi-metálico, grande força de adesão entre as camadas, e difícil dissolução do material em solventes. Após a inserção das funções oxigenadas na estrutura gráfitica, a distância interplanar aumenta para valores acima de 5 Å, há a coexistência de átomos de carbono com hibridização  $sp^2$  e  $sp^3$ , o material se torna um isolante/semicondutor, a força de adesão entre as camadas diminuem, e os grupos orgânicos polares facilitam a dissolução do material em solventes polares (Gao, 2015).

O grau de mudança destas propriedades citadas é proporcional ao grau de oxidação do material. Quanto maior a quantidade de grupos aderidos na superfície das folhas de carbono, maior será a distância interplanar, facilitando sua separação, e maior o *band gap* eletrônico (conferindo comportamento isolante). Outro fator que afeta algumas propriedades é a quantidade de moléculas de água entre as camadas de carbono, afetando principalmente a distância interplanar, tendo seu valor aumentado conforme a concentração de moléculas de água. A remoção destas moléculas de dentro do material é dificultada pela grande afinidade com solventes polares que este apresenta, resultando em uma considerável porcentagem de água no material mesmo após um processo de secagem.

### **2.1.1 Métodos de Obtenção do Óxido de Grafite**

O óxido de grafite é um composto artificial e foi reportado pela primeira vez por Brodie (1859), onde o chamado ácido gráfitico foi obtido através da oxidação de grafite com clorato de potássio ( $KClO_3$ ) e ácido nítrico ( $HNO_3$ ). O produto apresentou composição mássica de 37% de oxigênio, resultando na fórmula química  $C_{11}H_4O_5$ . O grau de oxidação pode ser avaliado através da cor que a solução apresenta, sendo que a solução de grafite (0% oxidado) apresenta cor cinza, indo para a cor marrom quando completamente oxidado.

Staudenmaier (1898) melhorou este processo, adicionando ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) como reagente, aumentando a acidez da mistura, e adicionando alíquotas extras de clorato de potássio durante o curso da reação de oxidação, assim chegando no mesmo nível de oxidação que o processo anterior em apenas um banho oxidativo, contra os quatro necessários anteriormente.

O processo, porém, ainda era demorado, levando mais de uma semana de reação até a completa oxidação da amostra, e perigoso, devido à formação de vapores de dióxido de cloro. Para superar estas inconveniências, Hummers e Offeman (1957) propuseram um tratamento oxidativo alternativo do grafite com permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ), ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ). Neste caso, o processo de oxidação é estabilizado dentro de duas horas e resulta em um nível maior de oxigênio na composição química do material. Contudo, o produto deste protocolo reacional apresenta algumas regiões, especificamente os espaços internos dos flocos de grafite, que não são oxidadas durante o processo, reduzindo o nível de oxidação possível (Kotov *et. al.*, 1996). Então foram propostos os chamados métodos de Hummers modificados. Na primeira modificação proposta, Kovtyukhova *et al.* (1999) adicionaram um etapa de pré-oxidação e pré-expansão do grafite, utilizando  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$ , e este produto exposto então ao método de Hummers tradicional. Apesar de tornar o processo mais complexo, esta etapa garante a completa oxidação do reagente e no final não são observadas partículas de grafite.

Outras modificações para este protocolo foram propostas para melhorar a qualidade do produto final, sendo pré ou pós ao processo principal. Ardakani *et al.* (2015) propuseram uma mudança após o processo de oxidação, onde o padrão é fazer uma filtração e lavagem com água destilada seguido de uma secagem à vácuo; este foi modificado para um processo de centrifugação seguido da secagem. Com esta mudança foram observadas mudanças na morfologia do material, o número de camadas de óxido de grafeno unidas aumentou, melhorando a qualidade do óxido de grafite obtido.

Marcano *et al.* (2010) propuseram o método de Tour, onde retiraram o Nitrato de Sódio ( $\text{NaNO}_3$ ), para evitar a formação dos gases  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$  e  $\text{ClO}_2$ , aumentaram a quantidade do oxidante permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) e introduziram ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) na proporção de 1:9 com a quantidade de ácido sulfúrico. Este novo ácido adicionado ajudou a reduzir a densidade de defeitos nos planos grafíticos. Este processo manteve a simplicidade de operações do método de Hummers, porém com maior oxidação do material e com um maior rendimento do processo, pois este produziu maior quantidade de óxido de grafite hidrofílico, que é o obtido nos processo de purificação após o processo de oxidação.

No final do processo é obtido um material com 69% dos átomos de carbono oxidados, maior do que os 63% e 61% obtidos, respectivamente, nos métodos de Hummers e Hummers modificado.

Em todos os métodos de obtenção de óxido de grafite apenas os agente oxidantes e suas quantidades são alterados, mantendo o grafite como fonte de carbono. Este fornece as lâminas bidimensionais de átomo de carbono, então se este for de má qualidade, o produto obtido também apresentará imperfeições ou funções químicas não desejadas. A forma que este reagente se encontra também é importante, quando em flocos a oxidação é mais demorada para chegar às regiões internas do sólido, quando em pó a oxidação é mais rápida, porém forma regiões com carbono amorfo que diminuem a qualidade do produto final. McAllister *et al.* (2007) observaram que os flocos de óxido de grafite obtidos eram da ordem de 10  $\mu\text{m}$ , independentemente do tamanho do tamanho do floco de grafite inicial, que tinham tamanhos de 400 e 45  $\mu\text{m}$ .

Por outro lado, Botas *et al.* (2011) analisou o efeito do tamanho dos cristais de grafite usados no processo, no qual observou mudanças no tamanho das lâminas de óxido de grafite. Na funcionalização química destas, no grafite com pequenos cristalitos observou-se a presença de mais grupos carboxílicos, que se localizam nas bordas das lâminas, e com cristalitos maiores observou-se maior concentração do grupo epóxi, localizados nos planos basais, alterando o comportamento químico do material.

### **2.1.2 Modelos Estruturais Teóricos para o Óxido de Grafite**

Pelo seu grande tamanho molecular, complexo processo de oxidação e à sua composição não estequiométrica, a elucidação da estrutura química do óxido de grafite de forma precisa ainda é um desafio. Na Figura 2-2 são apresentados alguns modelos propostos pela literatura, que serão explicados a seguir. No modelo mais antigo proposto de Hofmann e Holst (1939), os átomos de oxigênio estão aderidos à estrutura de carbono (assumida como uma lâmina plana de hexágonos) através do grupo orgânico epóxi (1,2 éter), resultando na proporção 2:1 (C:O) próxima aos grupos. No modelo de Ruess (1947) a presença do grupo orgânico hidroxila (OH) é adicionada, sendo esta feita para corrigir a presença de átomos de hidrogênio que eram detectados. A presença dos grupos éter é mantida, porém com a mudança dos seus ligantes, que agora encontram-se nas posições 1 e 3 do anel. Estas ligações

só são possíveis ao assumir a estrutura carbônica como sendo enrugada, apresentando uma conformação em forma de cadeira de ciclohexanos unidos.

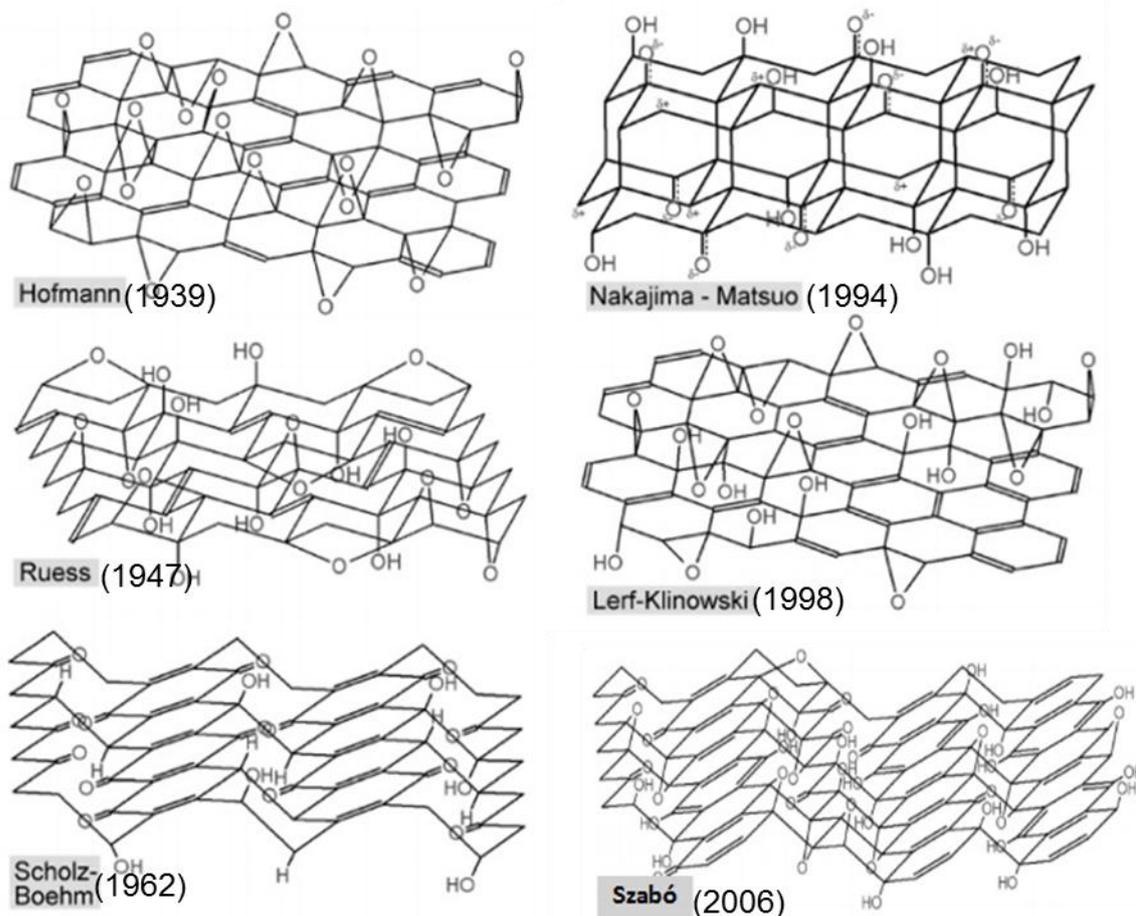


Figura 2-2 – Modelos para a estrutura química do óxido de grafite. Adaptado de Szabó *et al.* (2006).

Este modelo foi aperfeiçoado por Boehm *et al.* (1962), neste foram adicionadas ligações duplas de carbono, mais especificamente ligações enólicas que podem apresentar a forma ceto, explicando a fraca acidez observada na superfície interna dos planos. Foram identificados também, pela primeira vez, grupos carboxílicos conectados nas bordas das folhas hexagonais, que proporcionavam alta reatividade ácida. Após este modelo, Scholz e Boehm (1969) fizeram reconsiderações estéricas, onde eliminaram a presença de ligações éter e mantiveram fileiras de hexágonos de átomos de carbono intactas. Em alternância entre esta estrutura de quinonas ocorrem anéis de cicloexano abertos, sendo que os grupos carboxila, hidroxila e átomos de hidrogênio se encontram aderidos nestas regiões.

Com as mesmas características estruturais dos modelos anteriores, Szabó *et al.* (2006) mantiveram as fitas de hexágonos de carbono com hibridização  $sp^2$ , sendo estas ligadas por

ciclohexanos que possuem clivagens periódicas. Estas ligações podem ser na forma trans, causando dobras no material. Os oxigênios se apresentam com os mesmos grupos propostos pelo modelo anterior, ocorrendo nas regiões com defeitos. A ocorrência da função cetona só é possível devido à quebra de ligações de carbono da estrutura original, sendo esta adicionada para representar ligações duplas entre oxigênio e carbono que foram detectadas experimentalmente.

Baseado em parâmetros estruturais do óxido de grafite, e observando que estes valores são intermediários aos obtidos para o grafite e fluoreto de grafite, Nakajima e Matsuo (1994) concluíram que as ligações entre os átomos de carbono da estrutura são uma mistura de ligações hibridizadas em  $sp^2$  e  $sp^3$ . As funções oxigenadas foram consideradas hidratadas, quando ocorre a presença de hidroxilas, e desidratadas, quando o átomo de oxigênio faz o mesmo tipo de ligação intermediária proposta para os carbonos. Estes dois grupos orgânicos foram usados para explicar a mudança de distância interplanar quando ocorre a desidratação do material, conforme apresentado na Figura 2-3. Nesta, o material inicialmente apresenta 7,6 Å de distância, causado pelos grupos hidroxila que ocupam mais espaço, e após desidratado, esta cai para 5,5 Å, devido à presença do grupo com menor espaço ocupado e comprimento ligação do que o grupo hidratado.

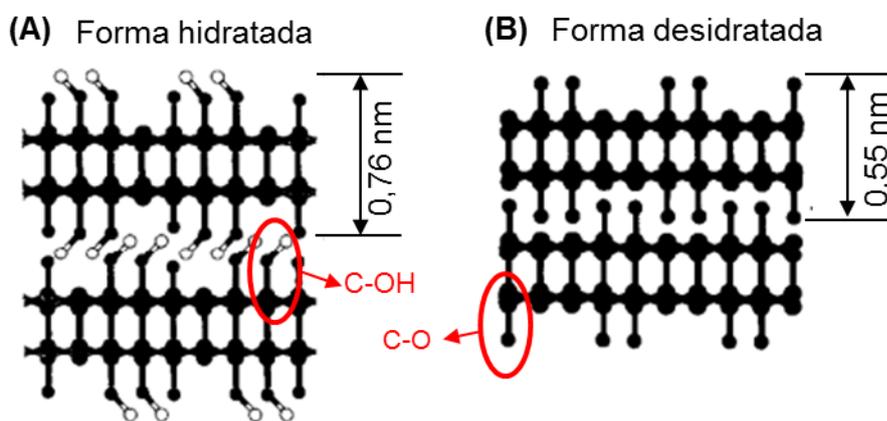


Figura 2-3 – Modelos estruturais propostos por Nakajima e Matsuo (1994) na versão (A) hidratada e (B) desidratada.

Lerf *et al.* (1998) propuseram a estrutura carbônica como plana, sendo apenas levemente distorcida, na configuração tetragonal para fora do plano, quando ocorrem ligações com as hidroxilas, desta forma eliminando a conformação cadeira dos modelos anteriores. As ligações duplas de carbono ao longo das lâminas foram mantidas, porém estas não aparecem de forma isolada. Regiões de anéis aromáticos e oxidadas são distribuídas aleatoriamente e

tem seu tamanho definido pelo grau de oxidação. De acordo com esta proposta, os grupos hidroxila e epóxi, de volta às posições 1 e 2, foram adicionados à estrutura em regiões onde se encontram concentrados, após ser observado que os dois grupos ocorrem próximos um ao outro. Esta é representada na Figura 2-4, onde pode-se também observar que os grupos carboxila e hidroxila são alocados nas bordas das lâminas.

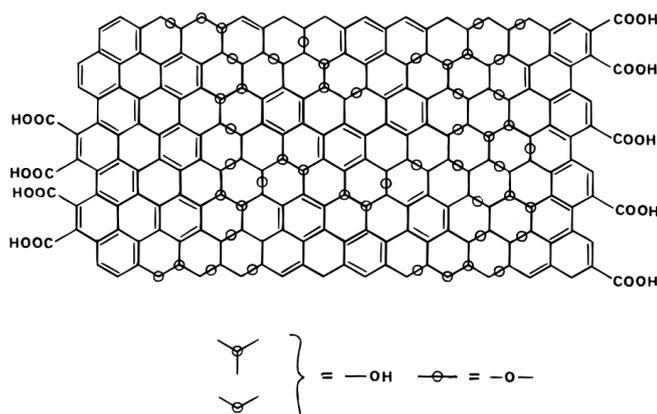


Figura 2-4 – Modelo para a estrutura química do óxido de grafite proposto por Lerf *et al.* (1998).

### 2.1.3 Caracterização de Técnicas Experimentais do Óxido de Grafite

Os modelos propostos na seção anterior são baseados em resultados de diversas técnicas experimentais de caracterização. A sua funcionalização química randômica e as diferenças de composição que ocorrem entre cada camada aumentam a dificuldade de acoplamento dos resultados obtidos por diferentes técnicas, afetando a identificação da estrutura química. As principais informações obtidas por estas técnicas em relação aos detalhes estruturais do óxido de grafite serão discutidas nas próximas seções.

#### 2.1.3.1 Espectroscopia de Infravermelho

Uma análise típica de espectroscopia de infravermelho para amostras de óxido de grafite é apresentada na Figura 2-5. São observados picos nas bandas de absorção de carbonilas (C=O em  $1723\text{ cm}^{-1}$ ), ligações duplas entre carbonos (C=C em  $1621\text{ cm}^{-1}$ ), epóxios (C-O em  $1220\text{ cm}^{-1}$ ), álcoois (C-O em  $1043\text{ cm}^{-1}$ ) e hidroxilas (-OH em  $3391\text{ cm}^{-1}$ ). Outro grupos podem ser detectados, como carboxilas (COOH em  $2831\text{ cm}^{-1}$ ) e hidroxila fenólica

(em  $1196\text{ cm}^{-1}$ ). Com esta técnica é possível observar se houve a oxidação do grafite, pois este apresenta apenas picos na região das ligações de carbono; assim, a ocorrência de picos em outras bandas indica a oxidação do material. Mesmo com a oxidação do grafite, a presença de grupos C=C indica que a estrutura grafítica é parcialmente mantida.

A existência de umidade ligada ao material é um problema para esta técnica, pois muda a forma dos picos detectados. Mais especificamente, as bandas OH ficam largas e cobrem as outras regiões do espectro, causando erros na interpretação da estrutura prevista. A secagem com atmosfera seca é inviável, pois demora semanas para ocorrer a desidratação do material, e um tratamento térmico para acelerar este processo pode acabar deteriorando o material, que é termicamente instável. Para superar este problema, Szabó *et al.* (2005) usaram esta técnica no modo de refletância difundida (DRIFT), onde eliminaram os picos provenientes do OH através de uma troca das moléculas de água, retirando estas através de uma longa secagem, para moléculas de óxido de deutério.

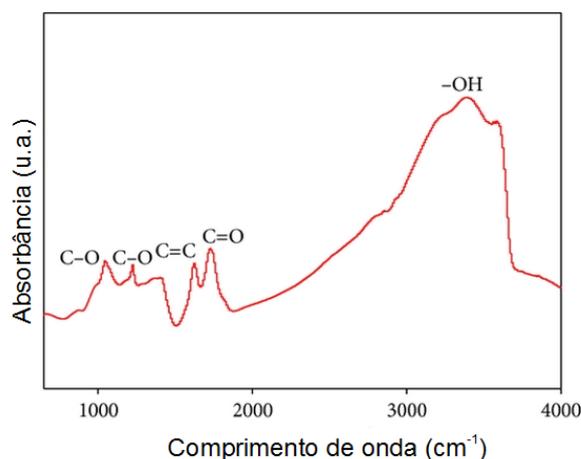


Figura 2-5 – Espectro de infravermelho típico para o óxido de grafite. Adaptado de Song *et al.* (2014).

### 2.1.3.2 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) permite identificar e diferenciar os grupos orgânicos na estrutura, que podem ser determinados através das ligações químicas detectadas. Esta técnica permite identificar os diferentes tipos de ligação de acordo com a localização dos picos obtidos em função da energia de ligação de cada elétron. O espectro completo (até 700 eV), apresentado na Figura 2-6.a, mostra picos da configuração

eletrônica 1s para diferentes elementos, sendo a intensidade de cada um destes picos é proporcional à sua concentração no material.

Estes picos são compostos por diferentes contribuições. Na Figura 2-6.b pode-se observar que o pico C1s, quando submetido à deconvolução, fornece vários outros picos, que originalmente estão sobrepostos. O pico em 284,5-285 eV é característico de ligações simples e dupla de carbono (C-C e C=C) e com hidrogênio (C-H), e os outros picos em 286,5, 287,5 e 289 eV são responsáveis, respectivamente, pelos grupos funcionais hidroxila/epóxi (C-O), carbonila (C=O) e carboxila (O-C=O). Da mesma forma, o pico O1s fornece os sinais em 530,6 eV para as ligações carbonila (C=O) e carboxila (O-C=O) e em 533 eV para hidroxilas (C-OH) (Yang *et al.*, 2009).

A relação entre as integrais dos picos C1s e O1s fornece a relação entre a quantidade de cada um destes componentes, neste caso a relação atômica C/O, que permite quantificar o nível de oxidação do material. A relação da intensidade entre os picos de carbono grafítico com os de carbono oxigenado, fornecidos pelo sinal C1s, também pode fornecer a relação da porcentagem de cada elemento na estrutura. Esta abordagem é mais segura de ser feita, pois faz a contagem dos átomos de oxigênio que realmente estão na estrutura, por estarem ligados à átomos de carbono, diferente de usar a relação C/O fornecida pelas integrais dos dois picos C1s e O1s, pois este último pico é mais sensível à superfície do material e aos gases presentes (Marcano *et al.*, 2010).

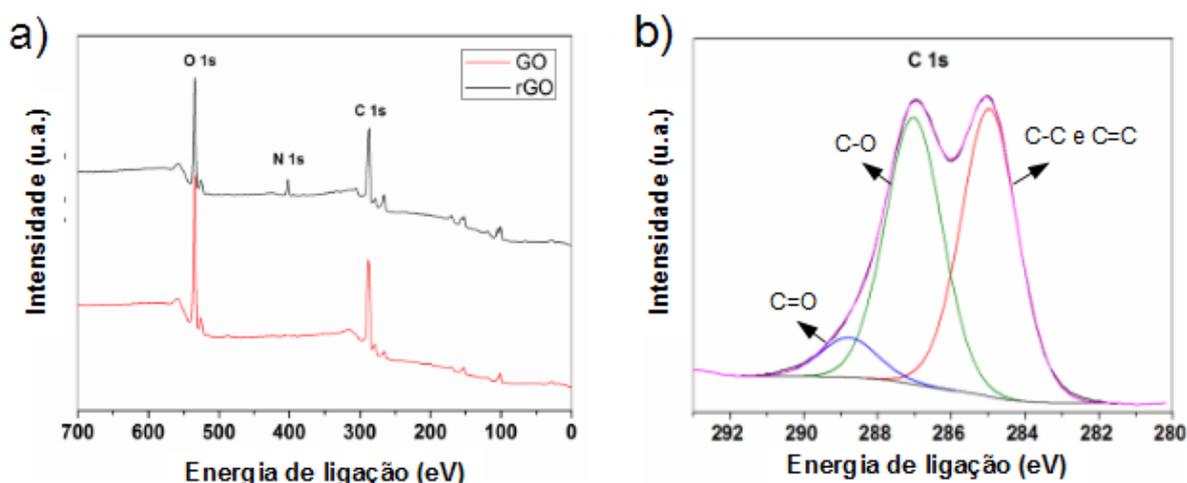


Figura 2-6 – Exemplo de espectro de XPS para o óxido de grafite com os picos (C,N,O)1s para os elementos carbono, nitrogênio e oxigênio em a) e o pico C1s em detalhes com suas contribuições de cada ligação em b). Adaptado de Sobon *et al.* (2012).

### 2.1.3.3 Espectroscopia de Raman

A espectroscopia de Raman aplicada à análise do óxido de grafite fornece informações sobre a estrutura de carbono. Neste caso, esta apresenta dois picos bem definidos na faixa de 1300 a 1600  $\text{cm}^{-1}$ . Uma delas, a chamada banda G, que ocorre por volta de 1560  $\text{cm}^{-1}$  para o grafite, indica a presença de ligações  $sp^2$  em cadeias lineares ou anéis aromáticos. A banda D, que ocorre por volta de 1360  $\text{cm}^{-1}$  no grafite, indica imperfeições/desordem na estrutura, como por exemplo, ligações  $sp^3$  causadas pela ligação química entre os planos carbônicos ou algum heteroátomo (um átomo de oxigênio, no caso de uma hidroxila) ligado aos átomos de carbonos da folha (Reich e Thomsen, 2004). Outro exemplo de defeitos são as vacâncias na rede cristalina de carbono.

A relação entre a intensidade destes dois picos,  $I_D/I_G$ , fornece uma medida da cristalinidade do material; para o grafite, quanto mais próximo de zero esta relação for, maior é a sua cristalinidade. Na Figura 2-7 são apresentados exemplos de espectros de Raman para várias estruturas de carbono. Neste pode-se observar as bandas G e G' e a inexistência da banda D para o grafite. Para as estruturas amorfas de carbono, observa-se que, para uma baixa presença de ligações  $sp^3$ , há a presença das bandas G e D parcialmente sobrepostas. Com o aumento da amorfização do material (“ $sp^3$  alto” na Figura 2-7) a banda D deixa de existir e resta apenas um pico G altamente espalhado.

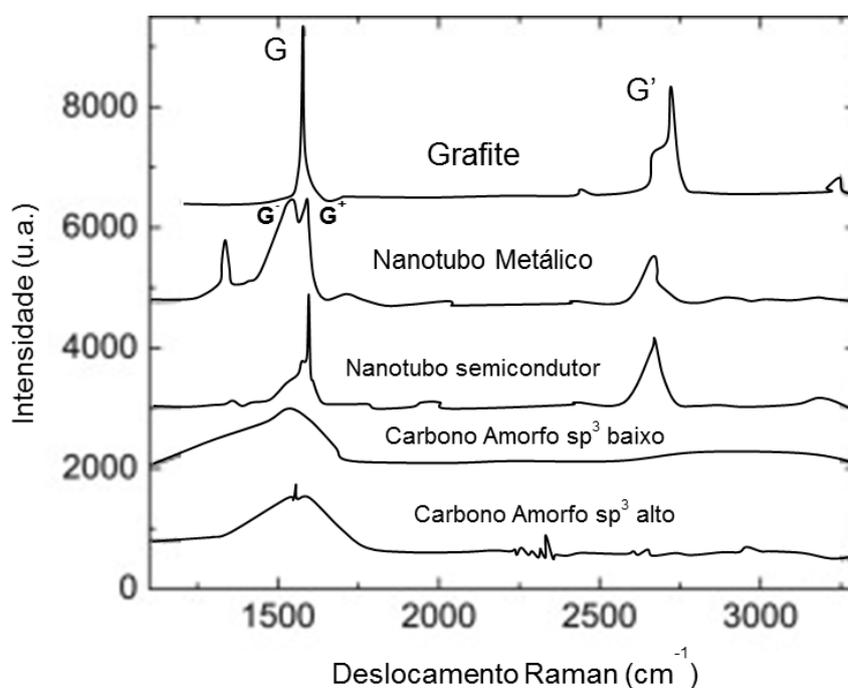


Figura 2-7 – Espectro de Raman típicos para diferentes estruturas de carbono. Adaptado de Ferrari (2007).

Para estes materiais também há uma presença intensificada da banda G' (ou 2D), em torno de  $2700\text{ cm}^{-1}$  para o grafite, sendo que este pico faz parte do espectro de segunda ordem. Esta banda se mostra útil para identificar o número de camadas do material, pois com a diminuição da quantidade destas há o deslocamento da localização deste pico, partindo de  $2700\text{ cm}^{-1}$  para o grafite e chegando à  $2650\text{ cm}^{-1}$  para o grafeno (composto por apenas uma lâmina) (Ferrari, 2007). Este comportamento também pode ser observado na largura da banda D, quando a análise é feita nas bordas do material, onde uma lâmina isolada apresenta um pico bem definido e o grafite apresenta um pico mais espalhado, composto pelos chamados picos D1 e D2 sobrepostos.

Para o óxido de grafite, um espectro de Raman típico pode ser observado na Figura 2-8. A partir destes é obtida uma razão  $I_D/I_G$ , no caso do espectro apresentado  $I_D/I_{G_{app}}$ , típica da ordem de um, indicando a presença de defeitos nos cristais de grafite. A presença da banda D é um indicativo de oxidação bem sucedida do material originário (grafite), pois este não apresenta esta banda. A relação molar C/O não pode ser obtida através da relação entre os picos D e G, pois estes não apresentam uma correlação clara.

Contudo, Segundo King *et al.* (2016), a deconvolução do pico  $G_{app}$  origina os picos G e D' que estão sobrepostos, este último originado em grafenos defeituosos. A diferença de energia (distância) entre os picos D' e  $G_{app}$  permite inferir a relação C/O para um grande intervalo de valores, de valores próximos à zero até valores acima de 500, que descrevem as razões do óxido de grafite até o grafite, respectivamente. O deslocamento do pico estimado D' é responsável por esta propriedade, sendo que este pico desloca-se conforme a densidade de defeitos na estrutura, partindo de  $1620\text{ cm}^{-1}$  para uma estrutura com poucos defeitos, até  $1580\text{ cm}^{-1}$  para uma estrutura defeituosa.

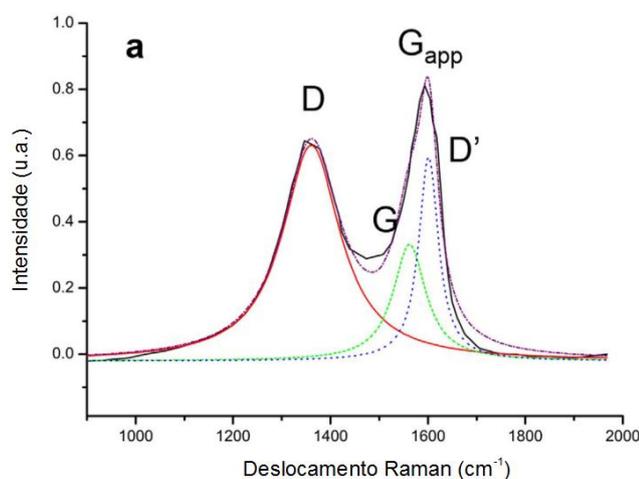


Figura 2-8 – Espectro de Raman típico para a estrutura de óxido de grafite. Adaptado de King *et al.* (2016).

A razão entre a área integrada dos picos G' (por volta de  $2700\text{ cm}^{-1}$ ) e G (por volta de  $1600\text{ cm}^{-1}$ ),  $I_{G'}/I_G$ , mostra a relação de recuperação e presença das ligações de carbono com hibridização  $sp^2$  em materiais gráfiticos. Ambos picos são característicos deste tipo de ligação. Esta relação é próxima de zero para o óxido de grafite, quando há defeitos por toda a estrutura, porém há um aumento desta de acordo com o aumento da cristalinidade e retirada dos grupos oxigenados, passando do valor unitário para estruturas com alta recuperação de ligações  $sp^2$  de carbono. Esta relação mostra-se proporcional à mobilidade eletrônica do material obtido (Su *et al.*, 2010).

#### 2.1.3.4 Difração de Raios-X

A difração de raios-X (XRD) fornece informações sobre a estrutura cristalina. Para o grafite e óxido de grafite em particular, a distância interplanar pode ser obtida através do ângulo de difração obtido, pois através deste, usando a Lei de Bragg, determina-se a distância interplanar característica do material. Na Figura 2-9 são apresentados diagramas de difração de raios-X típicos para o grafite e para o óxido de grafite. Observa-se que ambos apresentam um pico bem definido, o primeiro por volta de  $2\theta = 25^\circ$  e o segundo em  $2\theta = 11^\circ$ , resultando em uma distância interplanar de aproximadamente 3,4 e 7,6 Å, respectivamente.

Observa-se que com o processo de oxidação do grafite há um aumento das distâncias interplanares, sendo este aumento causado pela presença dos grupos aderidos à superfície assim como pelas moléculas que se encontram entre as camadas. Quanto maior o grau de oxidação e a quantidade de espécies confinadas, maior será a distância interplanar obtida. Se houver picos característicos do grafite no espectro do óxido de grafite, é um indicativo que alguma região dos cristais de grafite não foi oxidada. Esta técnica então permite identificar se o material teve toda sua superfície oxidada.

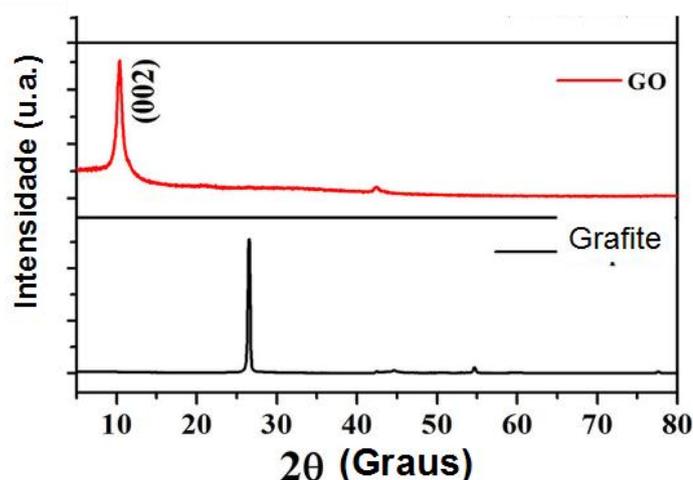


Figura 2-9 – Exemplo de espectro de difração de raios-X para amostras de grafite e seu óxido. Adaptado de Vinoth *et al.* (2017).

### 2.1.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV ou SEM) e de microscopia eletrônica de transmissão (MET ou TEM) permitem observar a morfologia da superfície e o tamanho das partículas do material, como exemplificado para o óxido de grafite na Figura 2-10. A morfologia do material permite revelar também a quantidade de lâminas presentes; a ocorrência de ondulações e dobras é um indicativo de poucas lâminas, e caso o material apresente uma forma mais rígida, é um indicativo de um maior número de lâminas.

As imagens de MEV não proporcionam muitos detalhes atômicos da estrutura, devido à sua resolução, porém associado à espectroscopia de raios-X por dispersão (EDS) é possível obter uma análise elementar do material e assim determinar a sua composição. Graças a sua maior resolução, as imagens de MET permitem a análise do material em escala atômica, como, por exemplo, o tamanho de nanopartículas ou de grãos cristalinos. Outra vantagem de sua precisão nanométrica é a possibilidade de obter a distância interplanar entre as camadas de carbono que compõem o óxido de grafite. A análise de difração de elétrons em área selecionada (SAED), feita nestes microscópios e apresentada na Figura 2-10.B, permite a identificação de dados da estrutura cristalina através do padrão de difração obtido. Com estes dados é possível comparar o grau de cristalinidade entre diferentes amostras (Ardakani *et al.*, 2015).

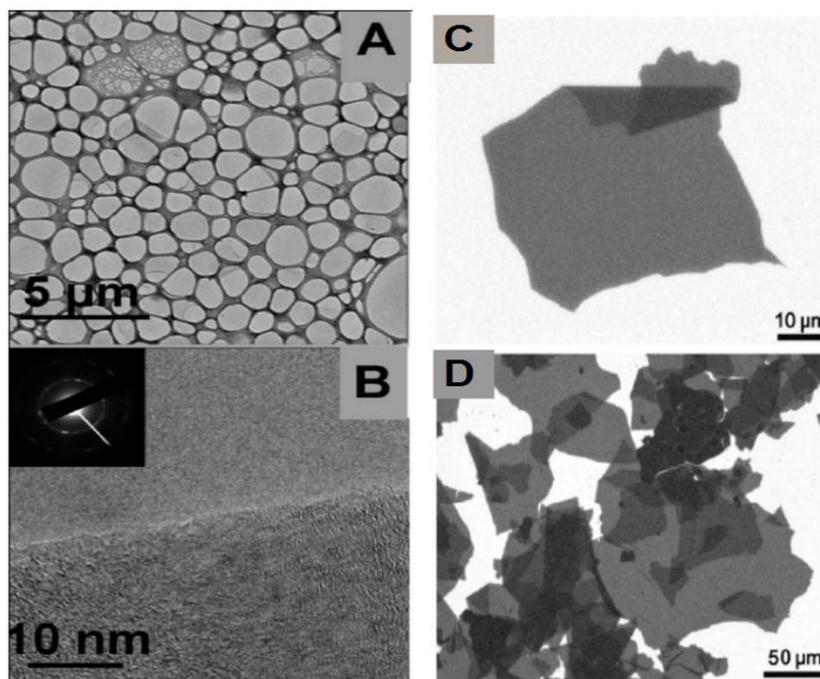


Figura 2-10 – A e B) Exemplos de imagens de MET e C e D) de MEV para o óxido de grafite. Adaptado de Marcano *et al.* (2010).

A microscopia eletrônica de transmissão permite a aplicação da espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS, de *electron energy loss spectroscopy*). Esta técnica permite a identificação de elementos em áreas específicas da amostra, sendo possível construir um mapa em escala nanométrica, com resolução da ordem de 2 nm, para amostras na ordem de 100x100 nm<sup>2</sup>. Detalhes da estrutura de carbono e distribuição espacial dos grupos aderidos a estas podem então ser obtidos (Egerton, 2009).

Quando aplicada ao óxido de grafite, esta técnica identifica diferentes quantidades e tipos de funcionalidades oxigenadas, como também diferentes porcentagens relativas de ligações do tipo  $sp^2$  e  $sp^3$  ao longo da extensão deste. O espectro obtido é dividido em três principais regiões: (i) A região de perda de energia baixa, entre 0 e 45 eV, é caracterizada pelo pico  $\pi$  em 5 eV e pelo pico  $\pi+\sigma$  em 19 eV, com este pico sendo intensificado com maior fração de ligações de átomos de carbono  $sp^3$  e quantidade de oxigênio; (ii) A região C-K, entre 285-288 e 292--300 eV, com contribuições atribuídas por transições eletrônicas  $1s-\pi^*$  e  $1s-\sigma^*$  de átomos de carbono respectivamente; (iii) A região O-K, atribuída a transições eletrônicas do átomo de oxigênio e encontra-se com picos no intervalo de 530-550 eV. Os espectros obtidos podem ser comparados com espectros teóricos de estruturas ideais ou experimentais obtidas em diferentes condições do material, como antes do processo de oxidação ou após um processo de redução. Diferentes espectros obtidos em diferentes locais

de análise, dada a pequena área analisada, evidenciam as diferentes composições entre cada zona do material (D'Angelo *et al.*, 2009).

### 2.1.3.6 Microscopia de Força Atômica

A morfologia das lâminas do material podem também ser observadas por imagens de microscopia de força atômica (AFM). Nesta é possível observar com detalhes atômicos a superfície e graças à obtenção de imagens tridimensionais é possível um melhor entendimento da amostra. Na Figura 2-11 é apresentada uma imagem obtida por esta técnica para uma amostra de óxido de grafeno, onde pode-se observar lâminas de dimensão de 1 micrometro. O gráfico apresentado ao lado da imagem mostra um perfil de alturas obtido ao longo da linha destacada, levando à conclusão de que as lâminas apresentam espessura de aproximadamente 1,2 nm (Paredes *et al.*, 2010). Essa espessura é significativamente maior do que lâminas isoladas de grafeno e é causada pela presença dos grupos oxigenados em ambos os lados do material, esta técnica pode então ser usada para confirmar a oxidação do material.

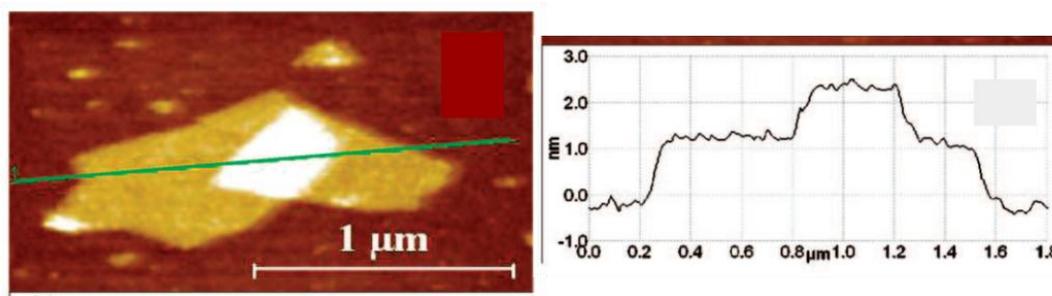


Figura 2-11 – Exemplo de imagem de microscopia de força atômica para lâminas de oxido de grafeno e o perfil de alturas obtido. Adaptado de Paredes *et al.* (2008).

### 2.1.3.7 Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear

A estrutura química do óxido de grafite também é estudada através da técnica de espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN ou NMR). Usando esta técnica, Cai *et al.* (2008) obtiveram o espectro NMR em uma e duas dimensões, conforme apresentado na Figura 2-12 para uma dimensão, onde confirmaram a presença de ligações duplas ( $sp^2$ ) de átomos de carbono e os grupos hidroxila e epóxi. Estes foram confirmados pela presença dos

picos em, respectivamente, 129,3, 69,6 e 59,7 ppm de deslocamento químico. A função química carbonila mostrou pouca presença na material, indicado pelo pico em 169 ppm.

O espectro em duas dimensões mostra que uma grande fração dos átomos de carbono do tipo  $sp^2$  estão ligados diretamente a átomos de carbono presentes nas funções oxigenadas. Uma fração destes átomos de carbono dos grupos funcionais também apresentam-se ligados, já os átomos de carbono atribuídos às carbonilas mostram-se isolados espacialmente. Desta forma os únicos modelos possíveis com estas configurações estruturais são os de Lerf-Klinowski e de Szabó, discutidos na seção anterior, sendo que este último considera um maior nível de oxidação.

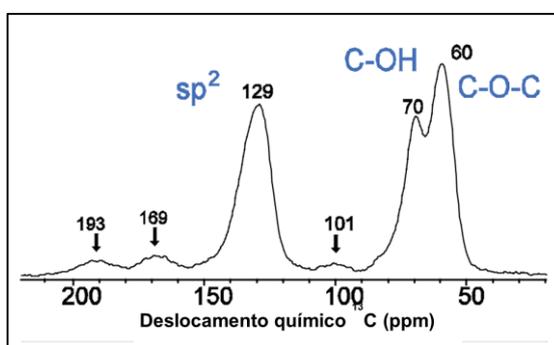


Figura 2-12 – Exemplo de espectro RMN em uma dimensão para o óxido de grafite. Adaptado de Cai *et al.* (2008).

#### 2.1.4 Aplicações do Óxido de Grafite

As possíveis aplicações do óxido de grafite são inúmeras e podem ser estendidas conforme o entendimento de sua estrutura e de suas propriedades. Uma das primeiras aplicações sugeridas foi seu uso como membrana de separação. Boehm *et al.* (1960) propuseram o mecanismo de separação onde substâncias polares são capazes de permear no material, sendo que os interstícios entre as camadas são os responsáveis pelo fluxo. Neste também foi observado o inchamento do material quando submerso em substâncias polares como água, etanol e etilenoglicol, resultando respectivamente nas distâncias interplanares de 11,6, 15,2 e 16,6 Å contra os 6,35 Å para o material seco.

Porém, apesar das vantagens do controle do tamanho dos poros, da uniformidade em sua distribuição e acentuado fluxo possível, Joshi *et al.* (2015) indicam que os problemas com durabilidade e estabilidade mecânica, ao ser aplicado o fluxo para separação, assim como a estabilidade térmica em algumas situações, ainda limitam a aplicação deste material em membranas de separação. Tentativas para superar estas dificuldades ainda são buscadas.

Abraham *et al.* (2017) por exemplo, usaram soluções, com diferentes concentrações de sais hidratados, para controlar a distância interplanar entre 6,4 e 9,8 Å, considerando uma espessura de 3,4 Å para a matriz de carbono, resultando em poros da ordem de 3 a 6,4 Å, estes menores que o diâmetro cinético de sais hidratados. Para manter a distância interplanar constante foi feito um confinamento físico, impedindo a mudança das distâncias e aumentando a resistência mecânica do material para este fim.

Para ser aplicado em outras situações, principalmente aquelas que dependem das características eletrônicas do material, como em transistores eletrônicos, dispositivos de armazenamento de energia e sensores, o óxido de grafite precisa passar por um processo adicional para obter as propriedades desejadas. Este processo chama-se redução do óxido de grafite, levando à produção do chamado de óxido de grafeno reduzido, que será melhor explicado na próxima seção.

A possibilidade do uso destes materiais em sensores é reportada por Drewniak *et al.* (2016). Neste estudo, o óxido de grafite e sua versão reduzida foram expostos à atmosferas com diferentes composições gasosas e então medida a resistência elétrica para várias concentrações. O óxido de grafite não mostra possibilidade de aplicação para os compostos testados, porém após reduzido, torna-se sensível a gases como CO<sub>2</sub> e NO<sub>2</sub>, que interagem com os defeitos criados na estrutura durante o processamento.

Devido a sua grande área superficial, estes materiais podem ser usados na construção de capacitores de alta capacidade. Yang *et al.* (2010) usaram óxido de grafite para encapsular óxidos metálicos (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), possível graças aos grupos oxigenados na estrutura que interagem com a superfície dos metais, que foram modificadas para apresentarem cargas positivas. Porém o óxido de grafite apresenta comportamento elétrico isolante e não pode ser usado nestas situações, sendo necessária a sua redução, feita com os metais já encapsulados, obtendo assim um material eletroquímico ativo com alta capacidade de armazenamento de 1100 mA h g<sup>-1</sup> e excelente performance por ciclo de carga.

A construção de transistores eletrônicos usando este material é feito por diversos autores, pois além de ser uma aplicação direta, também serve para avaliar as propriedades eletrônicas do material obtido. Su *et al.* (2010) observaram diferença na mobilidade eletrônica de acordo com condições de processo para a obtenção do óxido de grafeno reduzido, sendo obtidos valores de 0,1 a 160 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>. A construção de transistores foi aprimorada por Wang *et al.* (2010), constatando que as propriedades eletrônicas são afetadas pelo tamanho e quantidade de camadas do floco (afetados por sua vez pelo processo de oxidação e dissolução em solvente), resistência dos contatos do dispositivo e presença de impurezas. Com estas

características otimizadas, são obtidos transistores com mobilidade maior do que  $5000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , próximo dos  $10000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  obtidos para o grafeno separado mecanicamente, mostrando que é possível obter altas mobilidades com o óxido de grafeno reduzido obtido do processamento de soluções de óxido de grafite, com potencial para produção em larga escala de dispositivos eletrônicos baseados em carbono.

### 2.1.5 Processo de Redução

A redução do óxido de grafite apresenta duas importantes etapas, que são a exfoliação e redução. A primeira tem por finalidade separar as camadas de óxido de grafeno, unidas por forças intermoleculares no óxido de grafite. Já a segunda tem o objetivo de retirar o máximo de funções oxigenadas, aderidas à superfície das folhas de óxido de grafeno, resultando assim em um material com propriedades e estrutura semelhante às folhas de grafeno. As etapas deste processo, com seus intermediários, são esquematizadas na Figura 2-13.

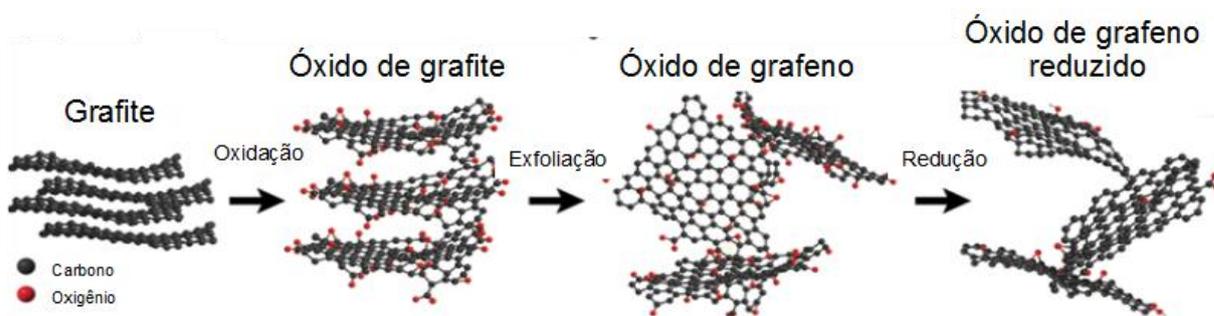


Figura 2-13 – Etapas do processo de produção do Óxido de grafeno reduzido, partindo do grafite. Adaptado de Amieva *et al.* (2016).

A grande vantagem de usar o óxido de grafite como precursor neste processo de redução é que este apresenta uma menor força de adesão entre as suas camadas e afinidade com solventes polares, facilitando assim a sua separação em camadas individuais de óxido de grafeno. Para o grafite é necessário um processo de expansão, onde flocos deste são misturados com os ácidos nítrico e sulfúrico durante 16 horas, então neutralizados, secos, expostos a um tratamento térmico em  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  e por fim expostos a 8 h de sonicação em álcool, para obter flocos de 30-100 nm de espessura, contendo centenas de lâminas de grafeno, com distância de  $3,4 \text{ \AA}$  entre estas (Chen *et al.* 2003). Já para o óxido de grafite, uma sonicação por 1 h com o solvente apropriado é suficiente para obter uma lâmina isolada, que

apresenta de 0,8 a 1,4 nm de espessura. Paredes *et al.* (2008) verificaram quais solventes seriam recomendados para o processo de sonicação, onde o óxido de grafite foi disperso em 14 solventes (água e 13 solventes orgânicos), porém apenas cinco resultaram em soluções estáveis, sendo estes, em ordem de quantidade de absorção: água, dimetilformamida (DMF), metilpirrolidona (NMP), tetraidrofurano (THF) e etileno glicol.

Para retirar as funções oxigenadas da superfície do material e restaurar a sua matriz carbônica é feito então o processo de redução. Há diferentes rotas para obter o óxido de grafeno reduzido, ao expor o óxido de grafeno a diferentes tratamentos: tratamentos químicos, usando agentes redutores, tratamentos usando fontes fortes de luz ou plasma, tratamentos térmicos, expondo este diretamente em altas temperaturas ou aquecendo o seu solvente, e tratamentos eletroquímicos, onde o reagente é exposto a uma troca eletrônica com um eletrólito.

Um dos primeiros métodos de redução proposto foi a redução química com o uso de hidrazina ( $H_2NNH_2$ ). Stankovich *et al.* (2007) relatam uma mudança de cor da solução durante o processo, partindo do marrom (típico para uma solução de óxido de grafeno) para preto com eventuais precipitações das lâminas, indicando uma perda da hidrofiliçidade. É observado um aumento da taxa (atômica) C/O de 2,7 para 10,3, indicando uma redução da presença de grupos oxigenados, mas não a sua completa eliminação, havendo ainda uma pequena concentração dos grupos iniciais, e da razão C/N de inicialmente nulo para 16.1, devido ao aparecimento de grupos nitrogenados (provenientes da hidrazina). O material torna-se mais estável termicamente, com baixa emissão de gases durante seu aquecimento até 800 °C, e sua condutividade eletrônica é de 200 a 1300 S/m, 5 ordens de magnitude maior comparado ao seu precedente e próximo ao grafeno.

A escolha de hidrazina como agente redutor se dá pela ausência de reatividade com os solventes comuns ao óxido de grafeno, principalmente soluções aquosas, enquanto outros fortes redutores (como hidreto de alumínio e lítio) reagem fortemente com solventes polares (Dreyer *et al.*, 2009). A redução do óxido de grafite foi comparada por Park *et al.* (2011) com a do óxido de grafeno, onde observou-se apenas metade da remoção dos grupos oxigenados e uma área superficial 5 vezes menor para o chamado óxido de grafite reduzido. Observa-se então uma menor redução do material, que é explicada pelo processo de redução ter início nas bordas das folhas; nestas regiões a distância interplanar é reduzida, impedindo o acesso do agente redutor às regiões internas do material.

Este método possui as desvantagens de resultar em uma baixa área superficial, de 466 contra os possíveis 2600 m<sup>2</sup>/g, possivelmente causado pela aglomeração das lâminas durante

o processo de redução. A introdução de novos heteroátomos na estrutura é outra desvantagem, pois estes que tendem a fazer ligações estáveis, no exemplo dado ligação C-N, dificultando a sua remoção e impedindo a obtenção de um material cristalino de carbono.

O tratamento térmico do óxido de grafite era difundido antes mesmo da procura por um análogo químico do grafeno. Brodie (1859) observou que ao expor o óxido de grafite a um tratamento térmico de 250 °C foi observada a geração de gases devido a sua decomposição, sendo obtido ao final um resíduo com 67% da massa inicial de sólidos e uma concentração mássica de 20% de oxigênio, com fórmula química  $C_{22}H_2O_4$ , menor do que a inicial.

Na busca por uma forma de produzir grafeno em larga escala, Schniepp *et al.* (2006) propôs o processo de exfoliação térmica. Neste um rápido aquecimento do óxido de grafite é responsável por simultaneamente exfoliar e reduzir o material, tal que a geração de espécies gasosas nos interstícios das camadas, que ocorrem durante o aquecimento, é responsável pelo aumento de pressão interna e consequente expansão e exfoliação das camadas. Neste processo proposto, o óxido de grafite é previamente submetido a completa oxidação e posterior secagem, e então exposto a um rápido aquecimento, maior do que 2000 °C/min, até 1050 °C.

Durante este processo, a geração de moléculas de  $CO_2$  e  $H_2O$  causam um aumento da pressão para valores de 60-100 MPa, maior do que a estimativa de pressão de atração entre as camadas de 26 MPa, contudo a vaporização de moléculas de  $H_2O$  é endotérmica e prejudica o aquecimento da amostra, sendo então sua presença não desejada. O sucesso do processo de exfoliação é medido pelo aumento da área superficial, para valores de 700-1500  $m^2/g$ , e o desaparecimento dos picos característicos das distâncias interplanares no espectro de raios-X. Da mesma forma, o sucesso do processo de redução é evidenciado pelo aumento da razão atômica C/O, que foi de 2.6/1 para 9.7/1, conforme análise elementar e medidas de XPS, e pela observação, em microscopia de força atômica, de folhas enrugadas com espessura de 3,6 Å (menor que as distancias iniciais), e de estruturas com média de espessura de 18,1 Å, indicando a agregação de poucas camadas de óxido de grafeno reduzido. Apesar de serem causados defeitos na estrutura e ainda restarem grupos oxigenados na estrutura após a redução, as condutividades ficam em torno de  $1-2,3 \times 10^3$  S/m, muito maiores do que a inicial de  $6 \times 10^{-5}$  S/m para o óxido de grafite.

McAllister *et al.* (2007) estimaram novos valores de pressão interna causada pelos gases gerados, segundo a teoria cinética dos gases, e obtiveram os valores de 200 e 600 MPa para as temperaturas de tratamento de 200 e 1000 °C. Os mesmos estimaram a pressão necessária para vencer as forças de ligação de van der Waals entre as camadas, que foi de 2,5 MPa. A temperatura define a taxa de formação de gases, que deve ser maior do que o tempo

característico de difusão dos gases pela estrutura para que ocorra um aumento de pressão interna, e dadas estas condições, é necessária uma temperatura maior do que 550 °C para ocorrer a exfoliação das camadas.

Este protocolo teve etapas adicionadas por Wu *et al.* (2009), onde o material foi exposto a 1050 °C em um forno de quartzo pré-aquecido e retirados após 30 segundos, sendo reduzido novamente em uma atmosfera de H<sub>2</sub> em 450 °C por 2 h, e então misturado e sonificado em N-metilpirrolidona (NMP) para formar uma solução homogênea. Foram testados tipos diferentes de grafite neste processo, obtendo-se os melhores resultados do processo de redução para os cristais com menor dimensão lateral. Apesar das áreas superficiais serem baixas, com um máximo de 351 m<sup>2</sup>/g, foram obtidas altas condutividades, próximas de 1×10<sup>5</sup> S/m, que indicam um alto nível de desoxigenação e restauração das ligações C-C e C=C.

Uma etapa adicional foi proposta por Zhang *et al.* (2013), onde após uma redução térmica em 700 °C, o óxido de grafeno reduzido é exposto há um aquecimento (recozimento) com pressão uniaxial aplicada em atmosfera de vácuo. Os melhores resultados foram obtidos para uma temperatura de recozimento de 1500 °C e uma pressão uniaxial de 40 Mpa. Nestas condições é obtido um grafeno de alta qualidade, devido a uma maior remoção dos grupos oxigenados e uma reconstrução da estrutura hexagonal do grafeno. Estes são evidenciados pela razão I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>, do espectro de Raman diminuir com o aumento da pressão uniaxial aplicada, chegando a valores menores que 0,1; por valores de mobilidade eletrônica de 1000 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>, maior do que os 130 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> tipicamente obtidos para o óxido de grafeno reduzido; e por 80% da composição do material ser de folhas com menos de 5 camadas.

Outros métodos de aquecimento, além da exposição da amostra em um forno de quartzo, foram propostos para o processo de redução térmica. Wu *et al.* (2009b) propuseram o uso de descarga de arco elétrica para obter altas taxas de aquecimento, onde obteve-se temperaturas maiores do que 2000 °C em menos de 20 s. Durante o processamento foram testadas atmosferas de Ar e H<sub>2</sub>, sendo que foram obtidos respectivamente, valores de 2×10<sup>4</sup> e 2×10<sup>5</sup> S/m de condutividade e 525 e 601 °C de resistência térmica. Estes são maiores que os obtidos com o tratamento térmico tradicional (8×10<sup>3</sup> S/m e 507 °C), indicando um material com alta condutividade elétrica e resistência térmica quando tratado em atmosfera de H<sub>2</sub>, o que é causado pela melhor remoção dos grupos oxigenados, em especial a completa remoção das ligações C=O, que ainda se fazem presentes no tratamento com atmosfera de Ar.

Métodos alternativos de aquecimento foram testados também por Zhu *et al.* (2010) e Eswaraiyah *et al.* (2011), que propuseram o uso de forno de micro-ondas e radiação solar

focada, respectivamente. O primeiro obteve área superficial de 263 m<sup>2</sup>/g e condutividade de 274 S/m, e apesar das propriedades obtidas estarem próximas das usuais, o material obtido foi testado na construção de capacitores, sendo obtido capacitores com 191 F/g a 150 mA/g de descarga de corrente, da mesma ordem dos valores obtidos para diferentes formas de grafeno. No segundo caso, a radiação solar causa um rápido aquecimento da estrutura (maior do que 100 °C/s) e o processo de exfoliação ocorre em menor temperatura (150-200 °C), sendo neste caso obtido um material com condutividade de 1494 S/m e observada uma redução na relação I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>, dada pelo espectro de Raman, de 1,16 para 0,2, indicando uma restauração das ligações de carbono *sp*<sup>2</sup>.

Uma série de métodos de redução foram comparadas por Luo *et al.* (2011) afim de definir os melhores índices para quantificar o nível de redução obtido em cada método. Neste estudo, a redução via térmica e via química seguida de recozimento mostraram os melhores resultados, sendo que os valores de condutividade elétrica obtida, respectivamente, foram de 232,1 e 267,8 S/m. Este índice foi considerado o de melhor avaliação para o grau de redução, pois o seu valor depende da remoção das funções oxigenadas, como também do grau de reconstrução da matriz gráfitica.

### **2.1.6 Simulações Atomísticas de Óxido de Grafite e Óxido de Grafeno**

O grande potencial de aplicação do óxido de grafite em estado normal e reduzido, associado à dificuldade de definir a estrutura química do material devido aos complexos processos de oxidação e posterior redução conforme discutido na seção anterior, motivou a utilização de metodologias computacionais para o melhor entendimento da estrutura do material. Simulações computacionais em nível atômico têm sido usadas para elucidar as características deste material, que por vezes parecem contra intuitivos nos resultados experimentais. Diversos fenômenos, desde a interação com solventes até o processo de redução, têm sido estudados com estas ferramentas, buscando um maior entendimento destes em nível molecular.

A composição detalhada do material, ou melhor, a localização e os tipos de grupos orgânicos presentes que resultam em estruturas de GO mais favoráveis do ponto de vista energético foram determinados através de cálculos da teoria do funcional da densidade (DFT) por Boukhvalov e Katsnelson (2008). Os autores observaram que uma estrutura com 75% dos átomos de carbono oxidados é mais estável do que aquelas com 25%, 50% e 100%. Nesta

porcentagem a fórmula química  $C_8(OH)_4O$  foi a considerada mais estável entre várias distribuições de hidroxilas e epóxis, sendo distribuídas dos dois lados da folha. Os grupos oxigenados causam uma mudança de hibridização das ligações de carbono, causando uma deformação no plano e aumentando o comprimento destas ligações de 1,42 para 1,54 Å, indicando uma transição  $sp^2$ - $sp^3$  no caráter das ligações C-C da estrutura de carbono. A presença destes grupos causam também uma mudança no comportamento eletrônico do material, tornando este isolante quando mais do que 25% dos átomos de carbono são oxidados.

Yan *et al.* (2009) obtiveram também as combinações dos grupos oxigenados que levam a estruturas com menor energia (mais favoráveis do ponto de vista termodinâmico), porém empregando uma supercélula de 5 x 5 células unitárias, totalizando 50 átomos de carbono contra apenas 8 do estudo anterior, permitindo assim mais possibilidades de distribuição. As configurações mais favoráveis foram aquelas com as funções agrupadas, onde a distorção estrutural vertical é mutuamente cancelada pelos pares vizinhos. A menor energia foi obtida com um par de hidroxilas e um par de epóxis, sendo uma unidade em cada lado da folha e cada um ligado ao carbono vizinho do próxima, assim possibilitando ligações de hidrogênio entre os grupos. Regiões oxidadas intercaladas com regiões não oxidadas, ambas da ordem de dois hexágonos, foram previstas, porém em temperaturas finitas estas dificilmente ocorrem, pois o processo de oxidação possivelmente leva à outras configurações fora do equilíbrio, limitado pela cinética.

A estrutura do óxido de grafite composta por dois domínios intercalados, um oxidado e o outro não, também foi considerada a mais estável por Kumar *et al.* (2014), que observaram uma diminuição da energia total obtida com o aumento da região oxidada, até o limite das duas possuírem o mesmo tamanho, conforme a Figura 2-14.a), sendo a estrutura com 3 colunas menos energeticamente favorável do que a com 6 colunas.

Estas configurações foram propostas baseadas em resultados experimentais, onde observou-se que após um recozimento térmico 80 °C por até 9 dias, o material não apresentava as funções distribuídas uniformemente, mas separadas em domínios oxigenados bem definidos. O mecanismo para tal estrutura ser obtida é apresentado na Figura 2-14.b). Neste é observado a difusão dos grupos orgânicos pela superfície carbônica, com energias de ativação de 0,83 e 0,3 eV para os grupos epóxi e hidroxila, respectivamente, sendo que em temperatura ambiente não são observados estes mecanismos, porém um aumento de temperatura facilita a sua ocorrência.

Os tamanhos de ligação foram calculados por Yan e Chou (2010), onde a ligação C-O das hidroxilas é de 1,47 Å e dos epóxis de 1,44 Å, sendo que as ligações C-C aumentam, respectivamente, de 1,42 Å para 1,48 e 1,51 Å. Neste são observadas também mudanças no comportamento estrutural e eletrônico causado por grupos isolados. Os grupos epóxi não causam distorção estrutural e diminuem a mobilidade eletrônica, porém não há abertura de *band gap* e o material continua a ser condutor. Por outro lado, os grupos hidroxila causam uma distorção estrutural e uma mudança do comportamento eletrônica para semicondutor, apresentando um pequeno *gap* de 0,14 eV.

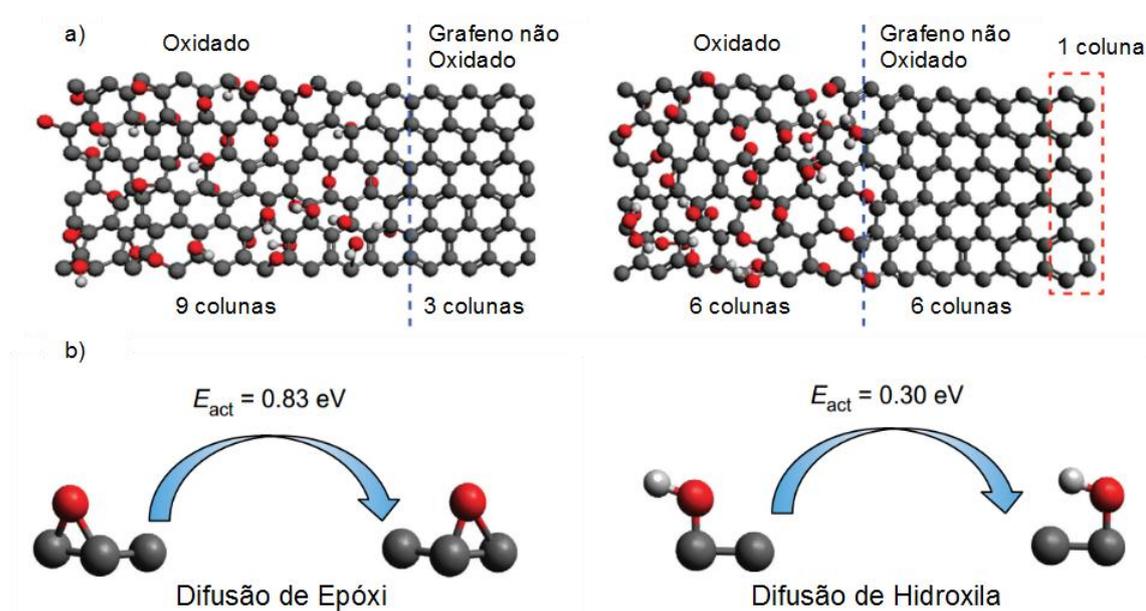


Figura 2-14 – a) Estrutura composta por dois domínios onde foi variado o número de colunas de cada um e b) mecanismo de difusão dos grupos orgânicos propostos. Adaptado de Kumar *et al.* (2014).

Na tentativa de explicar o motivo da ocorrência de fendas na estrutura durante o processo de oxidação, dividindo esta em partes menores, Li *et al.* (2006) propuseram o mecanismo de abertura dos grupos epóxi. Neste mecanismo, apresentado na Figura 2-15, os grupos epóxi isolados apresentam uma ligação C-C de 1,58 Å, porém quando há mais de 1 grupo epóxi no mesmo hexágono carbônico, a configuração mais estável ocorre com os grupos alinhados, nas posição 1 e 4 do anel, causando a quebra das ligações C-C, que ficam com uma distância de 2,3 Å, gerando assim as linhas de defeitos. É observada uma diferença energia de aproximadamente 1 eV por par de epóxis entre as duas configurações. A configuração alinhada pode ocorrer através da formação de um novo epóxi, causado pela

inserção de um átomo de oxigênio na estrutura, ou através da migração de outro epóxi já existente, que apresenta barreira energética de 0,83 eV.

Contudo, esta configuração de epóxios alinhados não explica a ruptura das lâminas, pois os átomos de carbono ainda são ligados pelas pontes de átomos de oxigênio. Baseado nisso, Li *et al.* (2008) observaram que uma vez formada, a cadeia de epóxios tem preferência por ser novamente oxidada, formando cadeias de pares de epóxios. Entretanto, nesta configuração, os pares de epóxios são menos estáveis do que pares de carbonilas, com uma diferença de energia de 0,48 eV e uma barreira de ativação de 0,76 eV. Porém se o par de epóxios é vizinho de um par de carbonilas, esta barreira cai para apenas 0,26 eV, causando assim uma reação em cadeia e formando as rupturas nas folhas. Apesar disso, a existência de carbonilas no plano de carbono é de difícil ocorrência, sendo o início do mecanismo mais provável de ocorrer nas bordas da folhas, onde este grupo é naturalmente encontrado.

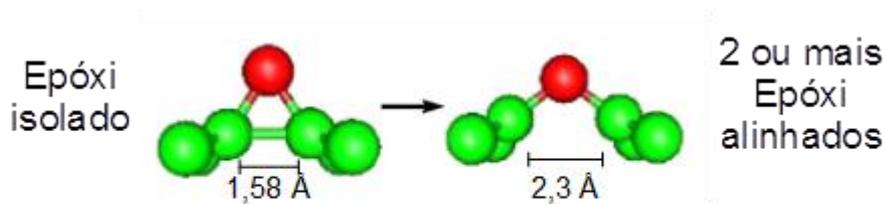


Figura 2-15 – Diferentes configurações do grupo epóxi quando isolado ou alinhado com seus vizinhos. Adaptado de Li *et al.* (2006).

As diferenças entre os modelos baseados em dados experimentais e os obtidos em cálculos teóricos, motivaram Lu *et al.* (2011) a explicar o porquê da configuração termodinamicamente mais estável não ser sempre obtida. Neste estudo foram comparadas as energias de ativação de mecanismos de difusão em diferentes cenários, onde mudavam-se as composições ao redor da função orgânica a ser avaliada. É observado que em diversas situações a barreira de energia é centenas de vezes maior do que a minimização de energia obtida. Desta forma, obtém-se configurações que são governadas pela cinética das reações de oxidação, correspondentes à mínimos locais de energia, cuja estabilidade foi confirmada após longas simulações, onde não foram observados eventos reacionais que modificariam a estrutura.

As propriedades estruturais do óxido de grafite foram estudadas por Medhekar *et al.* (2010), onde foi usada a metodologia de dinâmica molecular (MD), com o potencial interatômico ReaxFF, para simular 4 folhas de 3,4 x 3,0 nm<sup>2</sup> de óxido de grafeno com as

composições  $C_{10}O_1(OH)_1$  e  $C_{10}O_2(OH)_2$ , com as funções oxigenadas distribuídas aleatoriamente pelo plano de carbono. As distâncias interplanares foram de 5,1 e 5,9 Å para, respectivamente, as configurações menos e mais oxigenadas com 0% de concentração de água. Já com 26% (em peso) desta, a distância torna-se próxima de 9 Å para ambas configurações. Ligações de hidrogênio ocorrem entre as funções da mesma folha e de suas vizinhas, como também entre estas e as moléculas de água confinadas, com um comprimento de 2,55 Å.

Uma mudança no módulo de elasticidade do material de acordo com a sua umidade é observada, onde quanto maior esta for, maior é a queda da resistência mecânica do material. Com uma baixa oxidação, o valor desta propriedade é de 6,3 GPa para 0,9% em peso de água, contra 3,6 GPa para 25,5%, enquanto para um material altamente oxidado os valores são de 14,4 e 5,0 GPa, respectivamente. Esta é explicada pelas ligações de hidrogênio entre as camadas, em baixa umidade, serem entre os grupos aderidos à superfície, que são fixos. Contudo em altas concentrações de água contato entre as camadas é feita por ligações de hidrogênio entre os grupos orgânicos da superfície e moléculas de água, que apresentam mais graus de liberdade e possibilitam o movimento relativo das camadas.

Usando a mesma metodologia de simulações de MD reativa, Bagri *et al.* (2010a) estudaram a evolução dos grupos funcionais durante o processo de redução térmica do óxido de grafeno, para isto simulando o processo em uma temperatura de 1500 K em vácuo. Os grupos oxigenados iniciais permanecem na estrutura inalterados ou são convertidos em outros grupos, assim como também são liberados como moléculas gasosas.

Após o processamento é observada a formação de defeitos distribuídos dentro da matriz carbônica, onde a ligação C-C é quebrada resultando em um par composto por grupos carbonila ou hidroxila, que se mostram muito estáveis. Estes se formam quando dois grupos oxigenados são vizinhos, sendo estes de mesma natureza ou não. Conforme ilustrado na Figura 2-16, a exposição dos grupos iniciais ao tratamento em alta temperatura causa a dissociação da ligação de carbono gerando o defeito na estrutura, resultando na conversão do grupo epóxi para carbonila. Através destes mecanismos observa-se que defeitos no plano ocorrem, sem ser necessário um rearranjo para que os grupos fiquem em uma organização específica, pois são necessários apenas 2 grupos vizinhos.

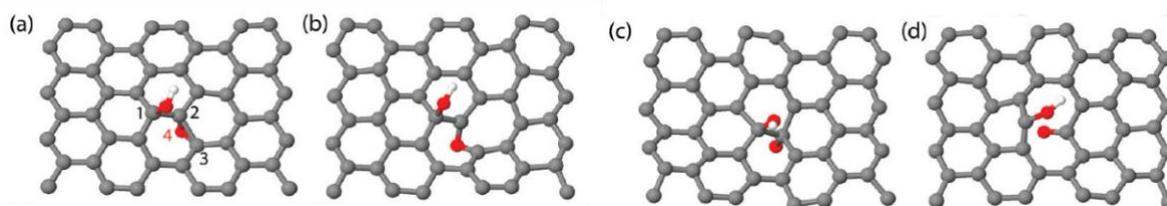


Figura 2-16 – Mecanismo de formação de defeito em alta temperatura quando uma hidroxila e um epóxi são ligados em átomos de carbono vizinhos. Adaptado de Bagri *et al.* (2010a)

Para compreender as mudanças estruturais que ocorrem durante o processo de redução térmica, Bagri *et al.* (2010b) avaliaram estruturas com composições de oxigênio (em peso) de 16,6% até 33% e com razões de epóxi para hidroxila de 1, 2/3 e 3/2, que foram expostas a temperaturas de 1000 a 3000 K. Neste observou-se a geração de diferentes grupos orgânicos, e o grau de desordem obtido foi proporcional ao nível de oxidação inicial. A dessorção de hidroxilas ocorre em menor temperatura do que a mesma dos grupos epóxi, abaixo de 1000 K e em 1500 K, respectivamente.

O aumento da temperatura causa uma maior remoção de oxigênio da estrutura e uma maior conversão do grupo epóxi para os grupos carbonila e éter (especificamente as moléculas pirano e furano), apresentadas na Figura 2-17. Estes grupos gerados se mostram muito resistentes ao tratamento térmico e dificultam a completa retirada dos átomos de oxigênio. Aplicando um recozimento do material em 1500 K e atmosfera de H<sub>2</sub>, observa-se uma remoção dos grupos mais estáveis e uma recuperação parcial das ligações de carbono rompidas durante o processo térmico.

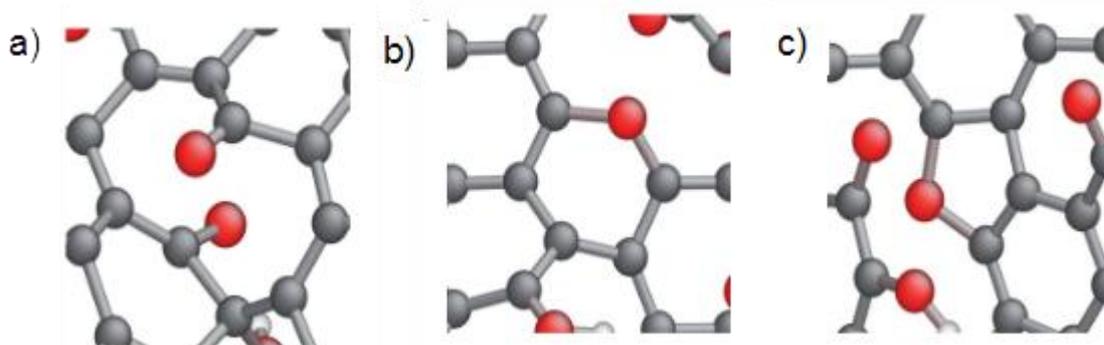


Figura 2-17 – Grupos orgânicos obtidos após o tratamento térmico do óxido de grafeno: a) carbonilas b) pirano e c) furano. Adaptado de Bagri *et al.* (2010b)

Para avaliar se o processo de recozimento recupera as ligações de carbono no óxido de grafeno reduzido, Rozada *et al.* (2015) modelaram este como sendo um plano de carbonos com defeitos pontuais, considerando que todo o oxigênio tivesse sido tirado, e conduziram simulações de MD com o potencial de Tersoff em temperaturas acima de 2000 K. Nestas

simulações, observou-se a migração de átomos de carbono entre as duas camadas defeituosas superiores e quatro inferiores sem defeitos (simulando um grafite), que foram possíveis devido a criação de ligações covalentes entre estas nas regiões do defeitos. Isto resultou em uma difusão interplanar que levou à formação de defeitos maiores e mais estáveis na folha de grafeno superior; e na inferior, que recebeu mais átomos de carbono em uma migração preferencial, estes defeitos foram eliminados, resultando em uma folha livre destes. Estes resultados demonstram que o processo de recozimento pode ser usado para obter lâminas de grafeno com alta recuperação da estrutura de carbono, originadas do óxido de grafeno reduzido.

Simulações de MD também foram usadas para avaliar a interação do óxido de grafite com outras espécies. Tang *et al.* (2015) estudaram a agregação em água de folhas de óxido de grafeno e sua versão reduzida, que usaram as fórmulas químicas  $C_{10}O_1(OH)_1$  e  $C_{30}O_1(OH)_1(COOH)_{0,5}$ , respectivamente. A presença dos grupos carboxila se deve às lâminas simuladas serem finitas, localizando-se nas bordas destas, conforme observado experimentalmente. É observado que duas lâminas inicialmente separadas se agregam, sem serem necessárias forças externas, onde as forças de van der Waals e ligações de hidrogênio governam o processo. As lâminas de óxido de grafeno reduzido apresentam maior velocidade de agregação e menor distância entre os planos, de 4,3 Å, contra os 5,0 Å obtidos para a versão não reduzida, após a completa saída de moléculas de água entre as lâminas, mostrando que após o processo de redução, o material diminui sua hidrofiliabilidade.

O mecanismo de difusão de moléculas de água pela estrutura do óxido de grafite ainda não está completamente elucidado. No trabalho experimental de Nair *et al.* (2012), é observado que membranas deste material são impermeáveis a líquidos, vapores e gases, porém uma permeação desimpedida para moléculas de água é observada, sendo que o mecanismo de difusão para estas é de passagem pelas regiões entre as lâminas. Através de simulações de MD observa-se que o fluxo ocorre em nanocapilaridades que ocorrem pela estrutura. Muscatello *et al.* (2015) propuseram que há regiões de fluidos confinados em monocamadas entre as lâminas e a principal barreira de energia deste fluxo ocorre na entrada da membrana, pois o permeado muda de uma fase volumosa para um confinada. Contudo, Devanathan *et al.* (2016) observam que as ligações de hidrogênio que ocorrem entre os grupos polares da estrutura e as moléculas de água permitem que apenas 21% do permeado tenha um escoamento livre. Concluindo assim que o modelo de transporte proposto anteriormente não é viável, pois resultou em um décimo dos fluxos observados experimentalmente.

Por fim, para avaliar a possibilidade do uso do óxido de grafeno reduzido como membrana de separação, Lin e Grossman (2015) utilizaram simulações de MD reativa para avaliar o tamanho dos defeitos obtidos na estrutura quando o material é exposto a diferentes temperaturas (1500, 2000, 2500 e 3000 K) e diversas composições iniciais, variando a razão dos grupos epóxi/hidroxila nos valores de 0,5, 1 e 2 e a concentração de oxigênio em 17, 25 e 33%. Foi observado um aumento do tamanho dos defeitos com o aumento dos três parâmetros analisados: o primeiro por uma maior temperatura causar uma maior formação de moléculas de CO<sub>2</sub>, o segundo pelo grupo epóxi possuir maior energia de dessorção e o terceiro por uma maior concentração inicial causar maiores deformações no plano e maior geração de CO<sub>2</sub>.

Isto mostra que é possível o controle do tamanho e densidade de poros nas membranas obtidas de acordo com as condições de processo. Estes poros mostraram-se no limite para a dessalinização de água, onde os menores tamanhos não permitiram o fluxo desta, apresentando fluxos de 2 a 27.4 L cm<sup>-2</sup>dia<sup>-1</sup>MPa<sup>-1</sup> e rejeições de sal de 99%. Esta membrana também se mostra conveniente para a purificação de gás natural, pois apresentou grande separação para o par CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> que apresentam apenas 0,5 Å de diferença em seus diâmetros cinéticos.

## 2.2 Simulações de Dinâmica Molecular Reativa

Dinâmica Molecular (MD) é um método de simulação em nível atômico, que considera os átomos de uma fase condensada modelado como um sistema de muitos corpos que interagem entre si, seguindo as leis da mecânica clássica. A partir das posições e velocidades iniciais de cada átomo, obtém-se as trajetórias atômicas ao longo de um intervalo de tempo a partir da integração numérica das equações do movimento para o sistema, de acordo com as equações abaixo:

$$m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^N F_{ij} \quad (2.1)$$

$$F_{ij} = \frac{-\partial U(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \quad (2.2)$$

com  $r_i$  sendo o vetor das posições,  $m_i$  a massa do átomo  $i$ ,  $r_{ij}$  a distância entre os átomos  $i$  e  $j$ ,  $F_{ij}$  a força de interação entre s átomos  $i$  e  $j$  e  $U(r_{ij})$  sendo o potencial de interação entre os átomos  $i$  e  $j$ . A força de interação entre dois átomos é dada pelo gradiente

da energia potencial de interação entre estes, resultando assim, em uma força resultante para cada corpo, que define a aceleração da partícula na direção desta (Frenkel; Smit, 2004).

As posições e velocidades dos átomos, obtidas ao longo da integração das equações do movimento são utilizadas para determinar propriedades de interesse do sistema, usando relações da termodinâmica estatística. Por exemplo, para determinação da temperatura, usa-se a Equação 2.3, em função da energia cinética média do sistema (Equação 2.4) e do número de graus de liberdade de movimento das moléculas. Para a Pressão, usa-se a Equação 2.5, a partir da expressão virial. Estas são estimadas a cada passo de tempo, dando as condições de um microestado, sendo que e a sua média, em um intervalo de tempo suficiente, fornece estimativas destas propriedades em níveis macroscópicos. Pode-se assim estimar as propriedades mensuráveis do sistema a partir das informações microscópicas obtidas.

$$T = \frac{2}{3Nk_B} \overline{E_{cin}} \quad (2.3)$$

$$\overline{E_{cin}} = \frac{1}{2N} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 \quad (2.4)$$

$$pV = NkT + \frac{1}{3} \left( \sum_{i<j}^N r_{ij} F_{ij} \right) \quad (2.5)$$

Naturalmente a integração das equações apresentadas leva à configurações no ensemble microcanônico, com um número de átomos, volume e energia constantes (NVE). Porém, podem-se obter configurações no ensemble canônico, com um número de átomos, volume e temperatura constantes (NVT), ou ensemble isobárico-isotérmico, com um número de átomos, pressão e temperatura constantes (NPT) (Rapaport, 2004). Para controlar a temperatura e pressão, são usados métodos chamados de termostatos e barostatos. Os termostatos são baseados em alterações diretas na velocidade dos átomos ou na reformulação da equação do movimento de forma a simular o contato com um banho a temperatura finita, enquanto os barostatos aplicam alterações no volume do sistema para variar a sua pressão (Rapaport, 2004).

Um dos mais populares métodos para controle da temperatura é o termostato de Nosé-Hoover. Este altera as equações do movimento de acordo com as Equações 2.6 e 2.7, onde o momentum da partícula  $i$  ( $p_i$ ) não é alterado apenas pela força resultante neste, mas também por uma contribuição artificial (que emula o contato com um banho termostático virtual). O parâmetro  $Q$  indica o “tempo de relaxação do controlador”, onde grandes valores resultam em menores oscilações da temperatura e menor troca de energia entre os sistemas, e  $\xi$  é a função

de fricção, com sua derivada definida pela Equação 2.7, onde  $T$  é a temperatura especificada para controle. Esta formulação garante que a energia total do sistema (sistema simulado e banho térmico) é conservada, e que o sistema apresente distribuições de energias/velocidades referentes ao ensemble canônico NVT (Hoover, 1985). Para o controle da pressão, as equações do barostato de Nosé-Hoover são similares aos apresentados, porém, são variadas as dimensões da caixa de simulação e as posições atômicas são reescaladas, para obter a pressão desejada (Tuckerman *et al.*, 2006).

$$\frac{dp_i}{dt} = F_i - \frac{1}{Q} \xi p_i \quad (2.6)$$

$$\frac{d\xi}{dt} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} - \frac{3}{2} N k_B T \quad (2.7)$$

O potencial de interação interatômica é a função que define a energia potencial entre os átomos do sistema, contemplando interações intra- e intermoleculares. Os potenciais interatômicos são classificados de acordo com o número de átomos requeridos para a avaliação da energia potencial: os potenciais de pares, que consideram apenas a interação entre pares de corpos, e os potenciais de muitos corpos, que tem contribuições em função de três corpos ou mais.

Os potenciais de pares são tipicamente usados para descrever as forças intermoleculares entre os átomos e o estiramento de ligações químicas. Os potenciais mais comuns para descrição das interações intermoleculares de van der Waals (envolvendo átomos neutros) são os de Lennard-Jones (Lennard-Jones, 1924) (Equação 2.6) e o de Morse (Morse, 1929) (Equação 2.7). O primeiro é o mais empregado em simulações de dinâmica molecular devido à necessidade de apenas dois parâmetros e seu baixo custo computacional. Neste o parâmetro  $\sigma$  é em dimensões de comprimento e corresponde à distância em que a energia potencial é zero, sendo que na distância  $2^{1/6}\sigma$  esta apresenta seu valor mínimo de energia, que é o valor do parâmetro  $\epsilon$ . No potencial de Morse, há mais um parâmetro na fórmula, permitindo uma melhor modelagem das interações em certos sistemas, que não são bem descritos pelo anterior, sendo que neste o parâmetro  $D_0$  corresponde é a energia mínima obtida na distância  $r_0$  e o parâmetro  $\alpha$  controla a largura do poço de energia, mudando assim a forma da curva.

$$U(r_{ij}) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.6)$$

$$U(r_{ij}) = D_0 \left[ e^{-2\alpha(r_{ij}-r_0)} - 2e^{-\alpha(r_{ij}-r_0)} \right] \quad (2.7)$$

Estes dois potenciais apresentam um ponto de mínimo de energia na distância de equilíbrio. São então compostos por uma parcela repulsiva, que aumenta bruscamente a energia quando os átomos se aproximam abaixo da distância de equilíbrio, e uma parcela atrativa, em distâncias maiores que a de equilíbrio. Quando a distância entre estes é muito maior do que  $r_0$  a soma das contribuições tende a zero, resultando em uma energia de interação desprezível.

As energias de interação entre partículas com carga podem ser determinadas pela equação de Coulomb (Equação 2.8). Neste  $C$  é a constante de conversão de energia,  $\epsilon$  a constante dielétrica e  $q_i$  e  $q_j$  são as cargas de cada átomo, onde observa-se que a carga destes que define se será uma força atrativa ou repulsiva. Algumas modificações neste potencial são sugeridas, como a implementação de uma relaxação exponencial para modelar a filtração eletrostática causada por corpos carregados em um fluido (Kebinski *et al.*, 2000).

$$U(r_{ij}) = \frac{Cq_iq_j}{\epsilon r} \quad (2.8)$$

Para evitar custos computacionais de ordem quadrática com o número de átomos do sistema, são utilizadas distâncias de corte para estas interações. Estas são definidas para distâncias tal que a interação se torne desprezível, sendo que se a distância é maior que a de corte, o valor da interação é zero. Esta estratégia mantém assim o custo computacional linear com o número de átomos do sistema.

Para modelar o estiramento de ligações químicas, são usados normalmente os potenciais harmônico (Equação 2.9) e o de Morse (Equação 2.10). O potencial harmônico apresenta o parâmetro energético  $K$  e a distância de equilíbrio  $r_0$ , sendo mais leve computacionalmente, porém, modela a energia da mesma forma para repulsão e para atração, o que pode levar a desvios quando há um grande estiramento das ligações (efeitos anarmônicos). O potencial Morse é usado exatamente como apresentado anteriormente (Eq. 2.4), porém o parâmetro  $r_0$  corresponde neste caso à distância de equilíbrio da ligação. Este tem a vantagem de prever uma mudança de energia mais gradual durante o estiramento, pois este permite determinar uma energia de dissociação da ligação, o que no potencial harmônico resulta em uma energia infinita, assim modelando de forma mais realista ligações químicas.

$$U(r_{ij}) = K(r - r_0)^2 \quad (2.9)$$

$$U(r_{ij}) = D_o(1 - e^{-\alpha(r-r_0)})^2 \quad (2.10)$$

Os potenciais de pares não são suficientes para descrever as geometrias apresentadas por moléculas e estruturas sólidas, então são utilizados os potenciais de muitos corpos. Estes apresentam contribuições que não dependem de apenas dois corpos, como o ângulo entre duas ligações (deformação angular), que dependem de três átomos, ou os ângulos de torção (formação de diedros) entre três ligações que dependem de quatro átomos. Apesar de levarem em conta a posição de mais átomos, a formulação deste continua simples, sendo computado os ângulos entre estes e a energia é dada pela diferença deste para um ângulo padrão.

A soma destas contribuições individuais formam os tradicionais “campos de força”, existindo diversos disponíveis na literatura, cada qual com uma formulação desenvolvida para a descrição de certos sistemas. Um exemplo é o campo de força AMBER (Cornell *et al.*, 1995) desenvolvido para a modelagem de proteínas, ácidos nucleicos e moléculas orgânicas. A sua formulação é apresentada na Equação 2.11, onde observa-se a soma explícita de cada tipo interação mencionada anteriormente, sendo que esta formulação é seguida por diversos campos de força, com pequenas modificações.

$$\begin{aligned} U(r_{ij}^N) = & \sum_{\text{Ligações}} K_b (l - l_0)^2 + \sum_{\text{Ângulos}} K_a (\theta - \theta_0)^2 \\ & + \sum_{\text{Torsões}} \sum_n \frac{1}{2} V_n [1 + \cos(n\omega - \gamma)] \\ & + \sum_{\text{Interatômicos}}^{j=1} \sum_{i=j+1}^N \epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{Cq_i q_j}{\epsilon_0 r_{ij}} \end{aligned} \quad (2.11)$$

Estes campos de força descrevem bem a estrutura e interação de diversos sistemas, porém a estrutura atômica das moléculas (conectividade dos átomos, topologia) são definidas no início da simulação e não tem possibilidade de se alterarem ao longo da simulação. Devem-se então ser especificadas na configuração inicial todas as ligações, com quais átomos estas se formam e qual seu comprimento de equilíbrio e energia de estiramento, da mesma forma deve ser feito para as torsões e ângulos. Esta é uma boa opção se não se deseja observar formação ou quebra de ligações químicas, pois mesmo em condições extremas, não ocorrerão reações que alterem a estrutura.

Para o potencial prever estes eventos reativos é necessária uma formulação que permita a mudança destes parâmetros ao longo da simulação. Esta característica foi obtida

com a implementação do conceito de ordem de ligação, proposta inicialmente por Abell (1985), devido à dificuldade de parametrizar todos os estados do silício cristalino. Este consistia em alterar um parâmetro, para mudar a forma do potencial de Morse, de acordo com o número de átomos vizinhos, definidos por estarem a uma distância menor que um valor de corte. Desta forma, é possível permitir a mudança da natureza das ligações químicas ao longo da simulação.

Com este conceito, Tersoff (1988) propôs um novo formato de campo de força, onde há a soma de uma parte atrativa e uma parte repulsiva. A parte atrativa é multiplicada pela ordem de ligação, que é determinada em função do número de vizinhos do átomo, da distância destes vizinhos e dos ângulos entre estes.

Este potencial teve sucesso na simulação de silício em fase sólida, com vários conjuntos de parâmetros disponibilizados para a obtenção de diferentes propriedades deste composto (Tersoff, 1988b). Porém a forma das curvas de dissociação não eram ajustáveis a outros elementos e, nesta formulação, não foram incluídas forças de maior alcance entre átomos não ligados quimicamente, que apresentam baixa influência na estrutura do silício, mas dificultou a sua extensão para outros sistemas.

Usando uma formulação similar, Brenner (1990) desenvolveu um potencial reativo para descrever a deposição química em fase vapor de hidrocarbonetos em superfícies de diamante, chamado de *Reactive Empirical Bond Order* (REBO). O formato das equações se manteve, porém termos foram adicionados para descrever átomos de diferentes elementos (carbono e hidrogênio), cada qual com diferentes ordens de ligação.

Também foram adicionados termos para descrever sistemas com ligações duplas conjugadas, que são interações não locais ocorrendo fora do parâmetro de corte. Através destes foi permitida, também, a presença de radicais, permitindo a modelagem de defeitos na rede cristalina de carbono. Os parâmetros foram estimados primeiramente com dados de substância com cada elemento (diamante, grafite) e, então, parâmetros adicionais foram estimados com dados de diversos hidrocarbonetos, onde as energias de ligação foram determinadas através da energia de atomização molecular para diferentes espécies.

A aplicação deste potencial ficava restrita a sólidos e moléculas isoladas ou em reação, sem a contabilização de forças de natureza não ligante (interações de van der Waals). Então, Stuart *et al.* (2000), propuseram o *Adaptive Intermolecular REBO* (AIREBO), onde adicionaram as interações entre átomos não ligantes e energia de ângulos de diedros, permitindo a descrição do comportamento de fases condensadas de hidrocarbonetos como sólidos (grafite, diamante), líquidos e polímeros.

Usando o mesmo conceito de ordem de ligação, com as ligações químicas baseadas na distância entre os átomos vizinhos, van Duin *et al.* (2001), propuseram o *Reactive Force Field* (ReaxFF). Este representa a ordem de ligação como a soma da contribuição de ligações simples, duplas e triplas em uma forma exponencial, sem descontinuidades em seu formato. Esta característica permite a estimação dos parâmetros para dissociação e formação de ligações e de caminhos de reação, como a energia de intermediários, através de resultados de mecânica quântica, onde são estimadas as energias ao longo do caminho de reação para as espécies intermediárias nos mecanismos.

O cálculo da energia potencial de acordo com o ReaxFF é dado pela equação 2.12:

$$E_{sistema} = E_{ligação} + E_{penalidade} + E_{ângulo} + E_{torsão} + E_{vdWaals} + E_{Coulomb} + E_{específica} \quad (2.12)$$

A energia de ligação  $E_{ligação}$  é diretamente definida pela ordem de ligação, e a energia de penalidade  $E_{penalidade}$  é usada para evitar a sobrecoordenação dentro dos limites da camada de valência de cada elemento, sendo que se este apresenta menos ligações, são consideradas ligações  $\pi$ . De acordo com a ordem de ligação obtida, são definidos os parâmetros para as energias de ângulo e torsão  $E_{ângulo}$  e  $E_{torsão}$ , que são suavemente diminuídas em uma quebra de ligação. As energias intermoleculares são contabilizadas para todos os átomos e são blindadas mantendo o seu valor constante em distâncias que apresentassem grande repulsão, sendo que as forças de van der Waals  $E_{pvdWaals}$  são modeladas pelo potencial de Morse e as interações eletrostáticas são representadas pelo potencial de Coulomb  $E_{Coulomb}$ . A  $E_{específica}$  permite adicionar alguma contribuição específica à soma da energia que não pode ser representada pelas contribuições.

A parametrização inicial proposta descrevia apenas hidrocarbonetos. A geometria, calor de formação, dissociação de reações e caminhos de reação para pequenas moléculas foram bem descritos, quando comparados à informações de química quântica, prevendo, assim, mudanças associadas à estrutura eletrônica (ligações químicas) do material usando cálculos clássicos com um potencial empírico, evitando a necessidade de cálculos quânticos. Desta forma, mesmo este sendo de 10-50 vezes mais pesado computacionalmente que outros potenciais clássicos comuns, permite a simulação de cálculos reacionais em sistemas de milhares de átomos, reduzindo o custo computacional em uma ordem de  $10^4$  vezes em comparação à cálculos quânticos, permitindo assim a implementação deste em sistemas com

milhares de moléculas, e conseqüentemente cálculos de engenharia fidedignos em escala atômica (Russo Jr. e van Duin, 2011).

A relativa facilidade de estimação de parâmetros usando cálculos de primeiros princípios fez surgir uma grande variedade de parametrizações do potencial, de forma a descrever sistemas contendo a maioria dos elementos das quatro primeiras linhas da tabela periódica. Alguns elementos, porém, são muitas vezes parametrizados para sistemas e reações muito específicas, não sendo práticos para aplicação em diferentes situações ou interação com outros elementos, tendo sempre que ser verificado se há alguma parametrização para a aplicação desejada (Senftle *et al.*, 2016). Algumas destas extensões do potencial são apresentadas a seguir.

Uma reparametrização do potencial para descrever sistemas com os elementos C/H/O/N foi feita por Strachan *et al.* (2003). Estes estudaram nitraminas, em específico as reações iniciais causadas por choques mecânicos na molécula de alta energia RDX. Foram usadas informações de estabilidade de estruturas, como também as suas reações de deterioração, para a estimação dos parâmetros. Para os mesmos elementos, Strachan *et al.* (2005) reparametrizaram e modificaram o potencial para a decomposição térmica da molécula RDX, onde foram necessárias adições de termos para a descrição de pares de elétrons isolados e terminais de ligações triplas, que ocorrem nos elementos O e N. Para estimação dos parâmetros foram usadas mais de 1600 moléculas e 40 reações, com caminhos diferentes de decomposição, gerando diferentes produtos.

Para testar esta parametrização, o processo foi avaliado em variadas condições de densidade, de 0,21-2,11 kg/dm<sup>3</sup>, e temperatura, de 1200-3000 K, onde verifica-se que uma densidade e temperatura maiores aumenta a velocidade de transformação química do material, sendo que ocorrem diferentes mecanismos de acordo com as condições, resultando em diferentes produtos. As energia de ativação, de 23 kcal/mol (em 2,11 kg/dm<sup>3</sup>) e 26,6 kcal/mol (em 0,21 kg/dm<sup>3</sup>) para as reações de decomposição são próximas das experimentais para este tipo de material.

Diversas outras parametrizações surgiram, como no trabalho de van Duin *et al.* (2003), realizada para os elementos silício e oxigênio, com o objetivo de prever a estrutura e quebras de ligação no óxido de silício. Partindo destes parâmetros, Chenoweth *et al.* (2005) estenderam o potencial para permitir a modelagem de sistemas Si-O-C-H, que foi utilizado para estudar os eventos da degradação térmica do polímero polidimetilsiloxano (PDMS).

Algumas parametrizações adicionam elementos para serem usados como catalisadores na ocorrência de reações desejadas. Nielson *et al.* (2005) descreveram sistemas com os

elementos C, H, Ni, Cu e Co, para observar a formação catalítica de nanotubos de carbono. Observou-se que Co e Ni levam à formação de estruturas de carbono ramificadas que podem resultar na formação de nanotubos, em conformidade com o observado experimentalmente. Da mesma forma, Chenoweth *et al.* (2008a), descreveram estruturas com os elementos C, H, O e V, para descrever a desidrogenação de hidrocarbonetos catalisada por óxido de vanádio. Nesta observou-se a conversão de moléculas de metanol em formaldeído, em concordância com experimentos.

Chenoweth *et al.* (2008b) propuseram uma parametrização para os elementos C, H e O para observar os eventos da oxidação de hidrocarbonetos. Neste foram otimizadas as propriedades estruturais e energéticas de diversos compostos com os elementos C/H/O e caminhos de reação para a oxidação destes compostos. Para teste desta, moléculas com diferentes graus de dificuldade de oxidação, como propeno, metano e benzeno, foram expostos à uma atmosfera de moléculas de O<sub>2</sub> em uma temperatura de 2500 K. Obteve-se mecanismos de reação de acordo com o esperado teoricamente e com resultados quânticos, apresentando reações endo e exotérmicas, com diferentes energias de ativação, sendo que ao final é obtido um sistema sem o hidrocarboneto inicial e com moléculas de CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O. Ainda, observa-se uma diminuição da energia potencial do sistema, caracterizando a combustão como uma reação exotérmica.

Esta parametrização simula complicados caminhos de reação e pode ser usada para o entendimento da combustão de diferentes compostos e melhorar modelos de combustão. Cheng *et al.* (2012) avaliaram a oxidação de tolueno em altas temperaturas (2500-3500 K), diferentes razões de equivalência de oxidante e diferentes densidades, (0,05 a 0,35 kg/dm<sup>3</sup>). Observa-se que a combustão destes inicia com reações endotérmicas, para então depois ocorrerem reações exotérmicas, resultando uma redução da energia potencial, onde a temperatura acelera o processo de oxidação. Baseado nas concentrações dos reagentes, foram estimadas constantes de reação para cada condição estudada, com a variação do valor deste com a temperatura, sendo obtidos valores da energia de ativação de 47,62 a 86,76 kcal/mol dependendo da densidade, de acordo com resultados experimentais de 55,2 e 61,1 kcal/mol, obtidos com diferentes técnicas.

Da mesma forma, Wang *et al.* (2011) analisaram a combustão e a pirólise de moléculas de n-dodecano. Neste foram usadas temperaturas de 2000 a 3000 K e densidades de 0,08, 0,17 e 0,33 kg/dm<sup>3</sup>. A temperatura mostrou um aumento da conversão dos reagentes em ambos processos, onde a temperatura de 2200 K foi a mínima para observar eventos reativos. A densidade diminui o tempo de inicialização e aumenta a ocorrência das reações de

decomposição. São obtidas energia de ativação para as reações de pirólise de 56,37-66,14 kcal/mol de acordo com a densidade, dentro do obtido experimentalmente de 61,32 kcal/mol. A pirólise e combustão de carvão lignito foi analisada por Bhoi *et al.* (2014). Aplicando temperaturas de 2000 a 4000 K, observaram que a reação de oxidação é exotérmica e a de pirólise é endotérmica, sendo que ambas tem a sua evolução acelerada com o uso de altas temperaturas.

Uma nova contribuição de forças interatômicas foi implementada por Liu *et al.*(2011), que propuseram um gradiente gradual da forças de atração de van der Waals, gerando o ReaxFF-1g (*low gradient*). Esta nova contribuição é devido a descrição de forças dispersivas de London em sólidos não ser bem descrita nos níveis práticos de cálculos de DFT, sendo os parâmetros do potencial ReaxFF estimados por estes dados. Os parâmetros iniciais foram os de Strachan *et al.* (2005), mantendo então, todos os eventos reativos daquele, e adicionando os parâmetros para a descrição das forças adicionadas. Esta implementação foi testada no volume de equilíbrio de cristais estáveis (como grafite e polietileno) e de materiais energéticos (como RDX e PETN), resultando em uma diminuição dos erros médios destas propriedades de 18,5 para apenas 4,2%. Também foi melhorada a descrição de transições de fases cristalinas de acordo com a pressão exercida nos cristais.

### 3 CAPÍTULO III - METODOLOGIA COMPUTACIONAL

Para conduzir os estudos propostos neste trabalho, foram empregadas simulações de dinâmica molecular reativa. Os procedimentos para a realização destas podem ser separados em três etapas: construção da configuração inicial, execução da simulação e, por fim, pós-processamento e análise dos resultados. Estas serão melhor explicadas e incluídas no contexto deste trabalho a seguir.

#### 3.1 Geração das Configurações Iniciais

Na etapa de construção da configuração inicial, são definidas as posições atômicas usadas como condição inicial das simulações. A definição do número de átomos e estrutura atômica do sistema (dimensões, moléculas presentes, estrutura cristalina ou amorfa inicial), entre outros detalhes, são definidas nesta etapa. A construção destas estruturas apresenta diferentes dificuldades em função do sistema modelado. São mais simples quando são usadas distribuições atômicas comuns, como estruturas cristalinas bem definidas, ou quando são sistemas cujas propriedades mensuradas independam da distribuição inicial proposta, como na simulação de sistemas gasosos. Por outro lado, são mais complexas quando deseja-se construir sólidos com configurações não triviais, propor modificações em estruturas conhecidas, propor novos materiais, quando se deseja criar defeitos ou adicionar heteroátomos em cristais, ou quando deseja-se misturar diferentes moléculas, como em um sistema com um sólido com moléculas aderidas na superfície. Dependendo da natureza do sistema a ser investigado, esta pode ser uma etapa muito dispendiosa, e qualquer inconsistência pode causar problemas no seguimento do trabalho.

Para a criação das estruturas de camadas de óxido de grafeno, utilizadas no Capítulo IV, partiu-se de uma folha de grafeno com dimensões apropriadas. Para distribuir os átomos de oxigênio e hidrogênio na superfície da folha foi criada uma rotina no software Scilab, a qual aleatoriamente selecionava átomos de carbono para então anexar grupos funcionais oxigenados (hidroxila e epóxi), distribuídos por ambos os lados da folha, em uma quantidade tal que resultasse em uma composição molecular previamente definida.

Estas folhas de óxido de grafeno foram usadas nas simulações de forma isolada ou usadas para a construção da estrutura de óxido de grafite. Para esta última, as folhas foram empilhadas na direção normal à sua superfície com uma separação inicial de 8 Å. Foram

usadas três folhas diferentes para compor o material, com a mesma composição, porém com diferentes distribuições aleatórias das funções orgânicas. Na Figura 3-1 é apresentada a configuração inicial para as folhas de óxido de grafeno e para o óxido de grafite (Figura 3-1.c), evidenciando a separação entre as suas camadas. Em todos os casos, a estrutura é submetida a um processo de relaxação estrutural previamente à condução dos testes.

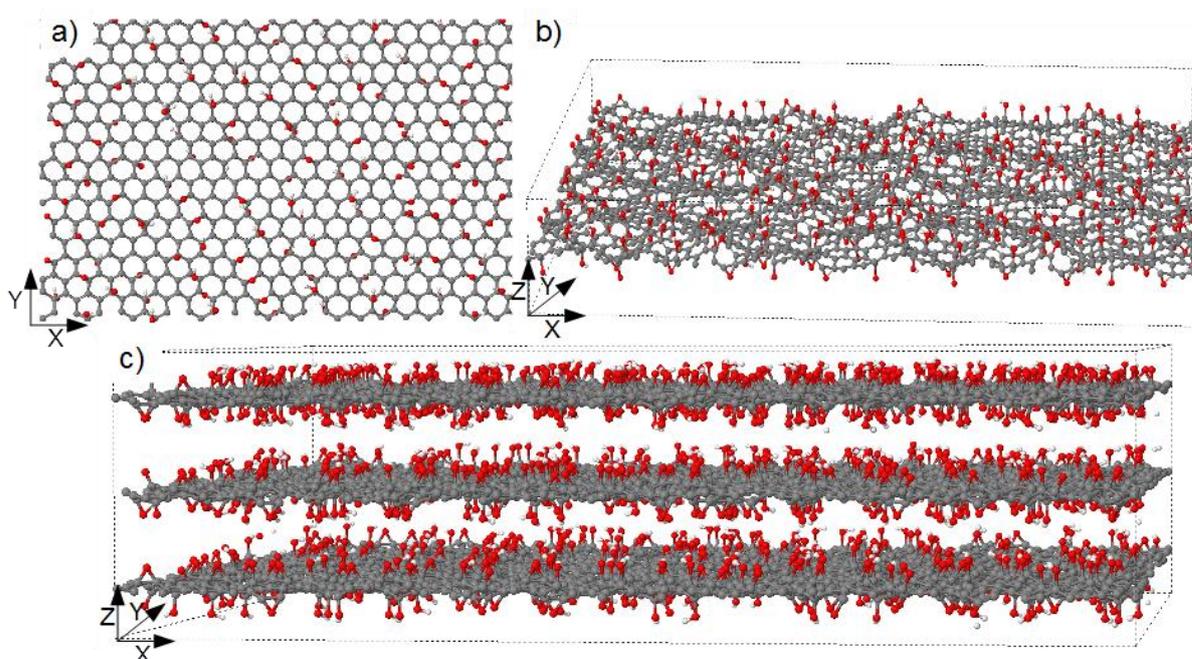


Figura 3-1 – Configurações construídas para condição inicial das simulações de uma camada óxido de grafeno em a) visão superior e b) visão lateral e para as simulações de óxido de grafite em c). Átomos de carbono são coloridos em cinza, átomos de oxigênio em vermelho e átomos de hidrogênio em branco.

As fronteiras da caixa de simulação foram consideradas periódicas em todas as situações. Desta forma, as folhas de óxido de grafeno não apresentavam bordas, simulando assim uma folha infinita (nas direções X e Y), onde a folha liga-se com suas imagens periódicas, apresentadas na Figura 3-2.i) com a indicação (a) para a folha simulada e (b) para as suas imagens periódicas. São apresentadas as imagens periódicas apenas na direção X e Y, mas estas também ocorrem nas diagonais destas direções, que não são apresentadas. Porém, na direção normal à superfície (eixo Z) foi mantida uma distância de 20 Å para não haver interação com sua imagem superior ou inferior. Esta distância poderia ser maior, contudo, foi escolhida para evitar a formação de uma fase gás com densidade muito baixa, facilitando a interação dos gases com a estrutura durante o processo.

Para o óxido de grafite foram mantidas estas condições nas direções X e Y e alterou-se na direção Z, de modo a formar um sistema multicamadas infinito. Para tanto, foi alterada a dimensão em Z tal que a distância entre a camada superior e a inferior ficasse igual à especificada entre os pares de folhas, inicialmente definida como 8 Å. Esta interação pode ser melhor entendida na Figura 3-2.ii), onde é apresentada estrutura de GO simulada (identificados com a) e suas respectivas imagens causadas pelo uso de condições de fronteira periódicas (identificados com b). Nesta são mostradas apenas as imagens na direção normal (direção Z) às folhas do material, sendo que a superfície foi modelada da mesma forma que para o óxido de grafeno, caracterizando-o como um sistema infinito em todas as direções.

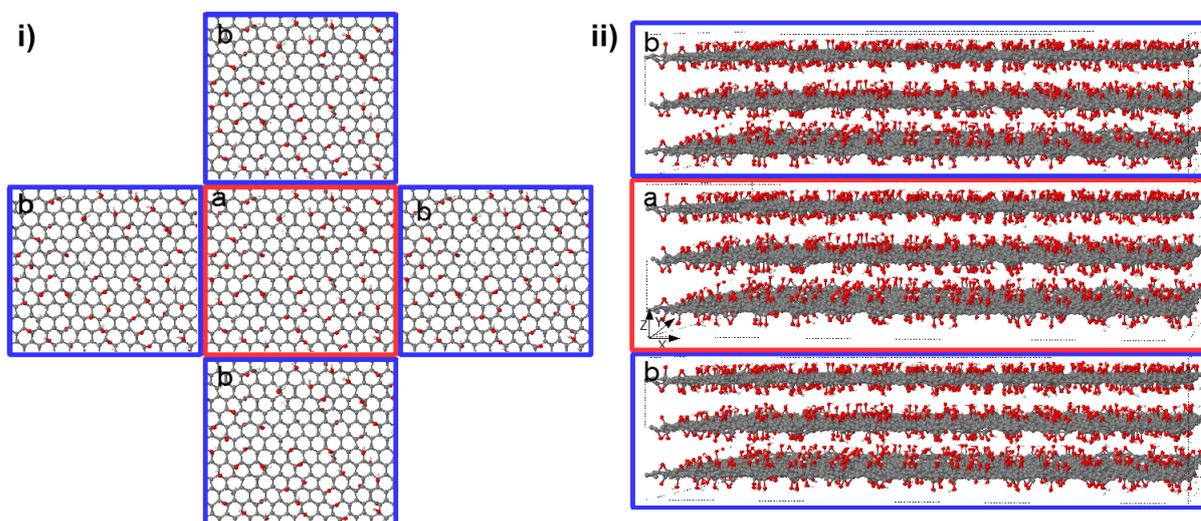


Figura 3-2 – Sistemas modelados para a i) folha de óxido de grafeno e ii) óxido de grafite, onde ao centro (a) são as configurações simuladas, e nas laterais as suas imagens periódicas de interação (b) devido à condição de fronteira periódica.

### 3.2 Detalhes do Procedimento de Simulação

Durante a execução das simulações, é feita a resolução das equações do movimento a partir da condição inicial fornecida, do potencial interatômico escolhido e das condições de temperatura e pressão impostas no sistema, controladas através de termostatos e barostatos. O passo de tempo escolhido em cada caso (apresentado nos capítulos a seguir) foi selecionado baseado em estudos prévios, de modo a capturar a dinâmica de forma precisa com um custo computacional razoável.

Para a execução destas foi usado o pacote computacional LAMMPS (Plimpton, 1995). Este foi escolhido por ser um programa de código aberto e possibilitar facilmente o uso de computação paralela (permitindo a ampliação do tamanho dos sistemas e a diminuição do tempo de simulação com o uso de diversos núcleos de processamento em paralelo). O LAMMPS é totalmente customizável em relação a modificações do algoritmo de cálculo e está em constante atualização para aprimorá-lo, como na implementação de novas arquiteturas de paralelização e novas ferramentas para condução e análise das simulações. Esta última mostra-se uma das mais importantes, pois o surgimento de novos potenciais interatômicos ou modificações destes, como também novos conjuntos de parâmetros para novos sistemas em antigos potenciais, torna necessária a constante atualização dos componentes do pacote.

A infraestrutura computacional utilizada para a realização dos cálculos foram as disponibilizadas pelo Centro Nacional de Supercomputação presente na UFRGS (CESUP-UFRGS) e pelo supercomputador Santos Dumont do Laboratório Nacional de Computação Científica (LNCC). Nestes foram usados desde 1 nó de computação (24 processadores) até 4 nós, dependendo do tamanho do sistema simulado, verificando sempre se a eficiência de paralelização era a melhor possível.

O potencial interatômico utilizado foi o potencial reativo ReaxFF, que permite a ocorrência de quebra e formação de ligações químicas ao longo da simulação, como desejado para observar as mudanças nos materiais. A parametrização utilizada para este estudo foi a disponibilizada por Liu *et al.* (2011), originalmente criada para o estudo da degradação de compostos orgânicos oxigenados e nitrogenados e aperfeiçoada para interações dispersivas de London em sólidos, incluindo assim os elementos C/H/O/N que são os componentes dos materiais em estudo e reações de natureza similar às dos estudos em questão.

O procedimento de simulação foi de primeiramente conduzir uma relaxação estrutural (à baixa temperatura), para então estabilizar as estruturas em temperatura ambiente. Após equilibradas, estas são submetidas às condições de pressão e temperatura desejadas. Para chegar nestas condições foram usados o termostato e barostato de Nosé-Hoover (Rapaport, 2004), que reformula as equações do movimento de forma a simular um contato com um banho térmico em uma temperatura desejada, e alterar as dimensões (volume) da caixa de forma a manter a pressão/tensão em uma ou mais direções dentro de um valor desejado. As constantes de amortecimento nas simulações foram de 100 fs para o termostato e  $1 \times 10^5$  fs para o barostato.

### 3.3 Pós-Processamento dos Resultados

As simulações foram conduzidas até que não houvesse variação significativa nas propriedades mensuradas. Então eram feitas diferentes análises nas trajetórias obtidas, para analisar as mudanças que ocorreram durante o processo. As posições atômicas e configurações obtidas foram visualizadas nos programas de visualização atômica Jmol e OVITO. Estes permitem uma análise visual direta da estrutura (morfologia da superfície do material, cristalinidade da estrutura, ocorrência de defeitos, etc.), assim como a identificação de mecanismos reacionais e transformações estruturais resultantes.

Para quantificar as mudanças observadas nos materiais obtidos (nos estudos em questão, associados ao processamento em altas temperaturas e pressões), foram desenvolvidas rotinas no software Matlab. Estas tinham o objetivo de observar a evolução das transformações através de métricas quantitativas (definidas nos capítulos a seguir), possibilitando a comparação de resultados obtidos sob diferentes condições de processo, visto que a simples visualização das trajetórias muitas vezes não permite tirar conclusões concretas. Um exemplo de algoritmo para análise das características estruturais e de composição do óxido de grafite submetido à pirólise em altas pressões (Capítulo IV), assim como da natureza das espécies gasosas formadas, é apresentada na Figura 3-3, onde observa-se que estas são semelhantes até a etapa de definição das ligações químicas, após cada uma faz uma análise e contagem particular para determinar o parâmetro buscado.

A rotina foi construída de forma sequencial e integrada. A partir da leitura de arquivo de coordenadas atômicas obtidos da simulação (no formato xyz ou cfg), são calculadas as distâncias entre cada par de átomos, de onde foi definida se havia ligação química entre estes, através da comparação com distâncias de corte definidas empiricamente para cada par de átomos. Estas foram definidas tomando como base, distâncias obtidas de cálculos do potencial utilizado, que resultavam na ordem de ligação desejada, caracterizando a existência de ligação química ou não. Após a construção de uma matriz com os átomos vizinhos (átomos ligados) de cada partícula, é possível e classificar os átomos de acordo com a quantidade e natureza destes ligantes.

Na classificação dos átomos de carbono, avaliou-se a quantidade de vizinhos para cada um destes, podendo apresentar 1, 2, 3, 4 ou nenhum vizinho, definindo de forma empírica a hibridização e a conectividade com outras espécies. Após foi feita uma contagem do número de vezes que cada classe aparecia, levando a uma medida da composição de carbono na

estrutura, em relação à natureza das ligações que formam ( $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ ). Para a contagem dos grupos oxigenados, foi feita uma classificação de cada átomo de oxigênio na estrutura de acordo com o seu número de ligantes. Adicionalmente foi feita uma análise destes ligantes, necessária, por exemplo, para diferenciar um grupo epóxi de um éter, pois os dois ligam-se à dois átomos de carbono, porém, o grupo epóxi possui estes átomos ligados quimicamente, enquanto no éter não há ligação. Após esta classificação é feita então a contagem de vezes que cada grupo aparece.

Para a contagem de moléculas e radicais formados no processo, primeiro foram identificadas as espécies presentes, agrupando todos os átomos que apresentavam vizinhos em comum. Após então foi feita a contagem do número de cada elemento nas moléculas construídas, obtendo assim a fórmula química da molécula (por exemplo  $CO_2$ ,  $H_2O$  e mesmo espécies maiores como  $C_{110}H_{20}O_{30}$ ). Torna-se possível então contar o número de moléculas iguais, chegando ao número de moléculas presentes de uma dada espécie.

Estas análises são feitas para cada arquivo de trajetórias atômicas obtido nas simulações. Após ser analisado o arquivo do último passo de tempo reportado, os dados obtidos são agrupados em função do passo de tempo e escrito em novos arquivos, para armazenamento eficiente dos resultados da análise, assim como também são construídos gráficos para observação da evolução das propriedades ao longo da simulação.

A rotina de contagem de moléculas teve seus resultados comparados com os retornados pelo comando de contagem de moléculas (*fix species*) do LAMMPS, esta última não foi utilizado em todos os resultados, pois deve ser feita ao mesmo tempo que a simulação. Esta comparação é importante pois a definição de ligação química, nas rotinas desenvolvidas, foi feita especificando um tamanho de ligação de corte, enquanto os resultados do comando *fix species* baseiam as ligações em função da ordem de ligação, fornecido pelo potencial interatômico. Diversas análises proporcionadas por estas rotinas serão apresentadas na seção de resultados.

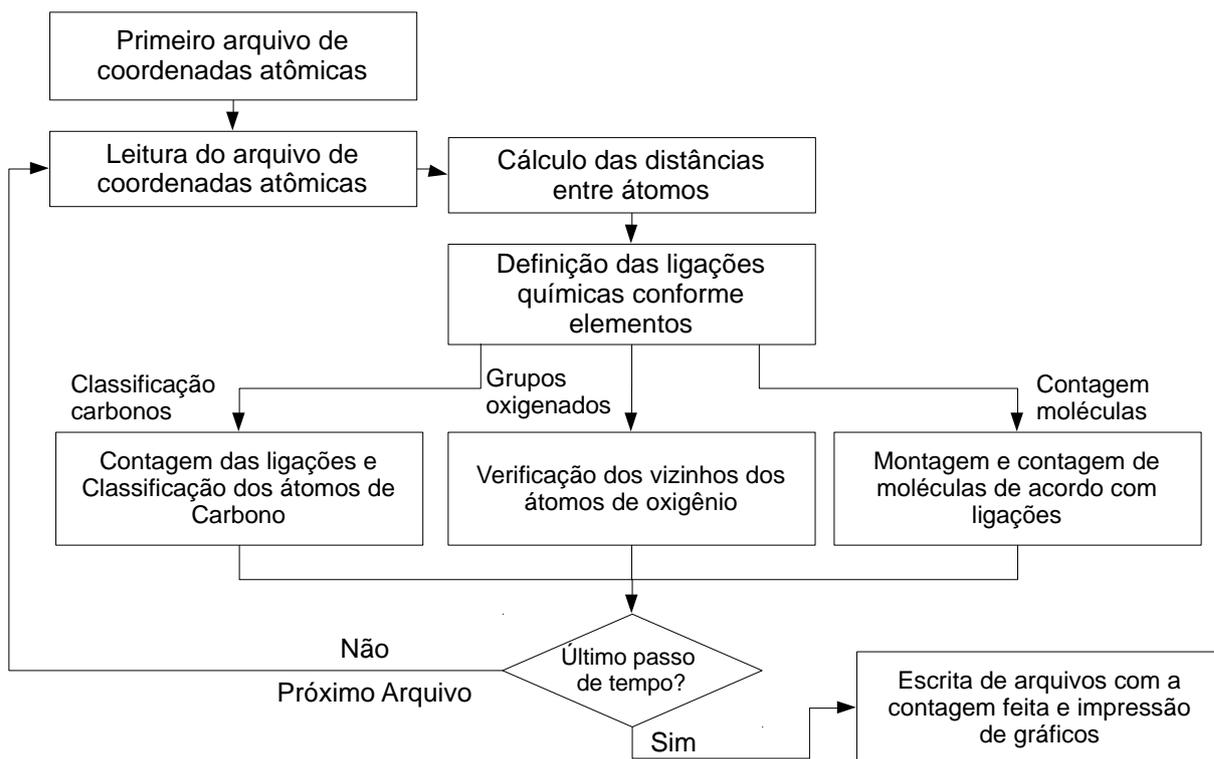


Figura 3-3 – Diagrama da estrutura das rotinas construídas para a análise quantitativa dos resultados.

## 4 CAPÍTULO IV - RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados o estudo de caso com informações experimentais sobre o processamento de óxido de grafite, que guiam este trabalho teórico, e os resultados obtidos para as simulações de óxido de grafite, sendo a discussão feita ao longo da apresentação destes. Será primeiro apresentado o estudo de caso, com os resultados experimentais mais relevantes. Após serão apresentadas as estruturas construídas para as simulações, com suas propriedades iniciais. Os resultados são divididos em duas seções para as estruturas estudadas: uma com as simulações de uma lâmina de óxido de grafeno isolada, outra com as simulações para uma estrutura de óxido de grafite.

Nestas duas seções de resultados serão apresentadas as condições de processamento empregadas, os eventos observados durante a simulação, com a análise qualitativa (morfológica) e quantitativa da estrutura ao longo da simulação e da final obtida. Estes resultados foram comparados com o esperado teoricamente, por informações apresentadas na revisão bibliográfica, e com resultados experimentais apresentados no estudo de caso (seção 4.1).

### 4.1 Estudo de caso: Óxido de Grafite Sob Altas Pressões e Temperaturas

Em experimentos conduzidos no laboratório de altas pressões (LAPMA) do Instituto de Física da UFRGS (da Silva, 2018), amostras de óxido de grafite foram processadas em uma câmara de alta pressão do tipo toroidal, sob diferentes pressões (ambiente, 2,5 e 7,7 GPa) e em um grande intervalo de temperaturas (25, 300, 600, 900, 1200 e 1500 °C). O objetivo deste estudo era observar as mudanças que ocorrem no material quando submetido à altas temperaturas e altas pressões simultaneamente. O material inicial e resultante do processamento foi caracterizado por espectroscopia Raman e infravermelho (FTIR), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS).

As morfologias do material inicial e após o processamento podem ser observadas nas imagens de MET apresentadas na Figura 4-1. Pode-se observar também o tamanho das folhas que compõem o material. Estas possuem originalmente tamanho da ordem de 1 µm (Figura

4-1.a), e após o processamento em pressão ambiente e alta temperatura, é observado que estas folhas se mantêm praticamente íntegras (Figura 4-1.c), possuindo as mesmas dimensões. Porém, quando aplicada a pressão de 7,7 GPa, observa-se a formação de pequenos grãos arredondados de dimensão de 0,1  $\mu\text{m}$  (Figura 4-1.b), indicando que houve um corte das folhas originais, que não são mais observadas. Para a pressão intermediária de 2,5 GPa (que não tem imagens de MET aqui apresentadas), é observado um resultado próximo ao da pressão ambiente, com folhas bem definidas de tamanho próximo das originais, porém com alguns poucos grãos formados.

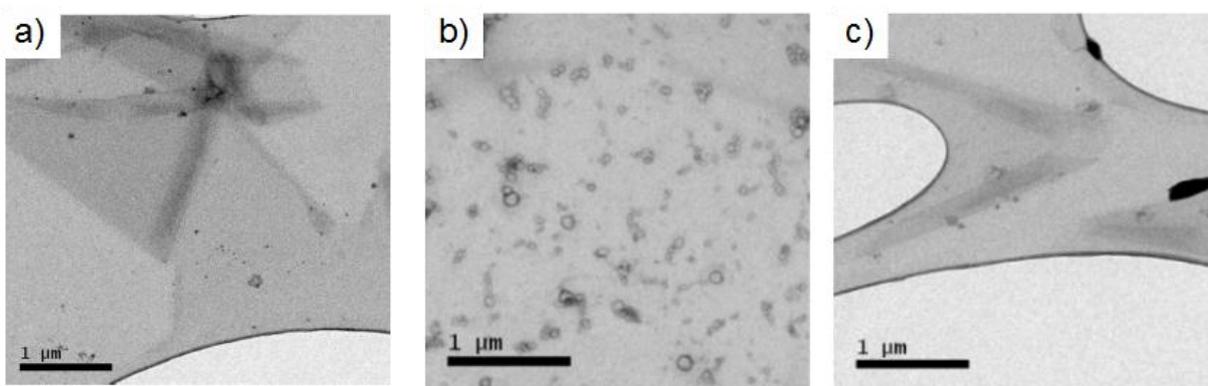


Figura 4-1 – Imagens de MET do óxido de grafite original (em (a)) e após o processamento em 1500 °C sob pressão b) de 7,7 GPa e c) ambiente. Adaptado de da Silva (2018)

A relação dos defeitos e cristalinidade do material, que indicam uma reconstrução da rede gráfitica, pode ser obtida pela razão entre a intensidade os picos D/G da espectroscopia de Raman, encontrados nos deslocamentos de Raman por volta de 1350 e 1600  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente conforme discutido na seção 2.1.3. Na

Figura 4-2 são apresentados os valores desta razão obtidos para diferentes condições de processamento e os espectros obtidos após processamento em 1500 °C.

A razão para o material inicial é de 1,62, sendo que após o processamento em pressão de 2,5 GPa esta relação mantém-se alta e há um pico D constante em todas as condições de temperatura, apenas com mudanças na banda G, que diminui em 900 e 1200 °C, mas em 1500 °C aumenta, diminuindo o valor da razão. Contudo, para a pressão de 7,7 GPa e temperaturas maiores de 1000 °C esta banda mostra um aumento de intensidade e um estreitamento, e em conjunto há uma diminuição da intensidade da banda D para estas temperaturas, resultando nas razões de 0,5 e 0,16 para as temperaturas de 1200 e 1500 °C, respectivamente.

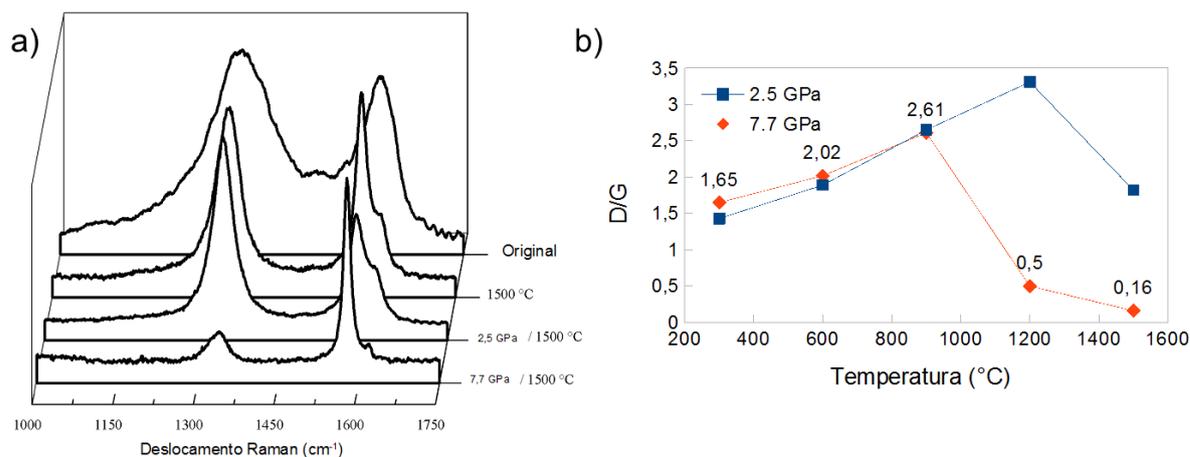


Figura 4-2 – Espectroscopia de Ramam para a amostra original e após o processamento em 1500 °C em diferentes pressões (a) e gráfico dos valores para a razão das intensidades dos picos D e G em função da temperatura e pressão (b). Figura adaptada e Valores retirados de da Silva (2018).

A análise de espectro em infravermelho (FTIR) apresenta, para as duas condições de pressão, uma redução das bandas associadas aos grupos funcionais oxigenados e o surgimento da banda em 1560 cm<sup>-1</sup>, associada ao estiramento de ligações C=C, indicando assim uma diminuição da concentração dos grupos funcionais e a criação de regiões aromáticas, mostrando uma reconstrução da matriz gráfica. Observa-se que mesmo em altas temperaturas ainda são encontrados átomos de oxigênio aderidos na estrutura, em concentrações menores, apresentando-se em diferentes grupos.

A difração de raios-X (DRX) mostra uma diminuição da distância interplanar de 8,4 Å, valor típico obtido para o óxido de grafite, para 3,43 Å, um valor equivalente ao espaçamento típico do grafite, para temperaturas acima de 300 °C. Este resultado mostra que o processo causa uma remoção dos grupos funcionais, pois estes se encontram entre as camadas e aumentam a distância entre estas, conforme discutido na seção 2.1.3. O aumento da pressão e da temperatura levam à uma mesma distância interplanar final, porém o difratograma fica com picos mais estreitos e definidos, mostrando um material mais cristalino obtido quanto maior a temperatura e pressão.

Através da análise XPS obtêm-se que no óxido de grafite, apresentado na Figura 4-3.(a) e (b), há a presença de anéis C=C (284,6 eV), átomos de carbono *sp*<sup>3</sup> (285,5 eV), ligações C-O de hidroxilas e epóxi (286 eV) e C=O de carbonilas (287,6 eV), com o pico O 1s confirmando a presença de carbonilas (OH em 531,3 eV), carboxilas (COOH em 532,3 eV) e epóxios (C-O-C em 534,1 eV). Após o tratamento térmico em alta pressão, Figura 4-3.(c) e (d), o pico C=C se mostra mais acentuado e o C-*sp*<sup>3</sup> minimizado, os grupos oxigenados ainda se

mostram presentes com de ligações de carbonila (C=O) e carboxilas (COOH), com a extinção dos picos associados às hidroxilas e epóxis.

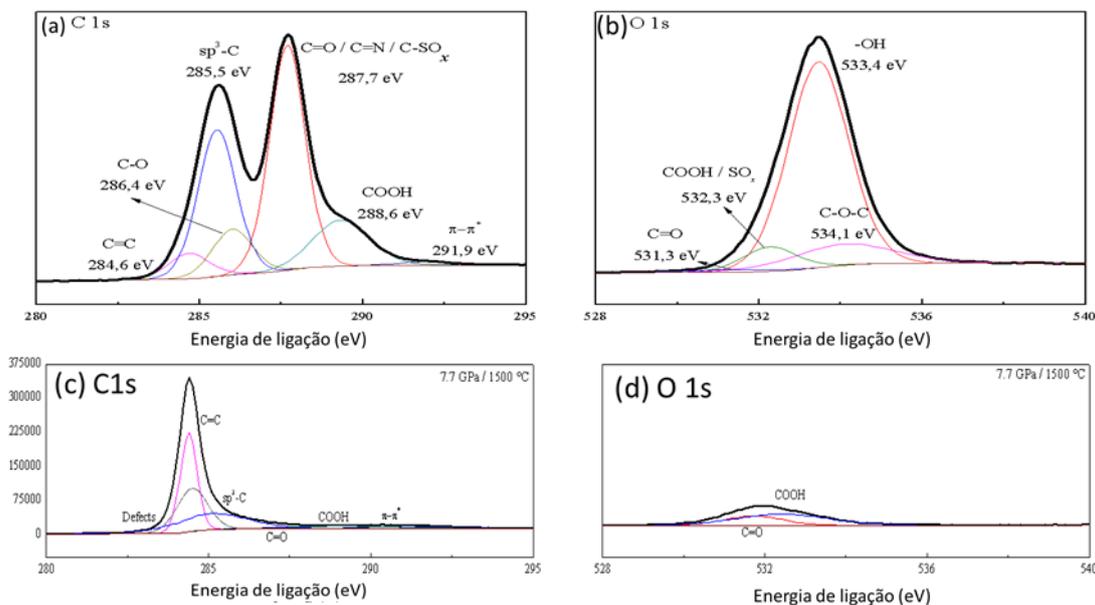


Figura 4-3 – XPS para o óxido de grafite antes do processamento, (a) para o pico C 1s e (b) O 1s, e após o processamento em 7,7 GPa / 1500 °C, (c) para o pico C 1s e (d) O 1s. Adaptado de da Silva (2018)

Estes resultados indicam que sob pressões mais baixas, o tratamento térmico mantém as folhas em suas dimensões próximas às iniciais, mas apresentam uma maior densidade de defeitos ao longo da estrutura. Contudo, as amostras mais cristalinas/ordenadas são obtidas em alta pressão, porém o tamanho dos cristalitos obtidos nestas condições é menor comparado à amostra original. Ao mesmo tempo, o aumento da temperatura causa uma maior restauração das ligações de carbono e maior retirada de átomos de oxigênio da estrutura, aumentando a cristalinidade do material. Entretanto, estes resultados são ainda insuficientes para permitir o entendimento do efeito da pressão no processo e na qualidade do material formado.

## 4.2 Estruturas estudadas

Neste trabalho, o processo de pirólise foi estudado para duas estruturas: uma constituída de uma camada única de óxido de grafeno, similar à Figura 3-1.a, e outra constituída de três camadas de óxido de grafeno empilhadas e paralelas entre si, de forma a

representar uma amostra de óxido de grafite (usando condições de contorno periódicas), análoga à Figura 3-1.c. As características de cada estrutura são mostradas na Tabela 4-1.

A primeira foi elaborada com a finalidade de estudar o tratamento térmico de uma camada isolada, sendo possível observar todas as mudanças estruturais, como a criação de defeitos e conversão dos grupos funcionais, assim como analisar o efeito da temperatura no processo e comparar com estudos presentes na literatura.

Já a segunda configuração, foi elaborada para analisar a influência da pressão e temperatura aplicadas durante o processamento do óxido de grafite na estrutura dos produtos formados. Nesta pode-se avaliar além das transformações observadas em uma folha isolada, a importância da interação com outras folhas durante o processo, especialmente sob efeito de altas pressões. Os resultados obtidos nesta análise serão comparados e validados com resultados experimentais apresentados no estudo de caso.

Tabela 4-1 – Características das estruturas iniciais estudadas nas simulações

Estrutura	Número de folhas			Número de átomos			Dimensões e área (nm e nm <sup>2</sup> )				
Óxido de grafeno	1			2488			8,16 x 5,84 = 47,65				
Óxido de grafite	3			9025			8,54 x 7,24 = 61,86				
	Número de átomos			Composição atômica (%)			Composição mássica (%)			Número de Grupos funcionais	
	C	O	H	C	O	H	C	O	H	Epóxi	OH
Óxido de grafeno	1904	380	204	76,5	15,3	8,2	78,4	20,9	0,7	176	204
Óxido de grafite	6936	1386	703	76,9	15,4	7,8	78,4	20,9	0,7	683	703

As funções orgânicas hidroxila (OH) e epóxi (ep) foram distribuídas de forma homogênea e aleatória ao longo de toda a estrutura na proporção de 1:1, em ambos os lados de cada folha. A composição atômica usada foi de C<sub>10</sub>(epóxi)<sub>1</sub>(Hidroxila)<sub>1</sub>, usada por Tang *et al.* (2015) como representante do óxido de grafite, como também próximo às composições consideradas nos estudos de Bagri *et al.* (2010<sup>a</sup>) e Lin *et al.* (2015). As estruturas iniciais das simulações foram apresentadas no Capítulo III, mais especificamente Figura 3-1 e Figura 3-2.

Nesta configuração foi seguido o modelo de Lerf-Klinowski (Lerf *et al.*, 1998), ilustrado na Figura 2-2. Porém, devido às condições periódicas de fronteira utilizadas resultar

em lâminas infinitas, que não apresentam bordas, o grupo orgânico carboxila não foi adicionado à condição inicial, pois este é encontrado apenas naquelas regiões das lâminas.

### 4.3 Simulações da Pirólise de uma Camada Isolada de Óxido de Grafeno

Esta estrutura foi escolhida para um estudo das mudanças estruturais sofrida pelo óxido de grafeno durante o processo de pirólise, de forma a servir como ponto inicial para investigação do mesmo processo aplicado ao óxido de grafite (multicamadas) sob altas pressões. Neste estudo, é possível analisar a estabilidade e transformação dos grupos funcionais iniciais, a formação de espécies gasosas devido a retirada de átomos que inicialmente estavam na estrutura e as características do material obtido. Por esta estrutura ser menor, comparada com a usada posteriormente para reproduzir a estrutura do óxido de grafite, possui menor número de átomos resultando em simulações executadas mais rapidamente, com a vantagem também de fácil visualização das características da lâmina por ela estar isolada.

Estudos de dinâmica molecular na literatura com o tratamento térmico de óxido de grafeno (Bagri *et al.* (2010<sup>a</sup>) e Lin *et al.* (2015)) usaram estruturas similares a esta, com o mesmo potencial interatômico aqui usado (ReaxFF), porém com diferente parametrização. Foi possível assim comparar e validar os resultados obtidos e a metodologia empregada neste estudo, como também retirar informações e testar condições que não são fornecidas na literatura.

Nesta estrutura foi utilizada uma condição de contorno periódica para as três dimensões da caixa de simulação. Para as direções paralelas à superfície do material, a estrutura ocupa todo o espaço delimitado, fazendo com esta seja simulada como infinita, anulando o efeito de bordas na análise. Para a direção perpendicular à superfície do material, foi mantido um tamanho fixo de 20 Å, fazendo com que a distância entre a folha e suas imagens periódicas seja de aproximadamente 15 Å, considerando a espessura ocupada pela folha da ordem de 5 Å, anulando então a interação desta com suas imagens periódicas, pois a distância de corte usada foi de 10 Å. Este tamanho de caixa de simulação resultou em uma massa específica de 0,48 kg/m<sup>3</sup>, valor menor do que a obtida experimentalmente de 1,8 kg/m<sup>3</sup>

para o óxido de grafite, como deveria ser. Mas este valor não apresenta-se tão baixo para que os gases, formados durante o processo, deixem de interagir com a estrutura sólida.

O procedimento das simulações foi de primeiro fazer a relaxação de 1 a 300 K em 20 ps (100.000 passos de simulação com passo de tempo de 0,20 fs), e então manter a temperatura em 300 K por 500 ps (2.500.000 de passos de simulação). Esta estrutura relaxada foi então aquecida de 300 K até a temperatura de pirólise em 15 ps (100.000 de passos com passo de tempo de 0,15 fs mantido posteriormente) e então a estrutura foi mantida por, no mínimo, 750 ps (5.000.000 de passos) na temperatura de pirólise. Para o controle da temperatura foi usado o termostato de Nosé-Hoover. As dimensões da caixa de simulação foram mantidas constantes durante todas as etapas.

As mudanças no material foram avaliadas ao longo do tempo de simulação através de inspeção visual e análise quantitativa dos dados, permitindo identificar a sequência de mecanismos que ocorrem. Também foi avaliado o efeito da temperatura no processo, conduzindo simulações nas temperaturas de 800, 1300, 1800, 2300 e 2800 K, resultando em cinco simulações paralelas e equivalentes, mudando apenas este parâmetro em cada uma. As temperaturas empregadas são superiores às usadas experimentalmente para acelerar a ocorrência de eventos reativos e estes serem observados na escala de tempo de nanosegundos da metodologia empregada, conforme visto na seção 2.2.

### **4.3.1 Relaxação da Lâmina De Óxido De Grafeno**

Durante a relaxação em 300 K a estrutura do material se manteve íntegra e não ocorreram dessorções dos grupos funcionais ou reações entre estes. A morfologia do material, porém, apresentou grandes mudanças conforme ilustrado na Figura 4-4, onde observa-se que a configuração planar, sugerida inicialmente, não se manteve pela ocorrência de curvaturas e dobras na folha do material, devido à presença dos grupos funcionais e consequente mudança nas hibridizações de muitas ligações C-C ( $sp^2 \rightarrow sp^3$ ). Estas curvaturas mantiveram-se por toda relaxação, porém o material manteve intacta sua configuração.

Observando a distribuição dos grupos funcionais de forma mais detalhada, como na Figura 4-5, verifica-se que estes são os responsáveis por estas deformações no plano. Cada grupo tem o efeito de deformar o plano na direção que está aderido, e apenas um destes isolado já é suficiente para o efeito. Porém quando vários grupos estão próximos em um mesmo lado da folha, como ilustrado na Figura 4-5 (destacado em (a)), este desvio se torna mais acentuado, e nestas regiões intercaladas (agrupados acima e abaixo do plano) são

observadas grandes deformações em pequenas distâncias. Entretanto, apesar das dobras na folha estas se mantêm rígidas.

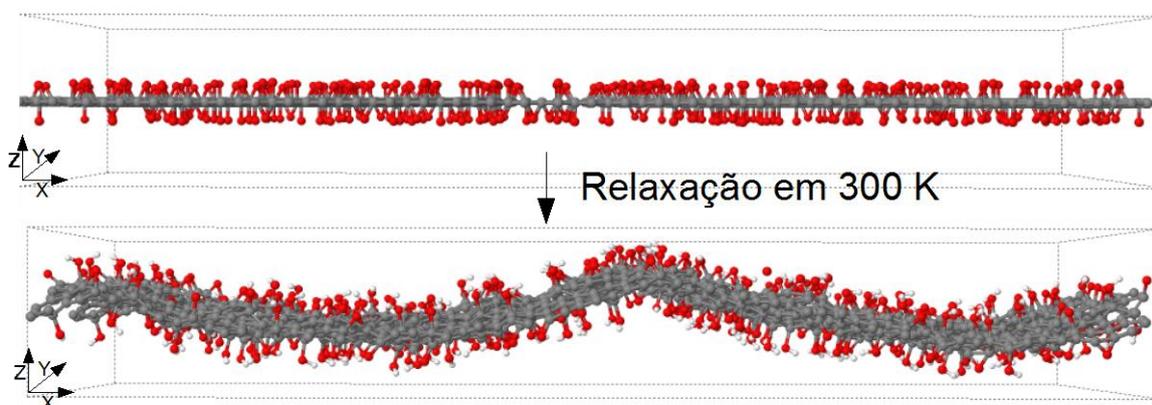


Figura 4-4 – Visão lateral do óxido de grafeno, inicialmente plano, porém após relaxação apresentando curvas.

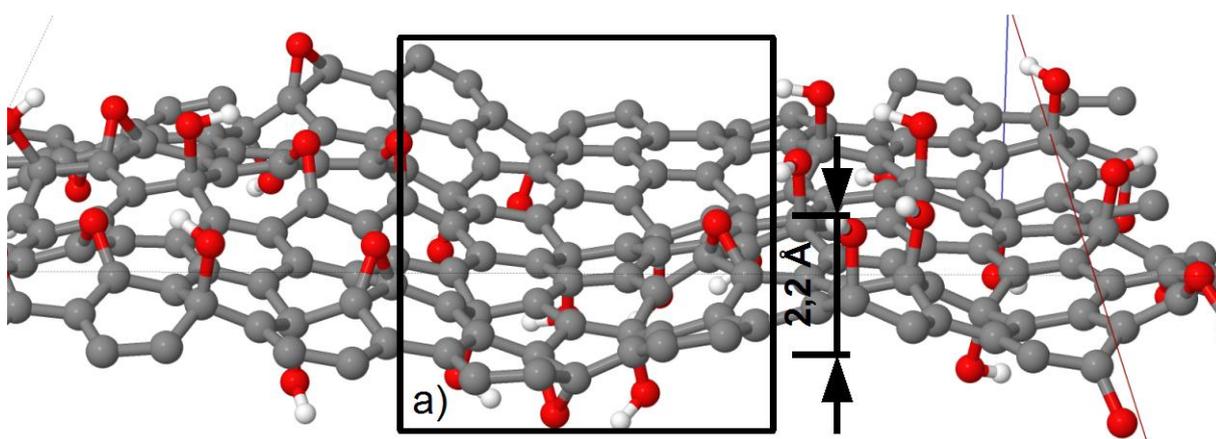


Figura 4-5 – Deformações no plano carbônico causadas pela presença dos grupos funcionais.

Enquanto que o grupo hidroxila manteve-se estável após a relaxação, apresentando um comprimento de ligação médio para a sua ligação C-O de 1,6 Å, com valores entre 1,54 e 1,74 Å, o grupo epóxi mostrou um comportamento diferente de acordo com seus grupos vizinhos. Na Figura 4-6 são apresentadas as condições para que ocorra a abertura da ligação C-C presente, onde o comprimento médio é de 1,9 Å, porém podendo chegar a 2,05 Å com a abertura, alterando as ligações C-O para 1,42 Å. Para um epóxi isolado estes valores são de 1,61 Å para a ligação C-C e de 1,48 Å para a C-O.

As condições a) e c) mostradas na Figura 4-6 são reportadas na literatura em estudos de química quântica (metodologia DFT) (Li *et al.*, 2006), nas quais grupos epóxi nas posições (1,2) e (4,5) do anel carbônico causam abertura, mas nas posições (1,2) e (3,4) não ocorrem. Porém, esta abertura não é reportada para as outras condições, ou seja, a ilustrada em b), onde

são ocupadas as posições (1,2) e (4,5) com grupos opostos, d) nas posições (1,2) e 5 sendo estas do mesmo lado ou opostas. Ocorrem também, situações onde o grupo hidroxila auxilia no aparecimento das aberturas, como em e), onde dois grupos epóxi são intercalados por uma hidroxila na posição 4 de cada anel, e f), quando forma-se um anel com epóxi em 1,2 e, do lado oposto, uma hidroxila em 3.

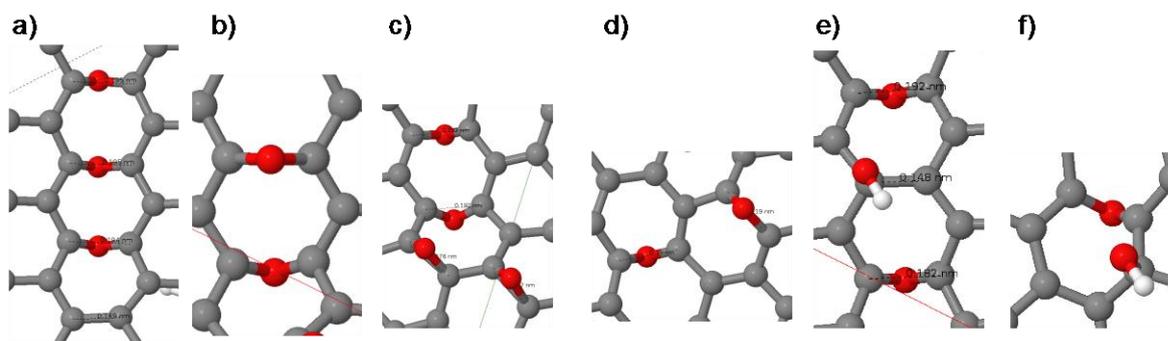


Figura 4-6 – Abertura da ligação C-C do grupo epóxi quando estes a) fazem uma linha do mesmo lado da folha (par nas posição 1,2-4,5) ou b) lados opostos, c) não ocorrência quando no mesmo anel nas posições 1,2-3,4 ou 1,2-5,6, d) estão em linha mas não no mesmo anel nas posições 1,2-4 ou 1,2-5, e) próximo a hidroxila como heterogrupo na linha e f) com hidroxila e epóxios vizinhos isolados de outro grupos e de lados opostos.

### 4.3.2 Mudanças Morfológicas e Mecanismos de Reação observados Durante o Tratamento Térmico

Durante o tratamento térmico foram observadas diversas mudanças no material. Com o decorrer do processo foi observada a conversão dos grupos orgânicos presentes, a geração de moléculas gasosas e a deterioração da matriz carbônica inicial. Nota-se uma mudança na localização espacial dos grupos funcionais, não mais distribuídos por toda a estrutura, mas concentrando-se em certas regiões, causando defeitos na matriz de carbono. Estas mudanças tiveram sua ocorrência afetada de acordo com a temperatura do tratamento, onde observou-se uma evolução dos mecanismos e mais grupos foram afetados com o aumento desta. Nesta seção, serão apresentados de forma qualitativa as principais mudanças na estrutura após aquecimento e mecanismos responsáveis, que serão analisados de forma quantitativa nas próximas seções.

Para certificação do controle da temperatura durante o processo, garantindo que os parâmetros do termostato eram adequados, o tempo de aquecimento suficiente e as

temperaturas obtidas eram iguais às desejadas, foram avaliadas as temperaturas obtidas ao longo do tempo de simulação para todas as simulações. É apresentada na Figura 4-7 as temperaturas obtidas durante as simulações, onde observa-se inicialmente a etapa de aquecimento da amostra de 300 K até a temperatura de pirólise, com um tempo de aquecimento igual para todas as condições. A partir deste gráfico pode-se concluir-se que a temperatura foi bem controlada e manteve-se nos valores desejados.

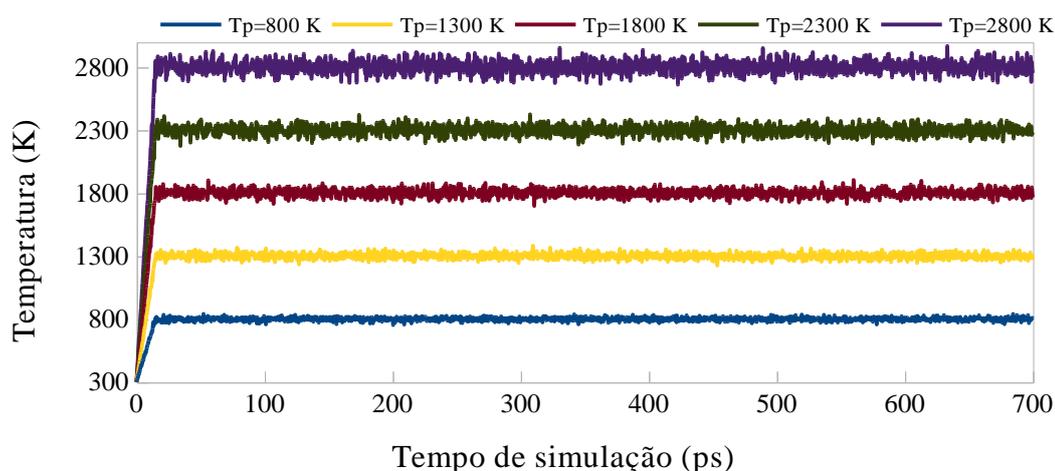


Figura 4-7 – Temperatura ao longo do tempo de simulação para as 5 simulações com temperaturas de pirólise (Tp) diferentes.

Logo no tratamento em 800 K ocorrem pequenas mudanças no material, sendo que o aumento de energia dos átomos causa oscilações na estrutura que muitas vezes vencem as dobras rígidas impostas inicialmente. Os grupos hidroxila são os mais afetados, sendo observadas migrações destes, porém apenas até o átomo de carbono vizinho não resultando em uma grande mobilidade. Um baixo número destes grupos se desliga da estrutura saindo como radicais HO\*. Estas por vezes tiram o hidrogênio de algum HO\* preso à estrutura, gerando uma molécula de H<sub>2</sub>O e um grupo epóxi aderido naquela. Os grupos epóxi são menos afetados, e não é observada a sua movimentação, apenas a quebra de uma ligação C-O que logo é reconstruída, pois não havia energia suficiente para manter este grupo estável ou prosseguir com a quebra da ligação C-C associada a este, para gerar um novo grupo orgânico.

A dessorção de hidroxilas se intensificou com o tratamento à 1300 K, e a presença das que permanecem aderidas é muito pequena, como observado em parte da folha de óxido de grafeno reduzido apresentado na Nesta temperatura, muitos dos grupos epóxi permanecem inalterados (indicados com (b) na Figura 4-8), seja na sua forma fechada ou aberta, esta estendida com as ligações C-C chegando a distâncias de 2,4 Å. Contudo, devido a maior

energia aplicada, ocorre a difusão de alguns destes pela superfície do material, facilitando o surgimento de pares de epóxios com apenas uma ligação C-C de separação. Estes pares (indicados com (d) na Figura 4-8) tendem a gerar pares do grupo carbonila (indicados com (c) na Figura 4-8) e causam a quebra da ligação C-C que os separava, causando assim um defeito na matriz de carbono. Estes pares de carbonila também ocorrem quando um epóxi e hidroxila são vizinhos, caso a hidroxila perca seu átomo de hidrogênio para um radical HO<sup>\*</sup>, gerando assim uma carbonila, causando a quebra da ligação C-C.

. É importante notar que as hidroxilas que permanecem (indicados com (a) na Figura 4-8), são encontradas apenas em posições específicas, onde são vizinhas de um grupo epóxi no lado oposto da folha, sendo que esta configuração se mostra estável ao tratamento. Esta configuração é obtida através da posição inicial do grupo sem alterações, ou com mudanças da posição do grupo com a movimentação do átomo de oxigênio de um átomo de carbono para outro vizinho ou da volta do radical HO<sup>\*</sup> para a estrutura. Para esta última, observa-se que é a condição mais favorável para a adsorção de HO<sup>\*</sup>.

Nesta temperatura, muitos dos grupos epóxi permanecem inalterados (indicados com (b) na Figura 4-8), seja na sua forma fechada ou aberta, esta estendida com as ligações C-C chegando a distâncias de 2,4 Å. Contudo, devido a maior energia aplicada, ocorre a difusão de alguns destes pela superfície do material, facilitando o surgimento de pares de epóxios com apenas uma ligação C-C de separação. Estes pares (indicados com (d) na Figura 4-8) tendem a gerar pares do grupo carbonila (indicados com (c) na Figura 4-8) e causam a quebra da ligação C-C que os separava, causando assim um defeito na matriz de carbono. Estes pares de carbonila também ocorrem quando um epóxi e hidroxila são vizinhos, caso a hidroxila perca seu átomo de hidrogênio para um radical HO<sup>\*</sup>, gerando assim uma carbonila, causando a quebra da ligação C-C.

Estes defeitos mostram-se resistentes ao tratamento após formados, com o mecanismo sendo irreversível, ou seja, não sendo observado o caminho inverso durante a simulação, que é a geração de um par de epóxios e a restauração da ligação C-C a partir de um par de carbonilas.

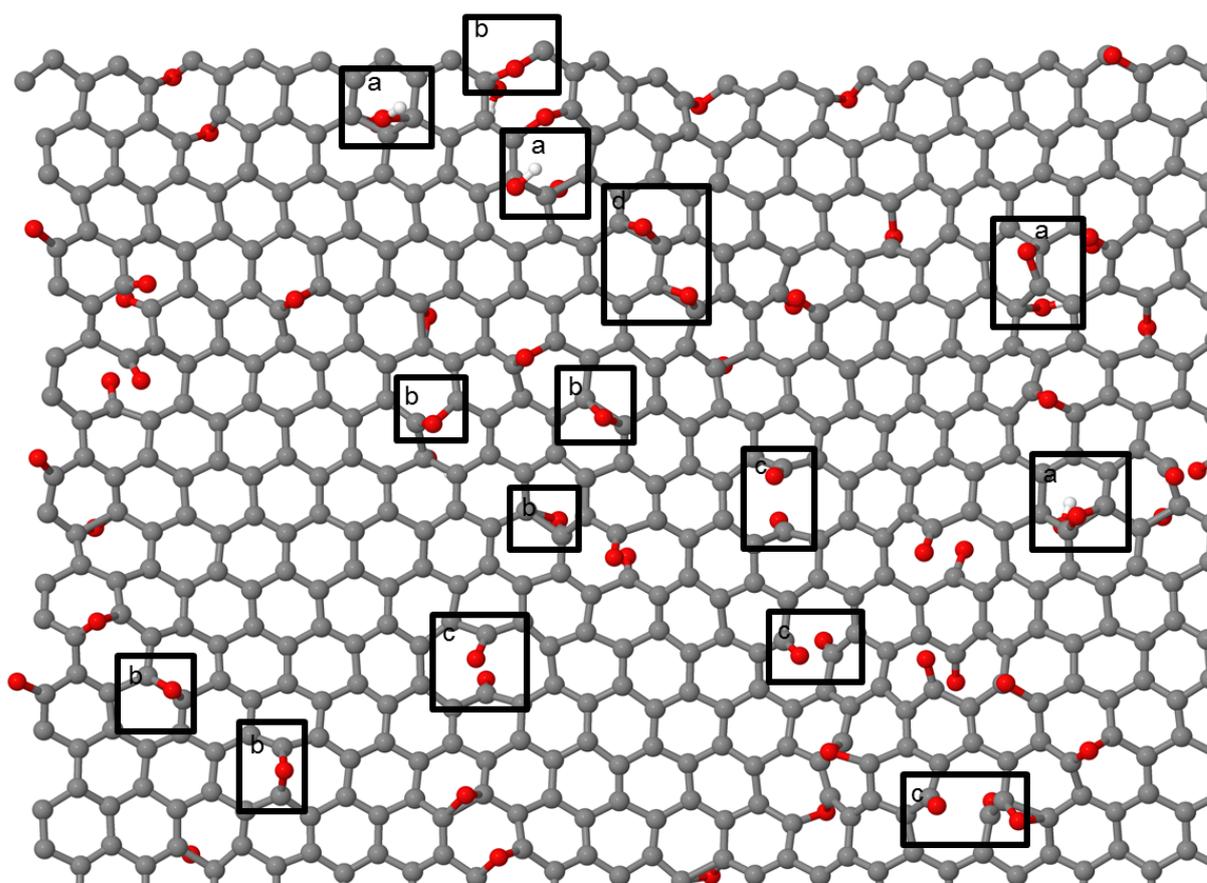


Figura 4-8 – Parte da folha de GO resultante do tratamento térmico em 1300 K com destaque para os grupos presentes: a) hidroxilas, b) epóxis e c) carbonilas.

Este par de grupos carbonila se mostra ainda estável no tratamento à 1800 K. Podem ser observadas várias ocorrências desta na folha de GO reduzido apresentada na Figura 4-9, indicado nos quadros com b), mantendo a ligação C-C quebrada. Da mesma forma, ainda há a presença de grupos epóxi ao longo da superfície do material, encontrando-se em regiões isoladas e também muito próximos de outros átomos de oxigênio. A difusão deste grupo mostra-se intensificada, pois a energia de ativação para este é a mesma e a energia aplicada ao sistema é maior. O mesmo é visto com os radicais  $\text{HO}^*$ , que tornam-se mais reativos e interagem mais com a estrutura.

A grande movimentação dos grupos epóxi facilita a aproximação destes, tornando mais comum a formação dos pares de carbonila. Porém, também facilita a contínua oxidação para a formação de outros grupos orgânicos, a partir dos já formados. Dessa forma, no momento em que o átomo de carbono de uma carbonila é oxidado por um grupo epóxi, mais uma ligação C-C é quebrada, forçando este átomo de carbono a sair do plano e facilitando o ataque do grupo carbonila vizinho, que formará um grupo de tipo éter. Resulta-se assim em

um anel de 6 átomos, porém com um átomo de oxigênio como heteroátomo, como indicado com c) na Figura 4-9.

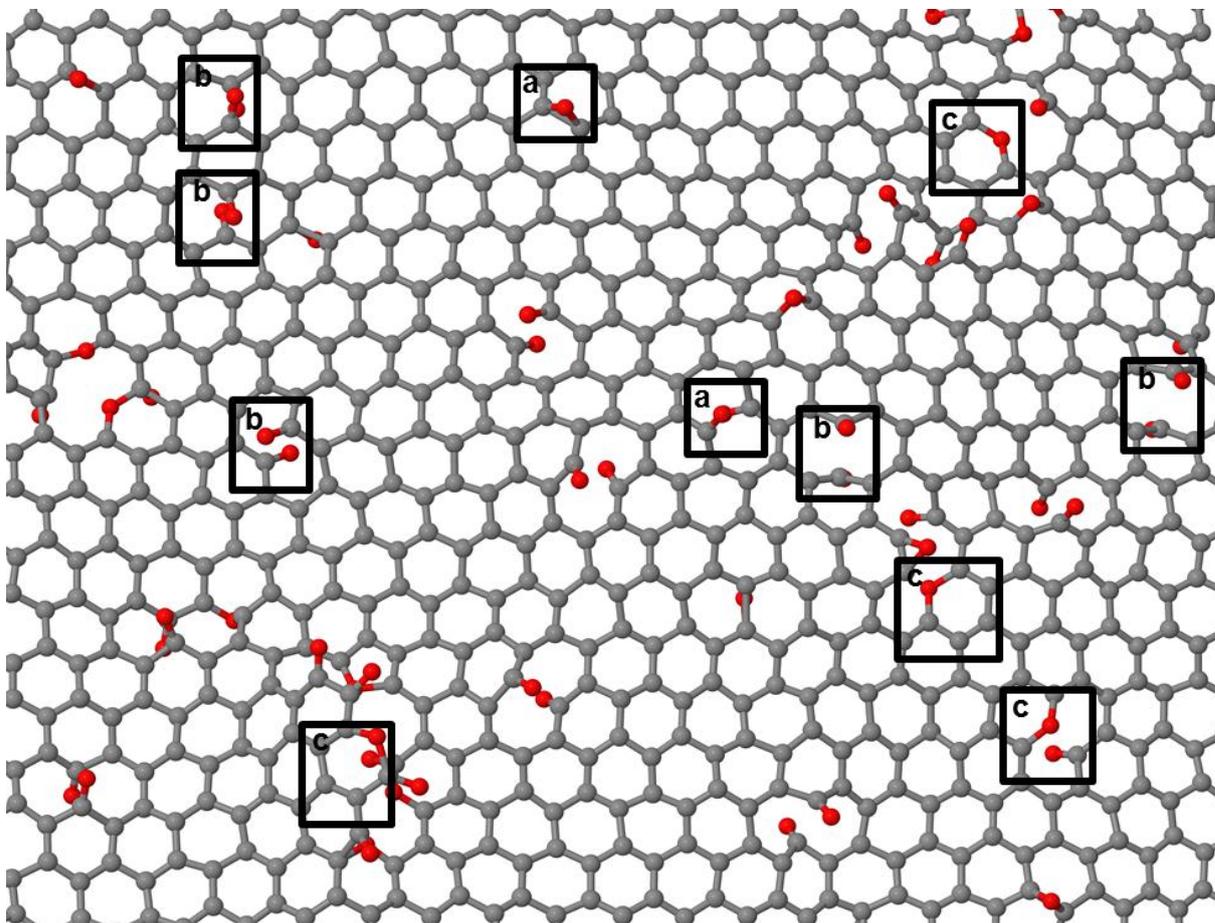


Figura 4-9 – Parte da folha resultante do tratamento térmico de GO em 1800 K com destaque para os grupos presentes: a) epóxis, b) carbonilas e c) éteres.

Já o carbono que foi oxidado e forçado para fora do plano pode sair da estrutura como molécula gasosa de  $\text{CO}_2$  ou  $\text{CO}$ , dependendo dos grupos presentes em sua volta. Após este processo, é observada na região a permanência de um grupo éter e algum outro grupo oxigenado, como uma carbonila ou éter. Os anéis de éter mostram-se muito resistentes após a sua formação, porém estes dois últimos podem ser novamente oxidados, gerando um novo grupo éter, aumentando assim o tamanho do defeito causado na folha.

Com o aumento da temperatura para 2300 K, observa-se um aumento dos grupos éter formados, com sucessivas oxidações causando o aumento dos defeitos. Começa a ser observada a formação de moléculas de  $\text{O}_2$ , formadas a partir da dessorção de pares de epóxis vizinhos. Esta em alta temperatura torna-se muito reativa, onde não é necessária muita energia para a sua volta à estrutura; as regiões com grupos remanescentes tendem a ser as preferidas

para este retorno, causando a oxigenação de carbonilas ou éteres, porém algumas vezes atacam ligações C-C, quebrando-as. Os grupos iniciais não são mais estáveis e logo desaparecem, sendo encontrados apenas como intermediários de pouca duração

Da mesma forma, em 2800 K, ocorrem mais mudanças no material, permitindo que seja observada uma diferença na característica dos defeitos criados. Estes não são compostos apenas por dois grupos funcionais, mas por vários destes, que formam uma borda em volta de uma região defeituosa sem átomos de carbono, indicando uma grande saída destes como moléculas gasosas. Estes defeitos podem ser observados na Figura 4-10(a), onde há defeitos com apenas dois grupos, como também maiores, sendo compostos por éteres, quando estabilizados, ou em conjunto com carbonilas, quando o defeito ainda está sob formação.

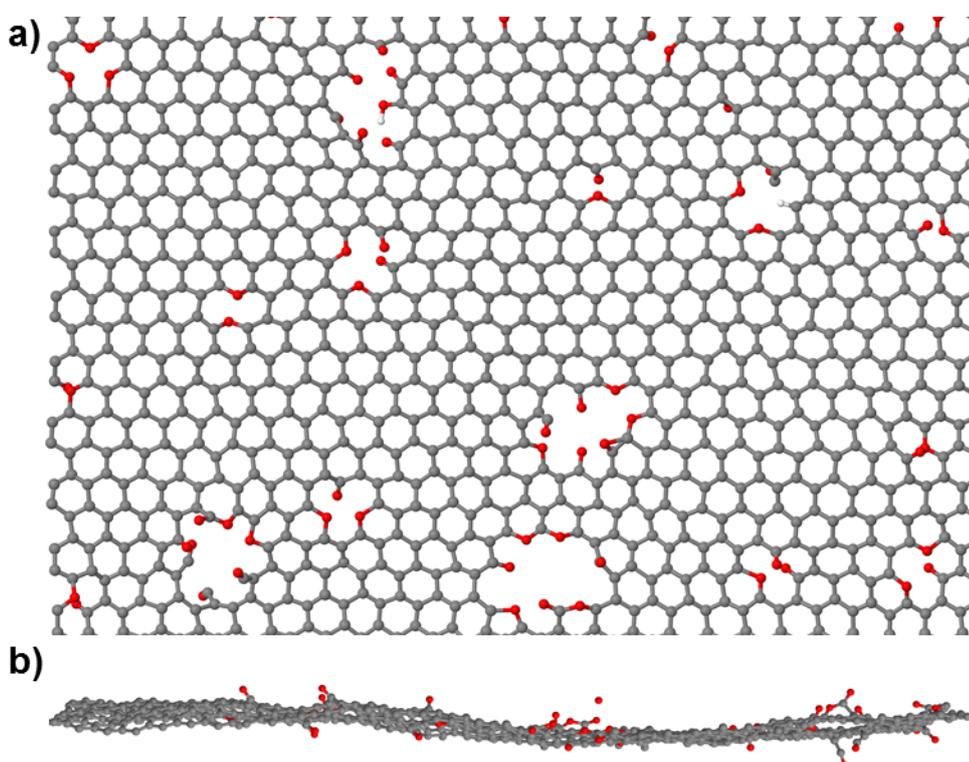


Figura 4-10– Visão superior de parte (a) e visão lateral (b) da folha resultante do tratamento térmico de GO em 2800 K, pode-se observar os grandes defeitos remanescentes após o tratamento.

Estes defeitos apresentam forma aproximadamente circular (como se fosse um poro), o que fica mais evidente com o aumento de seu tamanho. Também de acordo com seu crescimento, os grupos funcionais tem espaço para se orientarem no plano, sendo este efeito mais evidenciado para os anéis de éter. Nos defeitos menores há uma grande repulsão entre os grupos, causando a sua saída do plano. Estas características fazem a folha perder as suas deformações iniciais causadas pelos grupos, sendo obtida então, uma folha sem dobras

rígidas, como pode ser visto na visão lateral desta (Figura 4-10.b), onde esta apresenta-se mais flexível.

De forma geral, observa-se a eliminação de boa parte do oxigênio da estrutura, e uma restauração parcial da estrutura da folha de grafeno, caracterizada pela presença de domínios cristalinos e defeitos distribuídos na estrutura. A conversão dos grupos funcionais e a criação de defeitos na estrutura carbônica, causados pelos novos grupos, mostra-se de acordo com os obtidos por Bagri *et al.*(2010b), porém, a estrutura resultante mostra-se menos degradada, devido à menor concentração inicial de oxigênio.

Da mesma forma, a ocorrência dos defeitos maiores na superfície do material com o aumento da temperatura está de acordo com o obtido por Lin e Grossman (2015), podendo usar a temperatura para controlar o tamanho destes. Uma maior redução do material e geração de gases é observada com o aumento da temperatura de redução, mesmo usando temperaturas maiores que as experimentais, de 500 a 1300 K para os experimentos de Schniepp *et al.*(2006), a tendência de transformações se mantêm, observando que mesmo em altas temperaturas (em termos experimentais ou computacionais) há a permanência de grupos oxigenados após o processo.

### **4.3.3 Análise Quantitativa das Transformações Observadas Durante o Tratamento Térmico**

A análise visual da morfologia do material conforme realizada na seção anterior fornece muitas informações sobre as características do material obtido, as mudanças de acordo com as condições de processamento e os mecanismos que levaram a estas. Para um melhor entendimento das mudanças que ocorrem no material quando exposto ao processo térmico, foram feitas diversas análises quantitativas. Algumas são mais simples, como a contagem do número de átomos da estrutura, enquanto outras são mais complexas, como a análise da evolução temporal de grupos funcionais presentes na estrutura, gases formados e natureza da estrutura de carbono, através de rotinas numéricas.

Estas análises foram feitas em uma etapa de pós-processamento, após a execução das simulações, usando os arquivos de trajetórias obtidos. Assim, pode-se obter uma análise estrutural completa ao longo da simulação e comparar resultados finais de simulações obtidos sob diferentes condições de processamento.

A contagem do número de átomos de cada elemento, presente na estrutura final de cada simulação, fornece uma ideia geral quantitativa da sua composição resultante, apresentados na Tabela 4-2. Observa-se que com o aumento da temperatura o número de átomos de oxigênio cai, indicando uma maior saída de grupos orgânicos na forma de moléculas gasosas. Os átomos de hidrogênio mostram um comportamento similar, pois estes estão associados ao grupo orgânico hidroxila, porém a sua queda é mais acentuada e já em 1300 K quase não há presença deste elemento na estrutura.

Já a contagem dos átomos de carbono se mantém inalterada até 1800 K, quando o seu valor começa a cair. Este é de acordo com a formação de moléculas gasosas  $\text{CO}_2$  e  $\text{CO}$ , que só ocorrem acima destas temperaturas. Observa-se um aumento da retirada de átomos de carbono com o aumento da temperatura. Porém, esta continua pequena mesmo em 2800 K, com apenas 66 átomos retirados, representando 3,5% do número de átomos de carbono iniciais, indicando uma degradação relativamente baixa da estrutura principal do material.

A contagem de átomos de oxigênio mostra uma clara redução da presença destes com o aumento da temperatura, evidenciando que esta é uma boa estratégia para retirá-los da estrutura. Porém, em temperaturas elevadas este número não é reduzido a zero, permanecendo, mesmo em 2800 K, em 22,1% da quantidade inicial. Ao contrário do observado para a retirada de átomos de carbono, a elevação da temperatura de 2300 para 2800 K mostrou pouco efeito na retirada destes, mostrando que temperaturas superiores a 2300 K não são necessárias. Conclui-se que a retirada parcial dos átomos de oxigênio é possível, mas apenas o tratamento térmico não é suficiente para a total retirada destes.

Tabela 4-2 – Número de átomos de cada elemento na estrutura final de acordo com a temperatura empregada.

Temperatura de processamento (K)	Átomos de Carbono	Átomos de Hidrogênio	Átomos de Oxigênio	Átomos de Carbono retirados
Inicial	1904	204	380	0
800	1904	176	363	0
1300	1904	19	219	0
1800	1894	0	154	10
2300	1879	0	99	25
2800	1838	3	84	66

Mesmo sabendo a quantidade de átomos de cada elemento, não é possível concluir como estes estão ligados e distribuídos ao longo da estrutura, visto que os átomos de oxigênio podem formar diferentes grupos orgânicos, assim como os átomos de carbono podem estar ligados com diferentes hibridizações e com átomos de diferentes elementos. Uma análise mais detalhada é necessária para a obtenção destas informações.

#### 4.3.4 Análise de composição: Classificação dos Átomos de Carbono na Estrutura

Para a análise da natureza das ligações formadas pelos átomos de carbono na estrutura, inicialmente foi feita a classificação destes de acordo com seus ligantes, com as três principais classificações apresentadas na Figura 4-11, denominadas aqui como 3C1X, 3C0X e 2C1X. O tipo 3C1X ocorre quando um átomo de carbono com hibridização  $sp^3$  é ligado a três átomos de carbono e um átomo de oxigênio ou hidrogênio. Os átomos de carbono 3C0X são aqueles com hibridização  $sp^2$  ligados a outros três átomos de carbono (ou seja, carbono grafítico). Por fim, os átomos 2C1X são caracterizados por átomos de carbono com hibridização  $sp^2$  ligados a dois átomos de carbono e a um átomo de oxigênio ou hidrogênio.

O tipo 3C1X é característico das funções orgânicas epóxi e hidroxila, que são presentes na configuração inicial, o tipo 3C0X ocorre quando não há funções orgânicas aderidas à matriz de átomos de carbono (carbono grafítico), e o tipo 2C1X, que ocorre nas funções orgânicas carboxila e éter, e na presença de bordas quando há rasgos na estrutura com passivação de átomo de oxigênio ou hidrogênio. Estes permitem uma caracterização mais detalhada da estrutura de carbono, através da avaliação das principais alterações na natureza da hibridização das ligações e na conectividade dos átomos.

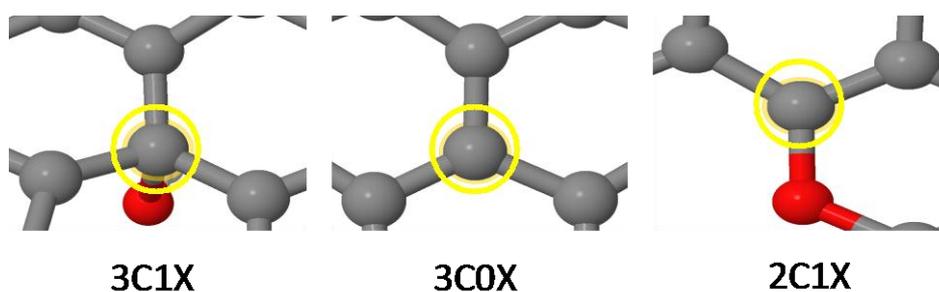


Figura 4-11 – Classificação dos átomos de carbono de acordo com seus ligantes, sendo o átomo de carbono central destacado o que possui a classificação indicada.

A Figura 4-12 apresenta um exemplo das curvas obtidas para a análise dos tipos de átomos de carbono na estrutura ao longo da simulação. Estas curvas foram então construídas e analisadas para cada simulação.

Para ser avaliado o efeito da temperatura de processamento na quantidade de cada tipo de átomo de carbono acima definido no produto final, foram realizadas comparações usando o mesmo tempo de simulação para cada condição. Estes intervalos se mostraram adequados, visto que estas métricas apresentavam um valor invariável com o tempo, indicando que atingiu o estacionário.

De modo geral as curvas obtidas mostraram, durante o processamento, um aumento da presença dos tipos 3C0X e 2C1X e uma queda do tipo 3C1X. Esta queda é explicada pela dessorção de grupos hidroxila, que causa um aumento dos tipo 3C0X, e degradação dos grupos epóxi, que transformam-se em grupos carbonila e éter representados pelo tipo 2C1X, causados pelo aumento da temperatura. O aumento de carbono grafítico (3C0X) está relacionado à restauração da matriz de carbono com hibridização  $sp^2$  e uma saída dos átomos de oxigênio ligados aos átomos de carbono. Por fim, o tipo 2C1X indica a presença de defeitos e bordas destes causados pelos grupos supracitados.

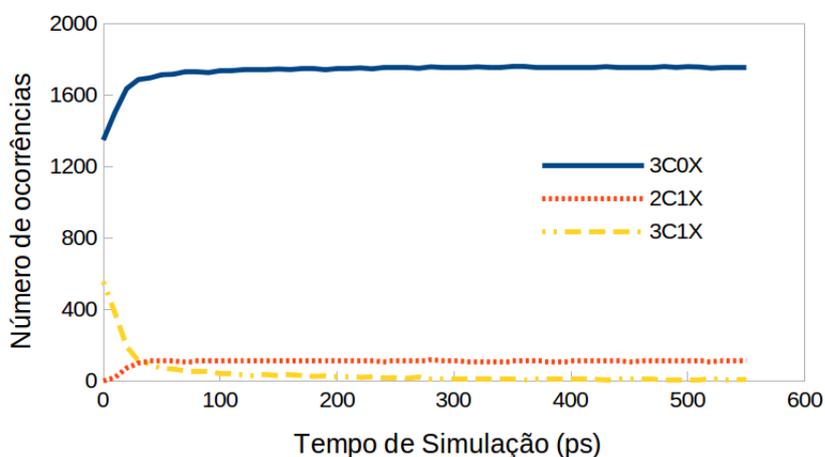


Figura 4-12 – Curvas típicas dos tipos de átomos de carbono em função do tempo de simulação, obtidas na temperatura de 2300 K.

Na Figura 4-13 são apresentados os resultados para a quantidade de cada tipo de átomo de carbono no produto final de acordo com a temperatura de processamento. São observadas mudanças nas ligações dos átomos de carbono já em 800 K, onde ocorre o aumento do carbono 3C0X (dos 1348 iniciais para 1370) e queda do 3C1X. O aumento da temperatura causa um crescimento da quantidade de carbono grafítico, indicando a remoção

dos grupos funcionais e restauração (parcial) da estrutura de grafeno da folha. Apenas para 2800 K é observada uma queda, causada pela maior retirada de átomos de carbono da estrutura, liberado na forma de moléculas gasosas (CO e CO<sub>2</sub>), pois a porcentagem deste tipo de átomo de carbono mantém-se aproximadamente constante, de 93,65% em 2300 K para 93,93%.

Este aumento no número de átomos do tipo 3C0 e 2C1X surge da queda do tipo 3C1X, que mesmo em 1800 K já apresenta apenas 10% do seu valor inicial (de 556 para 56 ocorrências). Este comportamento mostra a deterioração dos grupos orgânicos iniciais abaixo da temperatura de 1800 K. Já o tipo 2C1X cresce até esta temperatura, mantendo sua ocorrência estável quando aplicada temperatura superior. Esta observação indica que o aumento da temperatura não reduz a presença deste tipo de carbono, associado aos defeitos e funções orgânicas formadas durante o processo, mostrando que estes são estáveis.

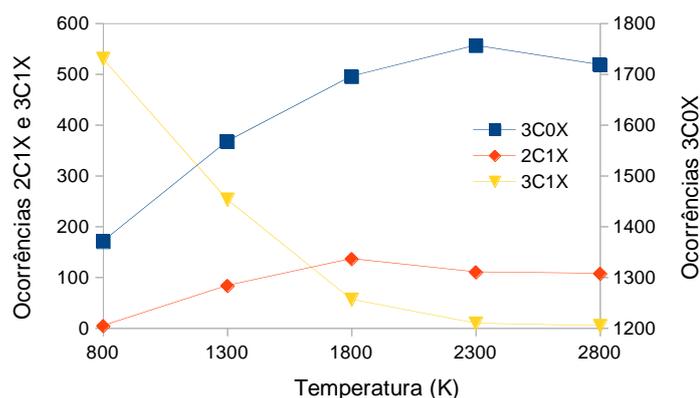


Figura 4-13 – Contagem da ocorrência dos tipos de carbonos 3C0X, 2C1X e 3C1X de acordo com a temperatura de processamento para uma folha isolada de óxido de grafeno.

#### 4.3.5 Análise de Composição: Contagem de Grupos Funcionais na Estrutura

Os átomos de oxigênio presentes na estrutura podem ser discriminados a partir do grupo orgânico que está sendo formado. Então, para classificar os átomos de oxigênio que permanecem no material, foram contadas as ocorrências de cada grupo existente. Com esta é possível quantificar a quantidade presente para cada um, observando o grau de sua retirada, surgimento ou transformação de acordo com a temperatura usada durante o processo.

No decorrer das simulações foram identificados quatro principais grupos orgânicos que apareceram em maior número durante o processamento. Dois destes ocorrem na

configuração inicial proposta, que são os grupos hidroxila e epóxi, e os outros dois são resultantes das transformações induzidas pelo processo, que são os grupos carbonila e éter. Na Figura 4-14 estes principais grupos são apresentados como aparecem na estrutura estudada.

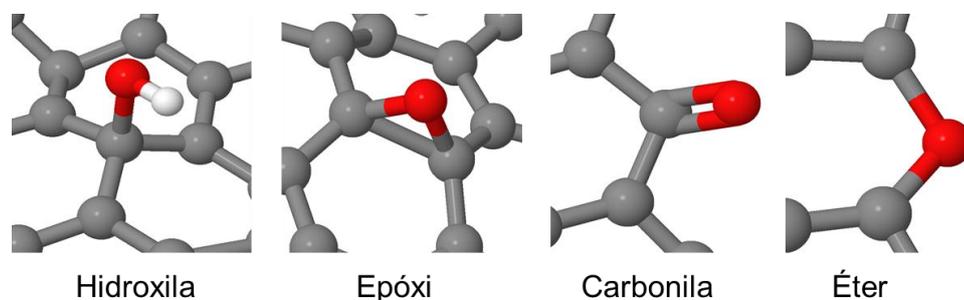


Figura 4-14 – Principais grupos orgânicos oxigenados encontrados nas estruturas.

Após a identificação destes grupos foi feita a contagem do número de ocorrências de cada um ao longo do tempo de simulação, gerando curvas como as mostradas na Figura 4-16. De modo geral, foi observada a queda do número de hidroxilas e epóxis no início das simulações, sendo que o decréscimo das hidroxilas é mais rápido, assim como um aumento mais rápido no número de grupos carbonilas comparado aos éteres. Ao final das simulações, era esperado que todas as curvas se mantivessem estáveis com o tempo.

São observados dois comportamentos distintos para as curvas relativas à quantidade de cada grupo com o tempo de acordo com a temperatura empregada, sendo observada uma mudança na temperatura de 1800 K. Na Figura 4-15 são apresentados estes dois comportamentos. Em 1300 K são observados uma lenta queda dos grupos iniciais e subida da carbonila, com o número de grupos éter se mantendo constantes e próximos de zero, sendo que ao final do processo os grupos epóxi e carbonila permanecem em maior número, com uma baixa fração de hidroxilas.

Contudo, para temperaturas acima de 1800 K, como apresentada na Figura 4-15.b (2800 K), a quantidade de ambos grupos iniciais caem no início do processo, mais rapidamente para a hidroxila, que tendem a serem extinguidas. As carbonilas mostram um forte crescimento no início, e após sua presença começa a cair rápida e depois lentamente. Ao mesmo tempo, grupos éter começam a aparecer, e tendem a aumentar a sua presença lentamente, tendo o seu número quase igualado aos de carbonila para os dados apresentados (46 carbonilas e 36 éteres), correspondentes a 500 ps.

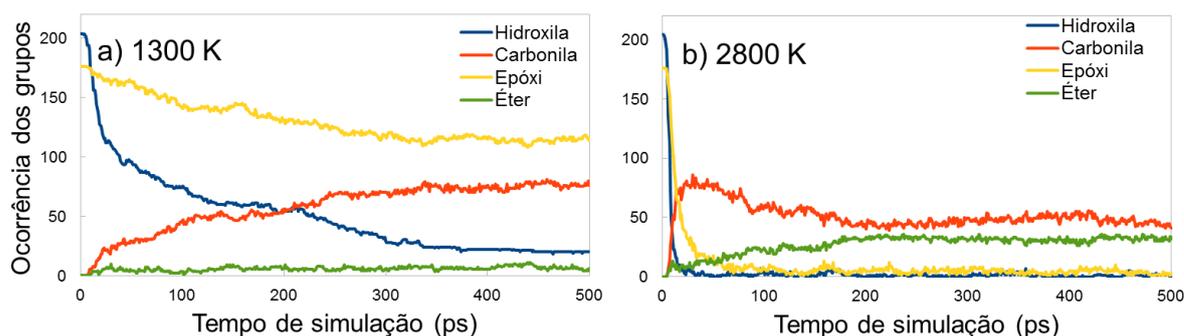


Figura 4-15 – Contagem da ocorrência dos grupos orgânicos de acordo com tempo de simulação para duas temperaturas: a) 1300 e b) 2800 K.

O número de ocorrências de cada grupo no final das simulações, em função da temperatura de processamento, é apresentado na Figura 4-16. Nesta a presença dos grupos presentes inicialmente ao final do processo diminui com o aumento da temperatura, com uma queda abrupta no número de grupos hidroxilas entre 800 e 1300 K. Enquanto o número de grupos epóxi mostra uma queda mais lenta, com um comportamento defasado por ~500 K em relação às hidroxilas, estes são só extintos na temperatura de 2300 K.

A diferença de comportamentos das curvas dos grupos é explicada pelo número de grupos carbonila atingir um máximo em 1800 K. Ocorre um aumento no número de carbonilas até 1800 K, resultante da conversão dos grupos iniciais. Porém, acima desta temperatura, este começa a ser consumido e sua presença cai, mas ainda mantém-se como o grupo com maior ocorrência, proporcionalmente, visto que a quantidade total de oxigênio diminui com o aumento de temperatura, conforme visto na Tabela 4-2.

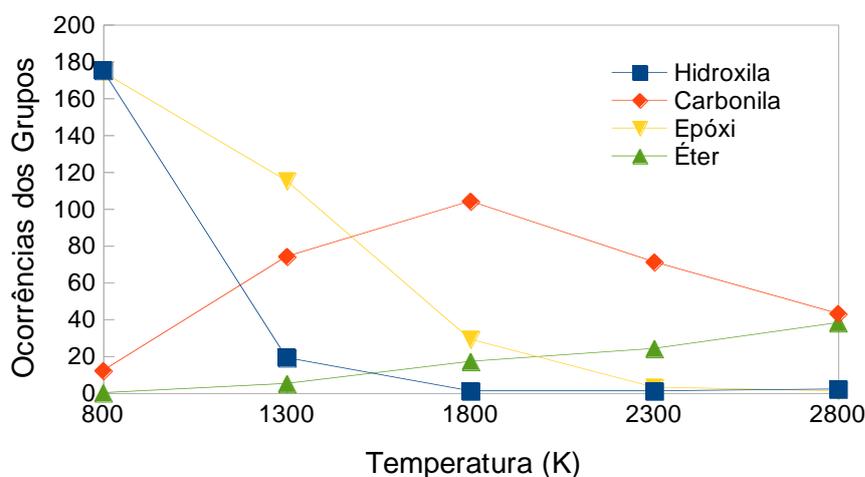


Figura 4-16 – Contagem de ocorrências dos grupos orgânicos identificados na estrutura de acordo com a temperatura empregada durante o processo.

Para o grupo éter, observa-se o aumento de sua presença com o aumento da temperatura para todo o intervalo estudado, sendo que declínio dos grupos carbonila acima de 1800 K é da mesma ordem que o aumento dos grupos éteres, indicando a conversão de um em outro. Por fim, o aumento da temperatura mostra uma aproximação da contagem destes últimos dois grupos, que ocorrem praticamente em mesma quantidade em 2800 K.

A contagem de grupos mostra-se de acordo com a quantificação feita nos tipos de átomos de carbono. Pois com o tempo de simulação observa-se a diminuição do tipo 3C1X, associado aos grupos iniciais, que também apresentam uma queda com o decorrer da simulação, sendo que no final da simulação não é observada a presença deste tipo de carbono e destes grupos. O aumento do tipo 2C1X mostra-se de acordo com o aumento da presença dos grupos éter e carbonila, sendo que no final do processo há a presença destes. Ainda, a maior saída de grupos orgânicos mostra um aumento do carbono 3C0X, indicando um material com menos átomos de oxigênio.

#### 4.3.6 Quantificação da Geração de Gases

As mudanças na estrutura do material são acompanhadas da geração de moléculas gasosas, devido ao desprendimento de átomos desta. No decorrer das simulações é observada a geração de moléculas estáveis, como  $H_2O$  e  $CO_2$ , e moléculas ou radicais instáveis, como  $HO^*$  e  $H_2O_2$ . Estas últimas são intermediários de reação, reativas com a estrutura visto que quando em contato, podem formar novamente ligações com esta, sendo responsáveis por etapas relevantes na transformação do material.

A evolução das principais moléculas gasosas durante o processamento na temperatura de 2800 K é apresentado na Figura 4-17, sendo estas as que aparecem em maior quantidade em todas as condições. Em geral, no início, é observada uma rápida criação de moléculas de  $H_2O$  e radicais  $HO^*$ , com as moléculas de  $H_2O_2$  acompanhando esta última em menor quantidade e em equilíbrio. A molécula de  $H_2O$  mostra-se estável, porém interage em equilíbrio com a  $HO^*$ , com constante troca de hidrogênios entre estas. A formação de moléculas de  $O_2$  também ocorre no início do processo, porém tem a sua taxa afetada fortemente com a temperatura, na curva apresentada há um rápido crescimento, devido à alta temperatura, sendo quando esta é menor, o crescimento é mais lento. Esta molécula se mostra reativa com a estrutura, oxidando esta quando em contato, porém, de acordo com a temperatura, há uma grande quantidade desta molécula mesmo no final da simulação.

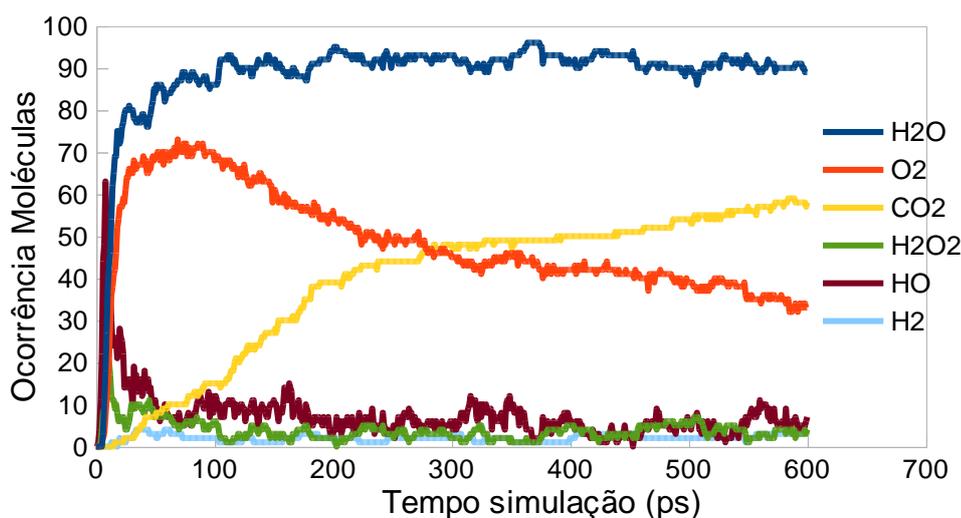


Figura 4-17 – Número das principais moléculas gasosas formadas durante o processo, de acordo com o tempo de simulação para a temperatura de 2800 K

Algumas destas moléculas criadas inicialmente começam a interagir com a estrutura, voltando a se ligar nela, o que causa uma redução instantânea no seu número. Estas interações facilitam o aparecimento de moléculas de  $\text{CO}_2$  com a retirada de átomos de C da estrutura, que mostram uma taxa menor de formação, com a sua estabilização ocorrendo após longo tempo. A taxa de formação destas mostra-se proporcional à quantidade de moléculas de  $\text{O}_2$  e  $\text{HO}^*$  presentes no meio.

O número de moléculas gasosas obtidas no final de cada simulação, de acordo com a temperatura empregada, é apresentado na Figura 4-18. Nesta observa-se contagem das mesmas moléculas apresentadas no gráfico anterior.

Em maior quantidade é observada a espécie  $\text{H}_2\text{O}$  que apresenta um grande aumento entre 800 K e 1300 K, coincidindo com a saída dos grupos hidroxila. A partir desta temperatura, o número de moléculas formadas é praticamente constante, evidenciando que esta não interage com a estrutura na formação de outras espécies, mesmo que sejam usadas altas temperaturas.

O número de espécies  $\text{HO}^*$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{O}_2$  aumenta até certa temperatura e, após esta, é observada uma queda, sendo esta temperatura de 1300 K para  $\text{HO}^*$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  e 2300 K para  $\text{O}_2$ . A grande quantidade destas moléculas reativas mostra a necessidade do uso de temperaturas maiores do que as experimentais, para estas participarem da formação de novas espécies estáveis na escala de tempo das simulações empregadas. A baixa interação dos gases com a estrutura, devido ao grande tamanho da caixa de simulação, também aumenta o tempo de vida e a quantidade instantânea destas.

A queda destas espécies supracitadas é acompanhada com o aumento de moléculas de  $\text{CO}_2$  liberadas em todo o intervalo de temperaturas, formada a partir da degradação da estrutura, sendo que a partir de 1800 K há um aumento mais significativo no número de moléculas produzidas com o aumento da temperatura. Esta observação está relacionada à diminuição da quantidade total de carbono na estrutura e geração de defeitos, conforme discutido na Seção 4.3.3. O comportamento da quantidade de  $\text{CO}_2$  formado com a temperatura mostra-se muito similar à da contagem do grupo orgânico éter na estrutura (Figura 4-16), devido a estes surgirem no mesmo mecanismo, visto que as moléculas de  $\text{CO}_2$  retiram um átomo de carbono da estrutura, passo requerido para a formação dos anéis de éter conforme discutido na Seção 4.3.5.

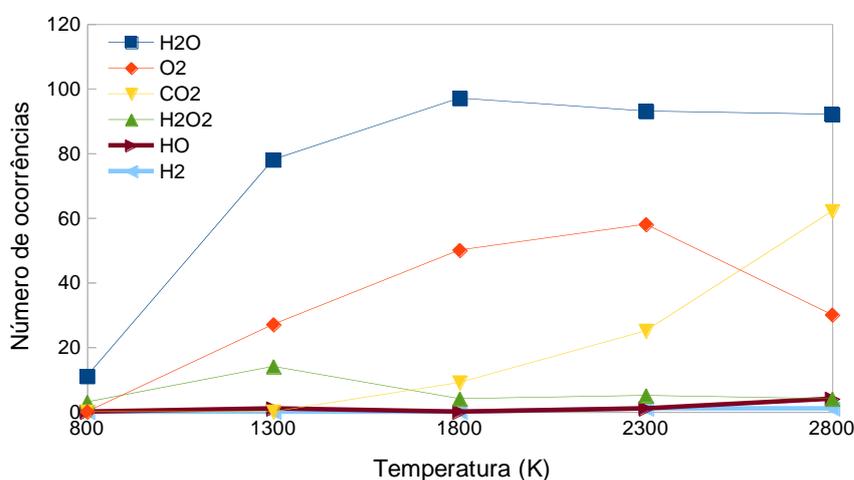


Figura 4-18 – Contagem das moléculas gasosas gerados durante processo em função da temperatura.

## 4.4 Simulações do Processo de Pirólise do Óxido de Grafite em Altas Pressões

Para a construção de uma estrutura representativa do óxido de grafite, foram usadas três camadas empilhadas de óxido de grafeno, similares às usadas no estudo anterior (Seção 4.3), usando um tamanho de caixa de simulação na direção paralela aos planos tal que a estrutura fosse periódica em todas as direções. Com esta, será possível observar se há mudanças nas transformações e mecanismos causadas pelas interações das camadas com as vizinhas e pelo confinamento das espécies gasosas e radicais formados entre as camadas, comparados aos observados para uma camada isolada.

Mesmo o óxido de grafeno, quando obtido experimentalmente, dificilmente é composto por apenas uma folha. Então, com esta estrutura proposta, a análise dos resultados da simulações fica mais próxima de resultados experimentais, com estes podendo ser comparados de forma mais clara. Com esta configuração será possível, também, analisar o efeito da pressão no processamento térmico desta conforme apresentado no estudo de caso, permitindo uma comparação e validação dos resultados com os obtidos experimentalmente.

Após a construção desta estrutura, conforme ilustrada na Figura 3-1 do Capítulo III, conduziu-se sua relaxação estrutural em 1 K por 20 ps (100.000 passos de simulação), seguida do aquecimento de 1 a 300 K por 20 ps, e mantida nesta última temperatura por 400 ps. Foi aplicado simultaneamente um controle da pressão em zero (pressão nula) nas direções X, Y e Z, para que a conformação de menor energia fosse obtida.

As simulações desta seção são baseadas nas condições de processamento apresentadas no estudo de caso (seção 4.1), onde se avaliaram amostras de óxido de grafite exposto a um processamento térmico de até 1770 K, enquanto este era pressurizado, neste o processo foi avaliado nas pressões ambiente, 2,5 e 7,7 GPa. Para as simulações estes valores de pressão foram mantidos, porém para a temperatura foram usados valores maiores, nos valores de 800, 1300, 1800, 2300 e 3000 K. Estas foram usadas para ter informação do efeito da temperatura em um grande intervalo de valores, podendo observar a temperatura mínima de ocorrência de cada evento reativo durante para as simulações, sendo que temperaturas maiores foram usadas para acelerar a ocorrência de eventos reativos

Após este procedimento inicial, as estruturas são então conduzidas às condições de processamento desejadas (temperatura e pressão). Primeiramente conduziu-se o sistema até a pressão desejada antes de iniciar o tratamento térmico. Para tanto foi aplicada uma pressão

uniaxial na direção perpendicular às folhas de óxido de grafeno (direção Z), em forma de rampa partindo da pressão nula da estrutura relaxada até as pressões estudadas em 160 ps (800.000 passos de simulação). Estas foram mantidas por 200 ps, com as pressões nas direções paralelas (X e Y) às folhas mantidas igual a zero durante esta etapa e posteriormente, de forma a garantir a ausência de tensão na direção do plano, permitindo a variação de volume nestas direções. Após o equilíbrio na pressão aplicada, foi feito o aquecimento de 300 K até temperatura de pirólise em 20 ps, resultando em tempo fixo de aquecimento para todas as temperaturas e uma taxa de aquecimento diferente para cada uma, sendo mantida a temperatura de pirólise por 600 ps (4.000.000 passos de simulação), até que mudanças significativas na estrutura não fossem mais observadas.

Durante a relaxação a estrutura manteve-se íntegra, apresentando apenas mudanças na sua morfologia analogamente ao caso de uma camada única, ou seja, as camadas ficaram enrugadas, diferente do que é observado no grafeno não funcionalizado, devido aos grupos funcionais ligados aos átomos de carbono causarem uma mudança de hibridização da ligação de  $sp^2$ , que apresenta uma geometria plana entre os 3 ligantes, para  $sp^3$ , que apresenta uma geometria tetraédrica entre os 4 ligantes. A interação entre os grupos funcionais de cada camada é outro fator responsável por esta morfologia, mantendo uma distância média por toda sua superfície e evitando a formação de regiões sem interação entre as folhas.

As ligações C-OH apresentam um comprimento médio de 1,6 Å e causam uma mudança nas ligações C-C de 1,44 Å para 1,5 Å. As ligações C-O dos grupos epóxi apresentam comprimento médio de 1,47 Å, e a ligação C-C dos dois átomos de carbono ligados ao átomo de oxigênio apresenta comprimento médio de 1,6 Å com alguns grupos apresentando até 1,9 Å. Este grande tamanho da ligação C-C se deve à função orgânica epóxi causar uma grande deformação na geometria dos anéis de carbono.

#### 4.4.1 Distâncias Interplanares Iniciais

A estrutura inicial foi construída com uma distância entre os planos de 8 Å, que é uma distância tipicamente obtida em resultados experimentais. Após a relaxação nas três dimensões, foi obtida uma distância interplanar de 5,1 Å. Este resultado pode ser comparado com as distâncias obtidas experimentalmente em pressão ambiente para o óxido de grafite, como os obtidos por Abraham *et al.* (2017) de 6,4 a 9,8 Å, dependendo da umidade do material. Esta diferença de valores pode ser explicada pela presença de moléculas de água ou outras impurezas entre as camadas, que não foi considerada nas simulações, porém nos

experimentos sempre há a presença destes devido ao processo de produção do óxido de grafite.

A concentração dos grupos também influencia nesta propriedade, visto que a porcentagem de átomos de carbono oxidados é de 30% para a amostra simulada, mas experimentalmente observa-se valores de até 60%. Esta diferença pode também ser atribuída ao potencial interatômico utilizado; este prediz o espaçamento do grafite com excelente precisão (3,30 Å, comparado ao valor experimental de 3,35 Å), porém a presença de grupos oxigenados na superfície das camadas altera esta distância. Medhekar *et al.* (2010) avaliaram a mudança de distância interplanar com a composição de grupos oxigenados e da umidade usando simulações com potencial reaxFF, onde obtiveram valores de 5,1 a 5,9 Å para 0% de umidade e 9 Å para uma umidade de 26% (em massa).

Para verificar se a distância interplanar era afetada pela maior presença de grupos oxigenados ou de moléculas de água, foram construídas três novas estruturas partindo-se da proposta anteriormente. As características destas são apresentadas na Tabela 4-3. Duas destas estruturas tiveram moléculas de água adicionadas entre as camadas do material, homogeneamente distribuídas pela extensão destas, com duas diferentes concentrações, uma com 4% e outra com 10,32% de porcentagem de água em peso, considerando todo o sistema (esta é a medida experimental usada para medir umidade). Outra teve a concentração de grupos oxigenados aumentada, para obter a proporção química  $C_5(OH)_1O_1$ , com o dobro de grupos utilizados anteriormente, resultando em 60% dos átomos de carbono oxigenados.

Tabela 4-3 – Características das estruturas construídas para o estudo da influência da composição das folhas e presença de água entre as camadas na distância interplanar.

Estrutura	Composição Atômica			Composição mássica (%)			Grupos orgânicos		Moléculas de água adicionadas	Porcentagem de água (em massa)
	C	O	H	C	O	H	Epóxi	Hidroxila		
Original	6936	1386	703	78,4	20,9	0,7	683	703	0	0
Oxidada	6936	2766	1370	64,6	34,3	1,1	1396	1370	0	0
Água 10%	6936	1386	703	78,4	20,9	0,7	683	703	675	10,32
Água 4%	6936	1386	703	78,4	20,9	0,7	683	703	243	4

Com o aumento da concentração de grupos a distância interplanar aumentou de 5.1 para 5,9 Å. Este aumento pode ser observado na

Figura 4-19, onde tem-se uma comparação da distância entre as camadas para cada composição. Em baixa concentração observa-se que os grupos ocupam espaço, porém, devido a sua baixa densidade, não interagem diretamente um com o outro, sendo mais comum a interação grupo e estrutura de carbono vizinha. Já em alta concentração, estes grupos interagem fortemente entre si, causando uma separação maior, evidenciado pela distância entre as funções orgânicas de cada folha, evitando assim a sua aproximação.

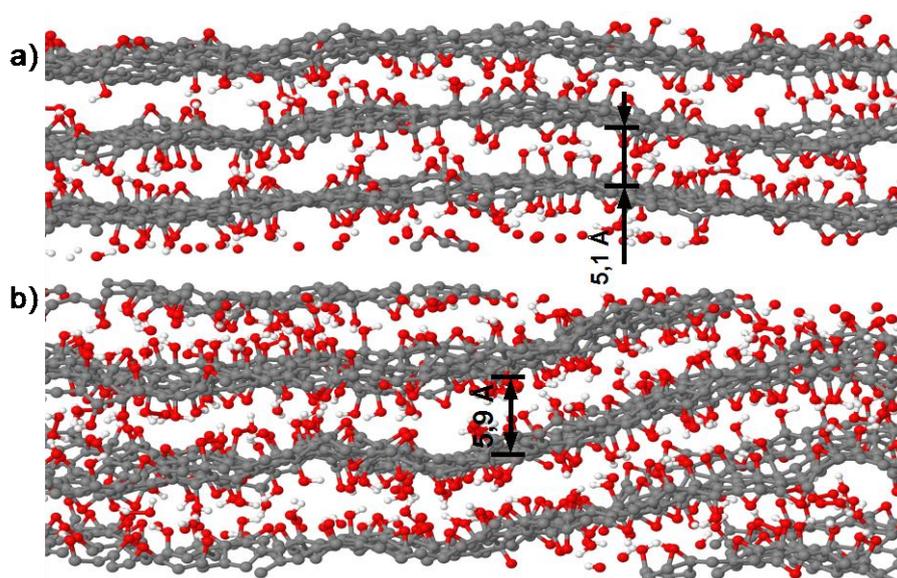


Figura 4-19 – Visão lateral evidenciando a separação entre as camadas para a composição a)  $C_{10}(OH)_1O_1$  e b)  $C_5(OH)_1O_1$ .

A inclusão de moléculas de água entre as camadas também teve o efeito de aumentar a distância entre estas, chamado na literatura de inchamento. Como pode ser observado na Figura 4-20, as moléculas tiveram um efeito parecido com o da inclusão de grupos adicionais, pois estas se localizaram nas regiões que não havia a presença de grupos, impedindo a interação destes com a estrutura carbônica vizinha. A distância interplanar média foi de 5,87 Å para a porcentagem de 10% e 5,3 Å para 4%, ou seja, quanto maior a quantidade de água, maior será este efeito de inchamento.

O valores obtidos estão de acordo com os obtidos por Medhekar *et al.* (2010), sendo que a variação de concentração dos grupos resultou em valores muito próximos. Porém, o efeito da umidade não teve efeito tão significativo como reportado, mesmo a umidade neste trabalho sendo menos da metade da daquele estudo. Um dos motivos desta menor distância

obtida é que em 26% de umidade foi observada a formação de moléculas de água agrupadas em certas regiões da estrutura, aumentando a distância localmente, já neste estudo em 10% de umidade não foi observado este agrupamento, com as moléculas espalhadas por toda a estrutura.

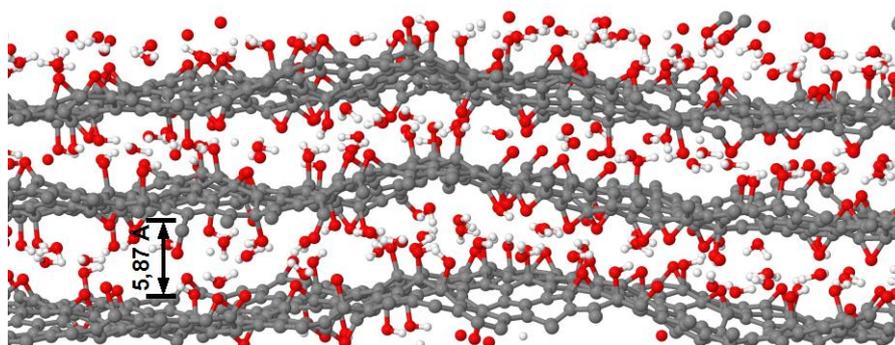


Figura 4-20 – Visão lateral das camadas de óxido de grafite com um umidade de 10 %.

#### 4.4.2 Aplicação de Altas Pressões

A pressão foi aplicada no sistema conforme discutido anteriormente, onde foi aplicada uma pressão positiva na direção perpendicular das folhas (direção Z) e mantida pressão nula nas outras direções. O controle de pressão nas três direções de forma simultânea se mostrou difícil em simulações preliminares, devido à diferente compressibilidade do material na direção tangente aos planos (ligações covalentes) e na direção perpendicular (forças de van der Waals), sendo as variações nas dimensões da caixa de simulação ao longo das direções X e Y do plano muito inferiores às variações em Z para uma mesma variação na pressão. O método aplicado conseguiu obter um bom controle da pressão desejada em Z, permitindo flutuações nas dimensões ao longo das direções tangenciais ao plano. Após a aplicação desta foi observada uma diminuição da distância entre as folhas, sendo que quanto maior a pressão aplicada, menor a distância obtida. Para as pressões de 7,7 e 2,5 GPa foram obtidas, respectivamente, distâncias interplanares médias de 4,18 e 4,66 Å, comparada a 5,1 Å quando não havia nenhuma força aplicada.

Esta aproximação causou um maior contato entre os grupos funcionais levando à ocorrência de reações entre grupos hidroxila formando moléculas de  $H_2O_2$ , onde duas hidroxilas vizinhas se ligam e formam uma molécula de  $H_2O_2$ . Com o aumento da pressão foi obtido um aumento do número de moléculas geradas; em pressão ambiente obteve-se 14

moléculas após a relaxação, enquanto em 2,5 e 7,7 GPa obtiveram-se 41 e 49 moléculas respectivamente. Também, a interação dos grupos epóxi e hidroxila causaram a quebra de algumas ligações C-O da hidroxila, com esta ligando-se ao grupo epóxi, causando a quebra de uma ligação C-O do epóxi. Estas duas reações são ilustradas na Figura 4-21. Estas reações aconteceram somente em alguns pontos específicos, onde o contato entre as espécies era muito favorecido, lembrando que os grupos foram distribuídos ao longo da estrutura de forma aleatória.

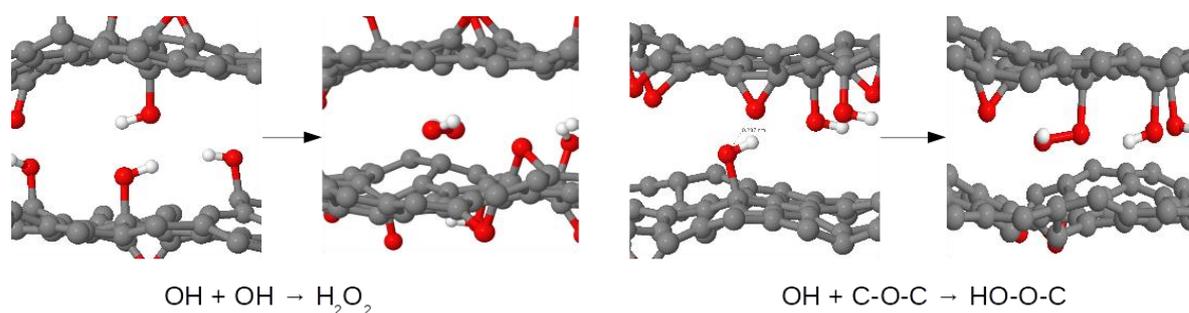


Figura 4-21 – Reações causadas pela aproximação dos grupos hidroxila e epóxi devido a pressão aplicada, formação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e ligação dos dois grupos.

Após aplicação da pressão, a amostra foi aquecida até as temperaturas escolhidas para estudo. Foram analisadas três pressões aplicadas na estrutura e para cada pressão foram estudadas cinco temperaturas para o tratamento térmico. Estas informações são sumarizadas na Tabela 4-4, que apresenta um código para cada simulação e as condições aplicadas correspondentes.

Tabela 4-4 – Condições de pressão e temperatura empregados.

Simulação	Pressão aplicada (GPa)	Temperatura (K)	Simulação	Pressão aplicada (GPa)	Temperatura (K)
AP-1	0	800	LP-4	2,5	2300
AP-2	0	1300	LP-5	2,5	3000
AP-3	0	1800	HP-1	7,7	800
AP-4	0	2300	HP-2	7,7	1300
AP-5	0	3000	HP-3	7,7	1800

(continuação)

LP-1	2,5	800	HP-4	7,7	2300
LP-2	2,5	1300	HP-5	7,7	3000
LP-3	2,5	1800			

#### 4.4.3 Morfologia Do Produto Em Diferentes Pressões e Temperaturas

Após a simulação do processamento térmico em cada temperatura e pressão, foram observadas muitas mudanças em relação à configuração inicial, principalmente a mudança dos grupos orgânicos oxigenados, a criação de moléculas gasosas e a degradação da matriz carbônica do material, analogamente aos resultados apresentados na seção 4.3, porém com diferenças significativas na qualidade do produto final. A morfologia do material foi a primeira análise feita, pois esta é obtida diretamente da visualização dos arquivos de trajetórias gerado na simulação. Para melhor visualização destas, é necessário apresentar apenas uma camada do material em cada imagem para observar as características de forma clara, o que é difícil de fazer com as três camadas sendo mostradas simultaneamente.

O efeito da temperatura no processo para esta configuração multicamadas mostra-se análogo ao observado anteriormente. A aplicação desta causa mudanças significativas no material, em um grau proporcional ao nível de temperatura utilizada. Na Figura 4-22 são comparadas algumas folhas obtidas em 1800 e 3000 K, sem a aplicação de pressão (AP-3 e AP-5). Em 1800 K observa-se a formação de pequenos defeitos causados por pares de carbonilas espalhados pela superfície, a presença de alguns grupos éter e a formação de moléculas CO<sub>2</sub>, assim como átomos de carbonos duplamente oxidados que geram esta espécie gasosa. Alguns grupos epóxis ainda permanecem na estrutura nesta condição.

Já em 3000 K as mudanças, apesar de similares, são mais significativas; os defeitos ficam maiores, alguns formados a partir da retirada de vários átomos de carbono, similares a poros na estrutura. Os pares de grupos carbonila são convertidos em éteres, ou aparecem nas bordas dos defeitos maiores, indicando que a formação destes ainda está ocorrendo. Para esta pressão, as morfologias obtidas são muito próximas às de uma camada isolada, não sendo possível observar diferenças visuais relevantes entre estas.

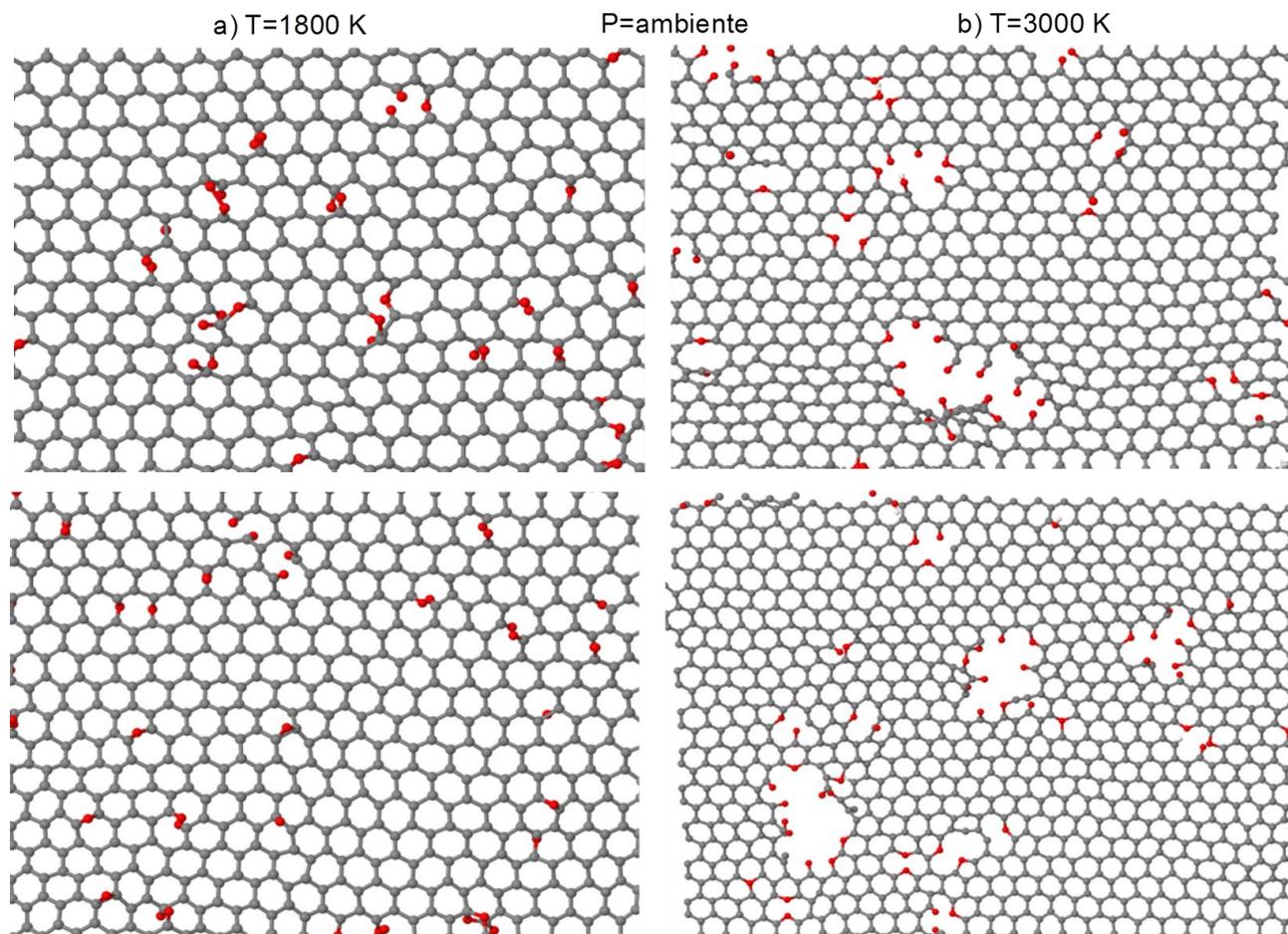


Figura 4-22 – Comparação das morfologias de duas folhas obtidas para as simulações a) AP-3 e b) AP-5 com diferentes temperaturas. Somente parte das folhas é apresentada, para ser possível diferenciar os grupos funcionais presentes.

Ao ser aplicada pressão, é observada uma mudança na distribuição dos grupos oxigenados remanescentes. Algumas morfologias obtidas na pressão de 2,5 GPa são apresentadas na Figura 4-23, para temperaturas distintas. Em 1800 K observa-se uma maior presença de átomos de oxigênio, distribuídos por toda a estrutura, na forma dos grupos carbonila e éter. Os defeitos, causados por aqueles, aparecem de forma isolada ou agrupados em linhas de defeitos de poucos átomos, porém estes não chegam a comprometer a integridade do material, por não serem de tamanho expressivo.

Esta distribuição de defeitos é alterada com o aumento da temperatura. É observada uma saída maior dos átomos de oxigênio em 3000 K (Figura 4-23.b). Os grupos que permanecem na estrutura se distribuem de forma isolada, que apresentam dois ou três grupos concentrados, e em regiões com muito grupos, causando um grande defeito na estrutura. Nesta há uma grande retirada de átomos de carbono, e sua forma se aproxima de grandes

defeitos interligados, causando uma maior deterioração do material comparado ao estado inicial.

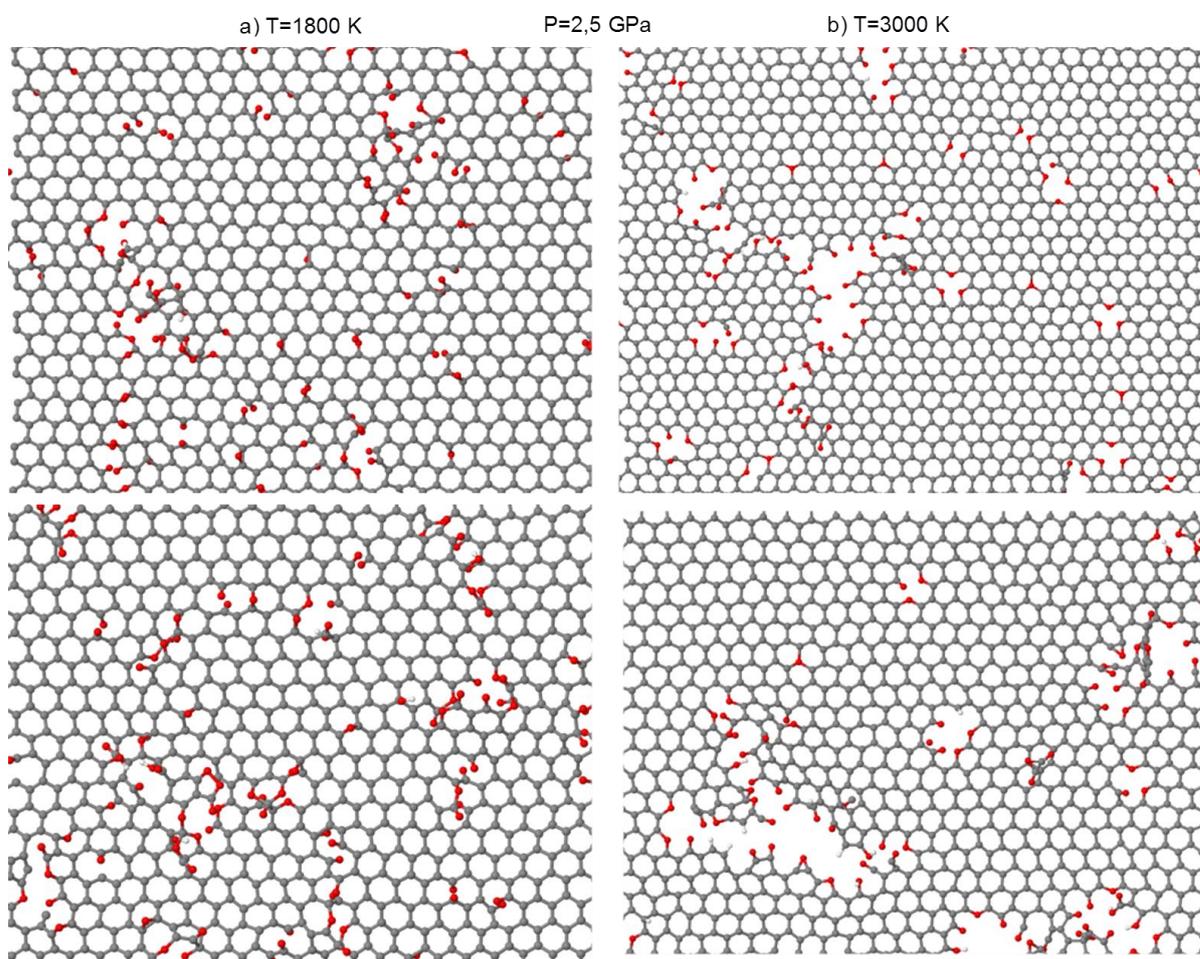


Figura 4-23 – Comparação das morfologias de duas folhas obtidas para as simulações a) LP-3 e b) LP-5 com diferentes temperaturas. Somente parte das folhas é apresentada, para ser possível diferenciar os grupos funcionais presentes.

Ao ser aplicada uma pressão maior, as transformações tornam-se ainda mais marcantes, como pode ser observado na morfologia das folhas obtidas em pressão de 7,7 GPa, apresentadas na Figura 4-24 para as temperaturas de 1800 e 3000 K.

Em 1800 K a distribuição dos grupos é muito próxima à obtida em pressão de 2,5 GPa. Porém neste caso, não há muitos grupos isolados, e há uma maior concentração de átomos de oxigênio na estrutura causada pelo sua menor retirada. Porém há mudanças na concentração de cada grupo e uma aproximação destes devido à difusão na superfície. Não há uma propagação de defeitos de forma significativa, e assim a matriz de carbono se mantém íntegra.

Com o aumento da temperatura para 2300 K é observado o aumento destes defeitos, ocorrendo em linhas e aumentando a deterioração do material, porém estes defeitos ainda apresentam-se isolados. Já para a temperatura de 3000 K, a distribuição de grupos oxigenados

forma “rasgos” que percorrem toda a extensão das folhas, causados pela interconexão de defeitos lineares, sendo que sua forma é estreita e sua propagação ocorre devido à constante oxidação do defeito, não necessariamente com a retirada de átomo de carbono da estrutura, mas apenas com a quebra das ligações C-C. A distribuição dos grupos não ocorre por toda a superfície, mas estes se concentram na região dos rasgos, formando sua borda, e nas regiões internas (entre uma borda e outra) quase não há a presença de defeitos nas partes internas, que se mantém cristalinas. A formação destas bordas ocorre graças a difusão superficial dos grupos orgânicos, favorecida pela aplicação de pressão, como será melhor explicado mais adiante (Seção 4.4.11).

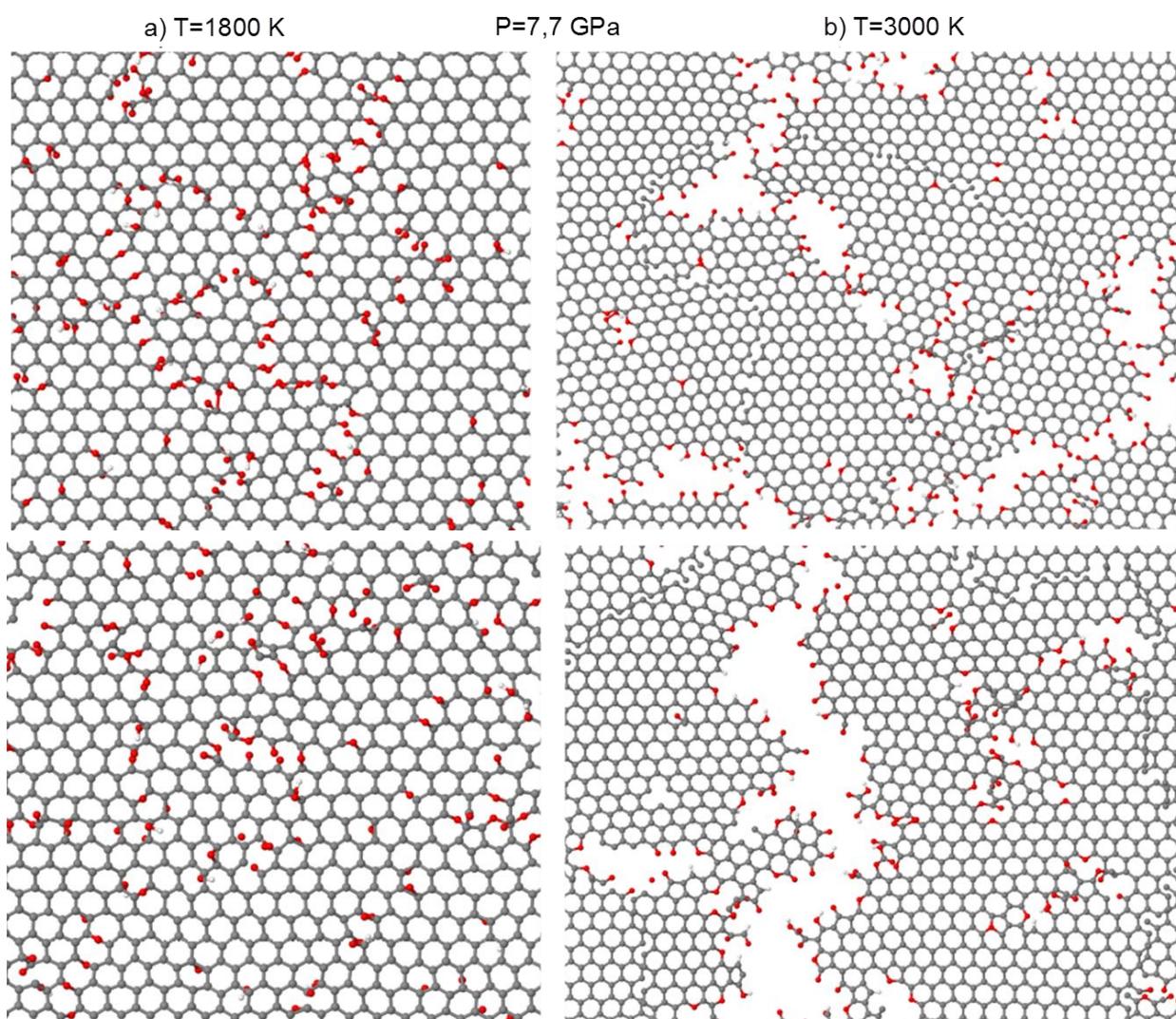


Figura 4-24 – Comparação das morfologias de duas folhas obtidas para as simulações a) HP-3 e b) HP-5 com diferentes temperaturas. Somente parte das folhas é apresentada, para ser possível diferenciar os grupos funcionais presentes.

A influência da pressão pode ser também observada através da visão lateral das estruturas, destacando as regiões entre-camadas. Estas ajudam a explicar as morfologias obtidas, pois é possível visualizar a localização dos gases formados durante o processo. Estes gases aumentam a pressão interna da estrutura e exercem força para separar as folhas. O grau de movimentação das folhas é função da quantidade de gás gerado (que é proporcional à temperatura) e da pressão aplicada perpendicularmente nestas.

Para as simulações em pressão ambiente, o aumento da temperatura causou maior formação de gases e maior separação das folhas. Na Figura 4-25 é apresentada a visão lateral para a simulação AP-5, na qual, a distância interplanar aumenta em certas regiões por não haver força aplicada que impeça o contrário, e o completo afastamento das lâminas é evitado por uma pequena região de interação entre estas. Apesar de haver moléculas gasosas distribuídas por todo o volume, a interação gás-estrutura é baixa devido ao grande espaço que é criado entre as camadas, apenas mostrando-se intensa (e com presença de reações) nas regiões onde há defeitos maiores na superfície das folhas, pois há maior concentração de átomos de oxigênio nesta área que interagem com os gases. Nestas regiões defeituosas, as moléculas gasosas tem liberdade para permear de um lado da lâmina para o outro.

Esta grande separação das folhas causada pela geração dos gases, evidencia o processo de exfoliação térmica. A taxa de geração destas moléculas deve ser alta, para que a força exercida por estas seja suficiente para separar as folhas antes do tempo de difusão destas, pois quando as moléculas difundem para as bordas das folhas, saindo da região interna da estrutura, a pressão interna diminui. Esta difusão para as bordas e posterior escape não pode ser observada nas simulações deste trabalho, visto que a estrutura modelada não apresenta bordas.

Outro problema de considerar uma caixa com condições periódicas é a limitação da taxa de aumento do tamanho da caixa na direção perpendicular das folhas, sendo esta limitada pelo barostato usado, especificamente a constante de amortecimento deste, sendo o uso de um valor apropriado essencial para o bom andamento da simulação. Porém, se fosse usado um valor menor para esta constante, permitindo mudanças mais rápidas do tamanho da caixa, a separação das folhas poderia ser maior. Também a consideração de infinitas folhas empilhadas, devido à periodicidade na direção Z, é outro fator que impede a completa separação. A presença de defeitos no material é outro fator que impede a exfoliação deste, pois após formados, estes permitem a passagem de gases, possibilitando a equiparação das pressões entre os dois lados da folha, diminuindo a força efetiva para separação.

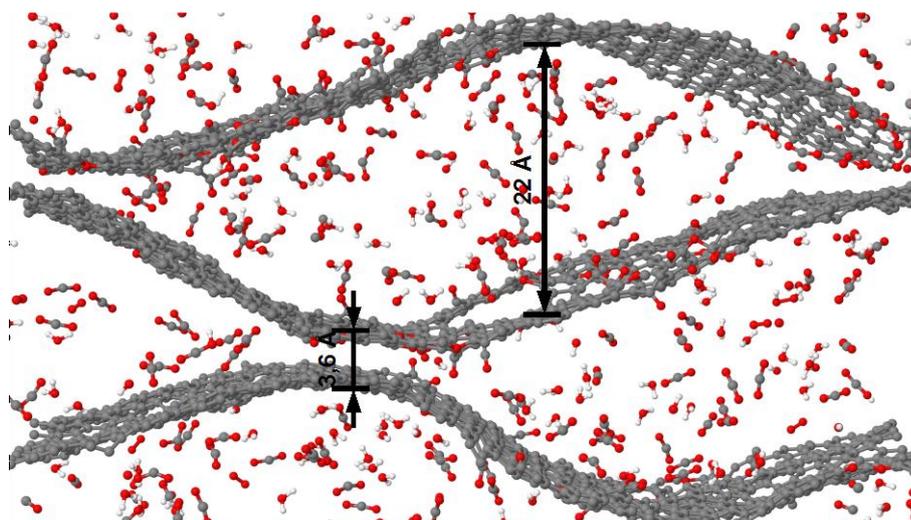


Figura 4-25 – Visão lateral das folhas do óxido de grafite para a simulação AP-5, evidenciando a distribuição dos gases formados durante o processo e a distância interplanar.

Com o aumento da pressão aplicada, a distância interplanar inicial é menor, permitindo maior interação entre as camadas e possibilitando a ocorrência de novos mecanismos de reação e difusão, como será discutido posteriormente. Uma maior pressão também ajuda a manter as camadas próximas durante o processo apesar da geração de gases, que força a sua separação.

Para as simulações LP, a pressão inicialmente impede a saída de moléculas gasosas e o distanciamento das folhas, resultando na morfologia observada para a simulação LP-3, com uma maior quantidade de átomos de oxigênio na estrutura e muito próxima da morfologia da simulação HP-3. Porém, com o aumento da temperatura, moléculas gasosas são formadas, causando uma deformação na estrutura. Uma configuração típica obtida ao final destas simulações é apresentada na Figura 4-26, ilustrando este efeito. A pressão exercida não impede a formação e, posterior, movimentação dos gases, que concentram-se em algumas regiões (como se fossem bolhas aprisionadas), havendo nestas um grande distanciamento das folhas, chegando a 9 Å, intercaladas por regiões sem gases presentes com uma distância muito menor.

A razão para a morfologia das folhas observada nesta condição (Figura 4-23.b) pode ser explicada por estas regiões distintas. Na região em que há gases concentrados, há uma grande interação destes com a estrutura, causando a formação de novas espécies gasosas e retirando átomos da estrutura, assim causando uma maior deterioração desta e resultando nos defeitos maiores observados. Estes possibilitam o transporte de gases entre as folhas, facilitando o acesso destes entre os dois lados das folhas, assim aumentando a chance de

oxidação desta. Por outro lado, nas regiões que não apresentam gases, a aproximação entre os planos é evidente, e dada a baixa reatividade devido aos grupos orgânicos presentes serem estáveis, não há deterioração em maior escala do material nestas regiões, resultando em defeitos isolados distribuídos ao longo da região.

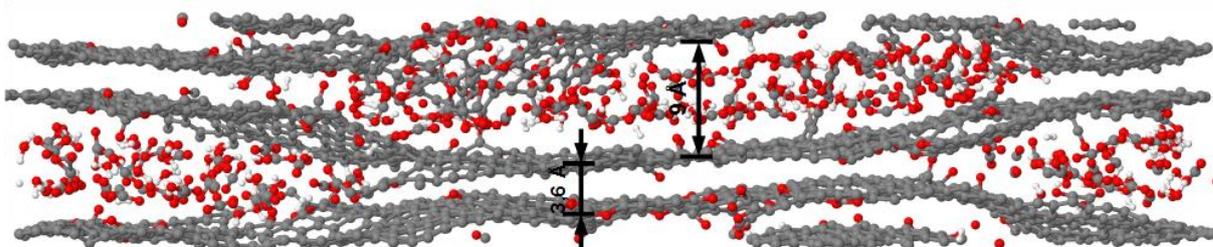


Figura 4-26 – Visão lateral das folhas do óxido de grafite para a simulação LP-5, evidenciando a distribuição dos gases formados durante o processo e a distância interplanar típica na pressão de 2,5 GPa.

Quando a pressão de 7,7 GPa é aplicada, a distância interplanar permanece próxima da inicial durante todo o processo, para todas as condições de temperatura estudadas. Desta forma, a morfologia em 1800 K é similar à observada em 2,5 GPa, porém a maior pressão resulta em um número maior de grupos na superfície do material. Em 3000 K é observado um grande aumento da pressão interna no material, mas as folhas se mantêm em uma distância aproximadamente constante, causando uma forte interação dos gases com a estrutura. Esta interação mais intensa proporciona a difusão dos grupos orgânicos pela superfície, pois a sua liberação na forma de moléculas de gases é dificultada, dada a alta pressão aplicada e volume interno menor.

Na Figura 4-27 a visão lateral do sistema para a simulação HP-5 é apresentada, na qual observa-se que não há concentração de gases que cause o distanciamento das folhas como observado nos casos anteriores. Estes são distribuídos por todas as partes e apresentam forte interação com a estrutura, possibilitando mudanças uniformes desta. Contudo, quando a estrutura já apresenta os rasgos iniciais, há uma tendência de difusão dos gases e dos grupos para estas regiões, pois entre as bordas há volume disponível para acomodação destes. Esta concentração de gases, nestas regiões, aumenta a interação destes com as bordas dos defeitos, possibilitando a oxidação destas, causando um prolongamento destes defeitos, levando estes a se unirem e causarem os grandes rasgos observados na Figura 4-24.b. Por outro lado, as regiões longe das bordas ficam com pouca reatividade, não apresentando defeitos, visto que a maioria dos grupos oxigenados tendem a migrar para os rasgos formados e ali se estabilizarem, seja na fase gasosa ou junto à sua borda.

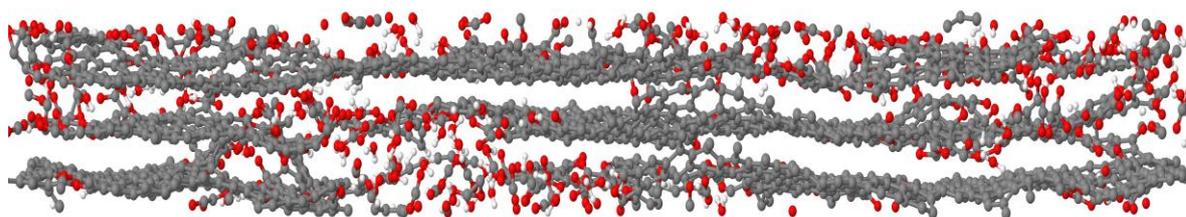


Figura 4-27 – Visão lateral das folhas do óxido de grafite para a simulação HP-5, evidenciando a distribuição dos gases formados durante o processo.

Esta análise das morfologias obtidas nas simulações em diversas condições de temperatura e pressão mostra-se de acordo com os resultados experimentais apresentados no estudo de caso (Seção 4.1). Quando o tratamento é conduzido nas pressões ambiente e 2,5 GPa, são observadas folhas, resultantes do processo, do mesmo tamanho das iniciais, porém contendo defeitos ao longo de sua superfície. Da mesma forma, as morfologias obtidas nas simulações para estas condições mostram uma superfície com muitos defeitos distribuídos ao longo das folhas, estes porém são isolados e mantem o tamanho original das folhas.

Quando a alta pressão é aplicada em conjunto com maiores temperaturas, as folhas obtidas ao final da simulação apresentam cortes por toda a sua extensão, caracterizando a divisão destas em partes menores, que apresentam grupos funcionais ao longo de suas bordas, contudo em suas regiões internas não há defeitos. Estes resultados estão em concordância com as observações experimentais nestas condições, onde é observada a diminuição das folhas do material, porém estas apresentam alto grau de cristalinidade, contendo ainda grupos funcionais na estrutura, entretanto estando localizados nas bordas. Um maior entendimento dos mecanismos responsáveis por estas diferenças será buscado nas próximas seções, através de uma análise comparativa quantitativa das características das estruturas formadas ao longo e ao final da simulação, analogamente ao que foi feito para o tratamento térmico de uma folha simples (Seção 4.3).

#### **4.4.4 Análise Quantitativa das Transformações em Função da Temperatura e Pressão**

A análise visual dos resultados das simulações proporcionou um entendimento geral das mudanças que ocorrem no material, corroborada pela comparação com observações experimentais. De modo a entender melhor a origem das mudanças observadas e dos mecanismos envolvidos, assim como da influência da pressão e temperatura nestes, buscou-se

obter informações mais detalhadas, através de uma análise quantitativa similar à desenvolvida na Seção 4.3, cujos resultados são apresentados a seguir.

Analisando a quantidade de átomos de carbono que permanece na estrutura, pode-se quantificar o grau de deterioração que ocorreu nesta. Na Figura 4-28 é apresentada esta análise para todas as condições de processo estudadas. Observa-se a saída de átomos de carbono a partir de 1800 K sob menores pressões, e apenas a partir de 2300 K para a alta pressão (7,7 GPa), mostrando assim que a alta pressão dificulta a saída destes.

Interessante observar que a maior perda de carbono se dá para a pressão intermediária (2.5 GPa). Isto explica-se pela maior interação entre os gases liberados e a estrutura, que são concentrados em certas regiões, como já visto na visão lateral da simulação LP-5 (Figura 4-26), que por serem reativos facilitam a formação de gases contendo átomos de carbono ( $\text{CO}_2$ ), criando defeitos no material. Já em pressão ambiente esta interação é menos intensa pela grande separação entre as folhas, conforme mostrado na Figura 4-25, sendo que neste caso os gases não interagem fortemente com a estrutura, causando uma baixa taxa de retirada de átomos de carbono. Em 3000 K esta taxa aumenta, evidenciando a facilidade de retirar átomos de carbono na pressão de 2.5 GPa.

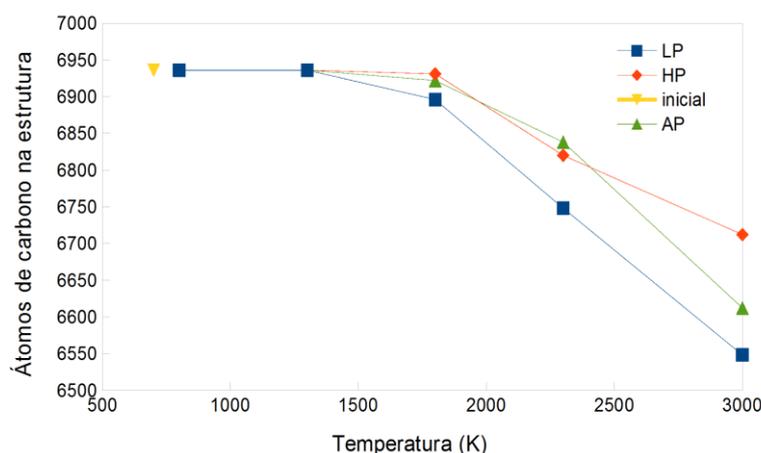


Figura 4-28 – Quantidade de átomos de carbono na estrutura final obtida para cada uma das pressões e temperaturas estudadas.

Dada a morfologia obtida na simulação HP-5, à 7,7 GPa (Figura 4-24.b), com grandes rasgos que percorrem todo o material, é intuitivo pensar que esta perdeu mais átomos de carbono durante o processo do que as outras condições de pressão em mesma temperatura. Porém, esta possui maior quantidade de átomos de carbono remanescentes conforme mostrado na Figura 4-28, ou seja, a retirada destes átomos é mais difícil sob altas pressões, provavelmente devido ao menor volume disponível, fazendo com que os átomos de carbono e

grupos funcionais tendam a ficar na estrutura. A partir desta observação, conclui-se que o principal mecanismo de formação dos defeitos observados nesta condição (rasgos) é o de quebra de ligações de carbono, causada pela oxidação destes, sem que haja a saída de moléculas gasosas contendo átomos de carbono, permanecendo estes na estrutura.

A porcentagem de átomos de oxigênio na estrutura final obtida para cada simulação, é apresentada na Figura 4-29. Estes átomos saem da estrutura como moléculas gasosas e tem relação com o número total de gases formados, que será apresentado posteriormente. Esta análise resulta em comportamento ligeiramente diferente do observado para o número de átomos de carbono na estrutura.

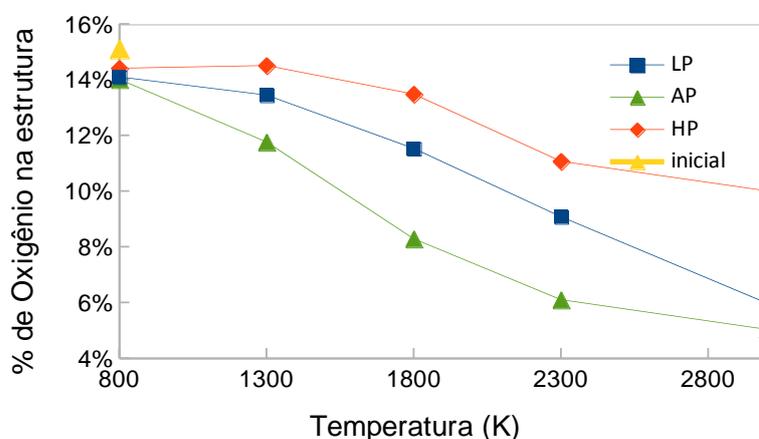


Figura 4-29 – Porcentagem de oxigênio na estrutura final em função da temperatura de processamento e da pressão aplicada.

Nestas curvas é observado um comportamento mais linear com as condições de processo, sendo que sempre há uma diminuição destes em relação à concentração inicial. O incremento da temperatura de processamento causou uma diminuição na presença final de oxigênio, sendo que em 3000 K foram obtidos os menores valores para todas as pressões, mostrando que quanto mais energia é fornecida, maior a perda de oxigênio na estrutura, associado à formação de gases.

O efeito da pressão também é bem evidente, onde quanto maior a pressão aplicada maior a porcentagem final de oxigênio na estrutura, comparados na mesma temperatura. A diferença entre a quantidade de O na estrutura para as simulações AP e HP torna-se significativa a partir de 1800 K, onde as estruturas obtidas em alta pressão (HP) apresentam praticamente o dobro de átomos de oxigênio comparado às obtidas em pressão ambiente (AP) na mesma temperatura. As simulações em pressão intermediária (LP) resultam em valores

médios entre as outras duas, sendo que em 3000 K aproxima-se da pressão ambiente. Estes valores mostram que uma maior pressão tende a manter mais átomos de oxigênio na estrutura.

Esta análise, porém, não nos informa os grupos orgânicos presentes e nem as distribuições deste na matriz carbônica, apenas sabemos a quantidade de oxigênio total. Por este motivo foram analisadas quantitativamente a presença de cada tipo de grupo funcional, e a natureza das ligações entre os átomos de carbono da estrutura, de forma a identificar a localização preferencial destes grupos.

#### **4.4.5 Análise de composição: Contagem de Grupos Funcionais na Estrutura**

O comportamento geral das curvas de ocorrência dos grupos ao longo do tempo de processamento para as simulações AP e LP, é muito próximo ao observado nas simulações com uma camada isolada (Seção 4.3.5), conforme observado na Figura 4-30(a) para a simulação LP-5. A dependência do número de grupos na estrutura final com a temperatura também é similar, conforme observado na Figura 4-31 e Figura 4-32. Na Figura 4-30(a) observa-se a queda no número de grupos iniciais (hidroxila e epóxi) com o decorrer da simulação, sendo mais intensas quanto maior a temperatura, conforme a Figura 4-31.

Verifica-se também que o número de carbonilas na estrutura é crescente até 1800 K, sendo que no decorrer da simulação este é criado e mantêm-se em um patamar constante; porém, em temperaturas maiores ocorre uma queda em sua presença. Este comportamento é apresentado na Figura 4-30(b), onde observa-se um máximo e após a queda do número de ocorrências deste grupo com passar do tempo. Nestas condições, sempre que há a queda do número de carbonilas é observado um aumento do número de grupos éter. Apesar do comportamento similar destas curvas para as duas pressões mostradas, estas resultam em valores finais diferentes e são comparados posteriormente.

Para a pressão de 7,7 GPa é observado um comportamento para estas curvas diferente das demais pressões. Os grupos iniciais ainda apresentam uma queda no início do processo, porém, mantêm-se em valores bem maiores do que nas demais condições, principalmente os grupos hidroxila, mostrando que ficam mais estáveis ou ligam-se novamente nas regiões das bordas formadas. Outra mudança se dá em relação à presença dos grupos carbonila, que não diminui após a temperatura de 1800 K, apresentando um valor quase constante, mostrando

que mesmo que estes sejam convertidos, ocorre a formação de novos grupos. Assim, há maior número de carbonilas nesta pressão, mesmo que também há maior formação dos grupos éter.

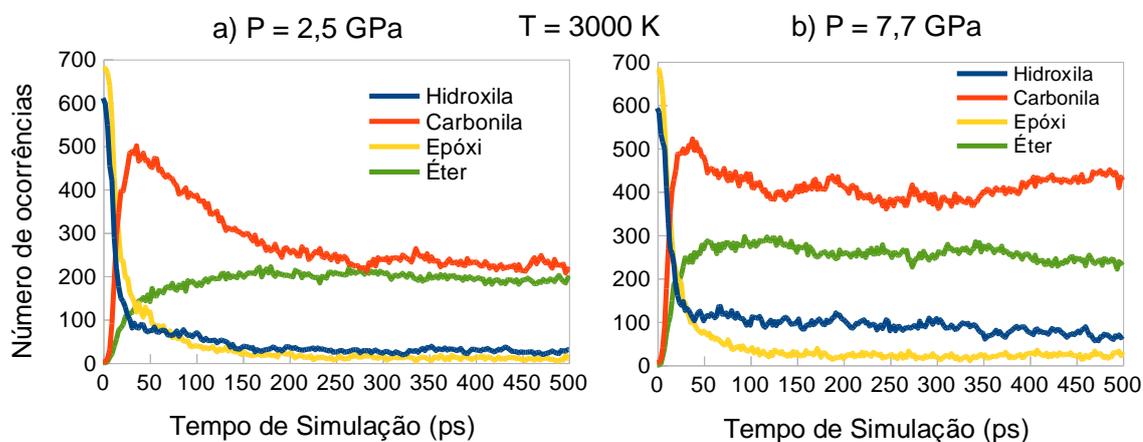


Figura 4-30 – Contagem do número de grupos orgânicos em função do tempo de simulação para as simulações LP-5 e HP-5.

As curvas para a presença dos grupos hidroxila e epóxi na estrutura final como função da temperatura apresentaram comportamentos parecidos, como mostrado na Figura 4-31, na qual ambos apresentam um decréscimo com o aumento da temperatura para todas as pressões. O efeito da pressão é de aumentar o número de ocorrências de ambos grupos para uma dada temperatura. Existem diferenças quantitativas, porém, entre estes grupos. Enquanto que os grupos epóxi são extintos em 3000 K para todas as pressões, os grupos hidroxilas os são apenas em pressão ambiente, e com o aumento da pressão um maior número de grupos permanece na estrutura. Na mais alta pressão é observado um número significativo de hidroxilas, como pode ser observada na morfologia da estrutura obtida (Figura 4-24.b), sendo que estas estão localizadas nas regiões das bordas dos defeitos criados, e não mais ao longo da estrutura como inicialmente.

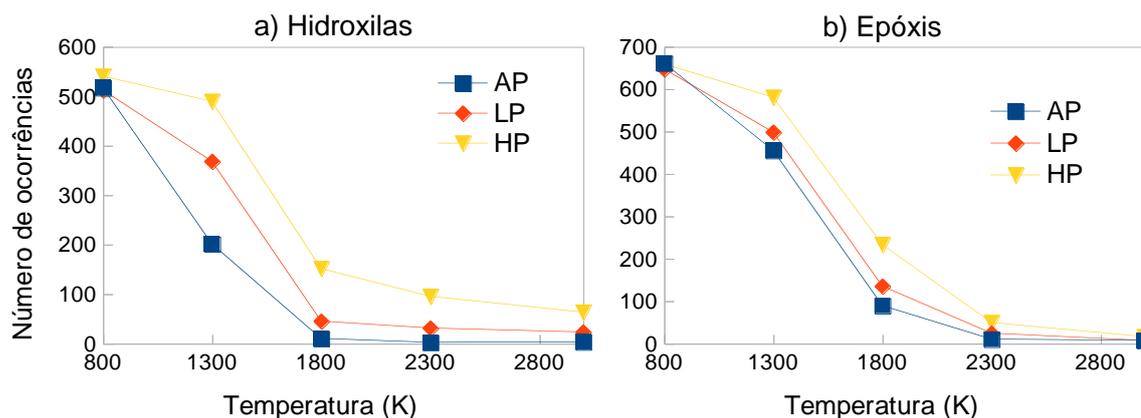


Figura 4-31 – Número de ocorrências dos grupos orgânicos a) hidroxila e b) epóxi na estrutura final de acordo com a temperatura e pressão aplicadas.

A mudança de comportamento da evolução dos grupos, com diferentes pressões (Figura 4-30), tem efeito na contagem destes na estrutura final. A presença do grupo orgânico carbonila cresce em relação à temperatura até 1800 K para todas as pressões. Após esta, há uma queda para as pressões AP e LP, comportamento muito próxima ao observado para uma lâmina isolada (na seção 4.3.5), sendo que a condição LP apresenta maior número de carbonilas do que em pressão ambiente. Para as simulações HP, porém, o valor deste grupo mantém-se quase constante, apresentando em 3000 K valores próximos ao dobro de presença quando comparado às outras condições de pressão. Este comportamento é apresentado na Figura 4-32.a.

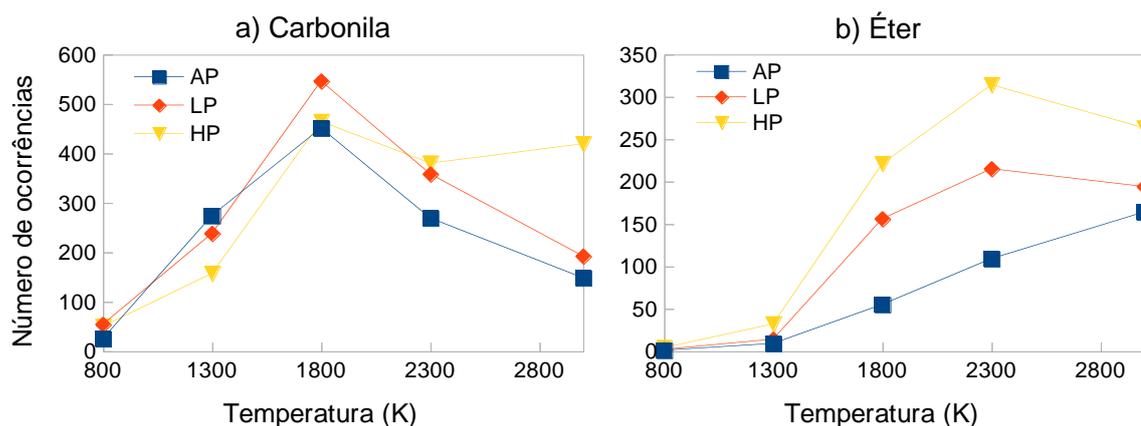


Figura 4-32 – Número de ocorrências dos grupos orgânicos a) carbonila e b) éter na estrutura final de acordo com a temperatura e pressão aplicadas.

Por outro lado, para o grupo orgânico éter, com seus resultados apresentados na Figura 4-32.b, verificou-se o aumento da presença com o aumento da temperatura em todas as pressões. Apenas acima de 2300 K há uma pequena queda nas simulações LP e HP, indicando

a conversão destes de volta à carbonilas, ou sua saída como moléculas gasosas. Quanto maior a pressão aplicada, maior a presença deste grupo em todas as temperaturas. Em alta pressão, a ocorrência é quase o triplo da observada em 2300 K e o dobro da observada em 3000 K, comparado à pressão ambiente. A razão de número de carbonilas por número de éteres é de 1,6, 1 e 0,9 para, respectivamente, pressões de 7,7, 2,5 e 0 GPa na temperatura de 3000 K, mostrando que em alta pressão há uma maior quantidade relativa de carbonilas, visto que estas ocorrem nas bordas dos defeitos lineares característicos observados no material nesta condição (Figura 4-24.b).

#### **4.4.6 Análise de composição: Classificação dos Átomos de Carbono na Estrutura**

A análise da contagem dos tipos de átomo de carbono nas estruturas obtidas ao final das simulações do tratamento térmico do óxido de grafite (três camadas na supercélula) apresentou um comportamento geral muito parecido com as obtidas nas simulações com uma camada isolada (Seção 4.3.4). Os tipos de átomos de carbono de acordo com sua hibridização e conectividade foram apresentados na Figura 4-11. Novamente, observou-se uma queda do tipo 3C1X, sucedido de um aumento dos tipos 2C1X e 3C0X. Contudo, de acordo com as condições de processo, foram obtidos valores diferentes para as estruturas finais, que se explicam pela natureza das diferentes matrizes carbônicas resultantes conforme verificado nas morfologias apresentadas nas Figura 4-22, Figura 4-23 e Figura 4-24.

A quantidade de defeitos na estrutura pode ser avaliada pela quantidade de átomos de carbono do tipo 2C1X, característico das bordas dos defeitos que são criados. A contagem deste tipo na estrutura final obtida em diferentes temperaturas e pressões é apresentada na Figura 4-33. Observa-se que em pressão ambiente há uma menor presença destes, indicando menor presença de defeitos, devido a sua menor concentração de oxigênio, como visto na seção anterior (Figura 4-29). Entretanto, estes aparecem distribuídos ao longo de toda a estrutura, conforme visualizado na morfologia típica apresentada na Figura 4-22.

Quando há pressão aplicada, observa-se, até 1800 K, uma quantidade similar deste grupo na estrutura para as duas condições (LP e HP). Porém, com o aumento da temperatura há uma queda deste tipo de carbono para as simulações sob pressão de 2,5 GPa, causado pela retirada de átomos de oxigênio da estrutura na forma de gases, observada na queda dos grupos carbonila (Figura 4-32.a). A alta concentração deste tipo de átomo observada nas simulações

HP se deve à grande quantidade de grupos orgânicos localizados nas bordas dos defeitos criados, que oferecem uma maior área disponível comparado aos defeitos menores e distribuídos observados nas simulações AP e LP, ou seja, dado sua grande extensão, espera-se uma maior quantidade destes grupos aderidos ao material. Este resultado também está relacionado à maior quantidade de oxigênio na estrutura quando o material é tratado em pressões mais altas (Figura 4-29), ou seja, quanto mais grupos oxigenados nas bordas dos subdomínios, mais oxigênio presente no material.

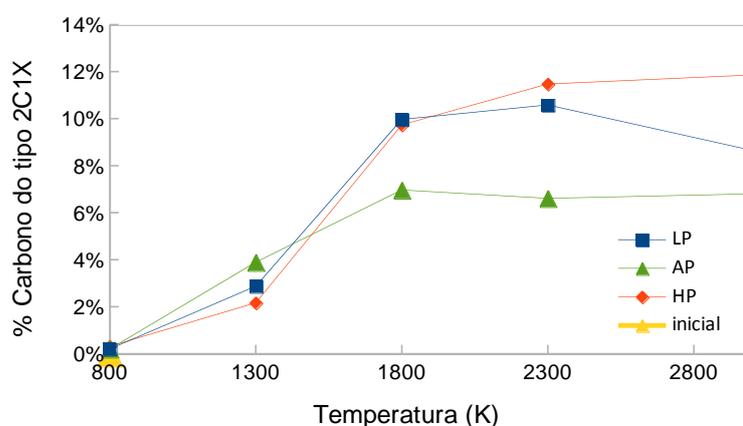


Figura 4-33 – Porcentagem de átomos de carbono do tipo 2C1X em função da temperatura de processamento para cada pressão estudada.

Para o tipo 3C0X, correspondente ao carbono grafítico, os resultados são apresentados na Figura 4-34, na qual observa-se um pequeno aumento da quantidade deste tipo com o aumento da temperatura de processamento para todas as pressões. Este aumento é mais acentuado nas simulações AP, cujas estruturas finais apresentam maiores valores para este número em todas as temperaturas. Os menores valores absolutos são obtidos para as simulações HP, sendo que as simulações LP apresentam valores intermediários. Estes baixos valores se devem ao fato das estruturas obtidas em alta pressão apresentarem grandes defeitos dividindo o material em domínios menores conforme mostrado na Figura 4-24, sendo que estes átomos próximos aos defeitos são contabilizados no tipo anterior (2C1X).

Porém, a presença de carbono grafítico ainda é alta, cerca de 85%, e estes encontram-se sem defeitos (ou com muito poucos) nas regiões internas cercadas pelas bordas. Ou seja, o fato da estrutura se mostrar mais cristalina em alta pressão, mas uma menor quantidade de átomos de carbono 3C0X, se deve à presença das interfaces funcionalizadas delimitando os domínios praticamente grafíticos. Estas observações estão de acordo com os resultados experimentais apresentados no estudo de caso, onde sob altas pressões, as folhas iniciais são

reduzidas à nanodomínios de grafite, altamente cristalinos de acordo com espectroscopia Raman mas contendo ainda grupos funcionais oxigenados na estrutura.

O tipo de átomo 3C1X inicialmente apresenta grande presença na estrutura devido aos grupos hidroxila no material inicial, porém o processamento térmico causa uma queda drástica na sua presença, com os valores à 3000 K próximos à 0% para todas as pressões como observado na Figura 4-31.a. Observa-se que para as simulações em pressão ambiente há uma queda maior em comparação as demais sob mesma temperatura, porém esta diferença não ocorre nas duas maiores temperaturas, nas quais valores muito próximos são encontrados para as três pressões. A presença baixa deste tipo nas simulações HP, mostra que as hidroxilas, presentes nestas estruturas, não são como as iniciais, que se ligavam à carbonos 3C1X, mas ligam-se a carbonos do tipo 2C1X, evidenciando que a pressão não preserva este grupo na sua posição original, mas sim concentrando-as nas bordas dos defeitos.

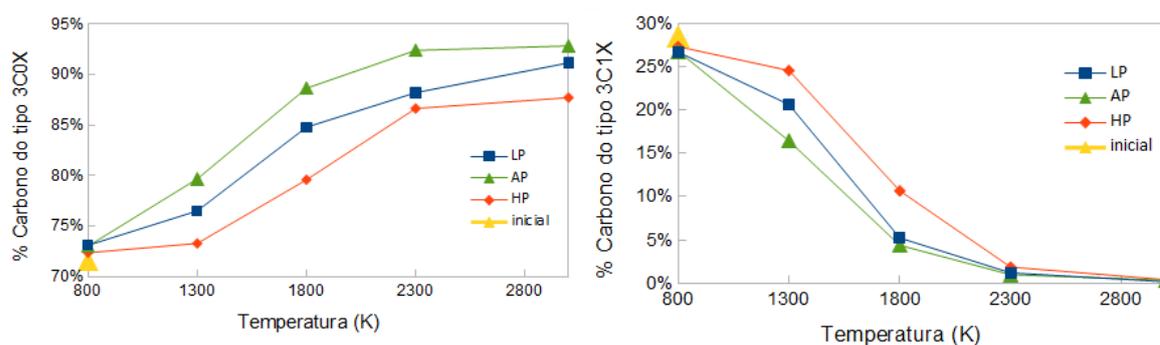


Figura 4-34 – Porcentagem de átomos de carbono dos tipos 3C0X e 3C1X em função da temperatura de processamento para cada pressão estudada.

Com a análise dos tipos de carbono conclui-se que há mudanças na estrutura que dependem da pressão aplicada durante o processamento, corroborando as informações obtidas pela análise visual da morfologia das folhas ao final do processamento discutida na Seção 4.4.3. A maior presença de carbonos do tipo 2C1X nas simulações HP, comparada a LP e AP, demonstra uma maior quantidade de grupos orgânicos junto às bordas dos sub-domínios formados no material. Para as simulações AP houve uma maior dessorção dos grupos orgânicos e menor contato entre as espécies gasosas formadas e a estrutura, resultando em uma maior presença de átomos de carbono do tipo 3C0X em número, que é facilitada pela menor pressão entre as folhas do material. Os átomos 2C1X estão presentes de forma distribuída na estrutura neste caso, caracterizando a estrutura de óxido de grafite reduzido, contendo defeitos distribuídos ao longo da estrutura. Estas conclusões são melhores elucidadas em conjunto com as outras análises aplicadas.

#### 4.4.7 Quantificação da Geração de Gases

Além da mudança na natureza dos grupos orgânicos aderidos à estrutura, a formação de moléculas gasosas altera a estrutura do material, pois na formação destas há a retirada de átomos da estrutura, causando um aumento da deterioração do mesmo.

Com a aplicação de altas temperaturas houve uma grande produção de moléculas gasosas, porém para cada pressão foi observado um comportamento diferente. É apresentado na Figura 4-35(a) o número total de espécies gasosas geradas ao longo da simulação à temperatura de 3000 K e diferentes pressões. Observa-se que no início da simulação há mais gases quando há alta pressão, devido ao maior contato entre as folhas de óxido de grafeno que geram gases instáveis ( $H_2O_2$ ) conforme discutido anteriormente.

Porém, com o decorrer do processo verifica-se que com a pressão ambiente há uma maior geração de gases, pois estes gases quando gerados não voltam à estrutura sólida, devido ao fraco contato destas com as folhas. A menor geração de gases ocorre na maior pressão, pois devido à pressão, os gases e radicais que viriam a ser criados tendem ser reabsorvidos pela estrutura sólida, que ao final do processo tendem a se concentrar nas bordas desta. Esta relação seria esperada, pois pelo princípio de Le Chatelier temos que com uma maior pressão, há o deslocamento do equilíbrio no sentido de minimizar o volume, ou seja, para uma menor formação de gases.

Já na pressão intermediária (LP) inicialmente há uma resistência à formação de gases, porém quando a fase sólida começa a apresentar vacâncias, devido à deterioração da mesma, começa a ser possível a maior formação de gases, pois estes possuem espaço para se alocarem que antes não existia. Este comportamento pode ser observado na Figura 4-35.a, onde nota-se, que da metade ao final do intervalo de tempo, a curva da LP aproxima-se da curva AP.

A influência da pressão e temperatura do número de moléculas gasosas criadas é apresentada de forma completa na Figura 4-35.b. Nesta, pode-se observar que quanto maior a temperatura maior o número de moléculas formadas. Já a pressão apresenta comportamento inverso, ou seja, quanto menor a pressão aplicada maior o número de moléculas formadas. Estes se mostram de acordo com as análises de fração de oxigênio e distribuição de grupos funcionais na estrutura (seções 4.4.4 e 4.4.5), evidenciando que a pressão aplicada inibe a formação de moléculas gasosas.

Da mesma forma, na Figura 4-35.b, onde são comparados apenas os valores finais obtidos para o número de moléculas formadas, observa-se uma diferença constante entre as curvas. Uma aproximação do ponto LP com o AP na temperatura de 3000 K ocorre. Mesmo

se aproximando do comportamento à pressão ambiente, a geração de gases em pressão baixa (2.5 GPa) não chega ao mesmo valor, pois nesta já há criação de defeitos que causam a absorção dos gases para a passivação de suas bordas, diminuindo assim a quantidade de gases disponíveis.

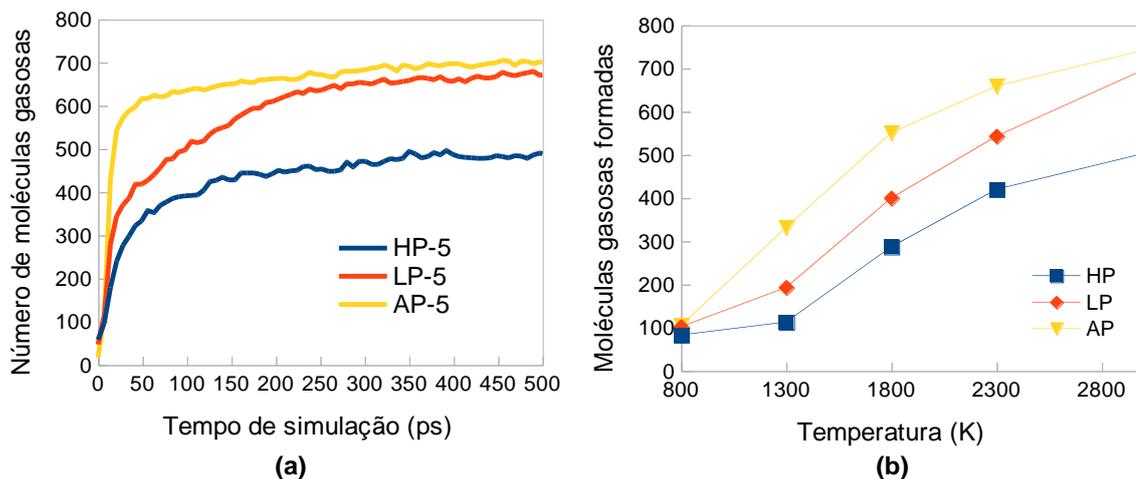


Figura 4-35 – Número de moléculas gasosas formadas (a) ao longo da simulação para a temperatura de 3000 K e (b) valores finais de cada simulação em função da pressão e temperatura aplicadas.

Analisando o comportamento da geração de gases ao longo do tempo, destacados individualmente, é obtido de modo geral, um comportamento como o apresentado na Figura 4-36.a. Percebe-se que há várias espécies químicas que surgem no começo da simulação, sendo a espécie  $\text{H}_2\text{O}$  estável e resistente ao longo do processo. As outras espécies, que são  $\text{HO}^*$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{O}_2$ , porém, são instáveis nas temperaturas estudadas e tendem a reagir com a estrutura novamente, sendo que as duas primeiras têm tempo de vida menor e não alcançam grandes quantidades.

As moléculas de  $\text{O}_2$ , por outro lado, apresentam grandes quantidades formadas em pressão ambiente e demoram a reagir com a estrutura, visto que ao final das simulações AP ainda há quantidades significativas desta espécie. Contudo, nas simulações LP esta tem sua quantidade produzida muito reduzida e um curto período de sobrevivência, pois logo reagem de novo com a estrutura. Já nas simulações HP estas moléculas apresentam muito baixa contagem (apenas de 1 a 5 moléculas), mostrando que logo que são formadas, já reagem com a estrutura.

Outra espécie que permanece estável após formada são as moléculas de  $\text{CO}_2$ . Estas apresentam uma baixa taxa de formação no início do processo, ao contrário das outras espécies. Porém, estas mantêm seu crescimento ao longo de quase todo o processo, enquanto

são retirados átomos de carbono da estrutura, responsável pela criação dos defeitos em maior extensão.

Na Figura 4-36.b é apresentado um comportamento específico para apenas duas simulações: LP-5 e HP-5. Neste é observado que, após a moléculas de  $H_2O$  serem formadas, há um consumo destas, diminuindo o número de moléculas presentes. Ao mesmo tempo, é observada a geração de moléculas de  $H_2$  na temperatura de 3000K, que se mostram estáveis durante o processo e resultam em uma grande quantidade de moléculas formadas. A geração destas moléculas é observada também em AP-5, mas sem o consumo de moléculas de  $H_2O$ . No final das simulações são obtidas 42, 89 e 101 moléculas de  $H_2$  para as simulações, respectivamente, AP-5, LP-5 e HP-5 (em 3000 K).

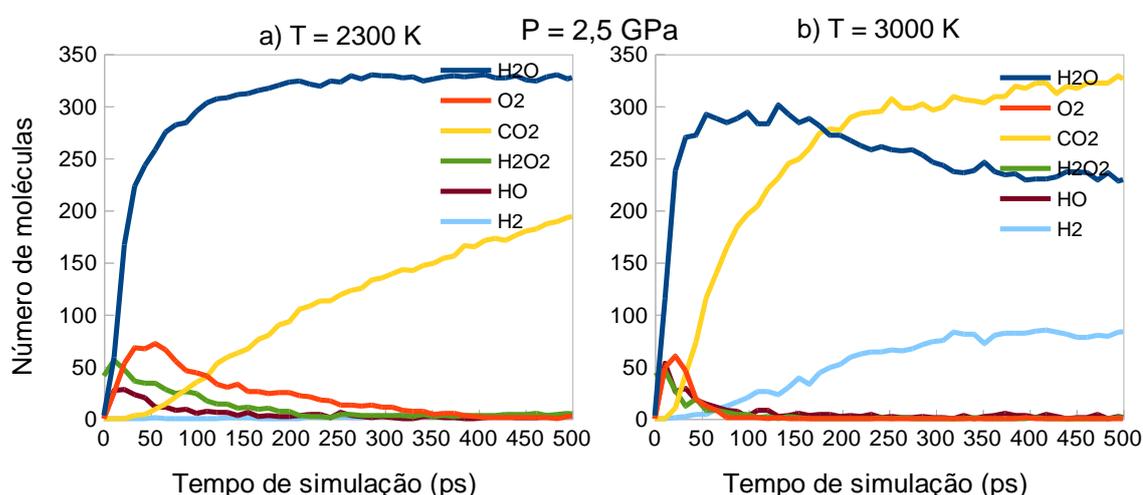


Figura 4-36 – Número de moléculas formadas de acordo com o tempo para as simulações a) LP-4 e b) LP-5 para as espécies em maior quantidade.

A formação destas duas espécies estáveis ( $H_2O$  e  $CO_2$ ) apresentam comportamentos distintos quando sua ocorrência é analisada sob a influência da pressão e temperatura aplicadas, sendo esta análise apresentada para ambas na Figura 4-37. Para a espécie  $H_2O$ , observa-se uma maior formação até 1800 K, sendo que o valor atingido se mantém em 2300 K. Porém, em 3000 K é ocorre uma queda na quantidade desta para todas as pressões, sendo que a AP apresenta uma queda mais branda.

Para a espécie  $CO_2$ , observa-se que sua presença aumenta com a temperatura usada, sendo que as simulações LP e AP apresentam comportamentos similares. Importante observar que para as temperaturas de 800 e 1300 K não há a formação desta espécie, visto que não saída de átomos de carbono da estrutura nesta faixa como observado nas análises anteriores

(Seção 4.4.4). Para as duas espécies, obtêm-se os menores valores nas simulações sob pressão de 7,7GPa, confirmando o observado na quantidade total de gases gerados.

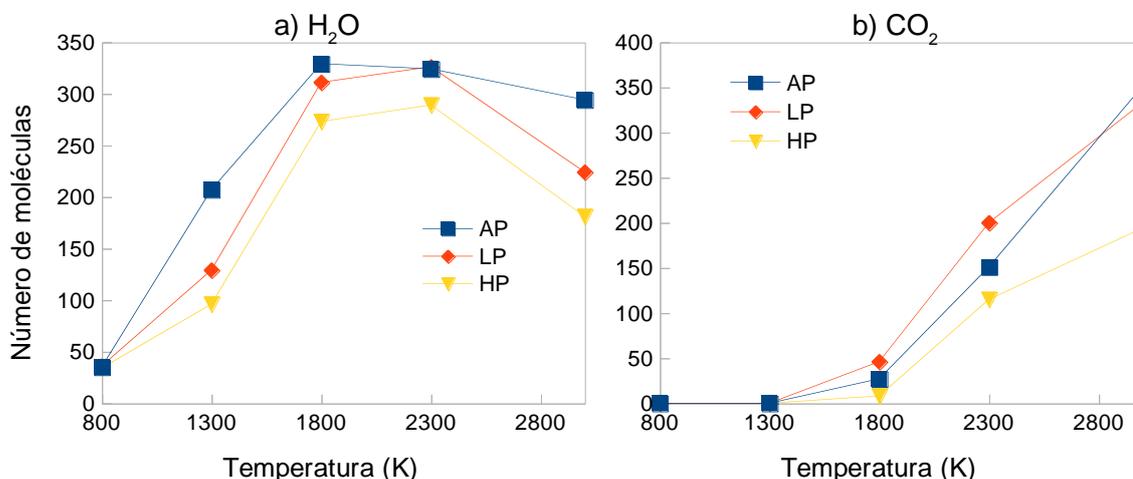


Figura 4-37 – Número de moléculas de a) H<sub>2</sub>O e b) CO<sub>2</sub> no final de cada simulação em função da temperatura e pressão aplicados.

Nota-se que a pressão de 2,5 GPa (LP) impõe um maior contato entre a estrutura e as moléculas gasosas comparado à pressão ambiente, facilitando a formação de moléculas de CO<sub>2</sub>, que têm os maiores valores nas temperaturas de 1800 K e 2300 K. Este fato está relacionado à retirada de átomos de carbono da estrutura discutida anteriormente, onde as simulações LP apresentaram maiores perdas. No caso de 3000 K, a simulação em AP apresenta mais moléculas CO<sub>2</sub>, porém, com menor retirada de carbonos da estrutura, este resultado é explicado pelo surgimento de outras moléculas gasosas em maior quantidade nas simulações LP.

Como exemplo de moléculas mais complexas formadas contendo carbono tem-se C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>HO<sub>2</sub> e C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, que são apresentadas na Figura 4-38. Estas somam 31 moléculas em toda a caixa de simulação e resultam em 58 átomos de carbono retirados da estrutura, enquanto que em AP-5 encontram-se apenas 3 moléculas que somam 5 átomos de carbono, e para HP-5 são encontradas 21 moléculas que retiram 37 átomos de carbono da estrutura.

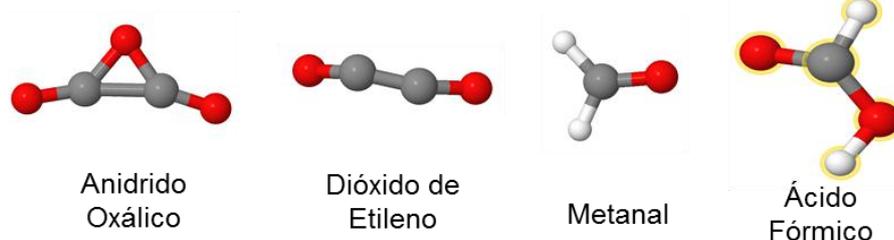


Figura 4-38 – moléculas gasosas mais complexas do que o CO<sub>2</sub> que apresentam átomos de carbono em sua composição e são geradas durante o processo.

O aumento de número de moléculas durante o processamento dificultou o controle de pressão do sistema no início da simulação. Como mostrado na Figura 4-39, a grande produção de moléculas que ocorre no início das simulações causa um aumento na pressão, e o tempo para estabilizar esta depende da atual produção de moléculas e do parâmetro de amortecimento do barostato, que define a velocidade de mudança do volume da caixa de simulação para o controle da pressão. Nota-se que após o início da curva há variações causadas pela grande perturbação térmica das moléculas, pela contínua geração e consumo de moléculas gasosas e pela mudança da estrutura que começa a ser degradada e apresentam mais vazios para a alocação dos gases.

Mesmo este efeito sendo esperado, pois a geração de gases deve aumentar a pressão interna do sistema, desejava-se manter a pressão constante, para melhor comparação entre cada condição estudada. Entretanto, os valores de pressão, apesar de flutuarem em torno da média esperada, mantendo o sistema na pressão desejada com diferentes valores de temperatura, quando a pressão é variada para outros valores, estes se mantiveram bem distantes entre de si, de forma que a dependência da pressão foi efetivamente capturada, como discutido nesta seção e nas anteriores.

O controle da pressão foi dificultado, devido ao sistema estudado ser de apenas 3 folhas, com o tamanho na direção transversal destas da ordem de apenas 15 Å, sendo gerada uma grande perturbação na pressão, pois uma pequena mudança no tamanho da caixa ou o acréscimo de poucas moléculas no sistema já causa uma perturbação grande na medida da pressão. O uso de uma estrutura com mais folhas, com um maior tamanho de caixa na direção perpendicular destas, amenizaria estes distúrbios.

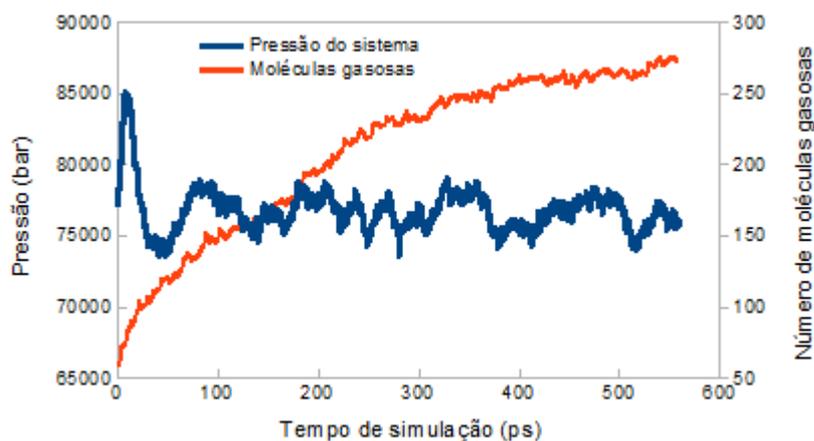


Figura 4-39 – Gráfico do número de moléculas gasosas e da pressão em função dos passos de simulação para a estrutura na simulação HP-3.

#### 4.4.8 Distâncias Interplanares Após Redução

O cálculo das distâncias entre os planos grafíticos é importante pois pode ser diretamente comparado com resultados experimentais, obtidos através de técnicas variadas, geralmente por difração de raios X. Após executar o processamento térmico no material, foi feito o resfriamento até 300 K em 10 ps e feita a despressurização da amostra, sendo então relaxada em 300 K por 100 ps.

Devido a caixa de simulação ser um sistema fechado, todos os gases criados durante o processo estavam presentes, o que causa um aumento do volume total da caixa e aumenta a distância entre as folhas de óxido de grafeno, como também dificulta o contato entre estas. Em estudos experimentais quando a amostra é retirada da câmara de pressão, ela é limpa com a passagem de algum gás inerte (normalmente  $N_2$  ou He) e os gases que estavam acumulados são retirados da estrutura, deixando apenas as estruturas sólidas.

Para calcular as propriedades da estrutura resultante foram então retiradas as moléculas gasosas da caixa de simulação, ficando apenas com as 3 camadas de óxido de grafeno reduzido. Estas foram relaxadas, nas três dimensões, para se obter a configuração mais estável sem a interferência de outras moléculas. Tendo esta estrutura, pode-se calcular a distância interplanar entre cada folha do material. Para obter a distribuição das distâncias interplanares, visto que esta não é constante ao longo do material devido às imperfeições e corrugações das folhas, foi desenvolvida uma rotina no software Matlab, que calcula a

distância de cada átomo de carbono de uma camada com o átomo mais próximo de outra camada adjacente.

Esta curva é apresentada na Figura 4-40 para os resultados das simulações AP-5, LP-5 e HP-5, com a média destas distâncias e o valor de maior ocorrência (caracterizando o pico da curva) mostradas na Tabela 4-5. Verifica-se que em todas as pressões obteve-se uma diminuição da distância interplanar em comparação a inicial, e que os valores de maior ocorrência foram muito parecidos para as três pressões trabalhadas.

Valores maiores de distância ocorrem devido aos rasgos que permitem uma maior liberdade para os átomos das bordas. Isto é observado na estrutura HP-5, que apresenta mais rasgos, com uma curva de distribuição mais larga comparada às demais, causando um leve aumento na média das distâncias.

Tabela 4-5 – Valores da média e do valor de maior ocorrência (ponto de máximo) em Å para as distribuições de distâncias interplanares para a estrutura inicial e após o processamento em 3000 K para cada pressão.

Estrutura	Média	Maior ocorrência
Inicial	5,11	4,98
HP-5	3,79	3,53
LP-5	3,66	3,58
AP-5	3,66	3,58

A distância interplanar diminui após o processamento em relação à inicial, graças à grande retirada de grupos orgânicos, e também ao fato dos grupos que permaneceram na estrutura estarem alinhados à folha de carbono, como por exemplo os grupos éter que formam anéis de 5 átomos de carbono e 1 átomo de oxigênio, e as carboxilas que se alinham em direção da matriz de carbono quando há espaço (defeitos maiores). Esta diminuição se mostra em conformidade com as medidas de DRX apresentadas no estudo de caso (seção 4.1), que mostra uma diminuição destas para todas as pressões empregadas.

Estes dois grupos são ligados a átomos de carbono com hibridização  $sp^2$ , que se apresentam em maior quantidade no final em relação à sua quantidade inicial. Estes apresentam uma configuração geométrica planar forçando os seus ligantes a permanecerem no plano. Diferente do que acontecia na estrutura inicial que era rica em átomos de carbono com hibridização  $sp^3$ , todos os carbonos que eram ligados a átomos de oxigênio apresentavam esta

hibridização, forçando os ligantes deste carbonos a ocuparem o espaço com uma geometria tetraédrica, o que gerava deformações no plano e aumenta o volume ocupado por cada folha de óxido de grafeno. O volume ocupado e as interações diretas entre os grupos funcionais presentes na superfície da folha também levam a um aumento desta distância interplanar.

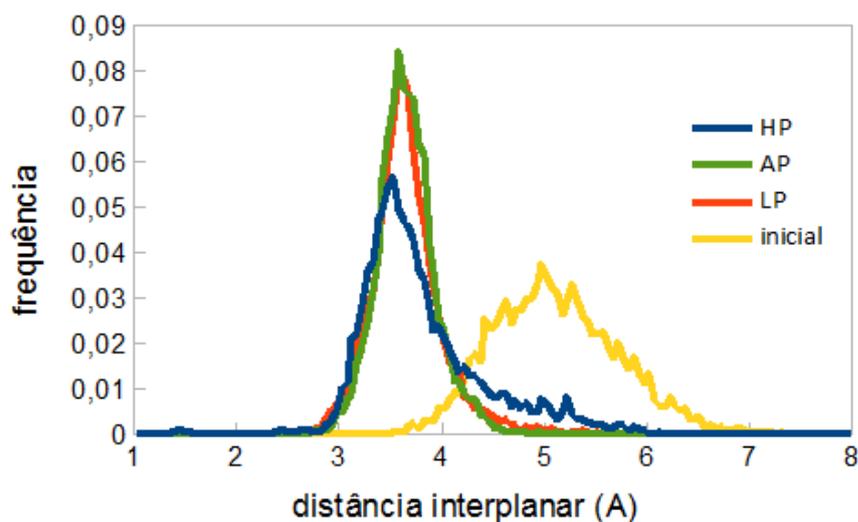


Figura 4-40 – Distribuição das distâncias interplanares para as estruturas finais obtidas em 3000 K com diversas pressões.

#### 4.4.9 Processamento Térmico sob Volume Constante

A fim de estimar o valor da pressão que é gerada no interior do sistema durante o processamento térmico, foi feita uma simulação mantendo-se o tamanho de caixa fixo nas três direções, ou seja, sem controle de pressão na direção perpendicular aos planos. Foi usada como configuração inicial a mesma obtida na simulação de relaxação estrutural, que apresentava distância interplanar próxima de 5,1 Å e possuía uma pressão nula nas três direções. Foi escolhida a temperatura de 3000 K para fazer este teste, pois é a condição que gera mais gases, e portanto a maior pressão obtida, obtendo assim um valor máximo para a pressão gerada. O aquecimento do sistema foi feito usando o mesmo procedimento das simulações anteriores, com uma rampa de 300 até 3000 K.

Os resultados mostram um grande aumento da pressão no sistema, mesmo durante o período de aquecimento, sendo que após manter a temperatura constante (a partir de 10 ps) a taxa de crescimento decresce rapidamente, porém ainda se mantém positiva. Este comportamento pode ser observado na Figura 4-41, onde a curva da pressão em função do

tempo de simulação é comparada com a curva do número de moléculas gasosas geradas, pois estas são as responsáveis pelo aumento da pressão. Este contínuo crescimento mostra uma intermitente retirada de átomos da estrutura sólida.

Deste gráfico é possível obter então a pressão que os gases exercem na estrutura com o processamento sob volume constante, sendo que para a temperatura de 3000 K é obtida a pressão de 2,31 GPa no final da simulação e 2,0 GPa logo ao chegar na temperatura de tratamento térmico. Esta pressão ocorre na região entre as folhas, forçando a separação entre estas, como já visto quando era permitido este comportamento. Este é a força motriz para a grande separação entre camadas observada nas simulações sob pressão ambiente (Figura 4-25).

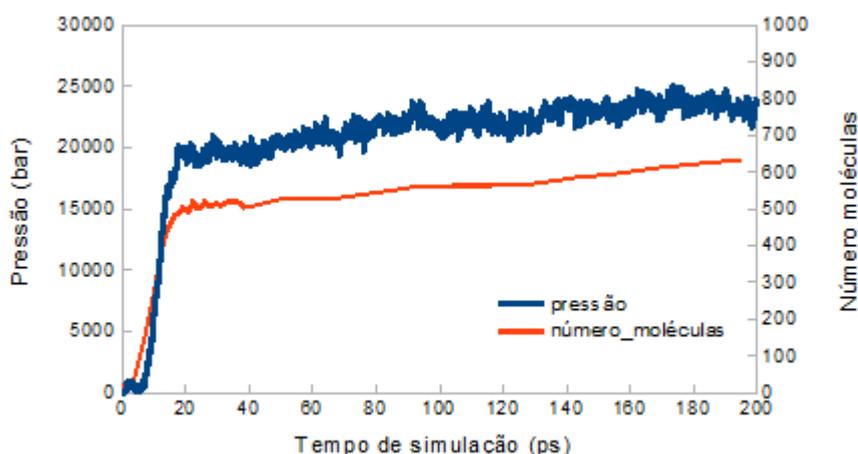


Figura 4-41– Valores de pressão e número de moléculas geradas durante a simulação com tamanho de caixa fixo (volume constante).

Essa pressão resultante está próxima da usada nas simulações LP, evidenciando que esta ainda é baixa para impedir a criação de regiões onde ocorre a separação das folhas do material e a concentração das moléculas gasosas nestas. As pressões para temperaturas mais baixas tendem a ser menores, devido à menor geração de moléculas gasosas, assim a diferença na configuração final, entre duas pressões aplicadas, também, serão menores nestas temperaturas.

É interessante notar que a distribuição espacial dos gases obtida para estas condições, apresentada na Figura 4-42, é próxima das obtidas para as simulações LP e AP. Nestas há domínios onde há a aproximação das folhas e outras onde há o afastamento e a acomodação dos gases (como se fossem bolhas aprisionadas), com regiões de maior deterioração e defeitos maiores.

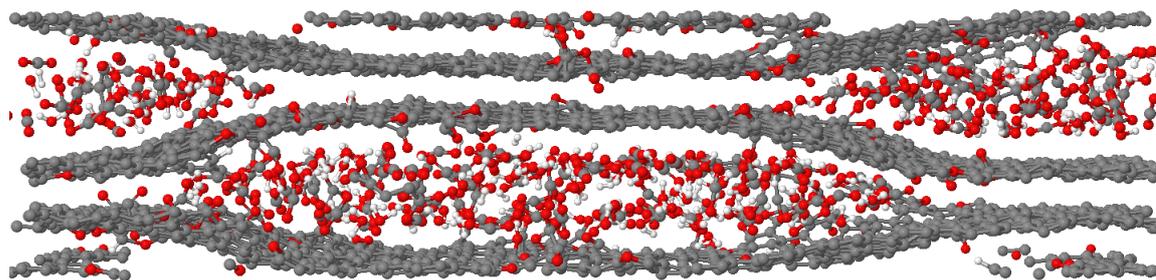


Figura 4-42– Distribuição de moléculas gasosas na estrutura para a simulação com caixa fixa (volume constante).

#### 4.4.10 Processamento Usando Estruturas de Maior Dimensão

Para confirmar o comportamento observado nas simulações HP, mais especificamente a presença de cortes provocados pelos defeitos e a formação de sub-dominios cristalinos, que explicaria os resultados experimentais obtidos para a morfologia do material tratado em altas pressões e temperaturas, foi realizada uma simulação com uma nova estrutura contendo um número maior de átomos, para observar estes eventos em maior escala.

As condições da simulação HP-5 (pressão de 7,7 GPa e temperatura de 3000 K) foram repetidas nesta estrutura, pois nesta foram observados os maiores efeitos da alta pressão, onde a propagação de defeitos causou o corte das folhas iniciais. Para isso as áreas das lâminas de óxido de grafeno foram quadruplicas (dobrando o seu tamanho nas dimensões em X e Y), mas manteve-se apenas as três lâminas na estrutura. As propriedades desta estrutura proposta (chamada de estrutura 3 camadas-B) são dadas na Tabela 4-6, onde observa-se que esta é 4 vezes maior que a usada anteriormente, mas sendo seguida a mesma composição atômica.

Tabela 4-6– Composição da estrutura 3 camadas-B.

Estrutura	Número de átomos			Tamanho (nm <sup>2</sup> )						Grupos orgânicos	
3 Camadas – B	36100			17,07 x 14,54 = 248,20							
	Composição atômica			Composição atômica (%)			Composição mássica (%)				
	C	O	H	C	O	H	C	O	H	Epóxi	OH
3 Camadas – B	27744	5432	2700	77,33	15,14	7,53	78,79	20,57	0,64	2732	2700

A morfologia da estrutura obtida no final desta simulação é ilustrada na Figura 4-43, muito parecida com a obtida para a estrutura inicial de menor tamanho, apresentando as mesmas características de deterioração. Como pode ser observado, os rasgos causados pela alta pressão ainda aparecem, estes são do tamanho das folhas, mantendo a mesma proporção de extensão em relação à caixa de simulação. Nesta morfologia os rasgos parecem ser maiores, com uma grande distância entre uma borda e outra, dando a impressão de maior degradação da estrutura carbônica. Porém, esta maior distância ocorre quando os rasgos já percorreram uma grande extensão e os gases gerados começam a ser concentrar nas regiões entre os estes, gerando uma força para afastar as duas bordas uma da outra.

Este comportamento gerou um uma instabilidade no controle da pressão, pois ao ocorrer o surgimento dessas regiões houve a diminuição da pressão na direção perpendicular às folhas, ao mesmo tempo que aumentou nas direções tangentes, dificultando assim a ação do barostato

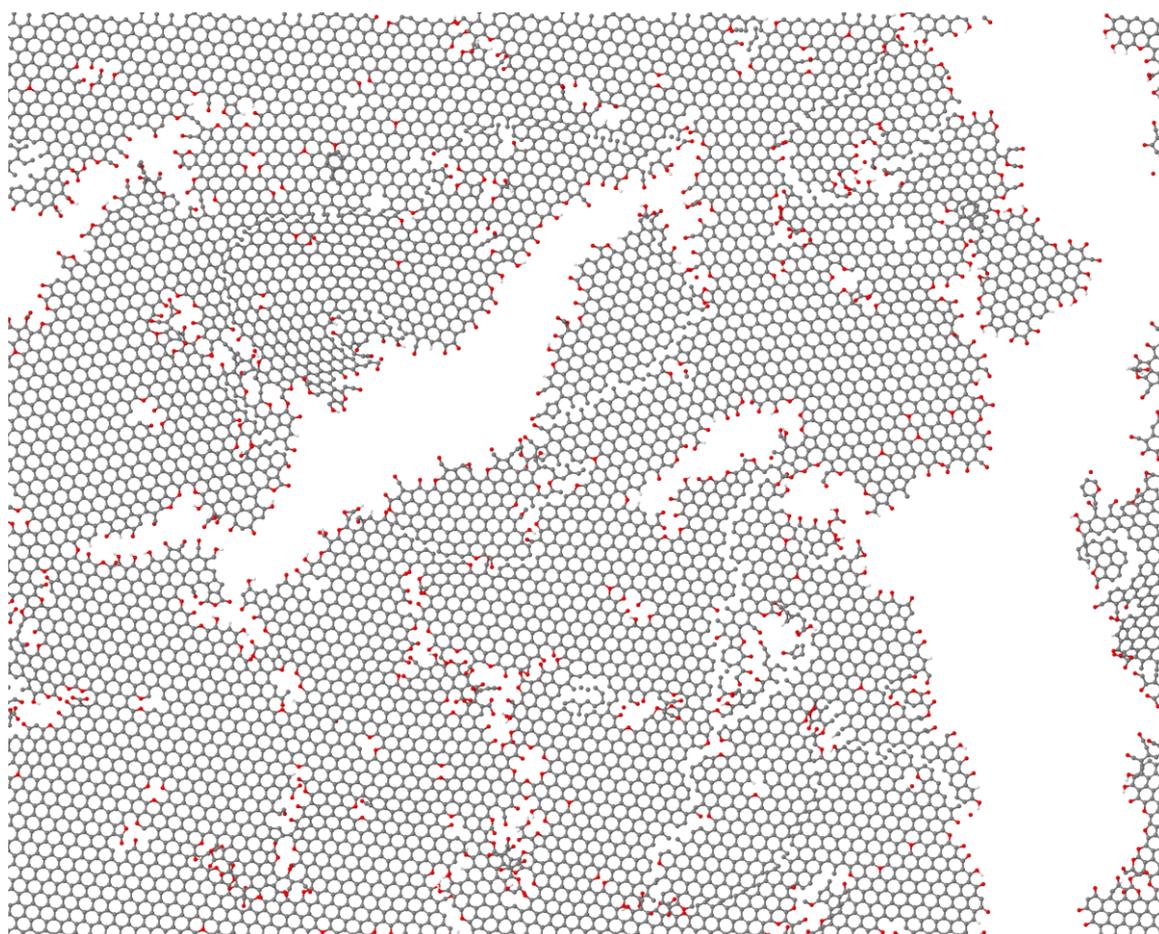


Figura 4-43 – Morfologia obtida para a lâmina central da estrutura 3 camadas-B após o tratamento térmico em 3000 K.

Esta análise morfológica é complementada pela análise quantitativa análoga às usadas nas simulações anteriores. É interessante comparar os resultados destas análises com os obtidos nas mesmas condições com tamanhos de estrutura diferentes (a simulação HP-5, neste caso), conforme feito na Tabela 4-7. Nesta observa-se que a proporção de átomos da estrutura sólida dos dois tamanhos entre o início e o final da simulação varia muito pouco, com o total de átomos no final das simulações sendo de 29966 e 7597, uma razão de 3,94, sendo a estrutura inicial 4x maior. As composições desta estrutura também se mostram muito semelhantes, e a análise dos tipos de átomos de carbono presentes mostra que as características da matriz carbônica são muito similares.

Para os grupos orgânicos, é observado um leve aumento na presença de grupos epóxi, porém com uma diminuição dos grupos éter e carbonila. Este comportamento pode ser comparado com a geração de gases, onde verifica-se uma maior formação de CO<sub>2</sub>, o que causa uma maior saída de átomos de carbono e oxigênio da estrutura, reduzindo também o número de grupos, principalmente os dois grupos que estão presentes no mecanismo de formação de moléculas de CO<sub>2</sub>.

Tabela 4-7 – Comparação entre a estrutura 3-camadas e 3-camadas-B para os principais parâmetros de análise quantitativa.

Relação átomos na estrutura: $\frac{3 - \text{camadas} - B}{3 - \text{camadas}}$			
Inicial	4	Final	3.94
Composição atômica da estrutura final			
	C	H	O
3-camadas	6712	125	760
3-camadas-B	26694	433	2839
Composição molar percentual da estrutura final			
	C	H	O
3-camadas	88.4	1.6	10.0
3-camadas-B	89.1	1.4	9.5
Percentual do tipo carbono na estrutura final			
	3C0X	2C1X	3C1X
3-camadas	84.4	11.4	0.4
3-camadas-B	85.7	10.6	2.0

(continuação)

Presença de Grupos Orgânicos				
	Hidroxila	Epóxi	Carbonila	Éter
3-camadas*	249	63	1653	1037
3-camadas-B	233	156	1548	921
Total de moléculas gasosas geradas				
	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	
3-camadas*	724	776	404	
3-camadas-B	777	883	383	

\*valores multiplicados por 4 para comparação direta

Dado que estes valores comparados para as estruturas de diferentes dimensões são próximos, conclui-se que ambas resultaram em estruturas com as mesmas características. Isto confirma que o tamanho das folhas usadas na criação da estrutura menor, usado nas simulações anteriores, é adequado para estudar os processos de transformação mais relevantes. Em outras palavras, o tamanho dos rasgos e área dos domínios formados são proporcionais ao tamanho da caixa, e o uso de caixas de simulação maiores provavelmente permitiria observar nanodomínios de dimensão similar às observadas experimentalmente (Seção 4.1).

A diferença de custo computacional entre ambas as simulações é significativo (aproximadamente 4 vezes maior), e dada a necessidade de variar as condições de teste (três pressões e cinco temperaturas), pode-se dizer que o processo pode ser estudado de forma adequada com um custo computacional significativamente inferior. Para se ter uma ideia, uma simulação típica, para esta estrutura com 36100 átomos conduzida por  $4 \times 10^6$  passos de simulação (600 ps de tempo de simulação), alocando 144 núcleos de processamento compostos em 12 processadores Intel Xeon E5-2695v2 (2,4 GHz) no cluster Santos Dumont, levam cerca de 12 dias (331.000 passos de simulação por dia), enquanto que uma simulação com 9025 átomos, típica das simulações do óxido de grafite, resultou em um tempo equivalente usando apenas 24 núcleos de processamento.

#### 4.4.11 Principais Reações Observadas

Os resultados apresentados nas últimas seções permitiram analisar as diversas mudanças observadas no material após o processamento térmico em diferentes pressões, entretanto sem entrar em detalhes dos mecanismos envolvidos. Estes serão apresentados a seguir para as principais reações observadas, responsáveis por levar o material à cada condição final. De uma forma geral, estas reações podem ser divididas em três classes principais, de acordo com a alteração que causa na estrutura.

Uma destas corresponde às as reações de formação de moléculas gasosas, que podem ocorrer com grupos orgânicos isolados, onde ocorre a quebra da ligação deste com a estrutura causada pelo aumento de temperatura. O exemplo de maior ocorrência é a saída de grupos hidroxila como radical HO\*, que podem ocorrer também a partir da interação de um grupo funcional com outro próximo geometricamente, ou com alguma molécula gasosa reativa, formando uma molécula gasosa estável. A reação contrária também ocorre, uma molécula gasosa pode voltar à estrutura, principalmente sob condições de mais altas pressões, onde os gases apresentam maior contato com a estrutura.

Outra classe corresponde à migração de grupos orgânicos ao longo da estrutura, que pode ocorrer com o grupo se separando de um átomo de carbono e migrando para um átomo vizinho no mesmo plano grafítico, ou para um átomo na camada vizinha. Esta última ocorre apenas quando há pressão aplicada e a distância entre as camadas se torna menor. Este mecanismo se torna importante por permitir a difusão dos átomos de oxigênio ao longo da estrutura, permitindo a busca de configurações mais estáveis.

Por último, há também a quebra de ligações C-C, que geralmente acontece quando há grupos funcionais próximos e interações/reações entre eles ou com moléculas gasosas. A quebra das ligações C-C leva a grupos funcionais mais estáveis, como quando ocorre a conversão epóxi → carbonila. Estas reações causam defeitos irreversíveis para a estrutura grafítica e facilitam a oxidação desta, pois deixam átomos de carbono mais expostos ao ataque de gases reativos, assim muitas vezes levando à sua saída como molécula de CO<sub>2</sub>.

A seguir serão listados os principais mecanismos de reação observados, ilustrados através de imagens quando ocorrendo na estrutura, destacando-se as principais condições de processo em que estes são observados.

#### 4.4.11.1 Saída e Migração de Hidroxilas

Um das primeiras mudanças que ocorrem no material (já na temperatura de 800 K) é a saída de grupos hidroxila através da dessorção deste, criando um radical  $\text{HO}^*$ , causada apenas pelo incremento da temperatura e não necessitando de nenhuma molécula ou grupo vizinho adicional para ocorrer. A ocorrência deste evento é ilustrada na Figura 4-44 (entre a segunda e terceira configurações). Esta facilidade de saída da estrutura, afeta a sua mobilidade na superfície. Ao ser criada, a espécie reativa  $\text{HO}^*$ , muitas vezes volta a se ligar no mesmo átomo de carbono, com uma curta existência. Outras vezes, porém, esta se liga a átomos de carbono vizinhos, fazendo o grupo hidroxila difundir pela superfície do material. Pode ocorrer, também, um longo percurso até que esta interaja e seja absorvida na superfície, aumentando a distância de difusão desta espécie, permitindo a ocorrência de outros mecanismos e este alcançando conformações de menor energia.

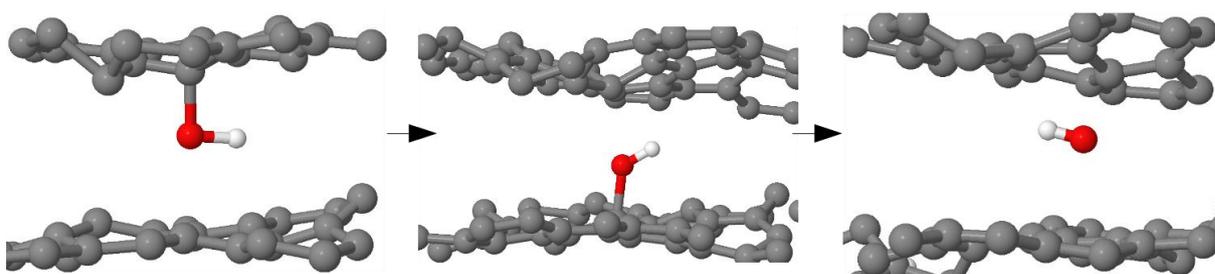


Figura 4-44 – Migração para outra camada e posterior dessorção do grupo hidroxila formando o radical  $\text{HO}^*$ .

Nas simulações em alta pressão a saída de grupos hidroxila também ocorre, mesmo que dificultada. Porém, devido à forte aproximação das folhas, esta volta a se ligar a um átomo de carbono rapidamente, diminuindo seu tempo de existência. Este mecanismo provoca, além da difusão no plano, uma movimentação dos grupos hidroxila de uma lâmina para a outra, como ilustrado na Figura 4-44 (entre a primeira e segunda configuração), facilitando a difusão deste ao longo da estrutura, aumentando a chance deste encontrar configurações mais estáveis quando vizinho de outras funções orgânicas.

#### 4.4.11.2 Saída e migração de epóxis

Com a aplicação de temperatura, os grupos epóxi se mostraram mais resistentes, pois não saem diretamente como moléculas gasosas. O principal efeito observado para grupos epóxis isolados é a sua migração para átomos vizinhos resultando em difusão ao longo do plano. Este mecanismo ocorre através da quebra de uma ligação C-O, com o átomo de oxigênio ligado a apenas um átomo de carbono como estado de transição, voltando a fazer duas ligações estabelecendo um novo grupo epóxi com algum átomo de carbono vizinho ao original, como ilustrado na Figura 4-45. Esta migração pode ser facilitada pela ligação de uma molécula de HO\* ao grupo epóxi formando um grupo C-O-O-H intermediário instável, tal que o átomo de oxigênio do grupo epóxi fique com apenas uma ligação com carbono. Quando a ligação O-OH é desfeita (formando um radical), este átomo de O pode voltar à posição original ou ligar-se a um carbono vizinho.

Estes mecanismos mostram-se responsáveis por grande parte da movimentação dos átomos de oxigênio pela superfície do material, sem que seja necessária a sua saída e posterior volta. Na temperatura de 800 K este já é observado, porém, com o aumento da temperatura torna-se mais frequente, tornando-se cada vez mais influente nas mudanças do material. A importância deste mecanismo está relacionada à difusão dos átomos de oxigênio, minimizando a importância da distribuição inicial proposta, pois estes átomos se movimentam para regiões levando à configurações locais mais estáveis energeticamente, ou proporcionam mecanismos mais complexos, que dependem da presença de vários grupos próximos.

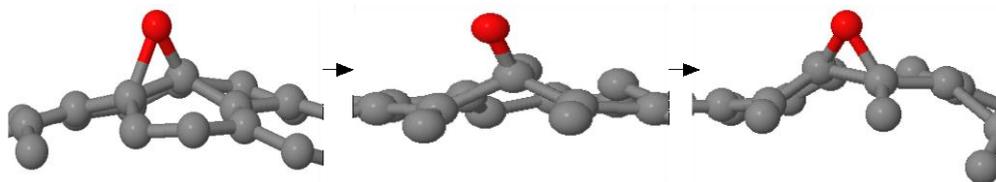


Figura 4-45 – Migração de grupo epóxi para átomo de carbono vizinho, passando por intermediário.

Também foi observada a saída de grupos epóxi formando moléculas gasosas, mesmo em baixas temperaturas, como 800 K, como a ilustrada na Figura 4-46. Neste, dois grupos epóxis vizinhos em um anel reagem entre si, criando uma molécula de O<sub>2</sub>. Este porém não é tão frequente nesta temperatura pois necessitam de grupos epóxis em posições favoráveis. Em temperaturas maiores, quando a difusão de grupos epóxi é intensificada, aumentando a chance

de contato entre dois grupos, observa-se maior formação destas moléculas. Como já mencionado, estas moléculas de  $O_2$  são altamente reativas com a superfície do material nas altas temperaturas empregadas, mas mesmo assim, nas simulações em pressão ambiente há grande quantidade destas no resultado final. Estes dados são apresentados na Tabela 4-8, evidenciando que maiores pressões evitam o acúmulo desta espécie, visto que nestes casos as moléculas de  $O_2$  tenderiam a voltar para a superfície promovendo outras reações.

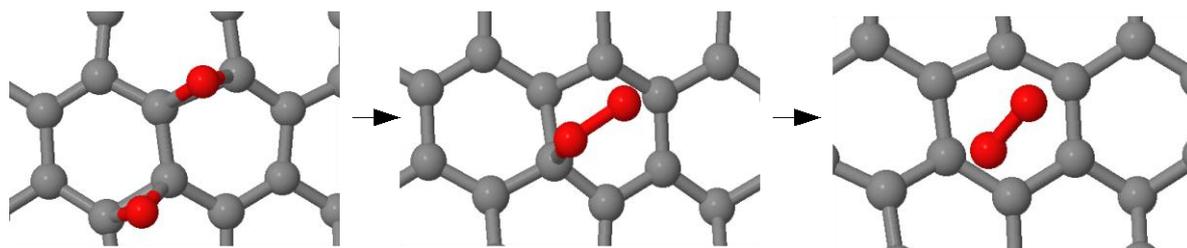


Figura 4-46 – Reação entre dois epóxios vizinhos gerando uma molécula de  $O_2$ .

Tabela 4-8 – Número de moléculas de  $O_2$  formadas ao final de cada simulação.

Simulação	AP-1	AP-2	AP-3	AP-4	AP-5
Moléculas de $O_2$	9	57	174	149	7
Simulação	LP-1	LP-2	LP-3	LP-4	LP-5
Moléculas de $O_2$	6	23	24	1	0
Simulação	HP-1	HP-2	HP-3	HP-4	HP-5
Moléculas de $O_2$	1	5	1	0	0

#### 4.4.11.3 Reações de espécies na fase gás com a estrutura

Após serem formados, os radicais  $HO^*$  proporcionam a ocorrência de outras reações, conforme mencionado anteriormente. A reação mais frequente, apresentada na Figura 4-47, é a retirada de átomos de hidrogênio de hidroxilas que estão na estrutura, formando assim uma molécula de  $H_2O$  e deixando uma carbonila na estrutura. Esta carbonila permanece desta forma podendo atuar em outros mecanismos, ou, se não houver falhas na matriz carbônica, pode se converter em um grupo epóxi. Este mecanismo é importante para concluir que, mesmo que ocorram apenas os grupos hidroxila na estrutura inicial, a interação entre estes grupos forma grupos epóxi, que são mais resistentes ao tratamento térmico causando defeitos

permanentes. De forma global, para cada molécula de  $H_2O$  formada, uma hidroxila é retirada da estrutura e outra é convertida.

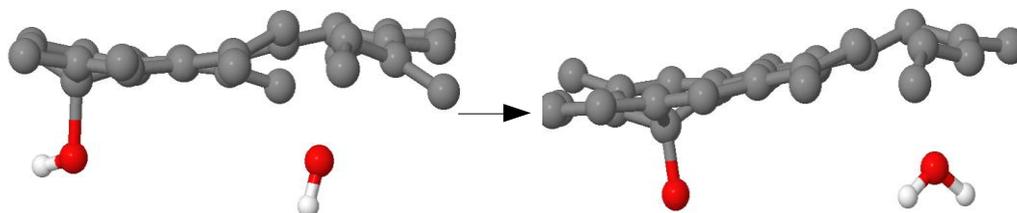


Figura 4-47 – Formação de moléculas de  $H_2O$  através da reação de uma hidroxila e uma molécula de  $^*OH$ .

As espécies gasosas e radicais formados apresentam possibilidade de voltarem à estrutura carbônica. Os radicais  $HO^*$  frequentemente o fazem, gerando novamente os grupos hidroxila ao se aderirem, conforme já discutido. Este ataque pode ocorrer em átomos de carbono sem grupos orgânicos próximos, ou em ainda em átomos vizinhos a átomos funcionalizados, como por exemplo nas regiões do defeitos, ajudando na propagação destes.

As moléculas de  $H_2O_2$ , formadas na fase gás com união de dois radicais  $HO^*$ , apresentam mecanismo similar, apresentado na Figura 4-48. O ataque de uma molécula de  $H_2O_2$  na matriz carbônica gera uma hidroxila adsorvida e um radical  $HO^*$ , que logo se convertem para uma carbonila e uma molécula de  $H_2O$  com o ataque subsequente do radical.

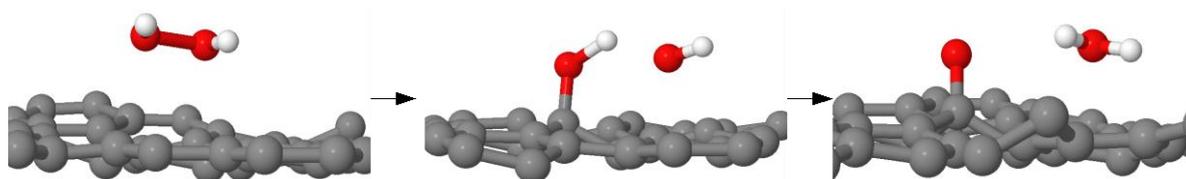


Figura 4-48 – Ataque de uma molécula de  $H_2O_2$  à matriz carbônica, resultando em uma molécula de  $H_2O$  e um grupo carbonila.

As moléculas de  $O_2$  também podem atacar a estrutura gerando dois grupos carbonila vizinhos e rompendo o anel, como apresentado na Figura 4-49. Porém, estes são instáveis por estarem próximos e serem obrigados a ficarem afastados, não sendo possível atingir uma configuração de menor energia, que pode ocorrer quando estes se localizam de lados opostos da folha. Isto faz com que algum destes oxigênios converta-se em outro grupo, afastando-se do outro, ou interaja com grupos ou moléculas próximas. Este mecanismo se mostra de grande poder oxidativo, pois para uma molécula são criados dois grupos orgânicos, possibilitando a ocorrência de vários mecanismos subsequentes.

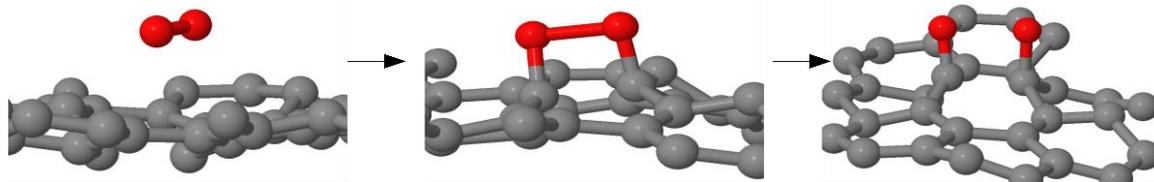


Figura 4-49 – Ataque de molécula de O<sub>2</sub> resultando em dois grupos carbonila.

#### 4.4.11.4 Formação de Grupos Carbonila e Éter

A partir de 1300 K, observa-se grande formação de grupos carbonila na estrutura. Esta pode ocorrer quando dois grupos epóxi vizinhos em planos opostos, distanciados apenas por uma ligação C-C, convertem-se em um intermediário e causam a quebra desta ligação C-C, gerando um par de carbonilas, como apresentado na Figura 4-50. Nota-se que estes grupos formados permanecem um de cada lado da lâmina, e causam uma mudança local de geometria forçando os átomos para fora do plano.

Outros mecanismos de formação de carbonila são possíveis. Quando um grupo epóxi e uma hidroxila são vizinhos mas em lados opostos da folha, como apresentado na Figura 4-51, a hidroxila perde o seu átomo de hidrogênio, gerando uma ligação C-O instável (como no caso anterior), levando a quebra da ligação C-C entre estes grupos vizinhos, gerando também um par de carbonilas. Este mecanismo é facilitado pela ação da pressão, que intensifica o contato das moléculas gasosas com a matriz carbônica e com os grupos oxigenados presentes nesta. Deve-se ressaltar que a formação destes grupos está relacionado com a degradação da estrutura gráfitica, gerando defeitos.

Esta reação de formação de carbonilas já era observada em 800 K, porém apenas quando ocorriam grupos instáveis com posições iniciais específicas. Por exemplo quando surgem ligações C-O<sup>-</sup> pela interação com moléculas reativas, como no mecanismo anterior. Em maior temperatura, porém, a difusão dos grupos epóxi gera estas condições espontaneamente, independente das distribuições dos grupos iniciais, aumentando em muito a ocorrências de carbonilas.

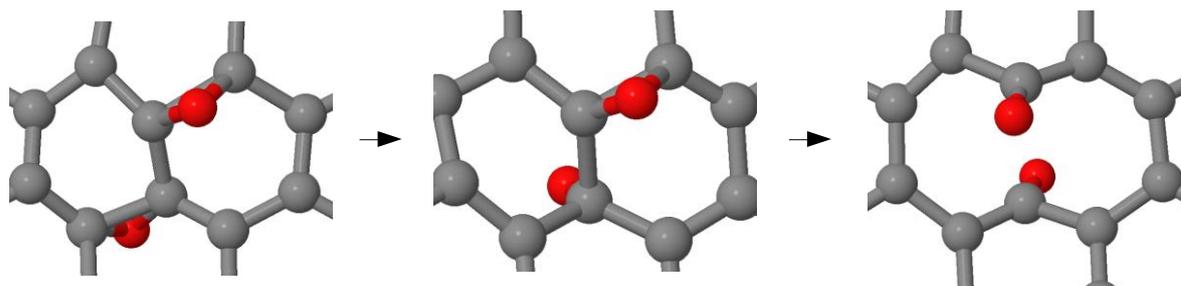


Figura 4-50 – Mecanismo onde dois grupos epóxi vizinhos, e de lados opostos, geram duas carbonilas e causam a quebra da ligação C-C do anel.

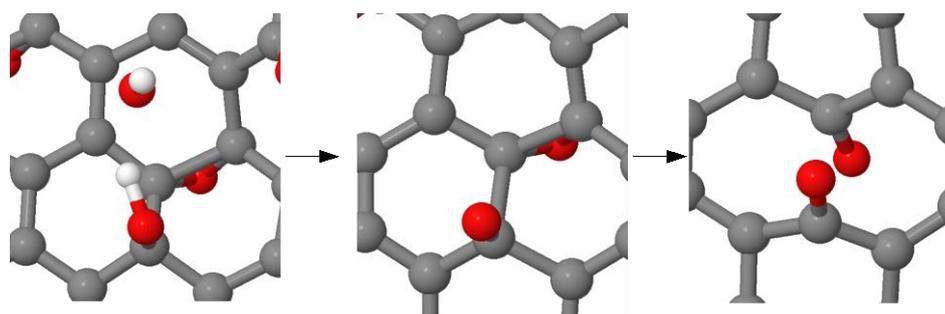


Figura 4-51 – Mecanismo onde grupos epóxi e hidroxila vizinhos, e de lados opostos, geram duas carbonilas e causam a quebra da ligação C-C do anel.

Os grupos éter, presentes como heteroátomos em um anel, se formam através da existência de grupos carbonila. São necessários no mínimo três grupos carbonila próximos, ou duas carbonilas e um epóxi, para este mecanismo ocorrer. Como apresentado na Figura 4-52, o oxigênio de uma carbonila liga-se a um átomo de carbono próximo, formando uma ligação do tipo éter, sendo que este átomo de carbono então tem uma ligação C-C rompida, graças à difusão do grupo epóxi vizinho e da absorção de uma molécula de  $O_2$ . Esta sequência de eventos resultando em um anel de seis átomos, onde é substituído um átomo de carbono por um de oxigênio, sendo que grande parte dos éteres presentes na estrutura ocorrem desta forma. Este anel oxidado não causa deformações no plano de carbonos, pois orienta-se na direção deste, mantendo a característica planar.

Este grupo mostra-se bastante estável, e mesmo em altas temperaturas mantém-se na estrutura. Se não ocorrerem novas oxidações nos átomos de carbono desta função, causada pela migração de átomos de oxigênio pela estrutura ou pelo ataque de moléculas gasosas, dificilmente ocorre a sua destruição. A formação destes grupos está também associada à criação de defeitos na estrutura, visto que estes encontram-se principalmente nos buracos ou bordas criadas.

Forma-se, ainda ligado ao anel de éter, um átomo de carbono oxidado por duas carbonilas, ou uma carbonila e um epóxi. Esta configuração acaba por retirar um átomo de

carbono do plano. A sua contínua oxidação ou liberação para a formação de moléculas de  $\text{CO}_2$ , são apresentadas a seguir no mecanismo de formação desta.

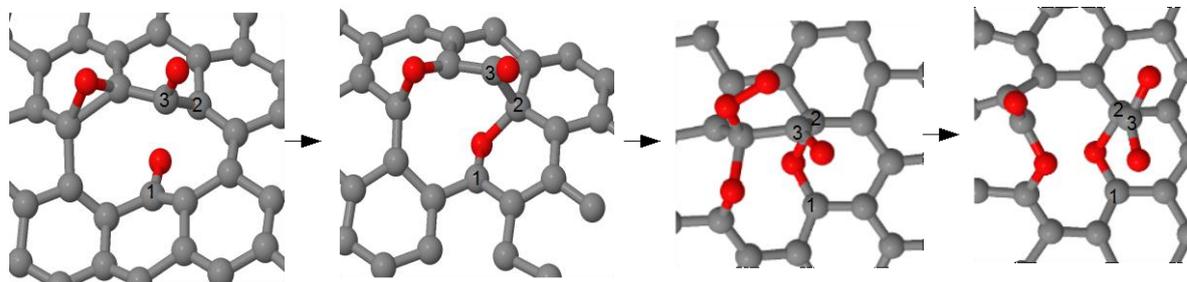


Figura 4-52 – Formação de grupo éter através de uma carbonila que oxida um átomo de carbono vizinho.

#### 4.4.11.5 Formação das Moléculas gasosas $\text{CO}_2$ e $\text{H}_2$

Como visto nas seções anteriores, os grupos oxigenados difundem pela estrutura e podem se inserir na matriz carbônica, causando a substituição de átomos de carbono, que são excluídos da rede planar levando à sua degradação, como apresentado no mecanismo de formação do grupo éter. Estes átomos, então, ficam em maior contato com as moléculas gasosas presentes no meio, facilitando a sua oxidação. Um exemplo é mostrado na Figura 4-53, onde ocorre uma migração de grupos oxigenados e reações que causam a expulsão de um átomo de carbono de seu anel inicial, sendo que este já estava duplamente funcionalizado com uma carbonila e um epóxi. A segunda etapa é caracterizada pela formação de um intermediário com o átomo de carbono oxidado e fora da geometria planar, sendo a etapa final sua desorção, resultando em uma molécula de  $\text{CO}_2$ . Na estrutura, na posição do átomo de carbono retirado, surge um anel com o grupo éter, como discutido anteriormente.

A formação de moléculas de  $\text{CO}$  também ocorre. O mecanismo é apresentado na Figura 4-54. Neste, há a difusão de um grupo epóxi e formação de ligações éter, a partir de carbonilas. Posteriormente ocorre a quebra de uma ligação C-C, retirando um átomo de carbono do plano carbônico, resultando então na sua liberação como molécula de  $\text{CO}$ .

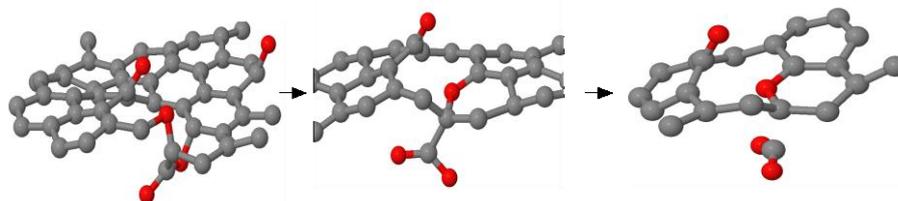


Figura 4-53 – Formação de molécula de  $\text{CO}_2$ , retirando um átomo de carbono da estrutura.

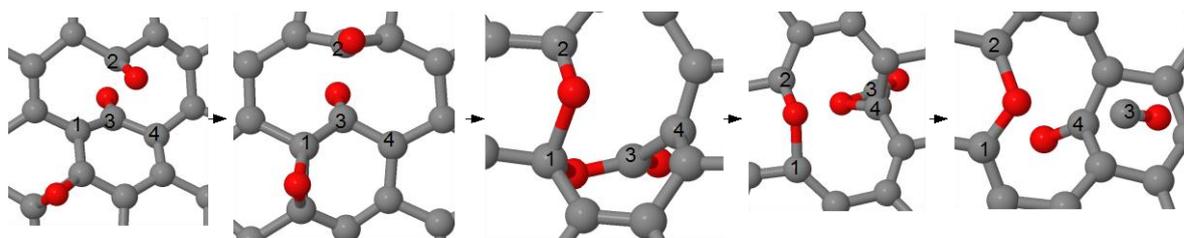


Figura 4-54 – Formação de molécula de  $\text{CO}$ , retirando um átomo de carbono da estrutura.

Devido a necessidade da formação do intermediário (segunda etapa no mecanismo da Figura 4-53), ou seja, ter de ser exposto para fora do plano e depois desorver, este mecanismo é dificultado em altas pressões, pois necessita de espaço fora do plano, que não é disponível devido à maior proximidade dos planos como discutido anteriormente. Quando este forma-se nestas condições, geralmente o processo é reversível ou com uma velocidade de reação muito baixa, pois estes interagem com camadas vizinhas fazendo ligações do tipo éter entre-camadas, sendo este um intermediário estável, como apresentado na Figura 4-55. Pode ocorrer, também, a saída dos átomos de oxigênio presentes no grupo ao reagir com átomos vizinhos, desfazendo este intermediário.

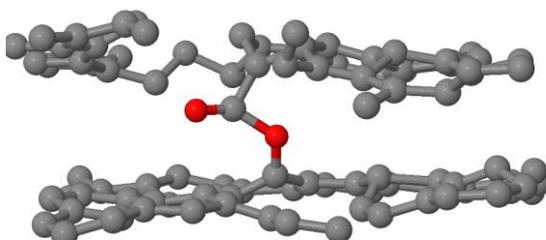


Figura 4-55 – Intermediário da formação de  $\text{CO}_2$  ligando-se com a camada vizinha, impedindo a formação da molécula.

A formação de moléculas de  $\text{H}_2$  é observada apenas em temperaturas mais elevadas. Em 3000 K é observada uma grande geração destas. Na Figura 4-56 são apresentados dois mecanismos responsáveis por esta formação, observadas nas simulações nesta temperatura. Moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  são consumidas nestes dois mecanismos, explicando o decréscimo observado no número de moléculas desta espécie, enquanto há um aumento das moléculas de

H<sub>2</sub>, conforme visto na Figura 4-36. Estas se mostram estáveis e não voltam a reagir com a estrutura, evidenciado pelo seu crescente número de moléculas, sem haver seu consumo.

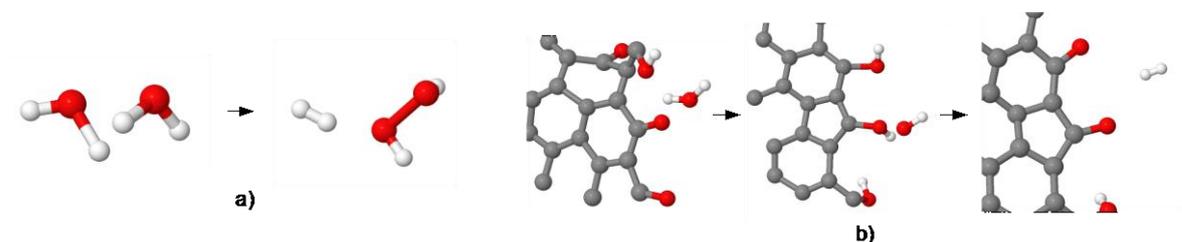


Figura 4-56 – Mecanismos de formação de moléculas de H<sub>2</sub>: a) a partir de duas moléculas de H<sub>2</sub>O e b) quando uma molécula de H<sub>2</sub>O interage com grupos orgânicos.

#### 4.4.11.6 Formação de Rasgos e Bordas

O mecanismo de formação dos rasgos, observado nas simulações em alta pressão e temperatura, é composto por diversos mecanismos já citados, sendo que os afetados pela aplicação de pressão são mais pronunciados. Estas bordas começam a aparecer a partir de 1800 K, quando os grupos carbonila tornam-se mais presentes, dando a possibilidade de crescimento de falhas na estrutura. Com o aumento da temperatura, a migração dos grupos iniciais e a sua conversão em carbonilas é acentuada, fazendo surgir defeito maiores.

A criação dos radicais HO\* ocorre nestas condições, porém a volta destes à estrutura é largamente facilitada em maior pressão, sendo que estes são absorvidos próximos a outros grupos, permitindo a ocorrência de reações de quebra de ligações de carbono. Da mesma forma, é facilitada em maior pressão a geração de moléculas de H<sub>2</sub>O, a partir da interação entre uma hidroxila e um HO\*, deixando na estrutura um grupo epóxi ou carbonila, provocando a degradação da estrutura.

A migração dos grupos epóxi também mostra-se importante neste mecanismo, pois tira a influência da posição inicial destes e os difunde para regiões mais oxigenadas. É interessante notar que a formação dos rasgos não segue nenhuma ordem dita pela configuração inicial. Mesmo que haja a presença de linhas de epóxi na forma aberta, com um mecanismo de quebra de ligações de carbono apresentado na literatura, contudo, esta organização em linhas é desfeita em maiores temperaturas, causada principalmente pela migração destes.

A forma característica dos rasgos, ao contrário da forma circular obtida em outras condições, se dá devido à resistência para a formação de moléculas de CO<sub>2</sub>. Desta forma, as sucessivas oxidações não causam a geração destas moléculas, evitando a saída de grupos da

estrutura e causando a difusão deste para átomos vizinhos, gerando novos pares de carbonilas, aumentando assim o tamanho dos defeitos.

Estes mecanismos podem ser observados na formação do rasgo apresentado na Figura 4-57, onde inicialmente há grupos iniciais isolados em certas regiões, separados por regiões não oxidadas. Com o decorrer do tempo, observa-se a formação de pares de carbonilas e posterior oxidação dos átomos vizinhos, através da absorção de radicais  $\text{HO}^*$  e da migração de epóxis. Estes, em conjunto, aumentam a região oxidada, causando a ligação entre as duas regiões com uma linha de ligações C-C quebradas.

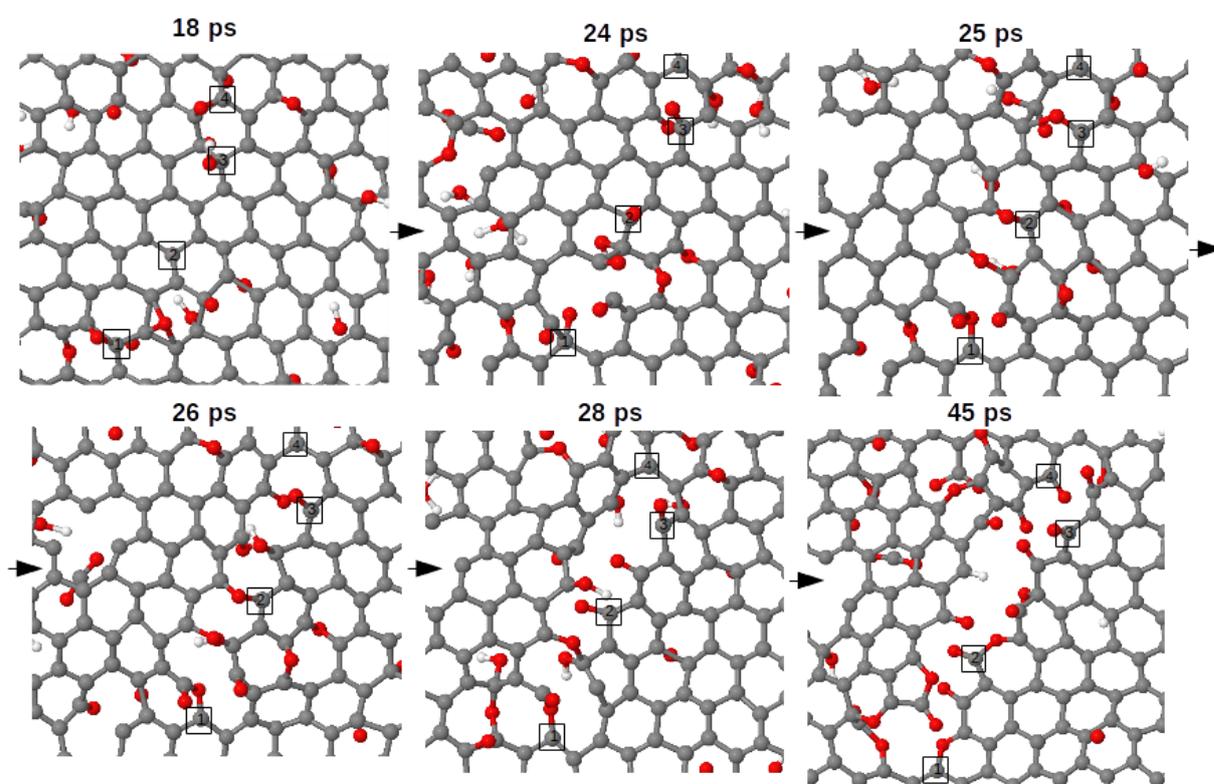


Figura 4-57 – Sequência de configurações mostrando a formação das bordas na simulação HP-5, indicações em átomos para melhor acompanhamento dos eventos.

#### 4.4.12 Comparação de Diferentes Análises da Simulação e Experimentais

As diferentes análises apresentadas para os resultados das simulações, mostraram que há diferentes eventos reativos que ocorrem de acordo com as condições de processo empregadas. Pela morfologia obtida em todas as pressões observa-se que o tratamento térmico causa uma grande saída dos grupos funcionais, como observado na análise quantitativa do número de átomos de cada elemento, com uma maior saída destes com uma pressão menor.

Porém, uma fração destes continua na estrutura, causando defeitos na estrutura, com uma forma circular para pressões menores, com grande saída de átomos de carbono da estrutura, e em uma forma linear, causando um “rasgo”, em alta pressão.

A análise de grupos funcionais mostra que estes grupos remanescentes são formados principalmente por grupos carbonila e éter, com a extinção dos grupos iniciais, sendo que em alta pressão há maior quantidade dos grupos carbonila, que formam as bordas dos rasgos observados. A formação do grupo éter é associada à formação da molécula de CO<sub>2</sub>, pois este grupo causa a saída de um átomo de carbono do anel hexagonal, porém, em altas pressões, o intermediário criado não é liberado da estrutura, impedindo a formação da molécula e a contínua oxidação do material, definindo a forma do defeito.

A geração de moléculas gasosas confirma este comportamento, com produção de moléculas de CO<sub>2</sub> a partir de 1800 K, mesma temperatura para a observação do grupo éter, e uma menor produção de moléculas gasosas em maior pressão para todas as temperaturas estudadas. Da mesma forma, a análise dos tipos de carbono mostra uma menor presença do tipo associados aos grupos iniciais (3C1X) e aumento do tipo grafítico (3C0X) e associado aos grupos finais (2C1X) com o aumento da temperatura, indicando, ainda, o aumento do tipo 2C1X com o aumento da pressão, pois este é o tipo resultante nas bordas criadas.

A pressão de 2,3 GPa, obtida nas simulações com caixa fixa em uma distância interplanar de equilíbrio, mostra que as pressões de 2,5 e 7,7 GPa são da ordem de grandeza das causadas pela geração de gases durante o tratamento térmico. Estes valores ajudam a explicar as diferentes morfologias obtidas com a aplicação destas condições de pressão, tanto experimentalmente como computacionalmente. Observa-se que com 2,5 GPa aplicados, ainda há regiões das folhas do material que são deformadas pela pressão interna criada, permitindo a difusão de moléculas para certas regiões com menor interação entre as duas fases. Com uma pressão inicial aplicada, esta pressão gerada tende a ser maior, se o número de moléculas criadas for o mesmo, pois há um volume menor disponível.

As morfologias obtidas experimentalmente se mostram de acordo com as obtidas nas simulações para as mesmas condições de pressão. Onde as menores pressões mostraram uma permanência do tamanho das folhas do material após o tratamento térmico, porém com defeitos espalhados pela sua superfície, estes causados pelos grupos funcionais remanescentes, resultando em uma estrutura altamente desordenada. Já em alta pressão, também observa-se a permanência destes grupos, contudo, estes causam rasgos na estrutura, que divide as folhas iniciais em grânulos menores, que apresentam alto grau de cristalinidade. De acordo com o obtido nas simulações, onde as folhas menores obtidas, apresentam os

defeitos em suas bordas e suas regiões internas com poucos ou nenhum grupo remanescente/defeito, sendo o mecanismo de criação destas bordas influenciado pela forte interação entre as folhas e entre as fases gasosas e sólida, permitindo uma grande difusão dos grupos funcionais para estas regiões.

As distâncias interplanares obtidas após o processamento indicam que as folhas obtidas nas duas metodologias apresentam estruturas semelhantes. Pois ambas apresentam grupos funcionais que se orientam na direção do plano carbônico, permitindo a aproximação das folhas para valores próximos ao do grafite, quando não há grupos funcionais na superfície do material. Sendo assim, mesmo uma retirada parcial dos grupos funcionais causa uma diminuição das distâncias interplanares para valores do grafite, impedindo a utilização desta informação como parâmetro para a determinação do nível de redução das folhas de óxido de grafeno reduzido.

## 5 CAPÍTULO V - CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Este estudo mostra que a aplicação de simulações de dinâmica molecular reativa pode ser usada na análise do processamento térmico de materiais, pois permite a visualização da mudança estrutural dos materiais em escala atômica, sendo possível observar os mecanismos químicos que ocorrem durante o processamento, além de detalhes das estruturas resultantes ao final do processo. Os resultados obtidos apresentam excelente concordância com observações experimentais ou obtidas por cálculos de química quântica.

Em específico, para folhas isoladas de óxido de grafeno o tratamento térmico causou a conversão dos grupos orgânicos, inicialmente presentes, para os grupos carbonila e éter e sua saída da superfície gerando os gases  $H_2O$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$  e  $H_2$ . Os grupos remanescentes causam defeitos na matriz carbônica, sendo que sua presença é diminuída com o aumento da temperatura, porém, mesmo em altas temperaturas por longos tempos de simulação, estes grupos ainda são observados, com um aumento da presença de grupos éter nestas condições.

Para a estrutura de óxido de grafite em pressão ambiente é observado um comportamento similar à lâmina isolada, com a saída de moléculas gasosas causando a exfoliação das camadas. Com a aplicação de alta pressão observou-se uma mudança da distribuição dos defeitos na estrutura, que não são mais isolados, mas sim formam rasgos ao longo da superfície do material, formados devido a difusão dos grupos orgânicos ao longo da superfície, estes, então, dividindo as folhas em domínios menores, sem defeitos em seu interior, de acordo com observações experimentais. Há menor formação de moléculas gasosas em maior pressão, mantendo mais átomos de carbono e oxigênio na estrutura, sendo que estes se localizam nas regiões das bordas formadas. A distância interplanar final para todas as condições de pressão é de aproximadamente  $3,5 \text{ \AA}$  contra  $5 \text{ \AA}$  da configuração inicial, devido aos grupos orgânicos finais se orientarem na direção tangente ao plano.

Por fim, conclui-se que as simulações de dinâmica molecular reativas permitiram um melhor entendimento dos processos estudados e das características dos produtos formados, de acordo com as condições de processo impostas, mostrando-se apropriadas para o estudo destes processos. Estas informações serão de grande valia em estudos posteriores, buscando desenvolver processos para produção de óxido de grafeno reduzido com um maior controle de suas propriedades.

Para futuros trabalhos são propostos os seguintes temas:

- Cálculo de constantes cinéticas de degradação e geração de moléculas gasosas, para estimação de velocidades das reações em temperaturas experimentais.
- Estruturas de óxido de grafite com diferentes níveis de oxidação, com diferentes grupos iniciais e variadas proporções entre estes, alterando assim o modelo empregado para do óxido de grafite, avaliando como os eventos reativos e a estrutura após o tratamento térmico são influenciados.
- Estruturas de óxido de grafite com mais camadas empilhadas, verificando se as morfologias obtidas e a distribuição de gases é influenciada, pois haverá mais espaço para a difusão destes.
- Aplicação de diferentes pressões durante o processamento, com valores intermediários aos utilizados e maiores do que 7,7 GPa, observando se há uma intensificação dos eventos reativos favorecidos por esta.
- Avaliação de outros métodos de redução do óxido de grafite, como uma exposição a agentes redutores (hidrazina) ou a uma fonte de átomos de carbono (gás metano) após a redução térmica, afim de obter uma maior retirada das funções orgânicas e restauração das cadeias carbônicas.
- Avaliação do tratamento térmico de outros materiais, validando o potencial para aplicação em outros eventos reativos.

## 6 CAPÍTULO VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABELL, G. C. Empirical chemical pseudopotential theory of molecular and metallic bonding. **Physical Review B**, v. 31, n. 10, p. 6184–6196, 1985.
- ABRAHAM, J.; VASU, K. S.; WILLIAMS, C. D.; GOPINADHAN, K.; SU, Y.; CHERIAN, C. T.; DIX, J.; PRESTAT, E.; HAIGH, S. J.; GRIGORIEVA, I. V.; CARBONE, P.; GEIM, A. K.; NAIR, R. R. Tunable sieving of ions using graphene oxide membranes. **Nature Nanotechnology**, v. 12, n. 6, p. 546–550, 2017.
- AMIEVA, E. J.; LÓPEZ- BARROSO, J.; MARTÍNEZ- HERNÁNDEZ, A. L.; VELASCO-SANTOS, C. Graphene- Based Materials Functionalization with Natural Polymeric Biomolecules. *In: Recent Advances in Graphene Research*. [s.l.] InTechOpen, Cap. 12, 2016.
- ARDAKANI, S. E. M.; SINGH, B. S. M.; MOHAMMED, N. M. Improving the quality of graphene oxide prepared by Hummer’s method by using centrifugation. **AIP Conference Proceedings. Anais**. 2015.
- BAGRI, A.; GRANTAB, R.; MEDHEKAR, N. V.; SHENOY, V. B. Stability and formation mechanisms of carbonyl- and hydroxyl-decorated holes in graphene oxide. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 28, p. 12053–12061, 2010a.
- BAGRI, A.; MATTEVI, C.; ACIK, M.; CHABAL, Y. J.; CHHOWALLA, M.; SHENOY, V. B. Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide. **Nature Chemistry**, v. 2, n. 7, p. 581–587, 2010b.
- BHOI, S.; BANERJEE, T.; MOHANTY, K. Molecular dynamic simulation of spontaneous combustion and pyrolysis of brown coal using ReaxFF. **Fuel**, v. 136, p. 326–333, 2014.
- BOEHM, H. P.; CLAUSS, A.; HOFMANN, U. Graphite oxide and its membrane properties. **J. Chim. Phys. Rev. Gen**, v. 58 (12), n. Colloides, p. 110–117, 1960.
- BOEHM, V. H. P.; CLAUSS, A.; ISCHER, G. O. F.; HOFMANN, U. Dünnsche Kohlenstoff-Folien. **Zeitschrift für Naturforschung**, v. 17 b, p. 150–153, 1962.
- BOTAS, C.; ÁLVAREZ, P.; BLANCO, C.; SANTAMARÍA, R.; GRANDA, M.; ARES, P.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MENÉNDEZ, R. The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide. **Carbon**, v. 50, n. 1, p. 275–282, 1 jan. 2012.
- BOUKHVALOV, D. W.; KATSNELSON, M. I. Modeling of Graphite Oxide. **Journal of American Chemical Society**, v. 130, n. July, p. 10697–10701, 2008.
- BRENNER, D. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. **Physical Review B**, v. 42, n. 15, p. 9458–9471, 1990.
- BRODIE, B. C. On the Atomic Weight of Graphit. **Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci**, v. 149, p. 249–259, 1859.
- CAI, W.; PINER, R. D.; STADERMANN, F. J.; PARK, S.; SHAIKAT, M. A.; ISHII, Y.; YANG, D.; VELAMAKANNI, A.; AN, S. J.; STOLLER, M.; AN, J.; CHEN, D.; RUOFF, R. S. Synthesis and Solid-State NMR Structural Characterization of <sup>13</sup>C-Labeled Graphite Oxide. **Science**, v. 321, n. 5897, p. 1815–1817, 26 set. 2008.
- CHEN, G.; WU, D.; WENG, W.; WU, C. Exfoliation of graphite flake and its nanocomposites. **Carbon**, v. 41, p. 579–625, 2003.

- CHENG, X.-M.; WANG, Q.-D.; LI, J.-Q.; WANG, J.-B.; LI, X.-Y. ReaxFF molecular dynamics simulations of oxidation of toluene at high temperatures. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 116, n. 40, p. 9811–8, 2012.
- CHENOWETH, K.; DUIN, A. C. T. VAN; GODDARD, W. A. ReaxFF Reactive Force Field for Molecular Dynamics Simulations of Hydrocarbon Oxidation. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 112, n. 5, p. 1040–1053, 2008b.
- CHENOWETH, K.; DUIN, A. C. T. VAN; PERSSON, P.; CHENG, M.-J.; OXGAARD, J.; GODDARD, W. A. Development and Application of a ReaxFF Reactive Force Field for Oxidative Dehydrogenation on Vanadium Oxide Catalysts. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 37, p. 14645–14654, 18 set. 2008a.
- CORNELL, W. D.; CIEPLAK, P.; BAYLY, C. I.; GOULD, I. R.; MERZ, K. M.; FERGUSON, D. M.; SPELLMEYER, D. C.; FOX, T.; CALDWELL, J. W.; KOLLMAN, P. A. A Second Generation Force Field for the Simulation of Proteins, Nucleic Acids, and Organic Molecules. **Journal of the American Chemical Society**, v. 117, n. 19, p. 5179–5197, maio 1995.
- da SILVA, A. F. Efeito de altas pressões e altas temperaturas no óxido de grafite. **Universidade Federal do Rio Grande do Sul**, Porto Alegre, Tese Doutorado, 2018.
- D'ANGELO, D.; BONGIORNO, C.; AMATO, M.; DERETZIS, I.; MAGNA, A. LA; COMPAGNINI, G.; SPANÒ, S. F.; SCALESE, S. Electron energy-loss spectra of graphene oxide for the determination of oxygen functionalities. **Carbon**, v. 93, p. 1034–1041, 1 nov. 2015.
- DEVANATHAN, R.; CHASE-WOODS, D.; SHIN, Y.; GOTTHOLD, D. W. Molecular Dynamics Simulations Reveal that Water Diffusion between Graphene Oxide Layers is Slow. **Scientific reports**, v. 6, n. Jul 8, p. 29484, 2016.
- DREWNIK, S.; MUZYKA, R.; STOLARCZYK, A.; PUSTELNY, T.; KOTYCZKA-MORAŃSKA, M.; SETKIEWICZ, M. Studies of Reduced Graphene Oxide and Graphite Oxide in the Aspect of Their Possible Application in Gas Sensors. **Sensors**, v. 16, p. 103, 2016.
- DUIN, A. C. T. VAN; DASGUPTA, S.; LORANT, F.; GODDARD, W. A. ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 105, p. 9396–9409, 2001.
- DUIN, A. C. T. VAN; STRACHAN, A.; STEWMAN, S.; ZHANG, Q.; XU, X.; GODDARD, W. A. ReaxFFSiO Reactive Force Field for Silicon and Silicon Oxide Systems. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 107, n. 19, p. 3803–3811, 2003.
- EGERTON, R. F. Electron energy-loss spectroscopy in the TEM. **Reports on Progress in Physics Rep. Prog. Phys**, v. 72, p. 16502–25, 2009.
- ESWARAIAH, V.; JYOTHIRMAYEE ARAVIND, S. S.; RAMAPRABHU, S. Top down method for synthesis of highly conducting graphene by exfoliation of graphite oxide using focused solar radiation. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 19, p. 6800, 2011.
- FERRARI, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. **Solid State Communications**, v. 143, p. 47–57, 2007.
- FRENKEL, D.; SMIT, B. Understanding molecular simulation : from algorithms to applications. **Elsevier**, vol. 1, 2011.

- GAO, W. Graphene Oxide - Reduction Recipes, Spectroscopy, and Applications. **Springer**, 2015.
- GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene - PROGRESS ARTICLE. **Nature Materials**, v. 6, p. 183–191, 2007.
- HOFMANN, U.; HOLST, R. The acidic nature and the methylation of graphitoxide. **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft**, v. 72, p. 754, 1939.
- HUMMERS, W. S. J.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 208, p. 1937, 1958.
- HOOVER, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. **Physical Review A**, v. 31, n. 3, p. 1695–1697, 1 mar. 1985.
- JONES, J. E. On the Determination of Molecular Fields. II. From the Equation of State of a Gas. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 106, n. 738, p. 463–477, 1 out. 1924.
- JOSHI, R. K.; ALWARAPPAN, S.; YOSHIMURA, M.; SAHAJWALLA, V.; NISHINA, Y. Graphene oxide: The new membrane material. **Applied Materials Today**, v. 1, n. 1, p. 1–12, 2015.
- KEBLINSKI, P.; EGGBRECHT, J.; WOLF, D.; PHILLPOT, S. R. Molecular dynamics study of screening in ionic fluids. **The Journal of Chemical Physics**, v. 113, n. 1, p. 282, 21 jun. 2000.
- KING, A. A. K.; DAVIES, B. R.; NOORBEHESHT, N.; NEWMAN, P.; CHURCH, T. L.; HARRIS, A. T.; RAZAL, J. M.; MINETT, A. I. A new raman metric for the characterisation of graphene oxide and its derivatives. **Scientific Reports**, v. 6, p. 1–6, 2016.
- KOTOV, N. A.; DÉKÁNY, I.; FENDLER, J. H. Ultrathin graphite oxide-polyelectrolyte composites prepared by self-assembly: Transition between conductive and non-conductive states. **Advanced Materials**, v. 8, n. 8, p. 637–641, 1 ago. 1996.
- KOVTYUKHOVA, N. I.; OLLIVIER, P. J.; MARTIN, B. R.; MALLOUK, T. E.; CHIZHIK, S. A.; BUZANEVA, E. V.; GORCHINSKIY, A. D. Layer-by-Layer Assembly of Ultrathin Composite Films from Micron-Sized Graphite Oxide Sheets and Polycations. **Chem. Mater.**, v. 11, n. 6, p. 771–778, 1999.
- KUMAR, P. V.; BARDHAN, N. M.; TONGAY, S.; WU, J.; BELCHER, A. M.; GROSSMAN, J. C. Scalable enhancement of graphene oxide properties by thermally driven phase transformation. **Nature Chemistry**, v. 6, n. February, p. 151–158, 2014.
- LERF, A.; HE, H.; FORSTER, M.; KLINOWSKI, J. Structure of Graphite Oxide Revisited. **J. Phys. Chem. B**, v. 102, p. 4477–4482, 1998.
- LI, J.; KUDIN, K. N.; MCALLISTER, M. J.; AKSAY, I. A.; CAR, R. Oxygen-Driven Unzipping of Graphitic Materials. **Physical Review Letters**, v. 96, n. 176101, p. 1–4, 2006.
- LI, Z.; ZHANG, W.; LUO, Y.; YANG, J.; HOU, J. G. How Graphene Is Cut upon Oxidation? **Journal of American Chemical Society**, v. 131, p. 6320–6321, 2009.
- LIN, L.; GROSSMAN, J. C. Atomistic understandings of reduced graphene oxide as an ultrathin-film nanoporous membrane for separations. **Nature Communications**, v. 6, n. 8335, p. 1–7, 2015.
- LIU, L.; LIU, Y.; ZYBIN, S. V.; SUN, H.; GODDARD, W. A. ReaxFF-Ig: Correction of the ReaxFF reactive force field for London dispersion, with applications to the equations of state

- for energetic materials. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 115, n. 40, p. 11016–11022, 2011.
- LUO, D.; ZHANG, G.; LIU, J.; SUN, X. Evaluation Criteria for Reduced Graphene Oxide. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 11327–11335, 2011.
- MARCANO, D. C.; KOSYNKIN, D. V.; BERLIN, J. M.; SINITSKII, A.; SUN, Z.; SLESAREV, A.; ALEMANY, L. B.; LU, W.; TOUR, J. M. Improved Synthesis of Graphene Oxide. **ACS Nano**, v. 4, n. 8, p. 4806–4814, 2010.
- MCALLISTER, M. J.; LI, J. L.; ADAMSON, D. H.; SCHNIEPP, H. C.; ABDALA, A. A.; LIU, J.; HERRERA-ALONSO, M.; MILIUS, D. L.; CAR, R.; PRUD'HOMME, R. K.; AKSAY, I. A. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 18, p. 4396–4404, 2007.
- MEDHEKAR, N. V.; RAMASUBRAMANIAM, A.; RUOFF, R. S.; SHENOY, V. B. Hydrogen Bond Networks in Graphene Oxide Composite Paper: Structure and Mechanical Properties. **Acs Nano**, v. 4, n. 4, p. 2300–2306, 2010.
- MORSE, P. M. Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels. **Physical Review**, v. 34, n. 1, p. 57–64, 1 jul. 1929.
- MUSCATELLO, J.; JAEGER, F.; MATAR, O. K. Optimizing Water Transport through Graphene-Based Membranes: Insights from Nonequilibrium Molecular Dynamics. **Applied Materials & Interfaces**, v. 8, p. 12330–12336, 2016.
- NAIR, R. R.; WU, H. A.; JAYARAM, P. N.; GRIGORIEVA, I. V.; GEIM, A. K. Unimpeded Permeation of Water Through Helium-Leak-Tight Graphene-Based Membranes. **Science**, v. 335, p. 442–444, 2012.
- NAKAJIMA, T.; MATSUO, Y. Formation process and structure of graphite oxide. **Carbon**, v. 32, n. 3, p. 469–475, 1994.
- NIELSON, K. D.; DUIN, A. C. T. VAN; OXGAARD, J.; DENG, W.-Q.; GODDARD III, W. A. Development of the ReaxFF Reactive Force Field for Describing Transition Metal Catalyzed Reactions, with Application to the Initial Stages of the Catalytic Formation of Carbon Nanotubes. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 109, n. 3, p. 493–499, 2005.
- PAREDES, J. I.; VILLAR-RODIL, S.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J. M. D. Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. **Langmuir**, v. 24, n. 18, p. 10560–10564, 2008.
- PLIMPTON, S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. **Journal of Computational Physics**, v. 117, n. 1, p. 1–19, 1 mar. 1995.
- RAPAPORT, D. C. **The art of molecular dynamics simulation**. [s.l.] Cambridge University Press, 2004.
- REICH, S.; THOMSEN, C. Raman spectroscopy of graphite. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London A**, v. 362, p. 2271–2288, 2004.
- ROZADA, R.; PAREDES, J. I.; LÓPEZ, M. J.; VILLAR-RODIL, S.; CABRIA, I.; ALONSO, J. A.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J. M. D. From graphene oxide to pristine graphene: revealing the inner workings of the full structural restoration. **Nanoscale**, v. 7, p. 2374–2390, 2015.
- RUESS, G. Über das Graphitoxhydroxyd (Graphitoxyd). **Monatsch Chem**, v. 76, p. 381–417, 1947.

- RUSSO JR, M. F.; DUIN, A. C. T. VAN. Atomistic-scale simulations of chemical reactions: Bridging from quantum chemistry to engineering. **Nuclear Inst. and Methods in Physics Research**, **B**, v. 269, n. 14, p. 1549–1554, 2011.
- SCHNIEPP, H. C.; LI, J.; MCALLISTER, M. J.; SAI, H.; HERRERA-ALONSO, M.; ADAMSON, D. H.; CAR, R.; SAVILLE, D. A.; AKSAY, I. A. Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 17, p. 8535–8539, 2006.
- SENFLE, T. P.; HONG, S.; ISLAM, M.; KYLASA, S. B.; ZHENG, Y.; SHIN, Y. K.; JUNKERMEIER, C.; ENGEL-HERBERT, R.; JANIK, M. J.; AKTULGA, H. M.; VERSTRAELEN, T.; GRAMA, A.; DUIN, A. C. T. VAN. The ReaxFF reactive force-field: development, applications and future directions. **Computational Materials**, v. 2, n. November 2015, p. 15011, 2016.
- SOBON, G.; SOTOR, J.; JAGIELLO, J.; KOZINSKI, R.; ZDROJEK, M.; HOLDYNSKI, M.; PALETKO, P.; BOGUSLAWSKI, J.; LIPINSKA, L.; ABRAMSKI, K. M. Graphene Oxide vs Reduced Graphene Oxide as saturable absorbers for Er-doped passively mode-locked fiber laser. **Optics Express**, v. 20, n. 17, p. 19463, 2012.
- SONG, J.; WANG, X.; CHANG, C. Preparation and Characterization of Graphene Oxide. **Journal of Nanomaterials**, v. 2014, p. 1–6, 2014.
- STANKOVICH, S.; DIKIN, D. A.; PINER, R. D.; KOHLHAAS, K. A.; KLEINHAMMES, A.; JIA, Y.; WU, Y.; NGUYEN, S. T.; RUOFF, R. S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. **Carbon**, v. 45, p. 1558–1565, 2007.
- STAUDENMAIER L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft**, v. 31, p. 1481–1487, 1898.
- STRACHAN, A.; KOBER, E. M.; DUIN, A. C. T. VAN; OXGAARD, J.; INTRODUCTION, I. Thermal decomposition of RDX from reactive molecular dynamics. **The Journal of Chemical Physics**, v. 122, n. 5, p. 54502, 2005.
- STUART, S. J.; TUTEIN, A. B.; HARRISON, J. A. A reactive potential for hydrocarbon with intermolecular interactions. **J. Chem. Phys.**, v. 112, n. 2000, p. 6472, 2000.
- SU, C.; XU, Y.; ZHANG, W.; ZHAO, J.; LIU, A.; TANG, X.; TSAI, C.-H.; HUANG, Y.; LI, L.-J. Highly Efficient Restoration of Graphitic Structure in Graphene Oxide Using Alcohol Vapors. **Acs Nano**, v. 4, n. 9, p. 5285–5292, 2010.
- SZABÓ, T.; BERKESI, O.; DÉKÁNY, I. DRIFT study of deuterium-exchanged graphite oxide. **Carbon**, v. 43, n. 15, p. 3186–3189, 1 dez. 2005.
- SZABÓ, T.; BERKESI, O.; FORGÓ, P.; JOSEPOVITS, K.; SANAKIS, Y.; PETRIDIS, D.; DÉKÁNY, I. Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 11, p. 2740–2749, 2006.
- TANG, H.; LIU, D.; ZHAO, Y.; YANG, X.; LU, J.; CUI, F. Molecular Dynamics Study of the Aggregation Process of Graphene Oxide in Water. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 47, p. 26712–26718, 2015.
- TERSOFF, J. Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties. **Physical Review B**, v. 38, n. 14, p. 9902–9905, 15 nov. 1988.

- TUCKERMAN, M. E.; ALEJANDRE, J.; LÓPEZ-RENDÓN, R.; JOCHIM, A. L.; MARTYNA, G. J. A Liouville-operator derived measure-preserving integrator for molecular dynamics simulations in the isothermal–isobaric ensemble. **Journal of Physics A: Mathematical and General**, v. 39, n. 19, p. 5629–5651, 12 maio 2006.
- VINOTH, R.; BABU, S. G.; BHARTI, V.; GUPTA, V.; NAVANEETHAN, M.; BHAT, S. V.; MUTHAMIZHCHELVAN, C.; RAMAMURTHY, P. C.; SHARMA, C.; ASWAL, D. K.; HAYAKAWA, Y.; NEPPOLIAN, B. Ruthenium based metallopolymer grafted reduced graphene oxide as a new hybrid solar light harvester in polymer solar cells. **Scientific Reports**, v. 7, n. February, p. 1–14, 2017.
- WANG, Q. DE; WANG, J. B.; LI, J. Q.; TAN, N. X.; LI, X. Y. Reactive molecular dynamics simulation and chemical kinetic modeling of pyrolysis and combustion of n-dodecane. **Combustion and Flame**, v. 158, n. 2, p. 217–226, 2011.
- WU, Z. S.; REN, W. C.; GAO, L. B.; ZHAO, J. P.; CHEN, Z. P.; LIU, B. L.; TANG, D. M.; YU, B.; JIANG, C. B.; CHENG, H. M. Synthesis of Graphene Sheets with High Electrical Conductivity and Good Thermal Stability by Hydrogen Arc Discharge Exfoliation. **Acs Nano**, v. 3, n. 2, p. 411–417, 2009.
- WU, Z. S.; REN, W.; GAO, L.; LIU, B.; JIANG, C.; CHENG, H. M. Synthesis of high-quality graphene with a pre-determined number of layers. **Carbon**, v. 47, n. 2, p. 493–499, 2009.
- YAN, J.; CHOU, M. Y. Oxidation functional groups on graphene: Structural and electronic properties. **Physical Review B**, v. 82, n. 125403, p. 1–10, 2010.
- YAN, J.; XIAN, L.; CHOU, M. Y. Structural and Electronic Properties of Oxidized Graphene. **Physical Review Letters**, v. 103, n. 86802, p. 1–4, 2009.
- YANG, D.; VELAMAKANNI, A.; BOZOKLU, G.; PARK, S.; STOLLER, M.; PINER, R. D.; STANKOVICH, S.; JUNG, I.; FIELD, D. A.; VENTRICE, C. A.; RUOFF, R. S. Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy. **Carbon**, v. 47, n. 1, p. 145–152, 2009.
- ZHANG, Y.; LI, D.; TAN, X.; ZHANG, B.; RUAN, X.; LIU, H.; PAN, C.; LIAO, L.; ZHAI, T.; BANDO, Y.; CHEN, S.; CAI, W.; RUOFF, R. S. High quality graphene sheets from graphene oxide by hot-pressing. **Carbon**, v. 54, p. 143–148, 2013.
- ZHU, Y.; MURALI, S.; STOLLER, M. D.; VELAMAKANNI, A.; PINER, R. D.; RUOFF, R. S. Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors. **Carbon**, v. 48, n. 7, p. 2118–2122, 2010.