

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

**SIMULAÇÃO MOLECULAR DA ADSORÇÃO E
TRANSPORTE DE GASES EM NOVAS
NANOESTRUTURAS POROSAS DE CARBONO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Vinícius Millán Santa Catharina

Porto Alegre

2019

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

**SIMULAÇÃO MOLECULAR DA ADSORÇÃO E
TRANSPORTE DE GASES EM NOVAS
NANOESTRUTURAS POROSAS DE CARBONO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Vinícius Millán Santa Catharina

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

2019

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 “Simulação Molecular da Adsorção e Transporte de Gases em Novas Nanoestruturas Porosas de Carbono”, elaborada por Vinícius Millán Santa Catharina como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Prof^ª. Dr^ª. Liliane Damaris Pollo

Prof. Dr. Marcio Schwaab

Prof^ª. Dr^ª. Janice Botelho Souza Hamm

AGRADECIMENTOS

A minha família e amigos, pelo apoio, torcida e amizade.

Ao meu orientador, André, pelo conhecimento transmitido, paciência e por me explicar diversas vezes o que eu estava fazendo.

Ao Centro Nacional de Supercomputação e seus funcionários, por disponibilizar o uso de seus equipamentos e pelo suporte oferecido durante a elaboração deste trabalho.

Aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia Química e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFRGS por oferecer suporte e estrutura para a realização deste trabalho.

Ao CNPQ, pela bolsa de mestrado.

RESUMO

Nanoestruturas porosas de carbono são de grande interesse para aplicações em processos de separação, armazenamento de gases, catálise, entre outros. Recentemente, foram propostas na literatura a formação de duas novas classes de materiais desta natureza, formadas pela interconexão de fulerenos porosos (*porous fullerenes*) e derivados de nanofilamentos de carbono (*carbon nanotreads*). As estruturas obtidas apresentam alta porosidade com distribuição de tamanhos de poros uniforme, e excelente resistência mecânica, que combinados, trazem diversas vantagens nas aplicações acima mencionadas. Neste trabalho, foram investigadas as propriedades de adsorção e de transporte de gases nestas classes de estruturas, buscando ampliar o entendimento sobre o conjunto de propriedades apresentadas pelas mesmas e novas aplicações tecnológicas em potencial. Mais especificamente, utilizamos simulações de Monte Carlo (MC) para estimar a capacidade adsortiva dos gases H_2 , CH_4 , O_2 e N_2 nestas estruturas em temperatura ambiente, e simulações de Dinâmica Molecular (MD) para estimar o coeficiente de difusão dos gases em diferentes pressões. As isotermas obtidas foram ajustadas utilizando o modelo de Langmuir e, através delas calculamos as solubilidades dos gases em função da pressão. Além disso, calculamos as seletividades das misturas CH_4/H_2 e O_2/N_2 buscando entender o potencial dessas estruturas para o uso em processos de separação gasosa. As superestruturas à base de fulerenos porosos apresentaram as maiores quantidades de gás hidrogênio adsorvido (aproximadamente 30 mol/kg na pressão de 150 bar), em particular nas estruturas do tipo C36 e C48A. Os nanomateriais derivados de nanofilamentos apresentaram comportamento distinto. Os obtidos a partir de moléculas poliaromáticas não demonstraram valores significativos em nenhuma das propriedades investigadas devido aos menores tamanho de poros e área superficial. Já os sólidos do tipo DNF-AC, principalmente o DNF-AC(2,2,2) demonstrou a maior capacidade adsortiva de metano, oxigênio e nitrogênio com valores de 55 mol/kg, 40 mol/kg e 35 mol/kg, respectivamente, nas pressões de 150 bar. Estas quantidades adsorvidas são próximas às observadas por outros materiais nanoporosos baseados em carbono, reportados na literatura. Para os coeficientes de difusão, a anisotropia de alguns materiais foi um fator preponderante. As estruturas C36 e DNF-AC(2,2,2), com os maiores tamanho de poro, apresentaram as maiores difusividades, como esperado. Os resultados obtidos ampliam o entendimento sobre esses materiais, apontando que os materiais nanoporosos derivados de fulerenos porosos e de nanofilamentos são alternativas para a separação de misturas gasosas de H_2/CH_4 , mas não adequadas na separação de O_2/N_2 , podendo apresentar seletividades mais interessantes quando gases de maior peso molecular sejam considerados.

ABSTRACT

Porous carbon nanostructures are of great interest for applications in separation processes, gas storage, catalysis, among others. Recently, it has been proposed in the literature the formation of two new classes of such materials, formed by the interconnection of porous fullerenes or carbon nanotubes. The obtained structures showed high porosity with uniform pore size distribution, and excellent mechanical strength, which combined, bring several advantages in the above mentioned applications. In this work, the adsorption and transport properties of gases of these classes of structures were investigated, aiming to improve our understanding on their properties and potential new technological applications. More specifically, we use Monte Carlo (MC) simulations to estimate the adsorptive capacity of H₂, CH₄, O₂, and N₂ gases in these structures at room temperature, and Molecular Dynamics (MD) simulations to estimate the diffusion coefficient of gases at different pressures. The obtained isotherms were adjusted using the Langmuir model, from which we calculated the gas solubilities as a function of pressure. In addition, the selectivity of CH₄/H₂ and O₂/N₂ mixtures was calculated in order to understand the potential of these structures for use in gas separation processes. The porous fullerenes based superstructures showed the highest amounts of adsorbed hydrogen gas (approximately 30 mol/kg at 150 bar pressure) in the C36 and C48A structures. Nanotube derived nanomaterials presented distinct behavior. Those obtained from polyaromatic molecules did not show significant values in any of the investigated properties due to the smaller pore size and surface area. On the other hand, DNF-AC solids, mainly DNF-AC (2,2,2) showed the highest adsorptive capacity of methane, oxygen and nitrogen with values of 55 mol/kg, 40 mol/kg and 35 mol/kg respectively, at pressures of 150 bar. These adsorbed amounts are close to those observed by other carbon based nanoporous materials reported in the literature. For the diffusion coefficients, the anisotropy of some materials was a preponderant role. The structures C36 and DNF-AC (2,2,2) with the largest pore size presented the largest diffusivities as expected. The obtained results increase the understanding of these materials, pointing out that nanoporous materials derived from porous fullerenes and nanotubes are alternatives for the separation of gas mixtures of H₂/CH₄, but not suitable for the separation of O₂/N₂, and may exhibit more interesting selectivities when higher molecular weight gases are considered.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1 SEPARAÇÃO DE GASES	2
2.2 SÓLIDOS NANOPOROSOS	3
2.2.1 NANOESTRUTURAS DE CARBONO	4
2.3 ADSORÇÃO.....	15
2.3.1 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	16
2.3.2 MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	18
2.4 TRANSPORTE DE GASES EM MEMBRANAS	21
2.4.1 DIFUSIVIDADE	22
2.4.2 MECANISMOS DE TRANSPORTE EM MATERIAIS POROSOS	25
2.5 SIMULAÇÕES DE DINÂMICA MOLECULAR.....	28
2.6 SIMULAÇÕES DE MONTE CARLO	31
CAPÍTULO 3 METODOLOGIA COMPUTACIONAL	34
3.1 ESTRUTURAS ATÔMICAS ESTUDADAS	34
3.2 DESCRIÇÃO DAS SIMULAÇÕES REALIZADAS	36
3.2.1 POTENCIAIS INTERATÔMICOS	36
3.2.2 SIMULAÇÕES DE DINÂMICA MOLECULAR.....	38
3.2.3 CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE DIFUSÃO	38
3.2.4 SIMULAÇÕES DE MONTE CARLO	40
3.3 CÁLCULO DAS PERMEABILIDADES E SELETIVIDADES	40
CAPÍTULO 4 RESULTADOS	42
4.1 PROPRIEDADES DOS GASES PUROS E VALIDAÇÃO.....	42
4.2 ADSORÇÃO DE GASES	44
4.2.1 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	44
4.2.2 CARACTERIZAÇÃO VISUAL DO PROCESSO DE ADSORÇÃO.....	50
4.2.3 AJUSTE DE MODELOS DE ADSORÇÃO.....	54
4.3 DIFUSIVIDADES MÁSSICAS	55
4.3.1 CARACTERÍSTICAS FUNDAMENTAIS DO TRANSPORTE DE MASSA NAS NANOESTRUTURAS	55
4.3.2 ANÁLISE DA ANISOTROPIA NAS DIFUSIVIDADES E DO MECANISMO DE DIFUSÃO	58
4.3.3 COEFICIENTES DE AUTODIFUSÃO E DE TRANSPORTE	64
4.4 CÁLCULO DAS SELETIVIDADES	74
CAPÍTULO 5 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	78
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Diagrama esquemático de um processo de separação. (Fonte: <i>Separation Process Principles</i> , 1999).....	2
Figura 2.2 - Representação de fragmentos de carbono grafítico formadores da estrutura do carvão ativado. (HARRIS; LIU; SUENAGA, 2008).....	4
Figura 2.3 - Estrutura cristalina do grafite (ROQUE-MALHERBE, 2011).	5
Figura 2.4 - Estrutura atômica de uma folha de grafeno.....	5
Figura 2.5 - Diferentes estruturas formadas a partir de uma folha de grafeno: fulerenos (esquerda), nanotubos de carbono (centro) e grafite (direita) (GEIM; NOVOSELOV, 2007).....	6
Figura 2.6 - Exemplo de estrutura de um nanotubo de carbono.	7
Figura 2.7 - Estrutura de um fulereno C ₆₀ , com a geometria caracterizada por hexágonos e pentágonos análoga a uma bola de futebol.....	7
Figura 2.8 - Exemplos de estruturas de fulerenos porosos C _n , onde <i>n</i> é o número de células unitárias de grafeno poroso usado na sua construção: (a) C ₂₄ , (b) C ₃₆ e (c) C ₄₈	8
Figura 2.9 - Exemplo de estrutura atômica de um nanofilamento de diamante.....	9
Figura 2.10 - Exemplo da estrutura atômica de diferentes nanofilamentos de carbono formado pela ligação covalente de moléculas de benzeno empilhadas (SILVEIRA; MUNIZ, 2018).....	9
Figura 2.11 - Exemplo das diferentes configurações dos materiais híbridos nanotubos/grafeno. Os híbridos ricos em nanotubos são ilustrados em (a) como folhas de grafeno na parede externa do CNT e (b) como folhas de grafeno na parede interna do CNT. Os híbridos ricos em grafeno são mostrados em (c) com CNT conectados verticalmente ao grafeno e (d) com CNT conectados horizontalmente ao grafeno (LV; CRUZ-SILVA; TERRONES, 2014).	10
Figura 2.12 - Superestrutura 1D formados por fulerenos porosos ligados covalentemente de forma direta (com 1,66 nm de diâmetro) (SILVEIRA et al., 2018).....	10
Figura 2.13 - Superestruturas 1D formados por fulerenos porosos ligados covalentemente após remoção de átomos de hidrogênio (nanofios com diâmetros entre 1,4 e 2,0 nm) (SILVEIRA et al., 2018).	11
Figura 2.14 - Exemplo da estrutura atômica de diferentes superestruturas formadas através da interconexão de fulerenos porosos (a) C ₂₄ , (b) C ₃₆ , (c) C _{48A} e (d) C _{48B}	12
Figura 2.15 - Estrutura atômica da superestrutura formada por nanofilamentos de carbono denominada DNF-AC (1,1,1).....	13
Figura 2.16 - Estrutura atômica da superestrutura formada por nanofilamentos de carbono denominada DNF-AC (2,2,2).....	13
Figura 2.17 - Moléculas poliaromáticas utilizadas na obtenção dos DNF.	14
Figura 2.18 - Nanofilamentos formados pela interconexão dos poliaromáticos obtidas através de distintos empilhamentos e orientação dos anéis conforme na Figura 2.12 (SILVEIRA; MUNIZ, 2018).	14
Figura 2.19 - Estruturas nanoporosas obtidas a partir da reação entre moléculas de tetraceno e pentaceno, ambos compostos poliaromáticos: (a) P-DNF(HEX), (b) P-DNF(SQR), (c) T-DNF(HEX) e (d) T-DNF(SQR).	14
Figura 2.20 - Variedades de isotermas de adsorção segundo a IUPAC (SING, 1985).....	17
Figura 2.21 - Comportamento da equação de Langmuir (DO, 1998).	19
Figura 2.22 - Gráfico da isoterma de Freundlich versus P/P ₀ (DO, 1998).	20
Figura 2.23 - Gráfico da fração de cobertura versus bP da equação de Toth (DO, 1998).	20
Figura 2.24 - Gráfico da equação BET versus a pressão reduzida (C = 10, 50, 100) (DO, 1998).....	21
Figura 2.25 - Mecanismos de (a) difusão de transporte e (b) autodifusão (ROQUE-MALHERBE, 2011).	23
Figura 2.26 - MSD vs tempo para o gás metano à 353 K e 1 bar obtido em uma simulação de dinâmica molecular.	24
Figura 2.27 - Efeitos da difusão em função do tamanho dos poros (CUSSLER, 2009).....	25
Figura 2.28 - Exemplos de curvas de MSD em função do tempo para a difusão de água em nanotubos de carbono de quatro diferentes diâmetros. As linhas coloridas representam as simulações, as linhas	

preta contínua, preta tracejada e preta pontilhada representam os modos de transporte balístico, <i>single-file</i> e fickiano respectivamente (YE et al., 2011).	27
Figura 2.29 - Desenho esquemático de um sólido poroso em contato direto com um reservatório de gás (SMIT; MAESEN, 2008).	32
Figura 2.30 - <i>Ensemble</i> grande-canônico, o sólido poroso em contato indireto com o reservatório de gás (SMIT; MAESEN, 2008).	33
Figura 3.1 - Gases utilizados nas simulações realizadas e diâmetro cinético correspondente (em angstroms).	37
Figura 3.2 - Modelo de uma molécula de oxigênio utilizando os parâmetros derivados do campo de força OPLS.	37
Figura 4.1 - Curva da pressão em função do potencial químico da simulação em fase fluida do gás metano puro.	42
Figura 4.2 - Curva de densidade em função da pressão, à 300 K, comparando dados da simulação GCMC e da literatura (banco de dados do NIST) para: (a) metano, (b) hidrogênio, (c) oxigênio e (d) nitrogênio.	43
Figura 4.3 - Isotermas de adsorção à 300 K para as nanoestruturas derivadas dos fulerenos porosos (a) C24, (b) C36, (c) C48A e (d) C48B.	46
Figura 4.4 - Isotermas de adsorção à 300 K para as nanoestruturas porosas derivadas de nanofilamentos de carbono (a) P-DNF(HEX), (b) P-DNF(SQR), (c) T-DNF(HEX), (d) T-DNF(SQR).	46
Figura 4.5 - Isotermas de adsorção à 300 K para as nanoestruturas porosas derivadas de nanofilamentos de carbono (a) DNF-AC (1,1,1) e (b) DNF-AC (2,2,2).	47
Figura 4.6 - Isotermas de adsorção à 300 K para os gases (a) metano, (b) hidrogênio, (c) nitrogênio e (d) oxigênio e todas as estruturas estudadas.	47
Figura 4.7 - Imagens representativas das simulações de MC mostrando a quantidade de moléculas de oxigênio adsorvidas no sólido C24 nas pressões de (a) 1 bar, (b) 10 bar e (c) 50 bar.	50
Figura 4.8 - Imagens representativas das simulações de MC mostrando a quantidade de moléculas de oxigênio adsorvidas no sólido C36 nas pressões de (a) 1 bar, (b) 10 bar e (c) 50 bar.	51
Figura 4.9 - Imagens representativas das simulações de MC mostrando a quantidade de moléculas de oxigênio adsorvidas no sólido C48A nas pressões de (a) 1 bar, (b) 10 bar e (c) 50 bar.	51
Figura 4.10 - Imagens representativas das simulações de MC mostrando a quantidade de moléculas de oxigênio adsorvidas no sólido C48B nas pressões de (a) 1 bar, (b) 10 bar e (c) 50 bar.	51
Figura 4.11 - Imagens representativas das simulações de MC mostrando a quantidade de moléculas de nitrogênio adsorvidas no sólido DNF-AC (1,1,1) nas pressões de (a) 1 bar, (b) 10 bar e (c) 50 bar.	52
Figura 4.12 - Imagens representativas das simulações de MC mostrando a quantidade de moléculas de nitrogênio adsorvidas no sólido DNF-AC (2,2,2) nas pressões de (a) 1 bar, (b) 10 bar e (c) 50 bar.	52
Figura 4.13 - Imagens representativas das simulações de MC mostrando a quantidade de moléculas de oxigênio adsorvidas no sólido P-DNF(HEX) nas pressões de (a) 1 bar, (b) 10 bar e (c) 50 bar.	52
Figura 4.14 - Imagens representativas das simulações de MC mostrando a quantidade de moléculas de oxigênio adsorvidas no sólido P-DNF(SQR) nas pressões de (a) 1 bar, (b) 10 bar e (c) 50 bar.	53
Figura 4.15 - Imagens representativas das simulações de MC mostrando a quantidade de moléculas de oxigênio adsorvidas no sólido T-DNF(HEX) nas pressões de (a) 1 bar, (b) 10 bar e (c) 50 bar.	53
Figura 4.16 - Imagens representativas das simulações de MC mostrando a quantidade de moléculas de oxigênio adsorvidas no sólido T-DNF(SQR) nas pressões de (a) 1 bar, (b) 10 bar e (c) 50 bar.	53
Figura 4.17 - Isoterma de Langmuir ajustada aos dados gerados nas simulações MC na temperatura de 300K para o gás (a) metano, (b) hidrogênio, (c) nitrogênio, (d) oxigênio na nanoestrutura C36.	54
Figura 4.18 - Trajetória do centro de massa de uma molécula de hidrogênio ao longo de uma simulação, percorrendo todo o interior das nanoestruturas.	56
Figura 4.19 - Trajetória do centro de massa de uma molécula de hidrogênio ao longo de uma simulação, percorrendo todo o interior da nanoestrutura.	56

Figura 4.20 - Trajetória do centro de massa de uma molécula de hidrogênio ao longo de uma simulação, percorrendo o interior da nanoestrutura (a) T-DNF(HEX) e (b) T-DNF(SQR).....	57
Figura 4.21 - Trajetória do centro de massa de uma molécula de hidrogênio ao longo de uma simulação, percorrendo todo o interior das nanoestruturas.....	57
Figura 4.22 - MSD do gás metano ao longo das direções x , y e z nos sólidos: (a) C36, (b) C48A, (c) P-DNF(SQR) e (d) DNF-AC(2,2,2) ao longo do tempo de simulação.....	58
Figura 4.23 - MSD do gás metano nos eixos x , y e z nos sólidos: (a) DNF-AC(1,1,1), (b) T-DNF(HEX) e (c) P-DNF(HEX) ao longo do tempo de simulação.....	59
Figura 4.24 - MSD do gás metano nos eixos x , y e z nos sólidos: (a) C24 e (b) C48B ao longo do tempo de simulação.....	59
Figura 4.25 - MSD do gás metano nos eixos x , y e z no sólido T-DNF(SQR) ao longo do tempo de simulação.....	60
Figura 4.26 - MSD do gás metano à 300 K e pressões variadas nas estruturas: (a) C24, (b) C36, (c) C48A e (d) C48B. Curvas representativas dos regimes de difusão de Fick, balístico e <i>single-file</i> são mostrados conjuntamente para fins de análise.....	61
Figura 4.27 - MSD do gás metano à 300 K e pressões variadas nas estruturas: (a) DNF-AC(1,1,1) e (b) DNF-AC(2,2,2). Curvas representativas dos regimes de difusão de Fick, balístico e <i>single-file</i> são mostrados conjuntamente para fins de análise.....	62
Figura 4.28 - MSD do gás metano à 300 K e pressões variadas nas estruturas: (a) P-DNF(HEX) e (b) T-DNF(HEX). Curvas representativas dos regimes de difusão de Fick, balístico e <i>single-file</i> são mostrados conjuntamente para fins de análise.....	62
Figura 4.29 - MSD do gás metano na estrutura P-DNF(SQR) à 300 K e pressões variadas. Curvas representativas dos regimes de difusão de Fick, balístico e <i>single-file</i> são mostrados conjuntamente para fins de análise.....	63
Figura 4.30 - Coeficientes de autodifusão (linha cheia) e difusão de transporte (linha tracejada) dos gases H_2 , CH_4 , N_2 e O_2 à 300 K na nanoestrutura C24.....	65
Figura 4.31 - Coeficientes de autodifusão (linha cheia) e difusão de transporte (linha tracejada) dos gases H_2 , CH_4 , N_2 e O_2 à 300 K na nanoestrutura C36.....	65
Figura 4.32 - Coeficientes de autodifusão (linha cheia) e difusão de transporte (linha tracejada) dos gases H_2 , CH_4 , N_2 e O_2 à 300 K na nanoestrutura C48A.....	66
Figura 4.33 - Coeficientes de autodifusão (linha cheia) e difusão de transporte (linha tracejada) dos gases H_2 , CH_4 , N_2 e O_2 à 300 K na nanoestrutura C48B.....	66
Figura 4.34 - Coeficientes de autodifusão (linha cheia) e difusão de transporte (linha tracejada) dos gases H_2 , CH_4 , N_2 e O_2 à 300 K na nanoestrutura P-DNF(HEX).....	67
Figura 4.35 - Coeficientes de autodifusão (linha cheia) e difusão de transporte (linha tracejada) dos gases H_2 , CH_4 , N_2 e O_2 à 300 K na nanoestrutura P-DNF(SQR).....	67
Figura 4.36 - Coeficientes de autodifusão (linha cheia) e difusão de transporte (linha tracejada) dos gases H_2 , CH_4 , N_2 e O_2 à 300 K na nanoestrutura T-DNF(HEX).....	68
Figura 4.37 - Coeficientes de autodifusão (linha cheia) e difusão de transporte (linha tracejada) dos gases H_2 , CH_4 , N_2 e O_2 à 300 K na nanoestrutura T-DNF(SQR).....	68
Figura 4.38 - Coeficientes de autodifusão (linha cheia) e difusão de transporte (linha tracejada) dos gases H_2 , CH_4 , N_2 e O_2 à 300 K na nanoestrutura DNF-AC (1,1,1).....	69
Figura 4.39 - Coeficientes de autodifusão (linha cheia) e difusão de transporte (linha tracejada) dos gases H_2 , CH_4 , N_2 e O_2 à 300 K na nanoestrutura DNF-AC (2,2,2).....	69
Figura 4.40 - Coeficientes de autodifusão do metano à 300 K nos sólidos estudados.....	70
Figura 4.41 - Coeficientes de autodifusão do hidrogênio à 300 K nos sólidos estudados.....	71
Figura 4.42 - Coeficientes de autodifusão do nitrogênio à 300 K nos sólidos estudados.....	71
Figura 4.43 - Coeficientes de autodifusão do oxigênio à 300 K nos sólidos estudados.....	72
Figura 4.44 - Coeficiente de autodifusão (linha tracejada) do gás CH_4 à 300K e suas componentes x , y e z (linha cheia) na estrutura C36.....	72
Figura 4.45 - Coeficiente de autodifusão (linha tracejada) do gás CH_4 à 300K e suas componentes x , y e z (linha cheia) na estrutura T-DNF(HEX).....	73

Figura 4.46 - Coeficiente de autodifusão (linha tracejada) do gás CH ₄ à 300K e suas componentes <i>x</i> , <i>y</i> e <i>z</i> (linha cheia) na estrutura DNF-AC(2,2,2).	73
Figura 4.47 - Seletividades das misturas gasosas à 300 K para a estrutura C24.	74
Figura 4.48 - Seletividades das misturas gasosas à 300 K para a estrutura C36	74
Figura 4.49 - Seletividades das misturas gasosas à 300 K para a estrutura C48A.....	75
Figura 4.50 - Seletividades das misturas gasosas à 300 K para a estrutura C48B.....	75
Figura 4.51 - Seletividades das misturas gasosas à 300 K para a estrutura DNF-AC(1,1,1).....	76
Figura 4.52 - Seletividades das misturas gasosas à 300 K para a estrutura DNF-AC(2,2,2).....	76
Figura 4.53 - Seletividades da mistura gasosa de H ₂ e CH ₄ à 300 K.....	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Características dos materiais formados pela interconexão dos fullerenos porosos.....	35
Tabela 3.2 - Características dos materiais formados pela interconexão dos nanofilamentos.	35
Tabela 3.3 - Características dos materiais formados pela interconexão dos nanofilamentos.	35
Tabela 4.1 - Coeficiente de autodifusão dos gases em diferentes temperaturas e pressões.	44
Tabela 4.2 - Valores dos coeficientes do modelo de Langmuir ajustados às isotermas de adsorção.	55
Tabela 4.3 - Sumário da análise de anisotropia e do mecanismo de transporte dos gases observado nas nanoestruturas estudadas.	64

CAPÍTULO 1 | INTRODUÇÃO

O interesse no desenvolvimento de novos materiais com propriedades diferenciadas e otimizadas para determinada aplicação é comum a todos os campos industriais e tecnológicos. Nesse contexto, a simulação do comportamento de materiais em escala atômica é uma ferramenta poderosa para a análise de relações entre estrutura e propriedades, assim como para o entendimento de fenômenos relevantes nessa escala de grandeza. A simulação computacional se apresenta como uma alternativa complementar a estudos experimentais, visto que, é uma ferramenta muitas vezes mais rápida e barata, funcionando como um guia para o desenvolvimento de novos materiais para processos e aplicações distintas, além de auxiliar na avaliação do desempenho de materiais já existentes em variadas aplicações.

Materiais nanoporosos são de grande interesse prático, como por exemplo em armazenamento de gases, processos de separação, catálise, sensores, entre muitos outros. Vem-se buscando novos materiais desta classe, que apresentem, além de porosidade definida e elevada área superficial, algumas propriedades que as diferencie de outros materiais nanoporosos convencionais. Tem-se como exemplo duas novas classes de nanoestruturas baseadas em carbono recentemente propostas, derivadas de fulerenos porosos (SILVEIRA et al., 2018) e nanofilamentos de carbono (SILVEIRA; MUNIZ, 2018), que aliam as propriedades estruturais de materiais nanoporosos existentes com elevada resistência mecânica, leveza e flexibilidade. Com base nesse cenário, o objetivo desse trabalho é aplicar simulações de Dinâmica Molecular e Monte Carlo para ampliar o entendimento sobre essas nanoestruturas através de cálculos da capacidade de adsorção e de transporte de gases de baixo peso molecular como o hidrogênio, nitrogênio, metano e oxigênio. Além disso, busca-se avaliar a viabilidade dessas nanoestruturas para aplicações em processos de separação a partir de cálculos da seletividade e permeabilidade dos gases nos sólidos.

Sendo assim, essa dissertação apresenta no capítulo 2 uma revisão bibliográfica com uma breve descrição sobre processos de separação, os principais tipos de materiais nanoporosos utilizados para esse fim, além de apresentar em detalhes os sólidos de interesse. Também são abordados os fenômenos da adsorção e difusão em nanoestruturas, e as metodologias de simulação de Dinâmica Molecular e Monte Carlo empregadas. No capítulo 3 é descrita a metodologia utilizada nos cálculos das isotermas de adsorção e das difusividades mássicas dos gases. Os resultados obtidos a partir das simulações são apresentados e discutidos no capítulo 4. Ao final do texto no capítulo 5, são expostas as conclusões e sugestões de trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 SEPARAÇÃO DE GASES

Todo processo que transforma uma mistura de substâncias em duas ou mais com diferentes composições, pode ser definido como separação. Enquanto a mistura de substâncias químicas miscíveis é um processo espontâneo (há um aumento na entropia ou aleatoriedade no sistema), o processo inverso (a separação de uma mistura em seus componentes) requer gasto energético. Por este motivo, frequentemente as etapas de separação são responsáveis pelos maiores custos de produção em indústrias químicas, petroquímicas e farmacêuticas (YANG, 2003). A Figura 2.1 representa um diagrama esquemático de um processo de separação. Na corrente de alimentação encontra-se a mistura, enquanto nos produtos obtém-se correntes que diferem em composição da alimentação e entre si, podendo ser obtidos em diferentes fases.

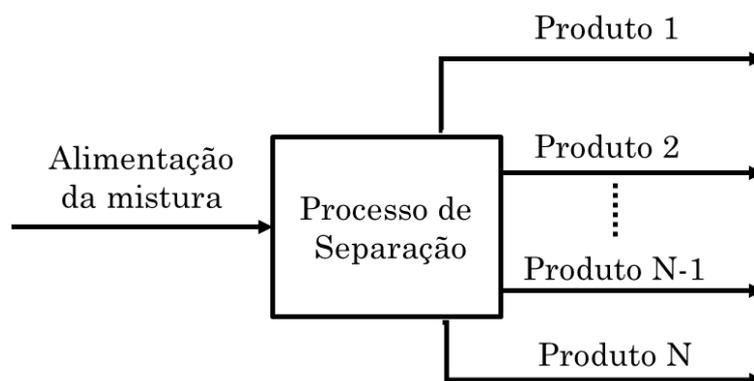


Figura 2.1 - Diagrama esquemático de um processo de separação. (Fonte: *Separation Process Principles*, 1999).

As separações são realizadas pela passagem da mistura da alimentação através de equipamentos ou dispositivos. A maneira mais comum é a criação de uma segunda fase (sólida, líquida ou vapor) distinta à alimentação. A segunda técnica mais frequente introduz uma segunda fase na forma de um solvente, o qual dissolve seletivamente uma das espécies da alimentação. Outras técnicas com crescente uso e importância envolvem a utilização de uma barreira física ou química, que restringe ou aumenta o movimento das espécies uma em relação às outras, ou a adição de partículas sólidas atuando como carreadores inertes. Além dessas, outras metodologias baseadas na aplicação de campos externos ou gradientes (centrifugação, eletrólise, eletrodialise) são empregadas para separações especializadas (SEADER; HENLEY, 1999).

Para separação de gases, as técnicas mais comuns são a destilação criogênica, processos com membranas e tecnologias fundamentadas na adsorção. A adsorção ganhou destaque em processos

industriais graças ao crescente desenvolvimento de adsorventes e tecnologias relacionadas, principalmente a partir de 1940 com a invenção das zeólitas sintéticas. Exemplos notáveis de separações gasosas são a purificação de H₂ e CH₄, captura de CO₂, remoção de CO em células combustíveis e dessulfurização de combustíveis (SEADER; HENLEY, 1999).

Além do uso da adsorção, a utilização de membranas está em crescente expansão, tendo sido empregadas comercialmente desde a década de 80 em inúmeros processos industriais. Seu menor investimento de capital, maior eficiência energética, facilidade de instalação e operação, e a flexibilidade dos módulos na integração com outras membranas ou processos, fazem dessa tecnologia uma alternativa atraente. Separação do ar para obtenção de nitrogênio e oxigênio, separação de CO₂ e H₂O do gás natural estão entre os processos que se valem dessa tecnologia (BERNARDO; CLARIZIA, 2013; ISMAIL; DAVID, 2001).

2.2 SÓLIDOS NANOPOROSOS

Sólidos porosos são de grande interesse científico e tecnológico devido sua capacidade de interagir com átomos, íons e moléculas não apenas na sua superfície, mas também no interior do material. Aplicações tradicionais desses materiais envolvem troca iônica, adsorção, catálise, sensores, armazenamento de gases e separações. A performance nas diferentes aplicações está intimamente relacionada à distribuição de tamanhos, formato e volume dos espaços vazios no material.

Segundo a definição da União Internacional de Química Pura e Aplicada (em inglês: *International Union of Pure and Applied Chemistry*, IUPAC), poros com diâmetro menor que 2 nm denominam-se microporos, sendo poros de até 0,4 nm de diâmetro denominados submicroporos, poros menor que 0,7 nm, ultramicroporos e poros de aproximadamente 0,7 nm, supermicroporos; entre 2 nm e 50 nm, tem-se os mesoporos e, por fim, os maiores que 50 nm são chamados de macroporos (ZDRAVKOV et al., 2007). De certa forma, essa definição conflita com a definição de materiais nanoporosos, que são aqueles que apresentam poros de tamanhos entre 1 nm e 100 nm (LU; ZHAO, 2004b). Sendo assim, pode-se considerar que estruturas nanoporosas abrangem materiais micro, meso e (alguns) macroporosos. Como para maioria das aplicações de interesse, os tamanhos dos poros não excedem 100 nm utilizaremos a terminologia “*material nanoporoso*” de forma consistente.

Essas estruturas nanoporosas podem apresentar constituintes orgânicos e inorgânicos. Zeólitas, redes metalorgânicas, e algumas nanoestruturas de carbono são alguns exemplos de materiais porosos amplamente estudados e aplicados nos últimos anos.

2.2.1 NANOESTRUTURAS DE CARBONO

O material a base de carbono mais antigo utilizado em processos adsortivos é o carvão ativado, cuja fabricação e uso remontam ao século XIX (JANKOWSKA et al., 1970). Esse sólido amorfo pode ser produzido a partir de praticamente qualquer material rico em carbono e possui grande capacidade adsortiva, que pode levar a altos fatores de separação para algumas misturas. Suas excelentes propriedades adsortivas são resultado da elevada área superficial, distribuição de poros adequada e presença de grupos funcionais na superfície. Conseqüentemente, este material poroso de carbono é usado comumente em inúmeros processos industriais para remoção de impurezas de gases e líquidos, separação de gases, recuperação de solventes, controle de emissão de gases veiculares, tecnologia ambiental e suporte catalítico (ROQUE-MALHERBE, 2011). Esse material é composto por uma estrutura randômica/amorfa altamente porosa com uma ampla variedade de tamanho de poros. A estrutura do carvão ativado (Figura 2.2) é baseada na aglomeração de fragmentos grafiticos, distribuídos de forma desordenada ao longo da estrutura. Embora a configuração básica das camadas grafiticas no carvão ativado ser similar ao grafite puro, desvios são observados na distância entre as camadas. Além disso, podem ser observados defeitos na rede cristalina do material e a presença de heteroátomos (DO, 1998).

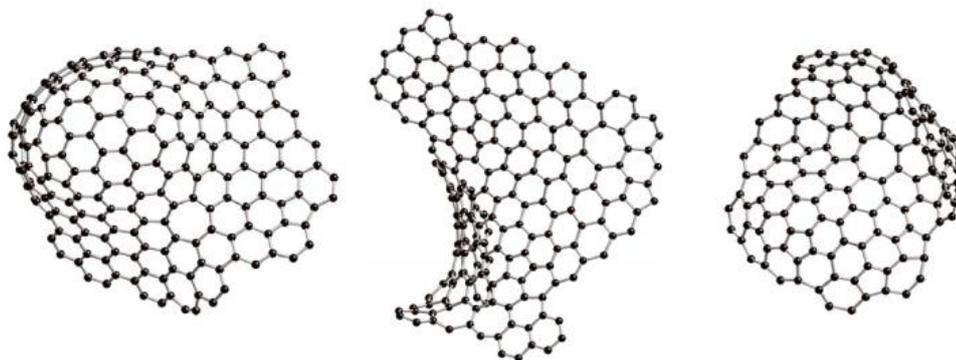


Figura 2.2 - Representação de fragmentos de carbono grafitico formadores da estrutura do carvão ativado. (HARRIS; LIU; SUENAGA, 2008).

O grafite cuja estrutura é apresentada na Figura 2.3, consiste em pilhas paralelas de folhas de átomos de carbono arranjados na forma de hexágonos (como em uma colmeia de abelhas), conhecidas como grafeno. Os átomos estão hibridizados em sp^2 , isto é, cada átomo de carbono está ligado a outros três átomos de carbono na forma trigonal plana, com orbitais p_z formando ligações duplas delocalizadas. (HOUSECROFT; SHARPE, 2005)

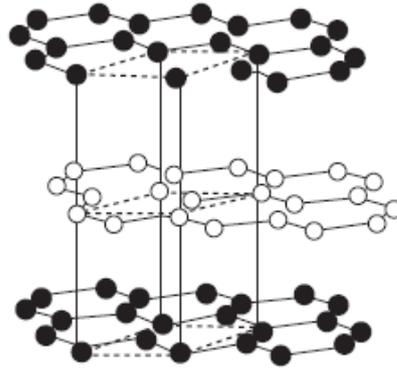


Figura 2.3 - Estrutura cristalina do grafite (ROQUE-MALHERBE, 2011).

Em 2004, Novoselov e colaboradores isolaram uma única camada de grafeno, que consiste em um arranjo bidimensional cristalino com átomos de carbono hibridizados em sp^2 conforme demonstrado na Figura 2.4. Essa unidade básica do grafite é conceitualmente a precursora de diversos outros nanomateriais com estrutura grafítica (fulerenos, nanotubos de carbono), como ilustrado na Figura 2.5 (GEIM; NOVOSELOV, 2007).

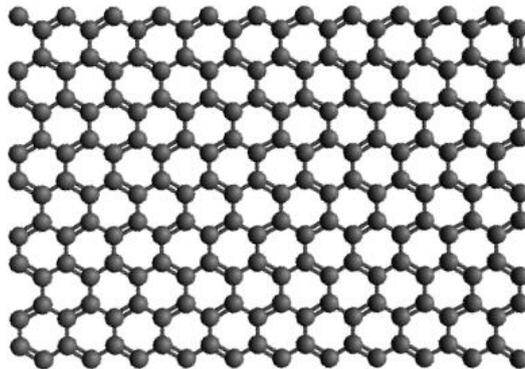


Figura 2.4 - Estrutura atômica de uma folha de grafeno.

Uma camada de grafeno, naturalmente de espessura monoatômica, pode ser considerada como uma membrana extremamente fina. Criando-se poros subnanométricos na folha de grafeno, esta pode permitir a passagem de determinadas substâncias enquanto rejeita outras (GOH et al., 2016). Diversos estudos foram realizados, entre eles, a investigação do transporte de água através de poros em grafeno (SUK; ALURU, 2010) e o uso de grafeno monocamada com poros subnanométricos como membranas de osmose reversa para dessalinização de água (COHEN-TANUGI; GROSSMAN, 2012).

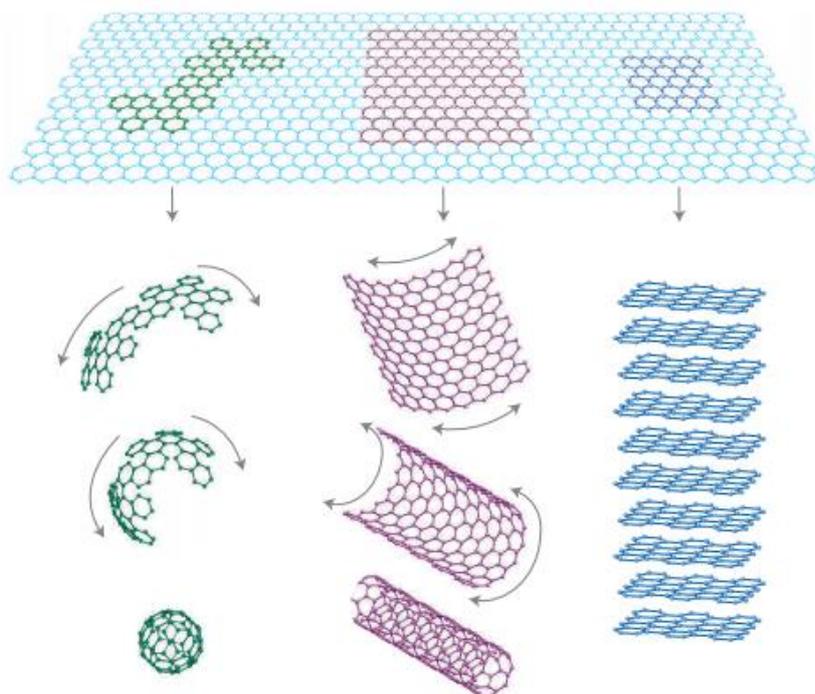


Figura 2.5 - Diferentes estruturas formadas a partir de uma folha de grafeno: fulerenos (esquerda), nanotubos de carbono (centro) e grafite (direita) (GEIM; NOVOSELOV, 2007).

Outra classe de nanoestruturas com estrutura gráfitica são os nanotubos de carbono (CNT) ilustrados na Figura 2.6, que podem ser idealizados como uma folha de grafeno enrolada sobre si, sintetizada pela primeira vez em 1991, por Iijima e Ichihashi. Alterações na estrutura elementar de uma nanoestrutura provocam mudanças em suas propriedades físicas. No caso dos nanotubos a forma como a folha de grafeno é “enrolada” origina diferentes estruturas com variadas propriedades físicas. Além disso, podemos encontrar nanotubos de parede única (SWCNT, *single-walled carbon nanotubes*) e de paredes múltiplas, (MWCNT, *multi-walled carbon nanotubes*), estes últimos formados por tubos concêntricos, o que também altera significativamente as propriedades e possíveis aplicações (DRESSELHAUS; DRESSELHAUS; SAITO, 1995; IIJIMA; ICHIHASHI, 1993).

Assim como o grafeno, CNTs possuem propriedades que são relevantes para processos de separação por membranas. Suas estruturas unidimensionais permitem se estender muitos milímetros em comprimento mantendo apenas alguns nanômetros de diâmetro. Além disso, apresenta hidrofobicidade, que provê alto deslizamento e baixa resistência no transporte de água, e extremidades quimicamente reativas permitindo a funcionalização dos poros (GOH et al., 2016; HUMMER; RASAI AH, JAYENDRAN C.; NOWORYTA, 2001).

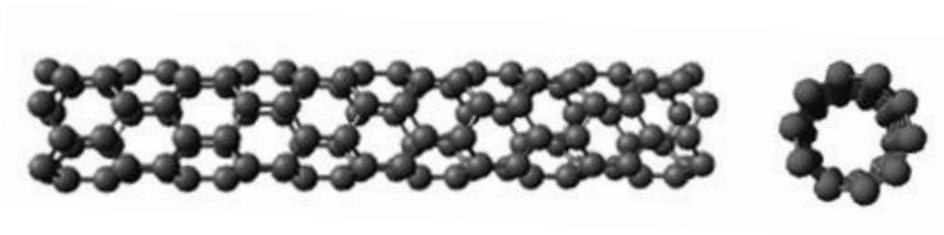


Figura 2.6 - Exemplo de estrutura de um nanotubo de carbono.

Na família das nanoestruturas de carbono tem-se ainda os fulerenos, uma classe de estruturas de carbono em forma de gaiola que pode ser encontrada com diferentes tamanhos e simetrias (KROTO; ALLAF; BALM, 1991). A primeira síntese controlada de fulerenos estáveis – *buckminsterfullerene* (C_{60}), ilustrado na Figura 2.7), foi reportada em 1985 por Kroto e colaboradores. A descoberta dessa molécula gerou grande expectativa e grande interesse na área, o que levou anos depois à síntese dos nanotubos e isolamento de folhas de grafeno, conforme discutidos acima. Além do mais, novos materiais poderiam ser sintetizados utilizando os fulerenos como unidade base de construção.



Figura 2.7 - Estrutura de um fulereno C_{60} , com a geometria caracterizada por hexágonos e pentágonos análoga a uma bola de futebol.

Paupitz e colaboradores (2014), estudaram as propriedades estruturais e eletrônicas de estruturas com arquitetura semelhante, porém contendo poros nas estruturas (chamados de *fulerenos porosos*), conceitualmente construídos a partir do enrolamento de lâminas de grafeno poroso e de BPC (*biphenylene-carbon*). Uma combinação de Teoria do Funcional de Densidade com a aproximação *tight-binding* (DFTB) e simulações de dinâmica molecular com um potencial reativo (ReaxFF) foi empregada neste estudo. Através de diferentes padrões de enrolamento de folhas de grafeno poroso com dimensões variadas, obteve-se uma família de nanoestruturas fullerênicas, alguns membros ilustrados na Figura 2.8 (PAUPITZ et al., 2014). Uma listagem mais completa de possíveis estruturas pode ser encontrada neste trabalho original, assim como estruturas análogas formadas a partir de lâminas de nitreto de boro poroso.

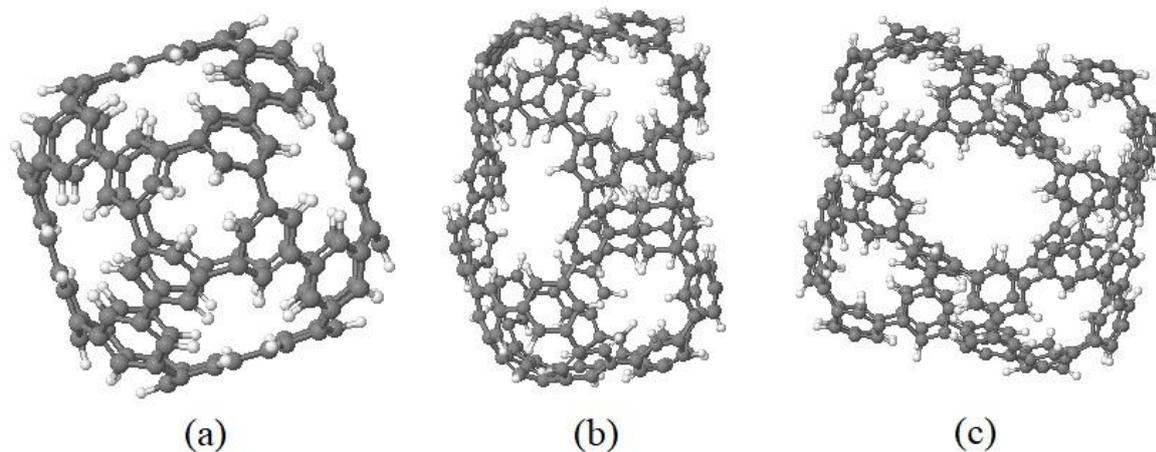


Figura 2.8 - Exemplos de estruturas de fulerenos porosos C_n , onde n é o número de células unitárias de grafeno poroso usado na sua construção: (a) C_{24} , (b) C_{36} e (c) C_{48} .

Uma outra classe de nanoestruturas de carbono recentemente sintetizadas (FITZGIBBONS et al., 2015), com estrutura atômica mais próxima a outro alótropo de carbono - o diamante, são os chamados nanofilamentos de diamante (DNT) ou nanofilamentos de carbono. Esses materiais unidimensionais são formados exclusivamente de carbono sp^3 arranjados de formas variadas (Figura 2.9). Este material é o resultado da formação de ligações covalentes entre moléculas de benzeno cristalino, decorrente da aplicação de alta pressão (FITZGIBBONS et al., 2015). Nanofilamentos com variadas configurações atômicas podem ser obtidos no processo, se distinguindo pelo empilhamento relativo dos anéis e orientações das ligações formadas, conforme pode ser visto na Figura 2.10 (DNT-A, DNT-B, DNT-C e DNT-D). Com base nesse princípio de construção dos DNTs, diversos estudos experimentais e computacionais têm se desenvolvido no sentido de propor diferentes estruturas a partir de diversas moléculas aromáticas para obtenção de materiais similares e novas aplicações serem exploradas (DEMINGOS; MUNIZ, 2018; SILVEIRA; MUNIZ, 2017, 2018). Estes nanofilamentos apresentam elevada resistência mecânica como as demais nanoestruturas de carbono apresentadas, que aliada à sua leveza, os tornam candidatos para aplicações variadas, como por exemplo em materiais reforçados, sensores, entre outros.

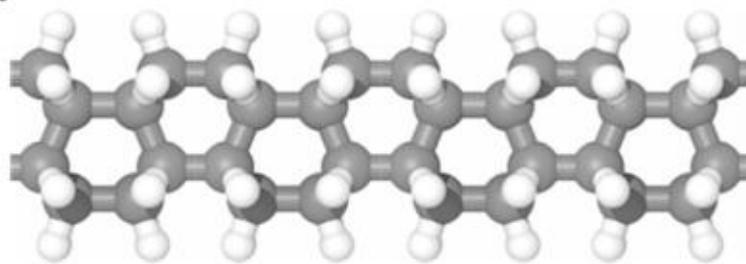


Figura 2.9 - Exemplo de estrutura atômica de um nanofilamento de diamante.

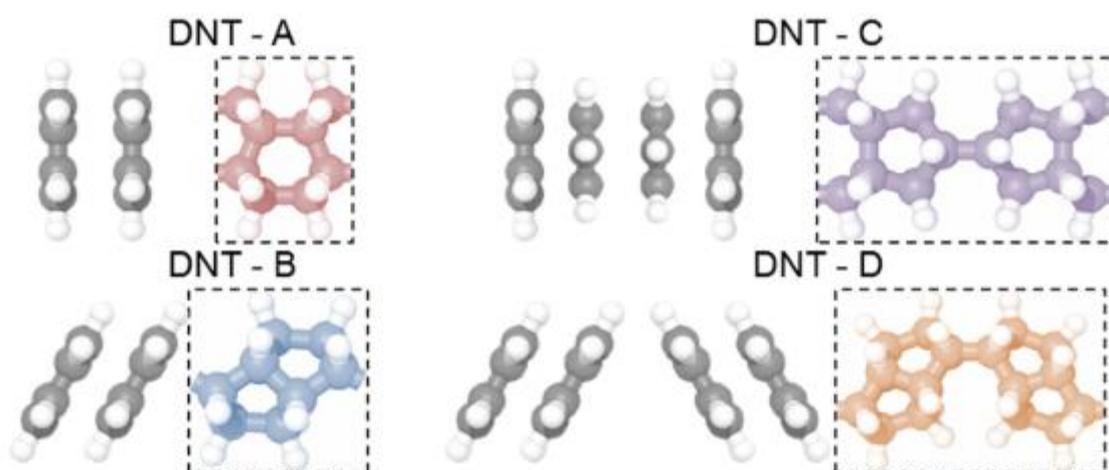


Figura 2.10 - Exemplo da estrutura atômica de diferentes nanofilamentos de carbono formado pela ligação covalente de moléculas de benzeno empilhadas (SILVEIRA; MUNIZ, 2018).

O avanço na tecnologia de síntese e modificação estrutural de nanomateriais de carbono trouxe a possibilidade de criação/customização de estruturas e propriedades (mecânicas, eletrônicas, térmicas e químicas). Um exemplo é a criação de “superestruturas”, que são formadas a partir da combinação de diferentes nanoestruturas fundamentais como as apresentadas nos parágrafos anteriores (fulerenos, grafeno, nanotubos, etc). O trabalho de Coluci e colaboradores (2007) é um exemplo da proposta de criação de estruturas empregando simulação molecular. O trabalho apresentou a formação de uma rede de nanotubos interligados gerando uma nova estrutura mais complexa, e com propriedades diferentes dos materiais precursores. Lv e colaboradores (2014) estudaram e classificaram algumas superestruturas a partir da combinação de nanotubos e lâminas de grafeno. As estruturas, ilustradas na Figura 2.11, foram classificadas em dois grupos: ricas em nanotubos e ricas em grafeno. A primeira classe consiste em pequenas folhas de grafeno ligadas nas paredes internas ou externas dos nanotubos. A segunda, os híbridos ricos em grafeno, podem ter nanotubos ligados verticalmente entre duas lâminas de grafeno adjacentes – aumentando a porosidade

do material ou nanotubos conectados horizontalmente ao grafeno aumentando a resistência mecânica e aprimorando a condutividade elétrica.

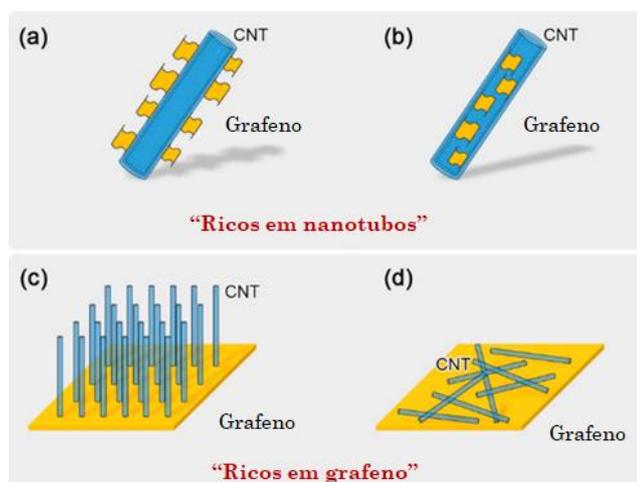


Figura 2.11 - Exemplo das diferentes configurações dos materiais híbridos nanotubos/grafeno. Os híbridos ricos em nanotubos são ilustrados em (a) como folhas de grafeno na parede externa do CNT e (b) como folhas de grafeno na parede interna do CNT. Os híbridos ricos em grafeno são mostrados em (c) com CNT conectados verticalmente ao grafeno e (d) com CNT conectados horizontalmente ao grafeno (LV; CRUZ-SILVA; TERRONES, 2014).

Nessa linha, Silveira e colaboradores (2018) empregaram estudos computacionais (cálculos baseados na Teoria do Funcional de Densidade e simulações de Dinâmica Molecular) para investigar a viabilidade de superestruturas formadas pela interconexão de fulerenos porosos (PF) (SILVEIRA et al., 2018) e nanofilamentos de carbono (SILVEIRA; MUNIZ, 2018), que foram apresentados nos parágrafos anteriores.

Duas abordagens foram utilizadas na realização da conexão entre os PF para formação de estruturas mais complexas (1D, 2D e 3D). A primeira consistiu na conexão direta entre os fulerenos através de ligações covalentes dos átomos de carbono funcionalizados próximos aos poros, resultando em uma estrutura unidimensional (nanofio) conforme mostrado na Figura 2.12.

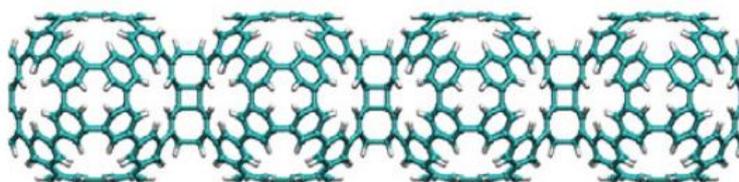


Figura 2.12 - Superestrutura 1D formados por fulerenos porosos ligados covalentemente de forma direta (com 1,66 nm de diâmetro) (SILVEIRA et al., 2018).

A outra abordagem consistiu em interligar os átomos de carbono, passivados por átomos de hidrogênio, após a remoção dos átomos de hidrogênio do poro. Esses átomos possuem um número

de coordenação igual a três e estão hibridizados em sp^2 , com um leve desvio da hibridização convencional sp^2 planar. A Figura 2.13 apresenta possibilidades de conexão segundo essa abordagem, resultando também em estruturas 1D.

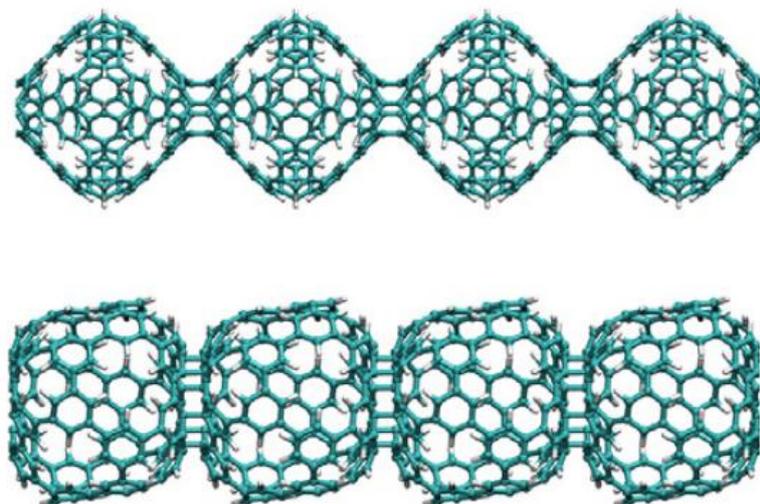


Figura 2.13 - Superestruturas 1D formados por fulerenos porosos ligados covalentemente após remoção de átomos de hidrogênio (nanofios com diâmetros entre 1,4 e 2,0 nm) (SILVEIRA et al., 2018).

Estas conexões podem ser usadas em duas direções para criar estruturas planas, assim como nas três direções levando a estruturas *bulk* tridimensionais. Verificou-se que as propriedades elétricas variam de um comportamento semicondutor – nas estruturas uni e bidimensionais – para um comportamento metálico em uma estrutura tridimensional, dependendo da natureza das ligações entre fulerenos (hibridizadas em sp^2 ou sp^3). As propriedades mecânicas também foram analisadas e, demonstrou-se que estas apresentam alta resistência mecânica, sendo que estruturas com ligações sp^3 entre fulerenos são levemente menos resistentes que as interligadas por conexões sp^2 . A Figura 2.14 ilustra quatro superestruturas tridimensionais construídas a partir da interconexão de fulerenos porosos C₂₄ (Figura 2.14a), C₃₆ (Figura 2.14b) e duas estruturas formadas a partir de diferentes interconexões do C₄₈ (Figura 2.14c e Figura 2.14d). Nota-se que estas estruturas são intrinsecamente porosas, com uma distribuição de tamanho de poros bem definida e com diâmetros característicos na ordem de nanômetros, como será mostrado mais adiante.

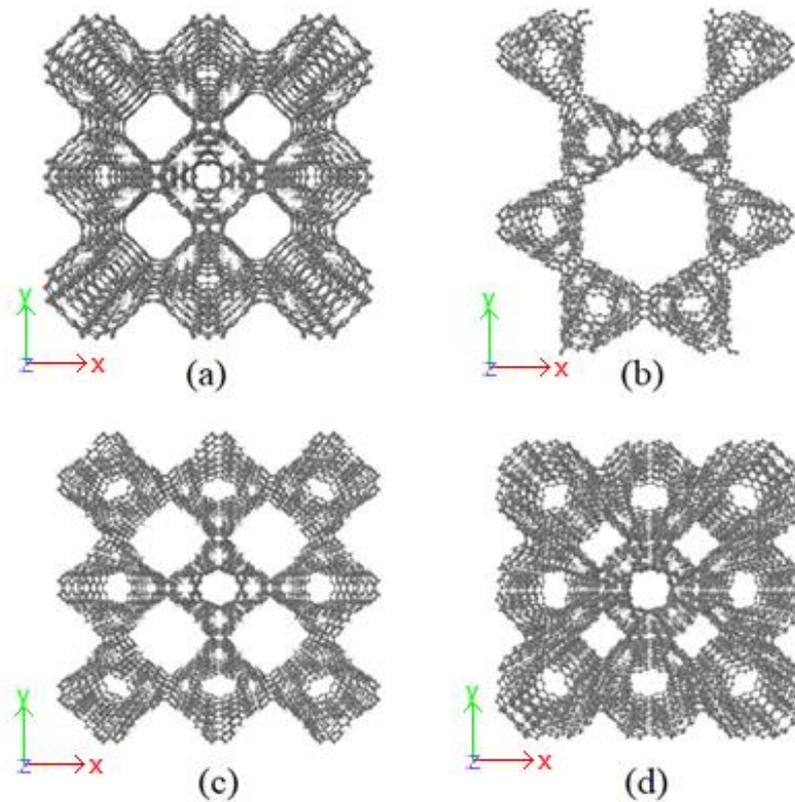


Figura 2.14 - Exemplo da estrutura atômica de diferentes superestruturas formadas através da interconexão de fulerenos porosos (a) C24, (b) C36, (c) C48A e (d) C48B.

Outra classe de superestruturas estudada por Silveira e Muniz (2018) foi proposta através da interconexão de diferentes nanofilamentos de carbono ou diamante (DNTs) finitos e independentes. Essas estruturas foram geradas a partir da desidrogenação parcial da superfície dos DNTs e criação de ligações C-C sp^3 entre sítios de filamentos distintos. A natureza das ligações formadas são as mesmas intrínsecas dos DNT (conforme ilustrado na Figura 2.10).

Superestruturas nanoporosas em forma de colmeia foram obtidas através da interligação de estruturas primárias do tipo DNT-A e duas independentes dos tipo DNT-C arranjados em um padrão hexagonal. Essa estruturas foram denominadas DNF-AC (n,m,k) onde os índices n , m e k representam o número de celas unitárias de nanofilamentos utilizados nas interconexões ao longo de cada direção. As Figuras 2.15 e 2.16 apresentam a estrutura atômica de dois materiais selecionados, DNF-AC (1,1,1) e DNF-AC (2,2,2), que além de serem altamente porosos e de baixa densidade, mostraram ter um excelente conjunto de propriedades mecânicas, com rigidez e resistência a tração superior a outros materiais porosos convencionais.

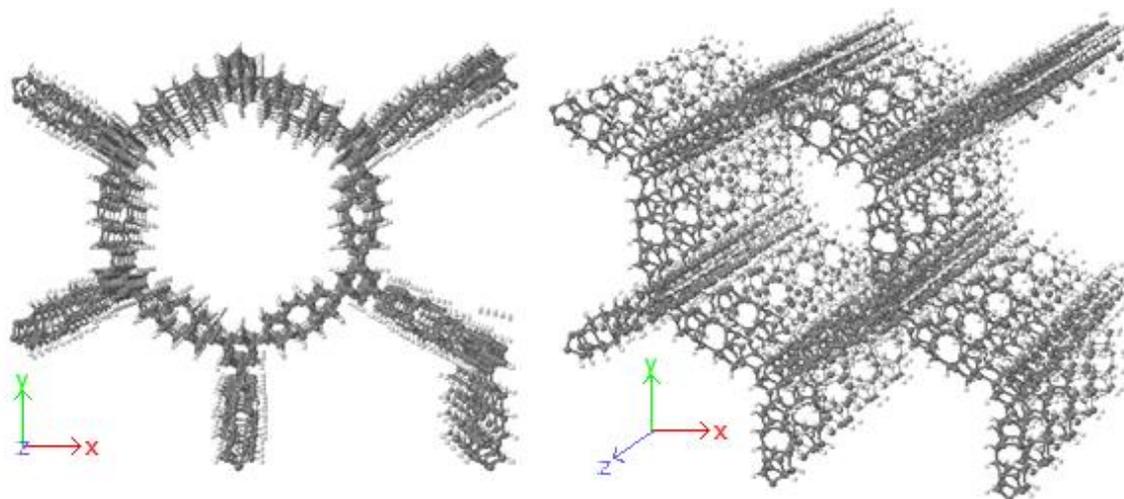


Figura 2.15 - Estrutura atômica da superestrutura formada por nanofilamentos de carbono denominada DNF-AC (1,1,1).

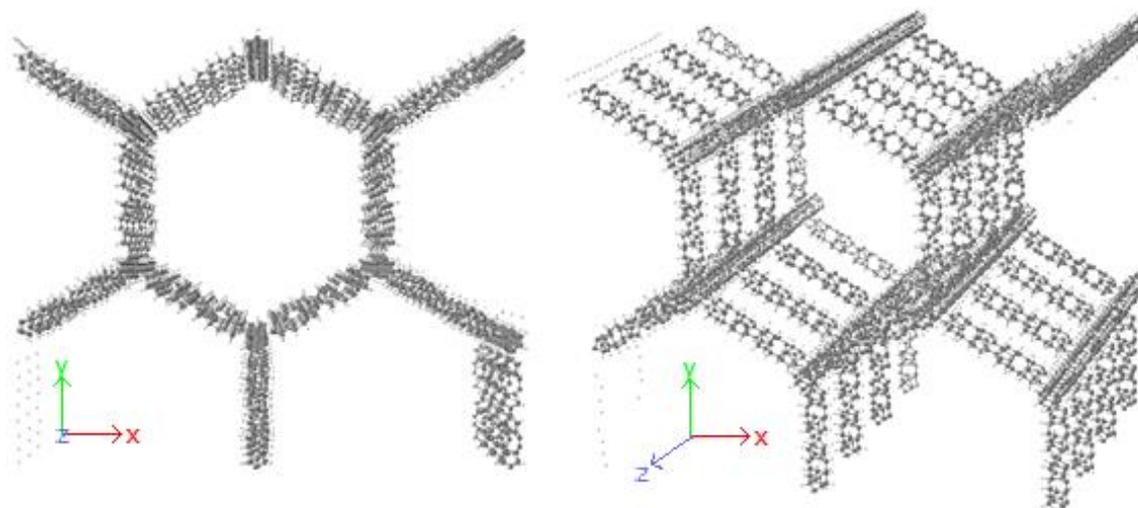


Figura 2.16 - Estrutura atômica da superestrutura formada por nanofilamentos de carbono denominada DNF-AC (2,2,2).

Ainda nesse estudo (SILVEIRA; MUNIZ, 2018), mostrou-se que ao usar moléculas poliaromáticas como precursoras de nanofilamentos, substituindo o benzeno, pode-se gerar naturalmente nanoestruturas porosas bi ou tridimensionais, dependendo do empilhamento relativo das moléculas antes da reação (Figura 2.18). Os compostos poliaromáticos tetraceno e pentaceno (Figura 2.17) originaram as superestruturas denominadas T-DNF e P-DNF respectivamente.

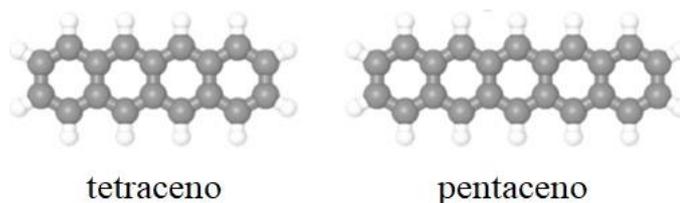


Figura 2.17 - Moléculas poliaromáticas utilizadas na obtenção dos DNF.

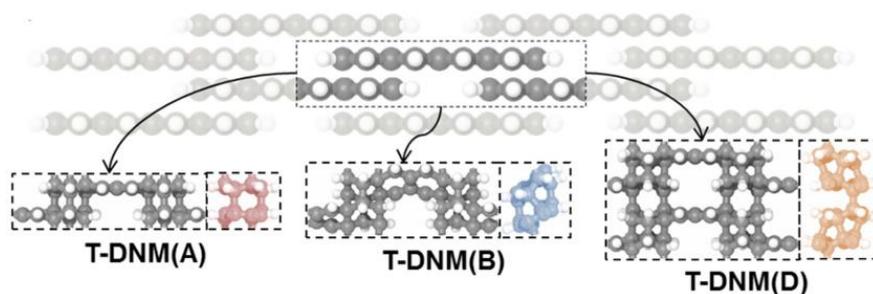


Figura 2.18 - Nanofilamentos formados pela interconexão dos poliaromáticos obtidas através de distintos empilhamentos e orientação dos anéis conforme na Figura 2.10 (SILVEIRA; MUNIZ, 2018).

Assim como nas outras estruturas, variações na orientação relativa de empilhamento das moléculas e do padrão das ligações sp^3 C-C entre anéis produziram estruturas moleculares distintas arranjadas em *lattices* quadrado (SQR) e hexagonal (HEX), representadas na Figura 2.19 a seguir.

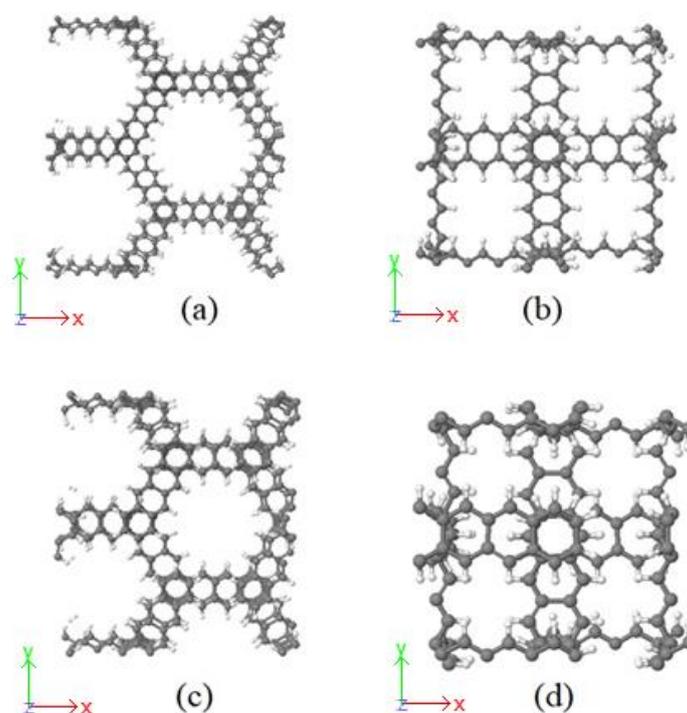


Figura 2.19 - Estruturas nanoporosas obtidas a partir da reação entre moléculas de tetraceno e pentaceno, ambos compostos poliaromáticos: (a) P-DNF(HEX), (b) P-DNF(SQR), (c) T-DNF(HEX) e (d) T-DNF(SQR).

Os materiais apresentados demonstram propriedades variáveis dependendo do tipo e da forma como as interconexões entre os fulerenos porosos e os nanofilamentos de carbono ocorrem. De forma geral, eles possuem distribuição do tamanho de poros bem definida, alta resistência mecânica, baixa densidade, em alguns materiais, alta flexibilidade. Esta combinação de características fazem desses materiais excelentes candidatos para materiais funcionais com variadas aplicações, como por exemplo, catálise, nanosensores, dispositivos nanoeletrônicos e armazenamento e separação de gases.

2.3 ADSORÇÃO

A adesão de moléculas de um gás sobre uma superfície sólida foi previamente observada em 1771 por Fontana e Scheele. Entretanto, foi apenas em 1881 que o termo “adsorção” foi introduzido na literatura por Kayser (ROQUE-MALHERBE, 2011). Conceitualmente a adsorção abrange interfaces gás-sólido e líquido-sólido, e é definida como um aumento na concentração de moléculas de gás na superfície sólida, ou na concentração de uma substância dissolvida na interface sólido-líquido. O gás ou molécula dissolvida no líquido é denominada adsorvato (ou adsorvido), e a superfície sólida o adsorvente (KELLER, JÜRGEN U.; STAUDT, 2005).

Conforme a natureza das interações do adsorvato com a superfície do sólido, o fenômeno da adsorção pode ser classificado em adsorção física (fisissorção) ou adsorção química (quimissorção). Na primeira as interações envolvidas são de natureza intermolecular (forças de van der Waals e forças eletrostáticas). A variação de energia envolvida nesse processo é relativamente baixa, as ligações químicas não são rompidas e as substâncias mantêm suas identidades, assim sendo, um processo reversível de relevância em processos de separação. Na adsorção química as interações são mais fortes (iônicas ou covalentes) envolvendo quantidades maiores de energia, e conseqüentemente, a espécie adsorvida tem sua estrutura eletrônica alterada. Os altos calores de adsorção envolvidos na quimissorção são etapas importantes nos processos que envolvem reações catalíticas (KHAN; GHOSHAL, 2000; RUTHVEN, 1984). O processo de separação por adsorção é baseado na habilidade do sólido de acomodar diferentes espécies na superfície em distintas quantidades, devido às interações molécula-sólido e molécula-molécula (DO, 1998).

Uma aplicação mais ampla de processos de adsorção está atrelada à disponibilidade de novos e melhores adsorventes. Idealmente, o adsorvente deve ter atributos específicos para satisfazer as necessidades de cada aplicação, tais como elevada área superficial, ampla rede interna de poros para o transporte das moléculas e resistência química e mecânica. Além disso, o desenvolvimento de melhores adsorventes permitirá melhorar a performance de processos comerciais atuais. Devido à recente explosão no desenvolvimento de novos materiais nanoporosos, avanços significativos foram

realizados em relação à capacidade de “criar” materiais com características customizadas para aplicação em processos adsorptivos (YANG, 2003). A manipulação das propriedades físico-químicas e estruturais de materiais a base de carbono resultando em elevada resistência mecânica e química, boas propriedades de condutibilidade térmica e eletrônica e alta área superficial, fazem desses materiais alternativas ideais para adsorção e inúmeros outros processos.

2.3.1 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Considera-se que o equilíbrio da adsorção é atingido quando a quantidade adsorvida no sólido é máxima, não ocorrendo alterações posteriores, mantidas as mesmas condições externas. Conforme descrito por Josiah W. Gibbs no final do século XVIII, quando os primeiros conceitos sobre adsorção foram estabelecidos, podemos representar matematicamente a relação entre a quantidade adsorvida e a pressão do sistema através das chamadas isotermas de adsorção (DO, 1998).

Do ponto de vista termodinâmico, na adsorção física de gases, a fase adsorvida está em equilíbrio com a fase gás tal que $\mu_a = \mu_g$, onde μ_a e μ_g são, respectivamente o potencial químico da fase adsorvida e da fase gás (CEROFOLINI; RUDZINSKI, 1997; ROQUE-MALHERBE, 2011). A Equação 2.1 representa a regra de fases de Gibbs para sistemas de adsorção:

$$P + F = C + 2 + I \quad (2.1)$$

Onde F é o número de graus de liberdade do sistema termodinâmico em equilíbrio, I é o número de fases bidimensionais ou restritas, P é o número de fases e C é o número de componentes.

Dessa forma, para um único componente, sistemas de adsorção gás-sólido nos quais o número de componentes é $C = 2$, especificamente, o gás e o sólido, o número de fases restritas é $I = 1$, precisamente, a fase adsorvida, e o número total de fases é $P = 3$ (gás, sólido e fase adsorvida) obtém-se a seguinte Equação 2.2:

$$F = C + 2 + I - P = 2 + 2 + 1 - 3 = 2 \quad (2.2)$$

A partir da Equação 2.2, conclui-se que o número de graus de liberdade é igual a dois. Assim, as propriedades de adsorção são tipicamente expressas como função da temperatura e da pressão, conforme a Equação 2.3:

$$n_a = F(P, T) \quad (2.3)$$

Uma relação comumente aplicada envolve a quantidade adsorvida no equilíbrio, n_a , como função da pressão do gás, P , para uma dada temperatura, T , representada de forma genérica pela Equação 2.4, chamada de isoterma de adsorção.

$$n_a = F(P)_T \quad (2.4)$$

Isotermas de adsorção, especialmente para componentes puros, têm sido desenvolvidas há mais de 100 anos. De acordo com a IUPAC, podemos classificá-las em seis diferentes tipos de curvas conforme mostrado na Figura 2.20.

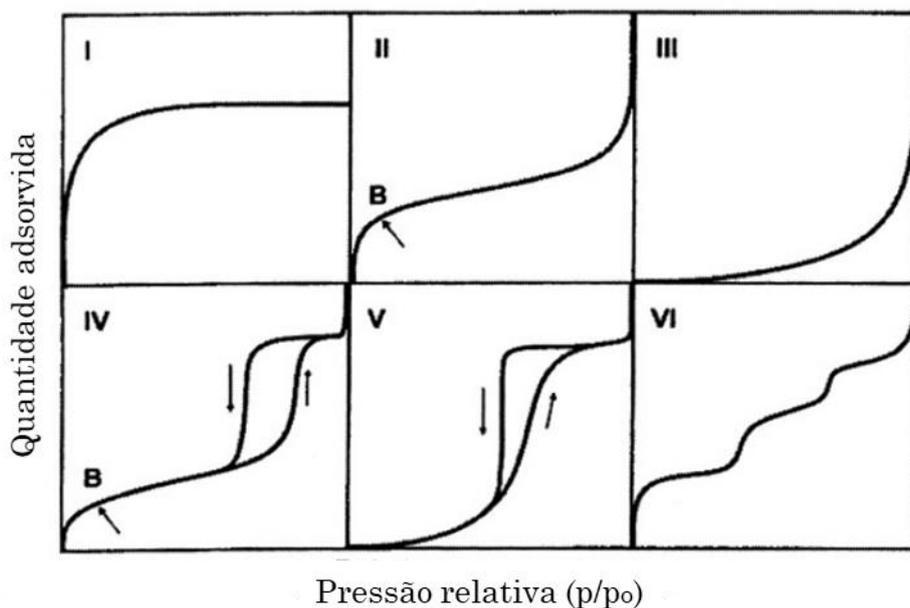


Figura 2.20 - Variedades de isotermas de adsorção segundo a IUPAC (SING, 1985).

As isotermas do tipo I podem ser descritas pela equação de Langmuir. Essas isotermas são caracterizadas por um platô horizontal, isto é, o valor assintótico da massa adsorvida se mantém mesmo em altas pressões. Materiais microporosos com preenchimento dos microporos, mas sem adsorção de multicamada são exemplos desse tipo.

O tipo II descreve tipicamente adsorção de materiais mesoporosos apresentando monocamada em baixas pressões e, em pressões mais altas próximas à saturação, adsorção multicamada e condensação capilar (quando um gás condensa num poro em uma pressão, P , inferior à pressão de saturação, P_0 , do líquido), mas sem histerese. O tipo III ocorre em sistemas nos quais a interação adsorvente-adsorvato é pequena quando comparada com a interação adsorvente-adsorvente. O tipo IV descreve o comportamento de materiais mesoporosos especiais que apresentam condensação capilar juntamente com histerese entre a adsorção e a dessorção. A isoterma do tipo V é incomum; está relacionado com a isoterma do Tipo III em que a interação adsorvente-adsorvente é fraca. Por fim, a isoterma do tipo VI representa adsorção multicamada por etapas em uma superfície uniforme não porosa.

Para a determinação da quantidade de gás adsorvidas em função da pressão podem se empregar diferentes procedimentos. O mais usado consiste na obtenção experimental de dados e o

subsequente ajuste de modelos empíricos. Nos últimos anos, técnicas de simulação molecular vêm sendo cada vez mais usadas, graças ao avanço no desenvolvimento de métodos precisos e aumento do poder computacional. Estas últimas utilizam conceitos da termodinâmica estatística, e a partir de propriedades microscópicas conseguem descrever o comportamento macroscópico do sistema (CEROFOLINI; RUDZINSKI, 1997). Na simulação molecular, as propriedades do sistema macroscópico são obtidas através de médias computadas para um conjunto de estados em nível molecular (microestados), denominado *ensemble*, os quais apresentam as mesmas propriedades termodinâmicas controladas no sistema. O presente trabalho utiliza simulação molecular, mais especificamente o método de Monte Carlo, para obtenção de isotermas de adsorção. Maiores detalhes da metodologia empregada serão apresentados no Capítulo 3.

2.3.2 MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A teoria de adsorção mais simples é a de Langmuir (1918), que permite compreender a adsorção superficial monocamada em uma superfície ideal. Outra teoria para adsorção é baseada na termodinâmica clássica e adaptada por Gibbs, que aplicou o conceito de equilíbrio termodinâmico entre a fase *bulk* e fase adsorvida, conforme descrito na seção anterior. Aplicando equações de estado que relacionam o número de moles adsorvido, a área e a pressão na equação proposta por Gibbs, obtém-se diferentes equações fundamentais para as isotermas.

Equação de Langmuir

O modelo de Langmuir assume uma superfície homogênea (energia de adsorção constante em todos sítios), que a adsorção é localizada na superfície (sítios de adsorção bem definidos) e que cada sítio só pode acomodar uma molécula ou átomo. Considera-se que a taxa de adsorção é igual a taxa de desorção da superfície, estando o sistema em equilíbrio. A isoterma de Langmuir pode ser escrita matematicamente em termos da fração de sítios cobertos conforme a Equação 2.5.

$$\theta = \frac{bP}{(1+bP)} \quad (2.5)$$

O parâmetro b é chamado constante de afinidade ou constante de Langmuir, proporcional à força de interação entre uma molécula adsorvida e a superfície. Para baixas pressões a equação se reduz à lei de Henry ($bP \ll 1$), onde a quantidade adsorvida varia linearmente com a pressão. Para pressões suficientemente altas, a quantidade adsorvida atinge a saturação correspondendo a uma cobertura completa de todos os sítios de adsorção com moléculas do adsorvato ($\theta \rightarrow 1$). A Figura 2.21 ilustra o comportamento típico da isoterma de Langmuir (θ vs P).

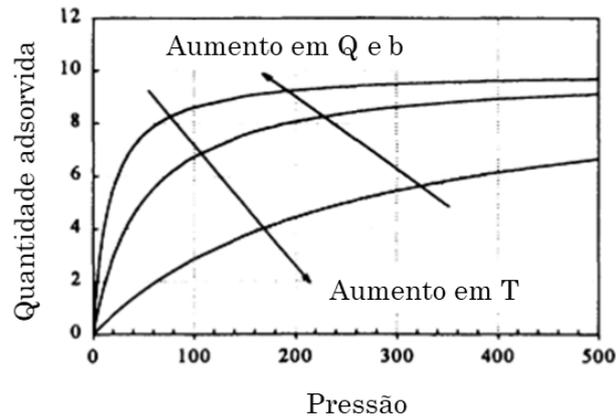


Figura 2.21 - Comportamento da equação de Langmuir (DO, 1998).

O aumento da constante de afinidade b e do calor de adsorção Q aumentam a quantidade adsorvida, já que, aumentam a afinidade e a energia de interação das moléculas com a superfície, dificultando sua desorção. Na adsorção física, o aumento da temperatura T resulta em menor quantidade adsorvida devido a maior energia das moléculas, favorecendo sua desorção.

Isotermas baseadas na abordagem de Gibbs

A isoterma de Gibbs pode ser derivada de uma abordagem de equilíbrio termodinâmico. Para casos onde há adsorção localizada, mas com interação lateral entre espécies adsorvidas, pode-se obter a partir deste princípio a chamada equação de Fowler-Guggenheim (Equação 2.6) (DO, 1998).

$$bP = \frac{\theta}{1-\theta} \exp(-c\theta) \quad (2.6)$$

Onde b e c são os parâmetros do modelo.

Devido à complexidade da estrutura e dos poros de sólidos reais, as descrições fundamentais nem sempre descrevem de maneira fiel o comportamento das curvas de adsorção. Dessa forma, muitas abordagens semi empíricas foram propostas resultando em diferentes equações para descrever o equilíbrio de adsorção.

Entre as equações empíricas, a primeira foi proposta por Freundlich (Equação 2.7) (DO, 1998):

$$C_{\mu} = KP^{1/n} \quad (2.7)$$

Onde C_{μ} é a concentração da espécie adsorvida e K e n são parâmetros dependentes da temperatura. A Figura 2.22 ilustra o comportamento dessa isoterma para diferentes valores de n .

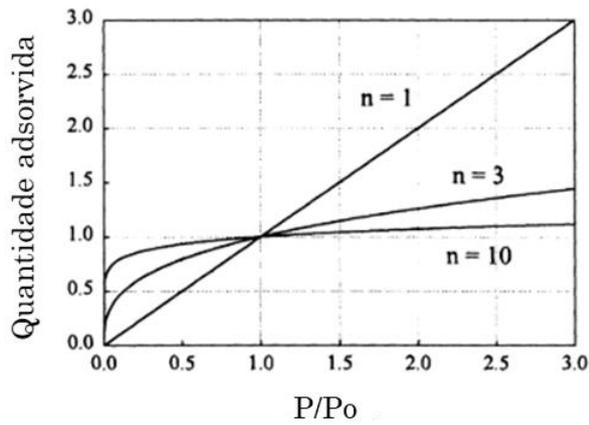


Figura 2.22 - Gráfico da isoterma de Freundlich versus P/P_0 (DO, 1998).

A equação de Freundlich é muito utilizada para descrever a adsorção de substâncias orgânicas em soluções aquosas utilizando carvão ativado, por exemplo (DO, 1998).

Outro modelo semi empírico é a equação de Toth, que descreve bem muitos sistemas com cobertura sub-monocamada conforme a Equação 2.8:

$$C_{\mu} = C_{\mu S} \frac{bP}{(1+(bP)^t)^{1/t}} \quad (2.8)$$

Onde t é um parâmetro menor que a unidade e, assim como o parâmetro b , é específico para o par adsorvato-adsorvente. Quando $t = 1$, a isoterma de Toth se reduz a equação de Langmuir. Conforme o parâmetro se desvia da unidade o sistema é dito mais heterogêneo, e seu efeito nas curvas de adsorção pode ser observado na Figura 2.23.

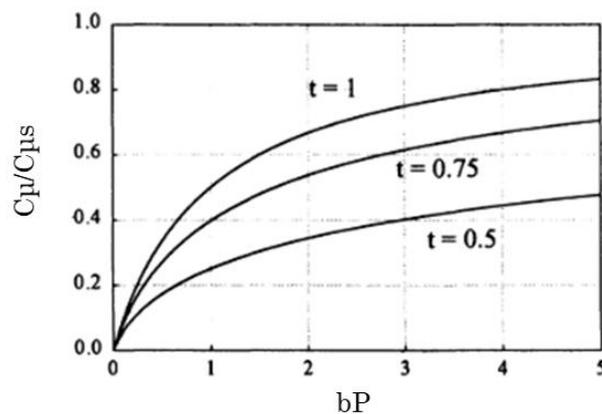


Figura 2.23 - Gráfico da fração de cobertura versus bP da equação de Toth (DO, 1998).

Brunauer, Emmett e Teller desenvolveram uma teoria para lidar com adsorção multicamada, pois, de forma geral, as equações empíricas descritas anteriormente descrevem apenas cobertura

monocamada. A equação de BET, como ficou conhecida, é muito utilizada para descrição de sólidos mesoporosos devido sua simplicidade e boa representação de dados experimentais. As aproximações desse modelo são as mesmas adotadas por Langmuir (superfície energeticamente homogênea e sem interação entre moléculas adsorvidas). A Equação BET, descrita abaixo (2.9), possui dois parâmetros de ajuste, a constante de BET, C , e o volume de gás adsorvido quando a superfície do sólido está completamente coberta por uma monocamada V_m :

$$\frac{V}{V_m} = \frac{CP}{(P_0 - P)[1 + (C - 1)(P/P_0)]} \quad (2.9)$$

A Figura 2.24 mostra o gráfico da equação de BET versus a pressão reduzida. Observa-se que quanto maior o valor de C , em mais baixas pressões a multicamada será formada, onde a isoterma apresenta uma maior inclinação.

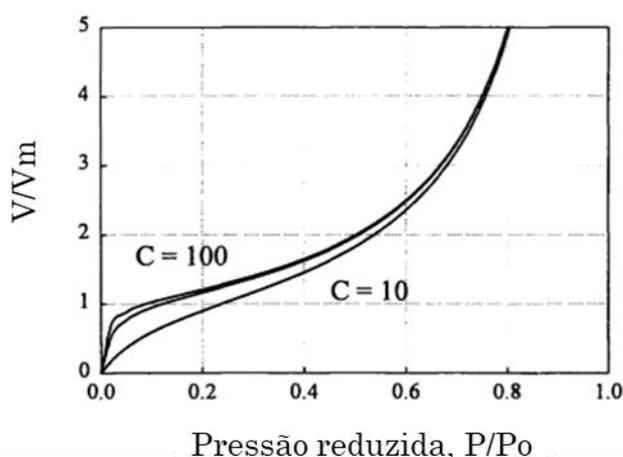


Figura 2.24 - Gráfico da equação BET versus a pressão reduzida ($C = 10, 50, 100$) (DO, 1998).

2.4 TRANSPORTE DE GASES EM MEMBRANAS

Em um processo industrial, uma membrana funciona como uma barreira física que separa seletivamente duas fases impedindo a passagem, total ou parcial, de uma ou mais espécies químicas presentes em uma mistura, sendo o gradiente de potencial químico entre as fases a força motriz do processo. São muitas as variáveis que influenciam num processo de separação por membranas, entre elas, o material empregado (polímeros, carbono, zeólitas, metais e cerâmicas), a estrutura e espessura da membrana, as condições de operação, entre outras (ISMAIL; KHULBE; MATSUURA, 2015).

Para avaliar a escolha da membrana, dois parâmetros são levados em consideração, chamados de permeabilidade e a seletividade. Enquanto, a permeabilidade quantifica o fluxo de uma substância através da membrana, a seletividade permite avaliar a preferência pela passagem de uma espécie em detrimento das outras (ISMAIL; KHULBE; MATSUURA, 2015).

A permeabilidade ou coeficiente de permeabilidade pode ser escrita em função de parâmetros cinéticos e termodinâmicos, conforme a Equação 2.10:

$$P = D \cdot S \quad (2.10)$$

onde S é o coeficiente de sorção ou solubilidade (cm^3 (CNTP). $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) e D o coeficiente de difusividade ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) (NING; KOROS, 2014). O primeiro parâmetro está relacionado à afinidade do adsorvato com a superfície do adsorvente, e o segundo com a mobilidade das espécies através da estrutura porosa da membrana.

O grau de separação de uma mistura atingido é quantificado pela seletividade ou fator de separação ($\alpha_{A/B}$). Pode-se definir a seletividade ideal de uma mistura como a razão entre a permeabilidade da espécie mais permeável e da espécie menos permeável, obtidas experimentalmente utilizando-se gases puros, conforme a Equação 2.11:

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (2.11)$$

Devido às interações entre as diferentes moléculas e a rede de poros a seletividade real de uma mistura binária pode desviar significativamente da seletividade ideal em função das propriedades moleculares e condições de operação (MURALI; SANKARSHANA; SRIDHAR, 2013).

2.4.1 DIFUSIVIDADE

O movimento randômico de átomos, moléculas ou pequenas partículas graças a energia térmica pode ser definido como difusão. Esse efeito faz parte da tendência dos sistemas maximizarem a entropia/ocuparem todos os estados possíveis ou, em outras palavras, é a propensão natural dos sistemas de dissipar gradientes de concentração, se não existir qualquer influência externa ou força motriz para impedir esse processo. O estudo quantitativo da difusão foi proposto matematicamente por Fick que descreveu o processo macroscópico através da Equação 2.12:

$$\bar{J} = -D_t(c)\nabla C \quad (2.12)$$

Onde \bar{J} é o fluxo de massa, ∇C o gradiente de concentração e D_t o coeficiente de difusão de Fick ou o coeficiente de difusão de transporte (Figura 2.25a). No SI as unidades para difusividade, D_t é [m^2/s], para a concentração, c , [mol/m^3] e para o fluxo, \bar{J} , [$\text{mol}/(\text{m}^2\text{s})$].

Contudo, na ausência de um gradiente de concentração, um sistema estará sujeito ao movimento aleatório das partículas que o constituem (movimento Browniano), consequência da energia térmica molecular dando origem a outro fenômeno de difusão denominado autodifusão (Figura 2.25b).

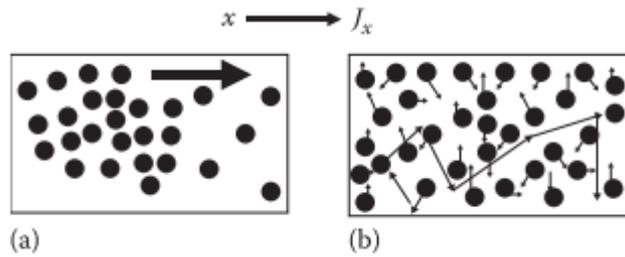


Figura 2.25 - Mecanismos de (a) difusão de transporte e (b) autodifusão (ROQUE-MALHERBE, 2011).

Portanto, a difusão de uma espécie em um sólido poroso pode ser caracterizada por duas difusividades distintas, chamadas de coeficiente de autodifusão (D_s , *self-diffusion coefficient*) e de coeficiente de difusão de transporte (D_t , *transport diffusion coefficient*). O coeficiente de autodifusão em determinada concentração $D_s(c)$ está relacionado ao deslocamento das moléculas dentro de um sólido em equilíbrio, sendo c a concentração total adsorvida. Há duas formas de se calcular o coeficiente de autodifusão partindo de trajetórias dos átomos do sistema. A primeira forma é através da posição das moléculas (usando a relação de Einstein para a difusão) e a segunda é através da função de auto correlação das velocidades (usando a relação de Green-Kubo). Em princípio, ambos métodos quando corretamente aplicados levam ao mesmo resultado, portanto, nesse trabalho decidiu-se utilizar as posições atômicas em função do tempo. Einstein relacionou o coeficiente de autodifusão com o deslocamento quadrático médio (*mean square displacement, MSD*) das partículas como função do tempo, tal que o MSD é diretamente proporcional quando o tempo tende ao infinito conforme ilustrado na Figura 2.26. Mais precisamente, o coeficiente de autodifusão ($D_s(c)$) é definido através da expressão de Einstein:

$$D_s(c) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} MSD(t) \quad (2.13)$$

Onde $r(t)$ é a posição da molécula de gás em um tempo t e $\langle \rangle$ representa uma média em relação à todas as partículas do sistema (YANG & ACHENIE, 2018).

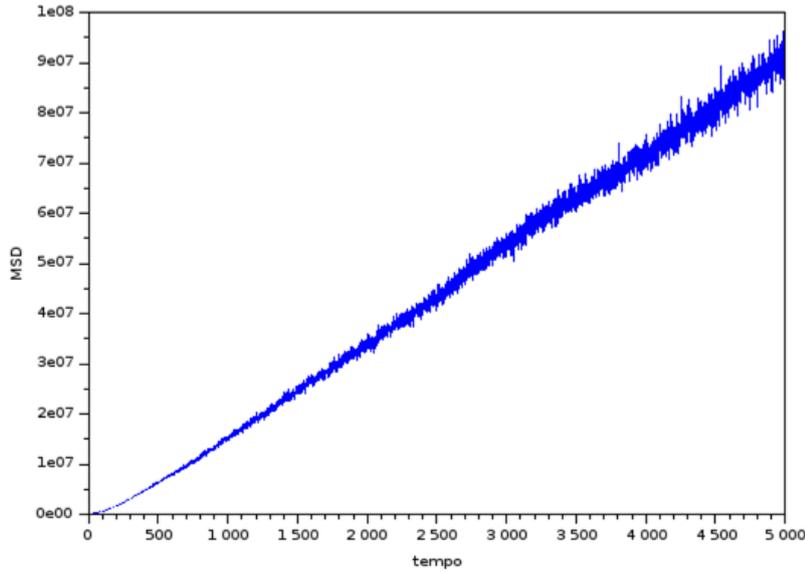


Figura 2.26 - MSD vs tempo para o gás metano à 353 K e 1 bar obtido em uma simulação de dinâmica molecular.

Já a difusão macroscópica de uma espécie na presença de gradientes pode ser caracterizada pela difusão de transporte, $D_t(c)$, conforme descrito pela Equação 2.12. O potencial químico é uma força motriz mais adequada para a difusão do que a concentração, portanto, a difusão de transporte é reescrita da seguinte forma:

$$D_t(c) = D_0(c) \left(\frac{\partial \ln f}{\partial \ln c} \right)_T \quad (2.14)$$

Onde, f é a fugacidade da fase *bulk* que está em equilíbrio com a fase adsorvida, c é a concentração e $D_0(c)$ é denominada a *difusividade corrigida*. O termo envolvendo a derivada do logaritmo da fugacidade é conhecido como o fator de correção termodinâmico e pode ser obtido através das isotermas de adsorção no material estudado.

As equações anteriores demonstram a dependência das difusividades com a concentração. Seus valores são em geral distintos, contudo, quando a concentração do adsorvato tende a zero os valores de D_s , D_t e D_0 se tornam iguais.

$$D_s(c = 0) = D_t(c = 0) = D_0(c = 0) = D(0) \quad (2.15)$$

Para se calcular a difusão de transporte e a autodifusão são necessários experimentos. Para que pudessem ser comparadas baseou-se no fato que a difusão corrigida é independente da concentração de adsorvato e, com base nessa aproximação as Equações 2.14 e 2.15 fornecem a Equação 2.16:

$$D_t(c) \approx D(0) \left(\frac{\partial \ln f}{\partial \ln c} \right)_T \quad (2.16)$$

Essa aproximação representada na Equação 2.16 é referenciada como aproximação de Darken (SKOULIDAS; SHOLL, 2002). Skoulidas e colaboradores (2002), investigaram a acuracidade dessa aproximação observando que a difusão corrigida é dependente da estrutura do adsorvente visto que a interação interpartículas será variável conforme as moléculas adsorvidas se movimentam. Isso leva a crer que não há motivos para esperar uma difusão corrigida independente da concentração conforme previsto pela aproximação de Darken. Contudo, é mostrado em estudos da difusão de metano em silicalita, por exemplo, (SHOLL, 2001) que a aproximação de Darken leva a bons resultados quando comparados ao cálculo mais rigoroso. Os resultados obtidos nesta condição podem ser o ponto de partida para cálculos mais precisos, levando-se em conta a dependência da difusividade corrigida com a concentração.

2.4.2 MECANISMOS DE TRANSPORTE EM MATERIAIS POROSOS

O transporte de gases em materiais porosos sofre influência da interação do gás com a superfície interna dos poros e da relação entre o tamanho dos poros e o caminho livre médio das moléculas. Diversos mecanismos são possíveis, como ilustrados na Figura 2.27. No caso mais simples, em poros de grandes dimensões, uma diferença de pressão ao longo do poro causa um fluxo convectivo (fluxo viscoso). No segundo caso mostrado na Figura 2.27 não há necessariamente queda de pressão, mas há diferença de concentração, sendo que assim o transporte ocorre por difusão molecular, sendo que as moléculas colidem mais frequentemente entre si do que com os poros.

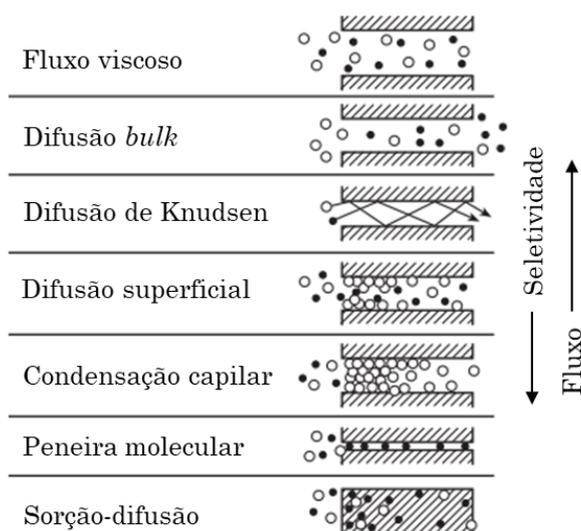


Figura 2.27 - Efeitos da difusão em função do tamanho dos poros (CUSSLER, 2009).

No caso da difusão de Knudsen, as moléculas gasosas colidem mais frequentemente com as paredes do poro do que entre elas. Esse mecanismo ocorre quando o caminho livre médio das

moléculas é na mesma ordem ou maior que o tamanho médio dos poros. O movimento é induzido pelas colisões entre as moléculas gasosas e as paredes do poro, e a velocidade de difusão depende da massa molecular das espécies. Moléculas com menor massa molecular difundem mais rapidamente que moléculas com maior massa, sob o mesmo gradiente de concentração. A separação de misturas é consequência dessa diferença na mobilidade, portanto, misturas de moléculas de massa molecular próximas apresentarão baixa seletividade (DO, 1998).

Na difusão superficial, as moléculas adsorvem nas paredes do poro e depois difundem ao longo da mesma. Considerando a superfície como uma superfície plana, com sítios específicos nos quais as moléculas adsorvidas se localizam, as moléculas “saltam” para sítios vizinhos disponíveis ao atingirem energia suficiente. As diferentes mobilidades na superfície se devem então às diferenças nas interações entre as espécies e o sólido (CUSSLER, 2009).

Na condensação capilar, as moléculas condensam e se movem como líquido, geralmente com maiores fluxos que nos outros mecanismos. A ocorrência da condensação capilar, entretanto, depende fortemente da composição do gás, tamanho e uniformidade do poro. Já o mecanismo de peneira molecular é altamente seletivo, visto que, as moléculas de maior tamanho são retidas enquanto as menores movem-se através dos poros. Por fim, quando os poros são de dimensões moleculares, um soluto pode se dissolver em solvente contido em poros preenchidos com líquido e depois se difundir por um mecanismo de “sorção-difusão” (CUSSLER, 2009).

O deslocamento das moléculas gasosas em um meio poroso pode exibir diferentes características em diferentes intervalos de tempo, partindo de uma distribuição inicial aleatória de posições e velocidades. Como resultado, diferentes modos de transporte com variadas dependências com o tempo podem ser observados, como ilustrados na Figura 2.28 e discutidos nos parágrafos a seguir.

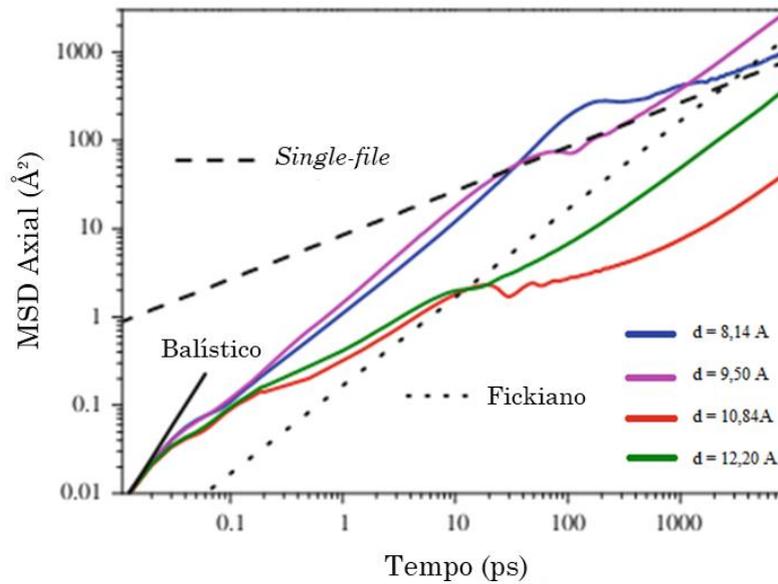


Figura 2.28 - Exemplos de curvas de MSD em função do tempo para a difusão de água em nanotubos de carbono de quatro diferentes diâmetros. As linhas coloridas representam as simulações, as linhas preta contínua, preta tracejada e preta pontilhada representam os modos de transporte balístico, *single-file* e fickiano respectivamente (YE et al., 2011).

O modo de transporte mais rápido, chamado de movimento balístico, leva a MSD proporcionais ao tempo ao quadrado e ocorre em tempos curtos, antes que as moléculas tenham tempo de colidir umas com as outras ou com o material sólido (LIU et al., 2010). No movimento balístico o MSD pode ser expresso pela Equação 2.17:

$$\lim_{t \rightarrow 0} (MSD) = \lim_{t \rightarrow 0} \langle [r(t) - r(0)]^2 \rangle = 2NEt^2 \quad (2.17)$$

Onde E é chamada de constante de proporcionalidade balística e N ($=1, 2$, ou 3) a dimensionalidade.

Um mecanismo mais lento de difusão consiste na difusão molecular clássica ou difusão de Fick, resultante do movimento aleatório tridimensional, causado pela colisão das moléculas umas com as outras e/ou com as paredes do material. Este ocorre quando o diâmetro dos poros é significativamente superior ao caminho livre médio das moléculas presentes (LIU et al., 2010). Para a difusão de Fick, o caminho quadrático médio tem dependência linear com o tempo conforme discutido anteriormente, e é dada pela Equação 2.18:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} (MSD) = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle [r(t) - r(0)]^2 \rangle = 2NDt \quad (2.18)$$

Onde D é chamado de coeficiente de autodifusão e N ($=1, 2$, ou 3) a dimensionalidade.

Existe ainda um modo de difusão mais lento chamado de difusão *single-file*, que surge do movimento aleatório unidimensional que ocorre em sistemas porosos altamente confinados, onde as

moléculas não conseguem ultrapassar umas às outras enquanto elas difundem no poro (LIU et al., 2010). Nesse caso, a difusão *single-file* da origem ao MSD proporcional à raiz quadrada do tempo, conforme a Equação 2.19:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} (MSD) = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle [r(t) - r(0)]^2 \rangle = 2NF\sqrt{t} \quad (2.19)$$

Onde F representa a mobilidade *single-file* e N (=1, 2, ou 3) a dimensionalidade.

Conforme pode ser observado na Figura 2.28, em tempos curtos o regime predominante é o balístico com transição para o fickiano na maior parte das estruturas de carbono. Contudo, o nanotubo de menor diâmetro (8,14 Å) demonstra a transição do mecanismos balístico para o *single-file* devido ao alto confinamento do sistema (YE et al., 2011).

2.5 SIMULAÇÕES DE DINÂMICA MOLECULAR

A Dinâmica Molecular (*Molecular Dynamics*, MD) é um método de simulação computacional que permite analisar sistemas do ponto de vista atomístico. Fundamentada nos princípios da Mecânica Clássica, esta fornece trajetórias dinâmicas dos átomos do sistema a partir de uma condição inicial, obtidas a partir da resolução das equações do movimento para um sistema de muitos corpos.

$$m_i \left(\frac{d^2 r_i}{dt^2} \right) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N F_{ij} \quad (2.20)$$

$$F_{ij} = \frac{-\partial U(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \quad (2.21)$$

$$v_i = \frac{dr_i}{dt} \quad (2.22)$$

Sendo r_i o vetor posição, m_i a massa de cada átomo i do sistema e r_{ij} a distância entre as espécies i e j . O termo F_{ij} representa a força de interação entre os átomos i e j , e $U(r_{ij})$ é o denominado potencial interatômico, relacionado à interação entre os átomos.

A integração numérica das equações do movimento fornece a velocidade e a posição dos átomos em função do tempo. Entre os métodos mais utilizados para este fim está o algoritmo de Verlet e o de Beeman (RAPAPORT, 2004). Nessas simulações o passo de tempo usado na integração Δt tipicamente fica entre 0,1 e 10 fs, dependendo da massa do átomo e temperatura em questão; átomos mais leves e/ou temperaturas mais altas requerem passos de tempo menores. Além de permitir a observação direta da dinâmica do sistema em nível atomístico, essas informações permitem determinar propriedades macroscópicas (pressão, temperatura, volume, densidade, energia interna,

etc.) de interesse do sistema usando relações e teorias da termodinâmica estatística (FRENKEL; SMIT, 2002).

As configurações obtidas diretamente da integração das equações de Newton pertencem ao *ensemble* microcanônico (NVE) no qual número de átomos, volume e energia são mantidos constantes. Contudo, sistemas podem ser simulados em diferentes *ensembles*, como o canônico (NVT), com número de átomos, volume e temperatura constantes, e o isotérmico-isobárico (NPT), com número de átomos, pressão e temperatura constantes. Alterações nos algoritmos, chamados de barostatos e termostatos são utilizados afim de se obter o controle da pressão e temperatura do sistema, respectivamente. Enquanto o primeiro altera dinamicamente o volume do sistema para manter a pressão em um valor desejado, o segundo altera artificialmente o momento da partícula alterando diretamente as velocidades ou simulando o contato com um banho a temperatura fixa (FRENKEL; SMIT, 2002; RAPAPORT, 2004).

Afim de se descrever as interações inter e intramoleculares, utiliza-se em dinâmica molecular clássica uma função analítica com parâmetros empíricos chamado de potencial interatômico. Esta permite calcular a energia potencial entre os átomos do sistema a partir das suas posições relativas. Os potenciais podem ser classificados segundo diferentes critérios, entre eles, o número de átomos envolvidos no cálculo da energia. Com base nessa análise, existem os potenciais de pares (que consideram interações somente entre pares de partículas) e os potenciais de muitos corpos (envolvendo interações entre 3 ou mais partículas). Entre os potenciais de pares, o mais utilizado para descrever as interações intermoleculares de van der Waals é o potencial de Lennard-Jones, que para um par de átomos i e j localizados a r_i e r_j é representado pela Equação 2.23.

$$U(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.23)$$

Onde $r_{ij} = r_i - r_j$ e $r_{ij} \equiv |r_{ij}|$. O parâmetro σ define a distância de equilíbrio (onde a energia atinge seu mínimo); a interação é de repulsão em distâncias curtas, passa a atrair conforme se aumenta a distância, e é tipicamente desconsiderada em distâncias superiores a um valor de corte ou *cutoff* r_c . O parâmetro ϵ está relacionado com a intensidade das interações. As interações consideram os pares de forma individual, sendo cada par tratado independentemente, com os átomos adjacentes não interferindo.

Já a interação eletrostática entre partículas com carga pode ser representada pelo potencial de Coulomb (Equação 2.24).

$$U(r_{ij}) = \frac{c q_i q_j}{\epsilon r} \quad (2.24)$$

Onde C é a constante de conversão de energia, ϵ a constante dielétrica, q_i e q_j as cargas dos átomos i e j respectivamente, onde a atração ou repulsão será definida pelo sinal da carga.

Para descrever as interações cruzadas, isto é, envolvendo sítios distintos no sistema, geralmente utilizam-se regras de combinação. Entre elas está a regra de Lorentz-Berthelot (LB), baseadas em médias geométrica e aritmética dos parâmetros das espécies puras, representada nas Equações 2.25 e 2.26:

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \cdot \epsilon_j} \quad (2.25)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (2.26)$$

A fim de descrever sistemas moleculares mais complexos, envolvendo interações direcionais (ligações químicas), utilizam-se potenciais de muitos corpos. As interações podem ser dependentes da natureza e posição relativa de primeiros, segundos e até terceiros vizinhos. Por exemplo, para representar o comprimento/ângulo e estiramentos das ligações químicas são comumente utilizados os potenciais harmônicos conforme as Equações 2.27 e 2.28 a seguir:

$$U(r_{ij})_{\text{ligação}} = K_r (r - r_{eq})^2 \quad (2.27)$$

$$U(r_{ij})_{\text{ângulo}} = K_\theta (\theta - \theta_{eq})^2 \quad (2.28)$$

Onde r e θ são os comprimentos e ângulos de ligação, respectivamente, r_{eq} e θ_{eq} são os correspondentes valores de equilíbrio e K_r e K_θ os parâmetros energéticos.

A reunião das contribuições intra e intermoleculares, como as descritas anteriormente e diversas outras, formam os chamados campos de força (*force fields*). Na literatura existem diversos campos de força desenvolvidos, cada um com suas particularidades e objetivos, destacando o AMBER (CORNELL et al., 1995), CHARMM (BROOKS et al., 1983), GROMOS (CHRISTEN et al., 2005), OPLS (JORGENSEN; MAXWELL; TIRADO-RIVES, 1996) e COMPASS (SUN, 2002). Todos são bastante genéricos, frequentemente empregados para estudar moléculas orgânicas e biomoléculas, assim como fases condensadas. A escolha do campo de força é fundamental para que as predições das propriedades do sistema sejam feitas de forma acurada.

Estes campos de força descrevem bem inúmeros sistemas, contudo não são capazes de simular sistemas reativos, visto que, não preveem quebras e formações de ligações química. Dessa forma, surgiram posteriormente os chamados potenciais reativos. Entre estes, destacam-se o AIREBO (STUART; TUTEIN; HARRISON, 2000), para sistemas compostos por carbono e hidrogênio, e o ReaxFF, proposto por VAN DUIN et al. (2001), de aplicação genérica, com parametrizações disponíveis para uma infinidade de espécies e fenômenos. Estes são capazes de descrever de forma

dinâmica ao longo da simulação o número de coordenação dos átomos, a hibridização, e a formação/quebra de ligações, de forma empírica.

2.6 SIMULAÇÕES DE MONTE CARLO

O método de Monte Carlo (MC) é um método estocástico que tem como objetivo estimar propriedades de um sistema calculando-se a média dessas propriedades mensuradas em diferentes configurações (ou microestados), geradas através de uma sequência de movimentos randômicos. Para se obter uma média adequada, necessita-se de uma amostragem eficiente do espaço de estados. Um dos algoritmos mais famosos para a amostragem em sistemas moleculares é o algoritmo de Metropolis (METROPOLIS; ULAM, 2008), que gera de maneira aleatória novas configurações através de movimentos de translação, rotação, torsão, inserção, deleção e *regrowth* de átomos em moléculas e/ou fases condensadas. Para que os diferentes microestados sejam gerados, cada proposta de movimento, entre os diferentes tipos, passa por um critério de aceitação.

De forma simplificada, o algoritmo de Metropolis busca configurações de menor energia através da randomização dos movimentos descritos anteriormente. Partindo de um estado, gera-se aleatoriamente um novo usando algum dos movimentos acima (escolhido também de forma aleatória). Se a energia da nova configuração for menor que a do anterior, o movimento é prontamente aceito. Caso a nova configuração apresente uma energia maior que a anterior, um número aleatório Z entre 0 e 1 é gerado e comparado com o fator de Boltzmann, definido na equação (2.29). Se o fator de Boltzmann for maior que o número Z , a nova configuração é aceita, caso contrário, a configuração anterior é mantida, conforme mostrado na Equação 2.29.

$$\exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right) \geq Z \quad (2.29)$$

Sendo ΔE é a variação de energia entre as configurações, k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura. Esse critério permite que configurações de maior energia sejam aceitas, viabilizando uma melhor exploração do espaço de estados, minimizando a probabilidade do sistema ficar preso em mínimos locais do sistema (FRENKEL; SMIT, 2002).

Esse processo é repetido até que o sistema atinja o equilíbrio (quando as propriedades mensuradas na sua média não variem com o tempo), e tal que se obtenha uma amostra considerável de microestados para que a média da propriedade possa ser calculada, com base na Equação 2.30:

$$X_{MC} \cong \frac{1}{N_m} \sum_m X_m \quad (2.30)$$

Onde N_m é o número de microestados gerados e X_m o valor da propriedade desejada no microestado m .

O método MC é uma técnica comumente utilizada para representar sistemas em nível atomístico, podendo-se simular os mesmos nos *ensembles* canônico (NVT), isotérmico-isobárico (NPT), de Gibbs (GEMC) e grande canônico (GCMC). O *ensemble* grande canônico é o mais adequado para simular o processo de adsorção, visto que, o potencial químico μ , o volume V , e a temperatura T são mantidos constantes.

Experimentalmente, para se medir a quantidade de moléculas adsorvidas de um gás ou líquido que está em contato com um sólido poroso, sob uma dada pressão e temperatura (isto é, dados necessários para se obter isotermas de adsorção), é necessário que o sólido esteja em um recipiente com o fluido (Figura 2.29) mantido à pressão (pressão parcial no caso de uma mistura) e temperatura constantes. No equilíbrio, as moléculas adsorvidas têm a mesma temperatura e potencial químico que o recipiente, que atua como reservatório de energia e massa.

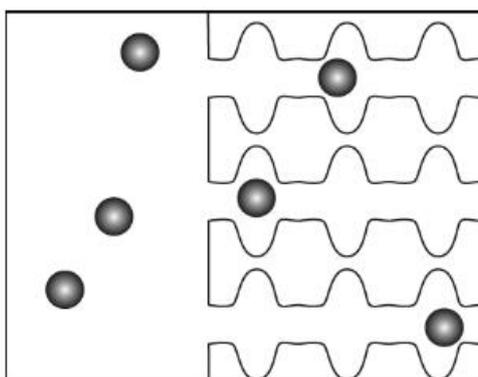


Figura 2.29 - Desenho esquemático de um sólido poroso em contato direto com um reservatório de gás (SMIT; MAESEN, 2008).

Através do *ensemble* grande canônico podemos mimetizar essa configuração, visto que, o potencial químico μ , volume V , e temperatura T , são mantidos constantes, e toma-se como variáveis de saída, entre outras, a pressão de gás equivalente e o número de moléculas presentes no sistema, permitindo assim a construção de isotermas. Na simulação, o reservatório e o sólido não estão em contato físico direto, contudo, o algoritmo GCMC garante que a molécula adsorvida tenha temperatura e potencial químico iguais aos do reservatório e do sólido através da inserção, remoção, translação e/ou rotação das moléculas (Figura 2.30).

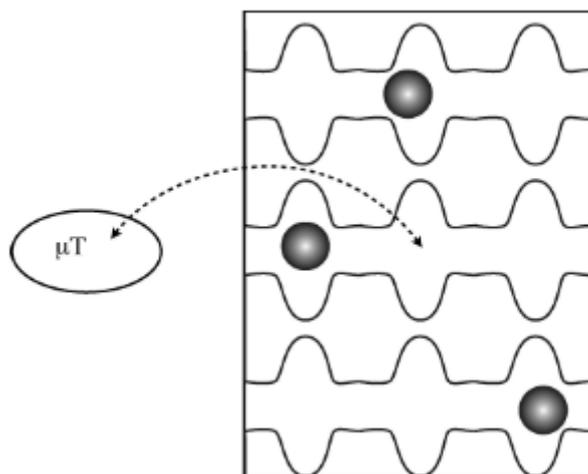


Figura 2.30 - *Ensemble* grande-canônico, o sólido poroso em contato indireto com o reservatório de gás (SMIT; MAESEN, 2008).

Para fins de comparação de dados simulados com experimentais, é necessária uma relação entre o potencial químico (ou fugacidade) de cada componente do reservatório com a pressão parcial. Usualmente, em pressões suficientemente pequenas, pode-se considerar o gás como ideal e assume-se que a fugacidade é igual a pressão. Em altas pressões, entretanto, uma equação de estado é necessária. Na prática, a equação de estado experimental é conhecida de forma acurada para maioria dos sistemas de interesse, o que permite converter pressões para fugacidades.

CAPÍTULO 3 | METODOLOGIA COMPUTACIONAL

3.1 ESTRUTURAS ATÔMICAS ESTUDADAS

No presente trabalho foram estudadas dez nanoestruturas de carbono propostas em estudos anteriores do grupo (SILVEIRA; MUNIZ, 2017; SILVEIRA et al., 2018), apresentadas no capítulo anterior. O objetivo é ampliar o entendimento destes materiais e estimar algumas de suas propriedades de transporte e equilíbrio, mais especificamente, calcular o coeficiente de difusão e isotermas de adsorção de diferentes gases nos materiais, visando avaliar seu potencial de aplicação em sistemas de armazenamento de gases, em processos de separação, e outras aplicações potenciais onde estas propriedades são relevantes, como em sensores por exemplo. Como discutido na Seção 2.2, a combinação da elevada resistência mecânica e química, leveza, baixa densidade, alta porosidade e área superficial, fazem esses materiais serem escolhas adequadas em aplicações práticas que requerem estas características (LU; ZHAO, 2004a; MORRIS; WHEATLEY, 2008; YANG; CHIANG; BURKE, 2011).

A caracterização das estruturas em relação a distribuição do tamanho de poros (PSD), fração de vazios e área superficial específica foi realizada utilizando a ferramenta MOF Lab/MOF Explorer (<http://mausdin.github.io/MOFsite/mofPage.html#>). Para o cálculo da fração de vazios, a ferramenta utiliza partículas esféricas de tamanhos previamente determinados e as insere aleatoriamente na célula unitária via um método de Monte Carlo, computando seu volume em relação ao total, evitando a superposição com átomos e outras esferas. A área superficial é medida inserindo partículas sobre a superfície dos átomos da estrutura. Uma checagem é realizada para eliminar partículas sobrepostas aos átomos do sólido e, por fim a área das partículas inseridas é somada. A distribuição do tamanho de poros, ao contrário das outras duas, não utiliza um algoritmo de Monte Carlo. Um ponto aleatório no espaço é escolhido fora dos átomos da estrutura, uma partícula esférica é inserida e o raio da esfera é incrementado até sobrepor um átomo do sólido. Um novo ponto é então selecionado e o processo se repete. Para se obter uma distribuição precisa o processo é feito com pontos uniformemente distribuídos ao longo da célula unitária.

Conforme descrito na Seção 2.2.3 os fulerenos porosos (PF) foram primeiramente propostos por PAUPITZ e colaboradores (2014), conceitualmente construídos a partir de lâminas de grafeno poroso e de *biphenylene carbon* (BPC). Em 2018, SILVEIRA et al. propuseram a utilização desses materiais como unidades fundamentais na criação de estruturas mais complexas (1D, 2D e 3D), através da interconexão dos mesmos. Esses materiais são intrinsicamente porosos; além dos poros dos fulerenos, sua interconexões resultam em poros de diferentes tamanhos e formatos. Devido a esta característica estrutural, esses materiais apresentam densidade menor que outros materiais de carbono

(por exemplo, diamante e grafite apresentam densidades de 3,5 e 2,1 g/cm³ respectivamente). A Tabela 3.1 apresenta tamanho de poros, densidade, fração de vazios e área superficial específica das quatro superestruturas formadas pela interconexão dos PF.

Tabela 3.1 - Características dos materiais formados pela interconexão dos fulerenos porosos.

CONFIGURAÇÃO	C24	C36	C48A	C48B
DENSIDADE (g/cm ³)	0,759	0,467	0,561	0,768
ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (m ² /g)	2155	3049	2953	2165
FRAÇÃO DE VAZIOS (%)	36,1	58,0	49,4	36,9
TAMANHO DOS POROS (Å)	6 - 13	20 - 24	8 - 15,5	11 - 13

Em 2018, SILVEIRA et al., propuseram a formação de superestruturas tridimensionais formadas a partir de nanofilamentos de carbono/diamante (DNTs). Essas estruturas, denominadas nanoespumas de diamante (DNF, *diamond nanofoams*), foram criadas através de dois procedimentos. Um deles consistiu na desidrogenação da superfície seguida da interconexão de dois DNTs independentes através de ligações *sp*³ C-C (como mostrado na Figura 2.10). O outro é baseado na utilização de moléculas aromáticas policíclicas substituindo o benzeno na criação do material (conforme ilustrado na Figura 2.18), que gera estruturas distintas e variadas dependendo do empilhamento das moléculas. As Tabelas 3.2 e 3.3 apresentam algumas propriedades estruturais destes materiais nanoporosos.

Tabela 3.2 - Características dos materiais formados pela interconexão dos nanofilamentos.

CONFIGURAÇÃO	P-DNF(SQR)	P-DNF(HEX)	T-DNF(SQR)	T-DNF(HEX)
DENSIDADE (g/cm ³)	1,04	0,83	1,53	1,18
ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (m ² /g)	393	1640	0,95	813
FRAÇÃO DE VAZIOS (%)	12,6	32,5	1,0	14,8
TAMANHO DOS POROS (Å)	3 - 3,5; 5,2	9 - 10	0,1 - 3,8	3,2 - 6,2

Tabela 3.3 - Características dos materiais formados pela interconexão dos nanofilamentos.

CONFIGURAÇÃO	DNF-AC(1,1,1)	DNF-AC(2,2,2)
DENSIDADE (g/cm ³)	0,602	0,218
ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (m ² /g)	1962	4276
FRAÇÃO DE VAZIOS (%)	48,1	79,2
TAMANHO DOS POROS (Å)	16 - 18	32 - 36

No estudo do transporte e da adsorção de gases as características desejadas ao material são baixa densidade, elevada fração de vazios, área superficial e tamanho de poros. De acordo com a Tabela 3.1, a estrutura C36 apresentou a menor densidade, maior área superficial, maior fração de vazios e maior tamanho de poros dentre as superestruturas derivadas dos PF. Isso leva a esperar que seu desempenho seja superior aos dos outros materiais da mesma classe na aplicação de interesse. Já os materiais derivados dos nanofilamentos de carbono oriundos das moléculas poliaromáticas apresentam propriedades significativamente distintas. O material do tipo P-DNF(HEX) (Tabela 3.2) de densidade de $0,83 \text{ g/cm}^3$ e tamanho de poro entre 9 e 10 Å apresenta uma área superficial e fração de vazios mais de duas vezes maior que as outras estruturas, portanto, é esperado valores maiores para capacidade de adsorção dos gases. No caso dos outros materiais (Tabela 3.3) o DNF-AC(1,1,1) apresenta características próximas a dos fullerenos C24, C48A e C48B. Já, o DNF-AC(2,2,2) demonstra características promissoras ao estudo de transporte e adsorção graças as suas características.

3.2 DESCRIÇÃO DAS SIMULAÇÕES REALIZADAS

3.2.1 POTENCIAIS INTERATÔMICOS

Para a descrição das interações entre as partículas (gás-gás) foram usados os potenciais de Lennard-Jones (LJ) e o de Coulomb. Para computar as interações eletrostáticas de longo alcance, foi utilizado o método PPPM (*particle-particle particle-mesh*). Os valores dos parâmetros de LJ, das cargas dos átomos das moléculas gasosas e do sólido derivam do campo de força OPLS (JORGENSEN; MAXWELL; TIRADO-RIVES, 1996), e são apresentados na Tabela 3.4. Este potencial interatômico foi utilizado com sucesso em simulações da difusão de gases em membranas de óxido de grafeno, no transporte de gases através de nanotubos de carbono e na adsorção de gases em superfícies gráficas (CHENG; STEELE, 1990; JIAO; XU, 2015; YANG; ACHENIE, 2018). As moléculas de nitrogênio, hidrogênio e oxigênio foram consideradas rígidas, ou seja, a posição relativa dos átomos permanece fixa durante a simulação. O gás metano, devido à sua simetria e apolaridade, foi modelado como uma única esfera. A Figura 3.1 ilustra as moléculas dos gases estudados e seus diâmetros cinéticos e a Figura 3.2 exemplifica como o gás oxigênio foi simulado utilizando os parâmetros da Tabela 3.4.

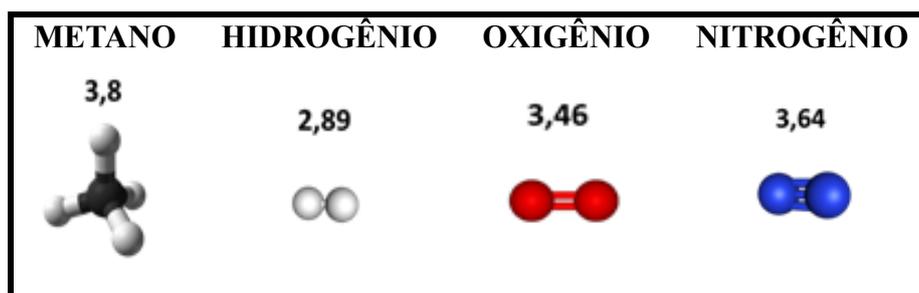


Figura 3.1 - Gases utilizados nas simulações realizadas e diâmetro cinético correspondente (em angstroms).

Tabela 3.4 – Parâmetros derivados do campo de força OPLS.

MOLÉCULA	ÁTOMO	ϵ/k_B (K)	σ (nm)	q (e)
He	He	10,22	0,228	0,0
H ₂	H	0	0	0,468
-	COM	36,70	0,296	-0,936
CH ₄	CH ₄	147,90	0,373	0,0
CO ₂	C	27,00	0,280	0,7
-	O	79,00	0,305	-0,35
N ₂	N	36,00	0,331	-0,482
-	COM	0	0	0,964
O ₂	O	49,05	0,301	-0,123
-	COM	0	0	0,246
CO	C	52,89	0,343	0,107
-	O	30,22	0,312	-0,107
C(sp ²)-C	C	28,00	0,340	0,0
C(sp ²)-H	C	30,70	0,355	-0,115
H-C(sp ²)	H	25,45	0,242	0,115
C(sp ³)-C	C	56,00	0,350	0,0
C(sp ³)-H	C	56,00	0,350	-0,060
H-C(sp ³)	H	25,45	0,250	0,060

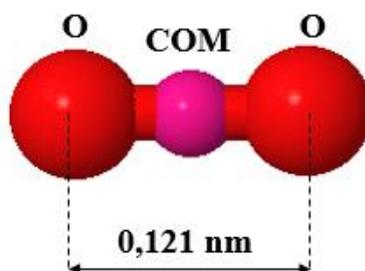


Figura 3.2 - Modelo de uma molécula de oxigênio utilizando os parâmetros derivados do campo de força OPLS.

Para as simulações dos gases com as nanoestruturas porosas foram utilizadas as mesmas equações para cálculo das interações interatômicas, empregando a regra de combinação de Lorentz-Berthelot (Equação 2.25 e 2.26) para as interações cruzadas.

Para obtenção da estrutura atômica dos sólidos a serem estudados, as interações interatômicas foram descritas pelos campos de força *Adaptive Interatomic Reactive Bond-order* (AIREBO) e Reactive Force Field (ReaxFF) (VAN DUIN et al., 2001), conforme empregados nos estudos originais (SILVEIRA et al., 2018; SILVEIRA; MUNIZ, 2017, 2018).

3.2.2 SIMULAÇÕES DE DINÂMICA MOLECULAR

As simulações de MD realizadas nesse trabalho foram conduzidas no pacote computacional LAMMPS (PLIMPTON, 1995), um software capaz de processar simulações de dinâmica molecular para processos em condições de equilíbrio e fora dele. Sua escolha está atrelada as inúmeras ferramentas pré-definidas para análise e realização das simulações, ter código aberto e permitir a paralelização das simulações, que permite a diminuição do tempo e o aumento dos sistemas estudados. Os cálculos foram realizados majoritariamente na infraestrutura computacional cedida pelo Centro Nacional de Supercomputação na UFRGS (CESUP-UFRGS) e pelo supercomputador Santos Dumont do Laboratório Nacional de Computação Científica (LNCC).

Otimização das Estruturas Iniciais

O primeiro passo para condução das simulações de interesse, é obter a configuração atômica de menor energia do sistema, através de um procedimento chamado de otimização estrutural. Tomando-se a estrutura inicial (usada em trabalhos anteriores do grupo), variam-se as posições atômicas e as dimensões da caixa de simulação até que a energia total do sistema atinja um mínimo. No presente trabalho, esse procedimento foi realizado através de simulações de MD sob baixa temperatura (0,1 K), por um período de tempo suficiente para que a energia assuma um valor constante e a pressão/tensão total sobre a estrutura ser nula. A temperatura e pressão foram controladas empregando o termostato e barostato de Berendsen. As estruturas otimizadas foram então usadas nas simulações descritas a seguir, sendo que as posições de cada átomo da estrutura serão mantidas fixas (ou seja, a fase sólida é considerada rígida).

3.2.3 CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE DIFUSÃO

As simulações para cálculos dos coeficientes de autodifusão dos gases puros e de difusão em sólidos foram executadas no *ensemble* canônico (NVT), com a temperatura controlada pelo método

de Nosé-Hoover (usando uma constante de amortecimento de 1 ps). O passo de tempo utilizado foi de 1 fs, apropriado para o sistema estudado. Tipicamente, as simulações consistiram em seis milhões de passos, totalizando um tempo de simulação de 6 ns. Os átomos da matriz porosa foram mantidos estáticos e as moléculas gasosas (tratadas como rígidas, conforme discutido anteriormente) se movem livremente. Para o estado inicial das moléculas gasosas, foram atribuídas velocidades iniciais de maneira aleatória. Foi usada a condição de fronteiras periódicas em todas as direções da caixa de simulação. As trajetórias foram visualizadas e monitoradas usando o software de visualização e manipulação de estruturas OVITO (STUKOWSKI, 2010).

A partir das simulações, o coeficiente de autodifusão dos gases, D_s , foi calculado a partir do deslocamento quadrático médio (MSD – *mean squared displacement*) dos seus centros de massa através da relação de difusão de Einstein (Equação 3.1) (LIM; TSOTSIS; SAHIMI, 2003), já introduzida na seção anterior.

$$D_s = \lim_{t \rightarrow \infty} (MSD) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle [r(t) - r(0)]^2 \rangle \quad (3.1)$$

Onde $r(t)$ representa o vetor deslocamento da molécula num tempo t , e o símbolo $\langle \rangle$ denota que a quantidade é uma propriedade média do ensemble. Com base nessa abordagem, D é determinado pela inclinação da curva do MSD em função do tempo na região de dependência linear (longos intervalos de tempo), conforme apresentado na Figura 2.26. Dessa forma, desconsiderou-se os dados obtidos no primeiro nanossegundo de simulação, e o MSD contabilizado no cálculo foi obtido nos últimos 5 ns.

Com o objetivo de validar a metodologia de MD utilizada, simulações para os gases puros – metano, oxigênio e nitrogênio – foram realizados e os correspondentes coeficientes de autodifusão foram determinados, sendo comparados com os resultados experimentais em diversas temperaturas e pressões. Neste caso, o *ensemble* aplicado foi o NPT, utilizando 1000 moléculas na caixa de simulação para descrever o gás.

Para a determinação das difusividades no sólido, as configurações iniciais foram tomadas dos resultados das simulações de Monte Carlo (próxima seção), conduzidas para uma determinada pressão do sistema, de forma a manter consistência entre os resultados obtidos pelas duas metodologias (STUKOWSKI, 2010). Três configurações distintas com o número de moléculas médio adsorvidas para cada pressão foram utilizadas como condição inicial das simulações de MD para garantir reprodutibilidade. A vantagem dessa abordagem garante que o sistema já parte de um meio “desorganizado” o que representa de maneira mais realista a maneira que as moléculas gasosas se distribuem no sólido.

3.2.4 SIMULAÇÕES DE MONTE CARLO

Para as simulações de Monte Carlo, foi utilizado o software CASSANDRA V1.2 (SHAH et al., 2017), que possui código aberto e permite paralelizar as simulações. O programa é capaz de realizar simulações de equilíbrio de qualquer número de moléculas com distintos campos de força em diferentes ensembles. Para os cálculos o software gera uma biblioteca com as possíveis conformações de uma molécula e seus fragmentos e permite ajustar as probabilidades das regras de aceite de cada movimento no ensemble escolhido.

As isotermas de adsorção foram calculadas à 300 K para as estruturas nanoporosas e gases estudados. Mais especificamente, foram conduzidos cálculos para a adsorção dos gases puros metano, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio para as nanoestruturas de carbono de interesse. Inicialmente, realizaram-se simulações MC da fase fluida dos componentes puros para se obter a relação entre potencial químico e pressão à 300 K. Esta relação permite realizar simulações no *ensemble* grande canônico (GCMC), relativo ao equilíbrio químico atingido entre um reservatório de gás fictício a uma dada temperatura e potencial químico/pressão, e a fase adsorvida nas estruturas.

No ensemble grande canônico as variáveis de entrada são o potencial químico, a temperatura e o volume. O *software* fornece como variável de saída o número de moléculas de gás presentes no sistema ao longo da simulação. Sendo assim, com base na relação previamente estabelecida entre potencial químico e pressão, pode-se construir uma curva de pressão do gás versus número de moléculas adsorvidas sob uma dada temperatura, ou seja, uma isoterma de adsorção.

Nos cálculos realizados para os gases H₂, O₂ e N₂ os movimentos de translação, rotação, inserção e deleção foram utilizados com igual probabilidade. No caso do CH₄ o movimento de rotação foi excluído (o gás é modelado como uma esfera, portanto, foi excluída essa possibilidade) e os demais movimentos foram realizados com igual probabilidade. O número de passos de MC foi de 4x10⁶, sendo que, 1x10⁶ passos foram tipicamente necessários para equilibrar o sistema, sendo desconsiderados nos cálculos.

3.3 CÁLCULO DAS PERMEABILIDADES E SELETIVIDADES

Para o cálculo da permeabilidade dos gases foi assumida a validade da equação de Darken e a independência da difusão corrigida com a concentração conforme descrito na Seção 2.4.1. A partir das isotermas de adsorção ajustadas calculou-se o coeficiente de solubilidade com base na Equação 3.2:

$$S = \frac{C}{p} = A \cdot \frac{Bp}{1+Bp} \quad (3.2)$$

Onde S é a solubilidade, C a concentração e p a pressão. Esta derivada foi avaliada analiticamente a partir da isoterma de Langmuir (eq. 2.6, na forma de c vs p), com os parâmetros ajustados para cada gás e estrutura. Conforme discutido na seção 2.6 a partir de simulações da fase fluida de cada gás obteve-se uma relação entre a pressão e a fugacidade substituindo a necessidade de uma equação de estado possibilitando o ajuste mencionado.

Relacionando as propriedades de equilíbrio (S) e cinética (D_s) em cada pressão estudada estimou-se a permeabilidade local (Pe) através da Equação 3.3:

$$P_e = S \cdot D_s \quad (3.3)$$

A partir das permeabilidades locais, estimou-se a seletividade ideal através da Equação 3.4:

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} = \frac{S_A \cdot D_A}{S_B \cdot D_B} \quad (3.4)$$

CAPÍTULO 4 | RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos neste trabalho. Inicialmente serão abordados os testes realizados com o intuito de validar potenciais interatômicos e a metodologia empregada nas simulações de MC e MD. Mais especificamente, serão reportados os resultados das isotermas de adsorção e difusividades dos gases CH_4 , O_2 , N_2 e H_2 nas dez superestruturas de carbono apresentadas no Capítulo 3. Também será apresentada uma análise dos regimes de difusão e, finalmente, estimativas das seletividades ideais para alguns pares de gases.

4.1 PROPRIEDADES DOS GASES PUROS E VALIDAÇÃO

Antes de avaliar as propriedades dos gases interagindo com os sólidos porosos (adsorção e difusão), conduziram-se cálculos iniciais para os gases puros, de forma a avaliar a qualidade das predições do potencial interatômico e metodologias (MD e GCMC) envolvidas.

Conforme descrito na Seção 3.2.4, simulações GCMC foram empregadas para as espécies puras em fase fluida, para se obter a relação entre potencial químico vs pressão e densidade vs pressão em uma dada temperatura, assim como servir de validação do potencial interatômico e da metodologia. A confiabilidade dessa relação foi testada comparando-se os resultados das densidades dos gases puros, na temperatura e pressões de interesse, com dados experimentais retirados do banco de dados do NIST. Os resultados são apresentados nas Figuras 4.1 e 4.2, que além de servirem de base para os cálculos a serem discutidos na Seção 4.2, confirmam a qualidade dos resultados obtidos.

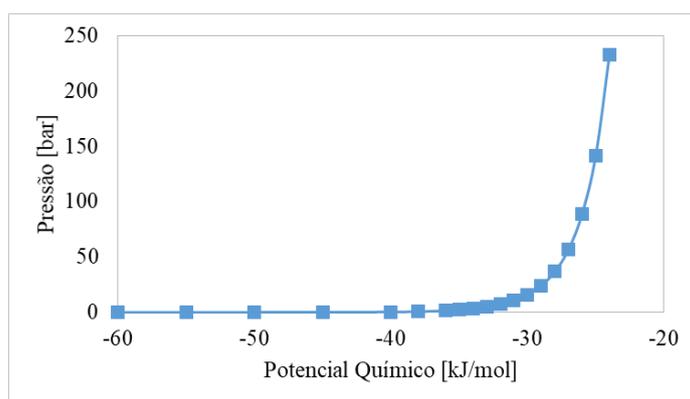


Figura 4.1 - Curva da pressão em função do potencial químico da simulação em fase fluida do gás metano puro.

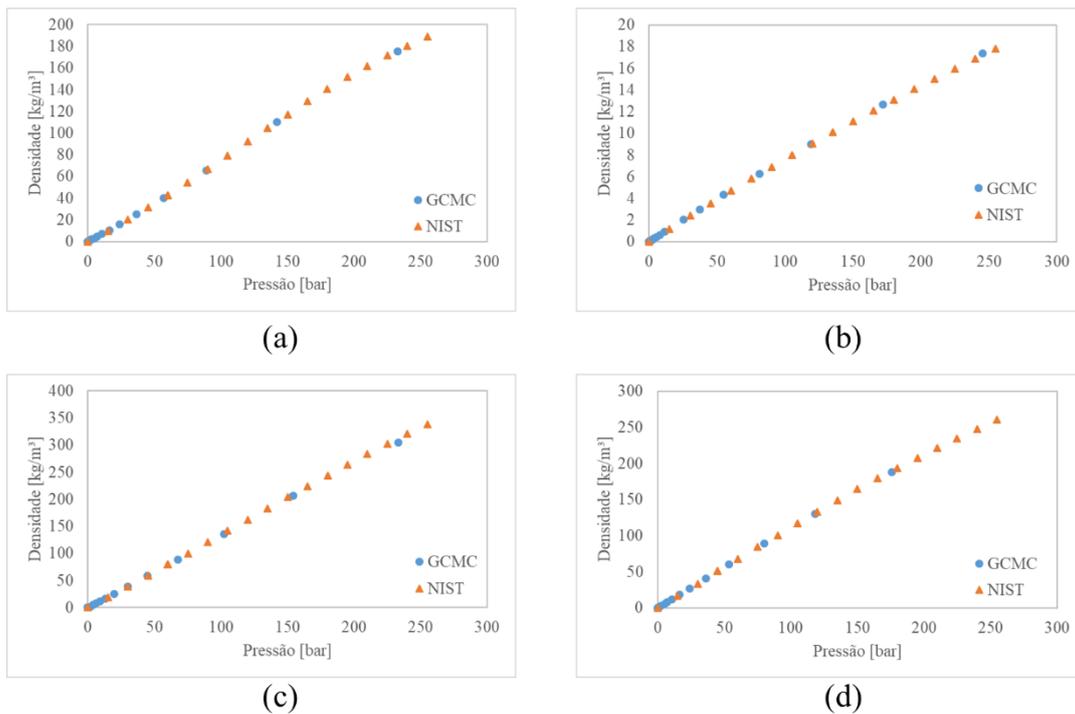


Figura 4.2 - Curva de densidade em função da pressão, à 300 K, comparando dados da simulação GCMC e da literatura (banco de dados do NIST) para: (a) metano, (b) hidrogênio, (c) oxigênio e (d) nitrogênio.

Com o objetivo de testar e validar a metodologia de MD utilizada para estimação do coeficiente de difusão, simulações para os gases puros – metano, oxigênio e nitrogênio – foram realizados em triplicata e o coeficiente de autodifusão foi determinado. As simulações foram realizadas conforme descrito na Seção 3.2.2, e reproduziram as condições usadas nos experimentos conduzidos por Winn et al. (1950) e Helbæk et al. (1996). A Tabela 4.1 apresenta a comparação entre os valores obtidos e os experimentais reportados nestes estudos. Os baixos desvios obtidos demonstram que a metodologia empregada é adequada nesta faixa de pressão e temperatura.

Tabela 4.1 - Coeficiente de autodifusão dos gases em diferentes temperaturas e pressões.

METANO			
PRESSÃO [bar]	TEMPERATURA [K]	DIFUSIVIDADE EXPERIMENTAL [cm ² /s]	DIFUSIVIDADE SIMULAÇÃO [cm ² /s]
1	273	0,206	0,197
1	298	0,240	0,228
1	353	0,318	0,312
300	303,3	6,2E-04	6,7E-04
400	303,3	4,9E-04	5,3E-04
500	303,3	4,3E-04	4,3E-04
OXIGÊNIO			
PRESSÃO [bar]	TEMPERATURA [K]	DIFUSIVIDADE EXPERIMENTAL [cm ² /s]	DIFUSIVIDADE SIMULAÇÃO [cm ² /s]
1	273	0,187	0,197
1	298	0,232	0,231
1	353	0,301	0,290
NITROGÊNIO			
PRESSÃO [bar]	TEMPERATURA [K]	DIFUSIVIDADE EXPERIMENTAL [cm ² /s]	DIFUSIVIDADE SIMULAÇÃO [cm ² /s]
1	273	0,185	0,179
1	298	0,212	0,212
1	353	0,287	0,287

4.2 ADSORÇÃO DE GASES

4.2.1 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

O comportamento da adsorção dos componentes puros H₂, CH₄, N₂ e O₂ nas estruturas nanoporosas de carbono apresentadas nas seções anteriores foi investigado sistematicamente. Isotermas de adsorção foram construídas usando o método GCMC conforme descrito na Seção 3.2.3, contabilizando-se a quantidade de moléculas de gás adsorvidas em função da pressão para uma dada temperatura.

Os resultados obtidos para as estruturas derivadas dos fullerenos porosos (C24, C36, C48A e C48B) são mostrados na Figura 4.3. As relações entre as isotermas dos gases estudados apresentam o mesmo comportamento qualitativo para todos os materiais, o que seria esperado visto a semelhança estrutural entre os mesmos, que diferem-se especialmente na forma e dimensões dos poros conforme visto na Figura 2.14. As comparações serão feitas em relação à quantidade de moles de gás adsorvida para uma dada massa de sólido.

Para estes materiais, observa-se que em altas pressões o hidrogênio é adsorvido em maior quantidade quando comparado aos demais gases, enquanto sob baixas pressões, as estruturas adsorvem maiores quantidades de metano. Os gases O₂, H₂ e N₂ adsorvem-se em quantidades similares

sob baixas pressões, porém com o aumento de pressão, observa-se a partir de 10 bar uma maior adsorção de H_2 em relação ao O_2 e N_2 , assim como de O_2 em relação ao N_2 . A quantidade adsorvida de H_2 e O_2 tendem a ultrapassar a de CH_4 com o aumento de pressão, sendo que a pressão onde isto ocorre depende do sólido em questão, como visto na Figura 4.3. Por exemplo, a quantidade de H_2 ultrapassa a de CH_4 em 25 bar aproximadamente para as estruturas C24 e C48B, enquanto o mesmo ocorre a partir de 100 bar para C36 e 75 bar para C48A. O mesmo é observado para o O_2 nas estruturas C24 e C48B, ou seja a quantidade deste gás ultrapassa a de metano próximo a 125 bar. Já a adsorção de hidrogênio passa a ser maior que a quantidade de oxigênio próximo de 25 bar para todas estruturas e maior que a de metano a 50 bar na C24 e C48B, 75 bar na C48A e 100 bar na C36. Deve-se ressaltar que em altas pressões (dentro da faixa estudada) o H_2 e o N_2 são os gases com maior e menor quantidade adsorvida respectivamente, para todos os materiais. Estas diferenças na quantidade adsorvida em função da pressão para os diferentes materiais estão relacionadas às diferenças na porosidade e diâmetros de poros dessas estruturas.

Estas variações relativas nas quantidades adsorvidas de cada espécie com a pressão são observadas de forma análoga para as estruturas formadas pela interconexão de nanofilamentos de carbono via moléculas poliaromáticas (P-DNF(HEX), P-DNF(SQR), T-DNF(HEX), T-DNF(SQR)), ilustradas na Figura 4.4, ou seja, as mesmas tendências discutidas no parágrafo anterior são observadas. Existem diferenças quantitativas, no que diz respeito às quantidades adsorvidas e nas pressões onde ocorrem as intersecções entre as curvas. Estes materiais adsorvem em geral uma menor quantidade de gás comparada aos materiais formados por fulerenos porosos, o que seria esperado visto a maior porosidade e área superficial destes últimos, conforme pode ser conferido nas Tabelas 3.1 e 3.2. Estas diferenças podem ser vistas mais claramente quando comparam-se as quantidades adsorvidas de um dado gás para as variadas estruturas conforme mostrado na Figura 4.6. Verifica-se ainda na Figura 4.4 que a pressão onde a quantidade de H_2 adsorvido ultrapassa a de CH_4 e O_2 ocorre em pressões diferentes das observadas para a outra classe de materiais. Por exemplo, nas superestruturas T-DNF(SQR) e P-DNF(SQR) a inversão da quantidade de metano e oxigênio ocorre em pressões próximas a 10 bar e 1 bar respectivamente, P-DNF(HEX) a 25 bar para metano e 1 bar para oxigênio e T-DNF(HEX) a 25 bar para metano e 1 bar para oxigênio.

Dentre este último conjunto de materiais, verifica-se que o único que apresenta isotermas qualitativamente distintas, sob as mais altas pressões investigadas (até 150 bar) é a do T-DNF(SQR). Neste caso, os gases O_2 , N_2 e CH_4 apresentam uma saturação de 3 mol/kg em aproximadamente 25 bar. A maior quantidade de H_2 adsorvida, nesta faixa de pressão, quando comparada aos outros três gases, provavelmente está relacionado ao menor diâmetro cinético das moléculas, permitindo agrupar maior quantidade de gás dentro dos poros.

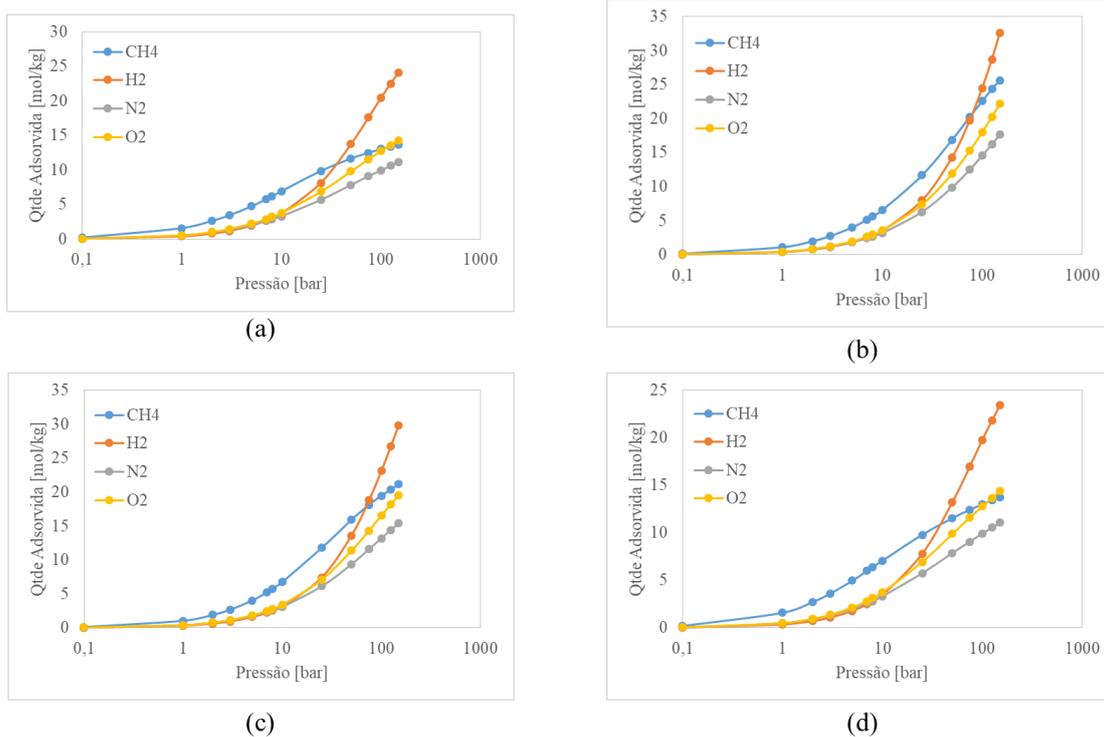


Figura 4.3 - Isothermas de adsorção à 300 K para as nanoestruturas derivadas dos fulerenos porosos (a) C24, (b) C36, (c) C48A e (d) C48B.

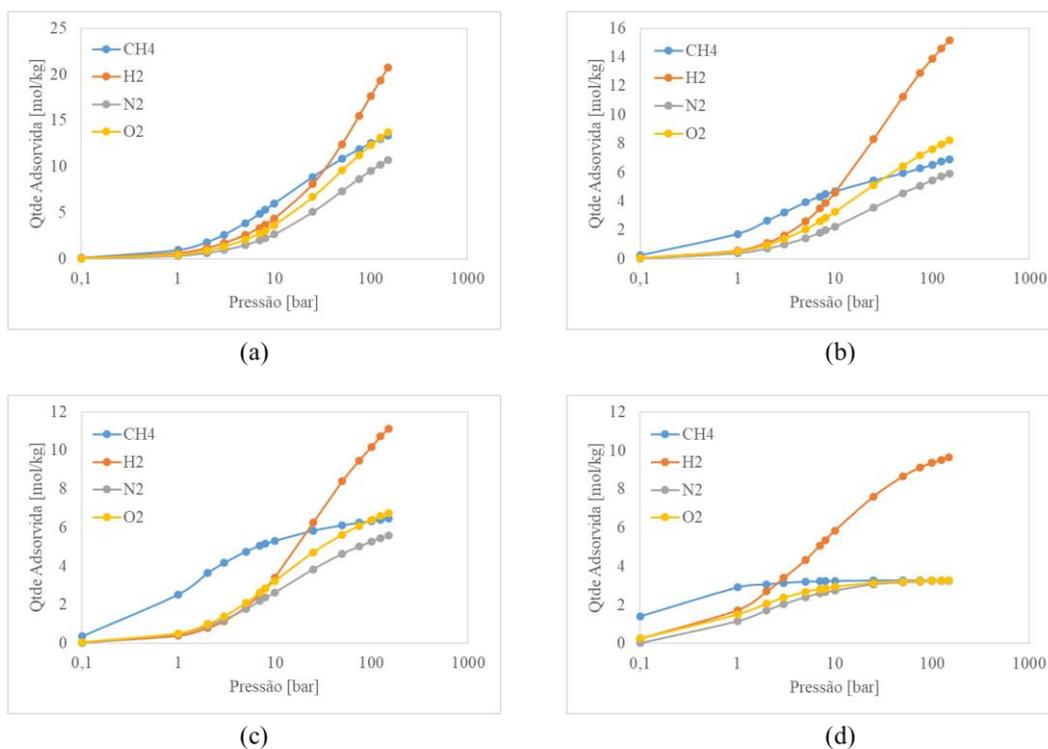
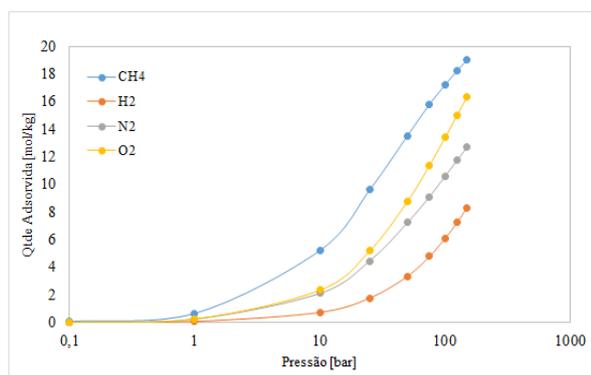
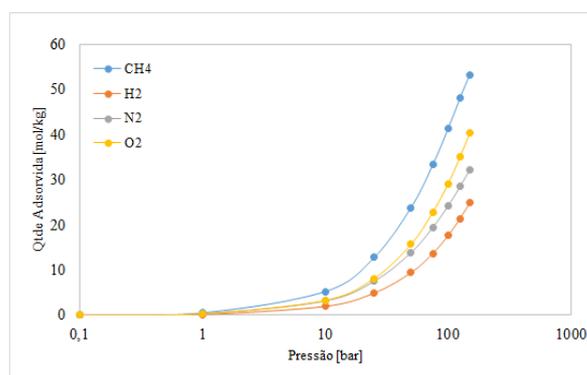


Figura 4.4 - Isothermas de adsorção à 300 K para as nanoestruturas porosas derivadas de nanofilamentos de carbono (a) P-DNF(HEX), (b) P-DNF(SQR), (c) T-DNF(HEX), (d) T-DNF(SQR).

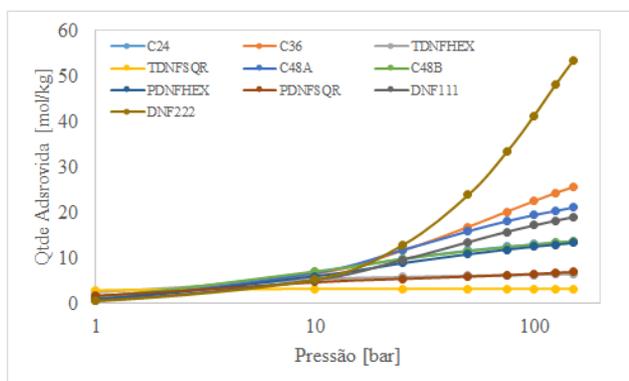


(a)

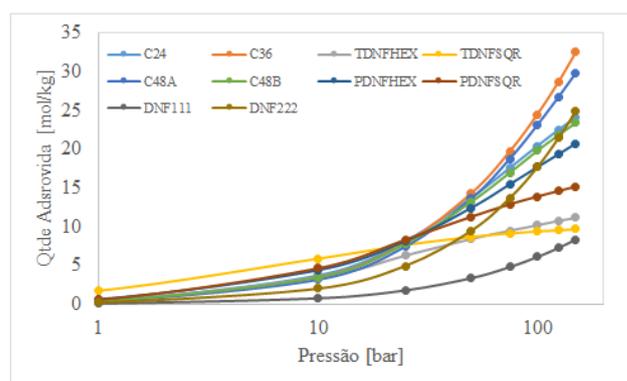


(b)

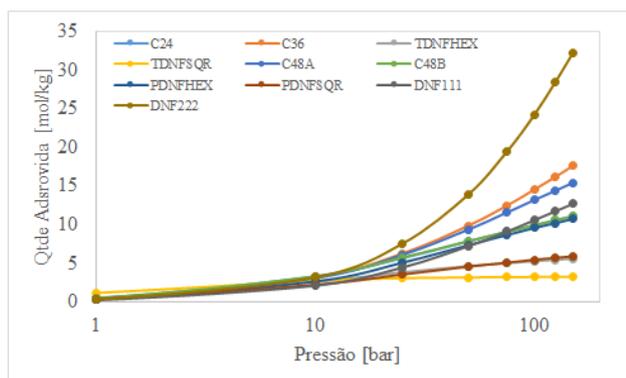
Figura 4.5 - Isothermas de adsorção à 300 K para as nanoestruturas porosas derivadas de nanofilamentos de carbono (a) DNF-AC (1,1,1) e (b) DNF-AC (2,2,2).



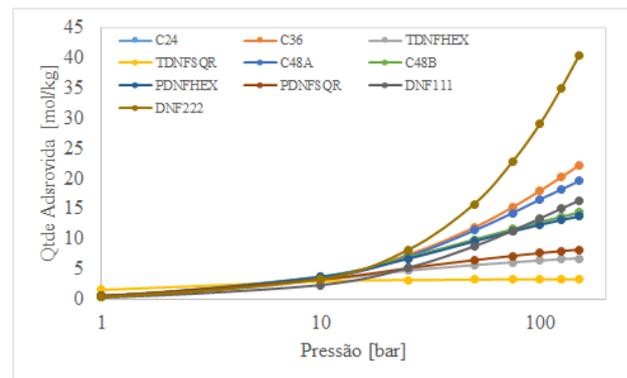
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.6 - Isothermas de adsorção à 300 K para os gases (a) metano, (b) hidrogênio, (c) nitrogênio e (d) oxigênio e todas as estruturas estudadas.

As estruturas DNF-AC adsorveram quantidades significativas de gás conforme visto na Figura 4.5, similares aos derivados de fullerenos porosos (Figura 4.3), devido ao seus poros de grande

diâmetro e à sua alta área superficial (conforme visto na Tabela 3.3). Entretanto, diferentemente destes últimos, a quantidade adsorvida não tende a saturar na faixa de pressão estudada, ou seja, mesmo a 150 bar, o número de moléculas adsorvidas tende ainda a crescer com a pressão. Na faixa de pressão estudada, metano e hidrogênio adsorvem em maior e menor quantidade respectivamente, com um comportamento diferente dos demais materiais.

A comparação da adsorção do metano e hidrogênio é interessante por estar envolvida no processo de purificação do gás sintético obtido na reforma a vapor do gás natural, processo que é responsável por fornecer aproximadamente 95% do hidrogênio utilizado em células combustíveis (LIU et al., 2008). Conforme discutido no parágrafo anterior, em pressões baixas há maior adsorção de metano, ocorrendo inversão de comportamento em diferentes pressões para cada material. Nas superestruturas T-DNF(HEX) e P-DNF(SQR) a inversão ocorre em pressões próximas a 25 bar, C24; C48B e P-DNF(HEX) a 50 bar, C48A a 75 bar, C36 a 100 bar e T-DNF(SQR) a 10 bar. Essa variação provavelmente está relacionada ao formato e tamanho dos poros da estrutura e das moléculas.

O metano, por ser uma molécula maior, interage com o sólido em qualquer posição dentro dos poros. Sendo assim, em baixas pressões a interação é mais forte acarretando em um maior número de moléculas adsorvidas. Em pressões elevadas a repulsão passa a desempenhar um papel importante, visto que, mais espécies são introduzidas no poro e o acréscimo na repulsão intermolecular impede novas moléculas de entrarem no poro. Conseqüentemente, o hidrogênio, por ser pequeno, consegue preencher os poros com mais moléculas, atingido quantidades adsorvidas muito maiores em altas pressões.

Pode se observar que há maior adsorção de oxigênio que nitrogênio em iguais condições. O crescimento da adsorção de O₂ em comparação ao N₂, à medida que a pressão aumenta, pode ser explicada por dois fatores: o menor diâmetro cinético da molécula de O₂ (3,46 Å) em comparação ao N₂ (3,64 Å) e a interação entre carbono e nitrogênio, devido a regra de combinação, ser menor que a interação carbono – oxigênio. Outro ponto a se destacar é a diminuição da inclinação em altas pressões. Esse comportamento leva a crer que há um máximo na quantidade de gás adsorvido indicando uma pressão ótima para o armazenamento de O₂ e N₂.

A estrutura C36, por ter poros maiores, apresenta essa inversão em maiores pressões, já que, cabem mais moléculas e uma quantidade maior é necessária para a repulsão se tornar significativa. O efeito contrário é notado na estrutura de menor tamanho de poro, T-DNF(SQR), na qual o hidrogênio passa a ser o mais adsorvido em pressões próximas a 10 bar.

Nas superestruturas derivadas dos DNT-A e -C, por apresentarem comportamentos distintos, a discussão será feita separadamente. Nas estruturas provenientes de poliaromáticos há também maior adsorção de hidrogênio. O comportamento é próximo ao observado nos derivados de PF, onde

verifica-se maior adsorção de metano em baixas pressões, maior quantidade adsorvida de oxigênio em pressões elevadas e adsorção de nitrogênio maior com aumento de pressão, mas sempre menor que os outros gases. As maiores densidades da estruturas e conseqüente menores poros (ver tabela 3.1), resultam em quantidades de gás adsorvidas pequenas quando comparadas às derivadas dos fulerenos. As nanoestruturas formadas a partir do pentaceno e do tetraceno (Figura 4.4), por apresentarem poros pequenos, adsorvem a metade da quantidade observada em outras estruturas. O *lattice* hexagonal da estrutura P-DNF contém poros maiores e quantidades apreciáveis de gás são adsorvidas. Contudo, a estrutura com *lattice* quadrado, por apresentar poros menores, adsorve baixas quantidades por quilograma de adsorvente. Os sólidos do tipo T-DNF por apresentarem elevada densidade e poros diminutos adsorvem uma quantidade de gás muito baixa. Na estrutura T-DNF(SQR), a quantidade máxima adsorvida de CH₄, N₂ e O₂ já é atingida na pressão de 20 bar.

Os sólidos gerados pela conexão dos nanofilamentos DNT-A e DNT-C apresentaram comportamento distinto. As simulações indicaram que há maior adsorção de metano, oxigênio, nitrogênio e hidrogênio nessa ordem. Destaca-se o fato de haver menor adsorção do gás H₂, visto que, contraria o comportamento das outras nanoestruturas. Pode ser observado através da Figura 4.5 que a pressão aplicada não foi suficiente para saturar o adsorvente com moléculas do adsorvato o que poderia explicar essa inversão. Mesmo com essa inversão nas quantidades adsorvidas percebe-se que a estrutura do tipo DNF-AC (2,2,2), graças a sua menor densidade, elevada área superficial e maior tamanho de poros, adsorveu grandes quantidades de mol de gás por quilograma de adsorvente.

A capacidade de adsorção de hidrogênio em nanoestruturas de carbono e seus alótropos foi amplamente estudada por diversos autores. Em temperatura ambiente, medidas experimentais da capacidade máxima de hidrogênio adsorvido é de 5,5% em massa para o carvão ativado (80 bar), 4,48% para o grafite (100bar), 4,5% para nanotubos de parede única (4 bar) e 6,3% para nanotubos de paredes múltiplas (148 bar) (MOHAN et al., 2019). Com o intuito de comparar as nanoestruturas deste trabalho estimou-se a adsorção em porcentagem em massa de sólido. Foram encontrados valores variando de 1 a 6 % em massa na faixa de pressão estudada para as diferentes estruturas, demonstrando que esses materiais apresentam capacidade de adsorção próximos à de outros materiais porosos de carbono similares já estudados na literatura. Choi e colaboradores (2016), investigaram a adsorção de metano em carvão ativado, obtendo quantidades entre 14-19% em massa a 298K e 35 bar. Em nanotubos de carbono de paredes simples obtiveram 21% em massa a 40 bar e 300K, e em nanotubos de paredes múltiplas 11,7% em massa a 105 bar e 298K. Analisando pressões próximas de 35 bar as nanoestruturas estudadas apresentaram valores entre 5% em massa (P-DNF(SQR)) e 25% (DNF-AC (2,2,2)). Contudo em pressões mais elevadas como as estudadas nos nanotubos de paredes múltiplas a DNF-AC (2,2,2) destaca-se com valores próximos a 80% em massa e a DNF-AC (1,1,1)

com 30%. Os fulerenos porosos apresentaram quantidade adsorvidas entre 20% (C24 e C48B) e 40% em massa (C36 e C48A) (CHOI et al., 2016). Essa comparação evidencia a excelente capacidade de adsorção dos materiais estudados, com as vantagens adicionais já discutidas anteriormente (resistência, leveza, baixa densidade) em relação aos materiais convencionais.

4.2.2 CARACTERIZAÇÃO VISUAL DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

Com o objetivo de ilustrar o processo de adsorção e entender melhor as diferenças entre as quantidades adsorvidas para cada classe de material, foram analisadas as evoluções das simulações MC dos gases em diferentes estruturas, para as pressões de 1, 10 e 50 bar. Uma análise microscópica das posições moleculares dos adsorvatos dentro das estruturas formadas pelos fulerenos (Figuras 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10) demonstra que os gases adsorvem de forma uniforme ao longo dos poros e canais do material. Do ponto de vista prático, nos sólidos C36, C48A e C48B não há problemas na inserção artificial de moléculas no interior dos fulerenos em cada célula unitária, já que, os poros são grandes o suficiente para que o gás entre e saia. Entretanto, os poros do fulereno C24 não são grandes o suficiente para que o gás saia da “gaiola”. Computacionalmente é permitida a inserção, pois o diâmetro interno possui tamanho suficiente para não haver repulsão. Sendo assim, possivelmente as quantidades adsorvidas para essa estrutura estarão levemente superestimadas.

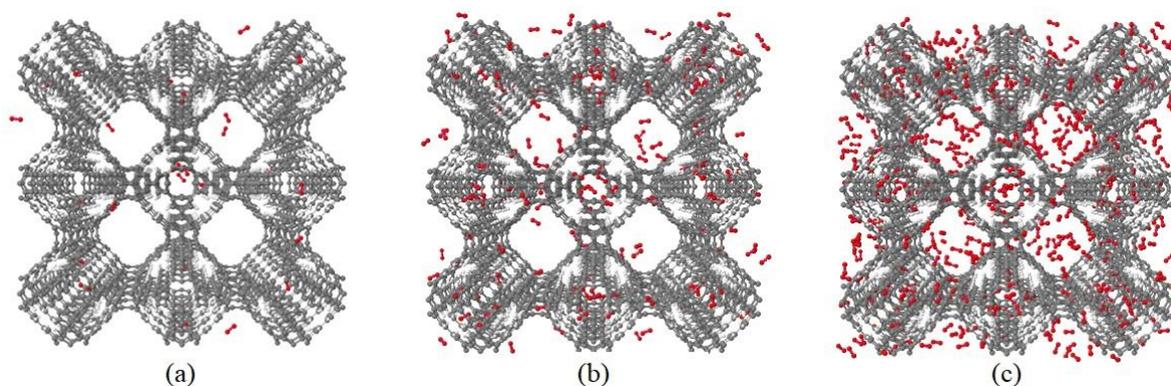


Figura 4.7 - Imagens representativas das simulações de MC mostrando a quantidade de moléculas de oxigênio adsorvidas no sólido C24 nas pressões de (a) 1 bar, (b) 10 bar e (c) 50 bar.

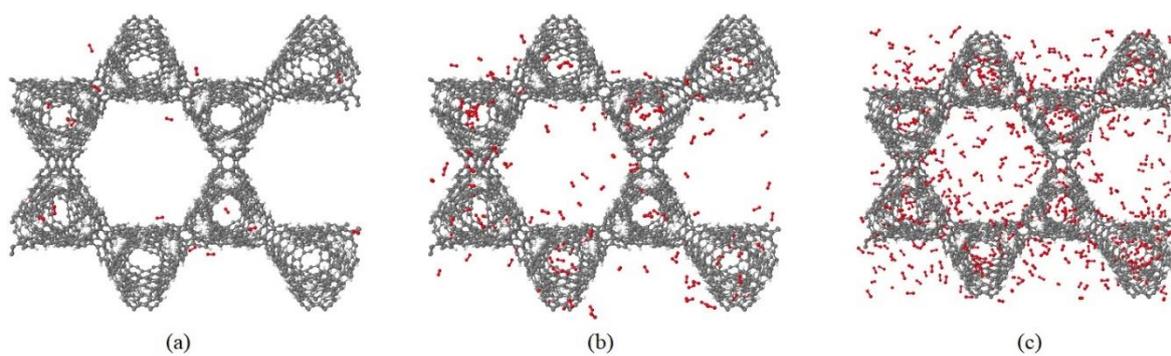


Figura 4.8 - Imagens representativas das simulações de MC mostrando a quantidade de moléculas de oxigênio adsorvidas no sólido C36 nas pressões de (a) 1 bar, (b) 10 bar e (c) 50 bar.

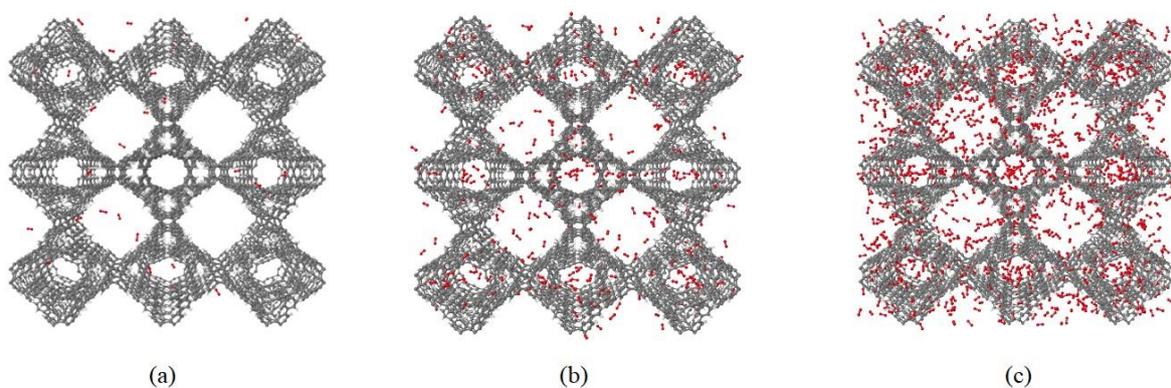


Figura 4.9 - Imagens representativas das simulações de MC mostrando a quantidade de moléculas de oxigênio adsorvidas no sólido C48A nas pressões de (a) 1 bar, (b) 10 bar e (c) 50 bar.

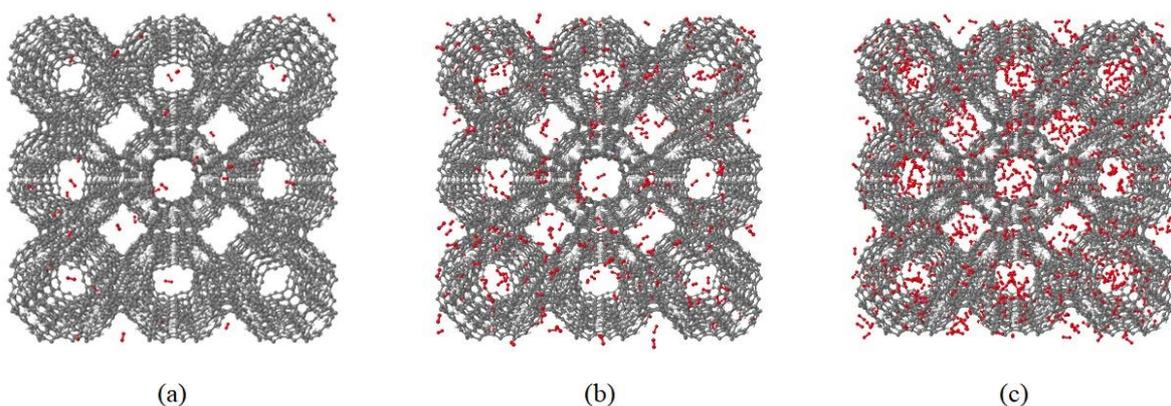


Figura 4.10 - Imagens representativas das simulações de MC mostrando a quantidade de moléculas de oxigênio adsorvidas no sólido C48B nas pressões de (a) 1 bar, (b) 10 bar e (c) 50 bar.

Nas estruturas formadas pelos nanofilamentos de carbono (P-DNF(HEX), P-DNF(SQR), T-DNF(HEX), T-DNF(SQR), DNF-AC (1,1,1) e DNF-AC (2,2,2)) há adsorção preferencial nos canais retos. Contudo, nas estruturas provenientes do poliaromático pentaceno (Figuras 4.13 e 4.14) e na estrutura DNF-AC (2,2,2) (Figura 4.12) os gases também adsorvem nas interconexões entre os canais.

Já nas estruturas DNF-AC (1,1,1) e as do tipo T-DNF(HEX) e T-DNF(SQR), ilustradas nas Figuras 4.11, Figura 4.15 e 4.16, respectivamente ocorre exclusivamente nos canais retos, que sem a interconexão permite apenas que as moléculas preencham os espaços cilíndricos e esféricos.

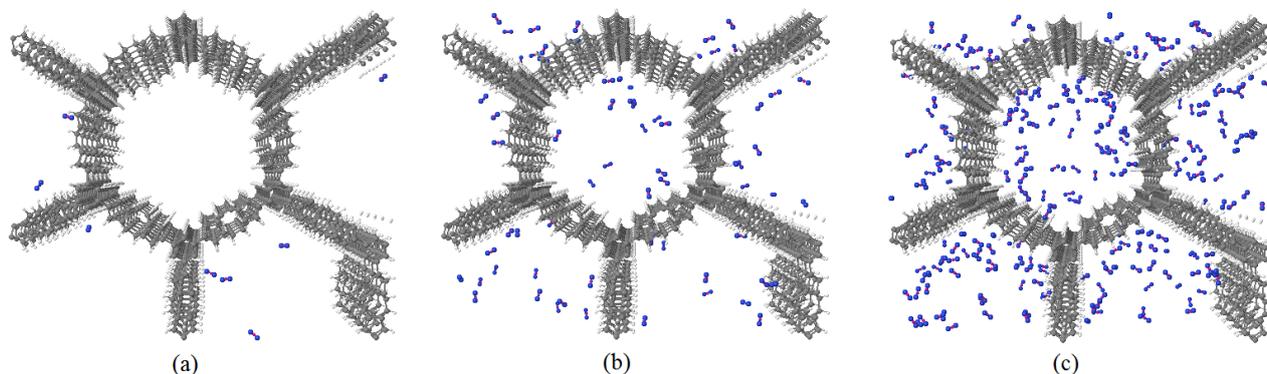


Figura 4.11 - Imagens representativas das simulações de MC mostrando a quantidade de moléculas de nitrogênio adsorvidas no sólido DNF-AC (1,1,1) nas pressões de (a) 1 bar, (b) 10 bar e (c) 50 bar.

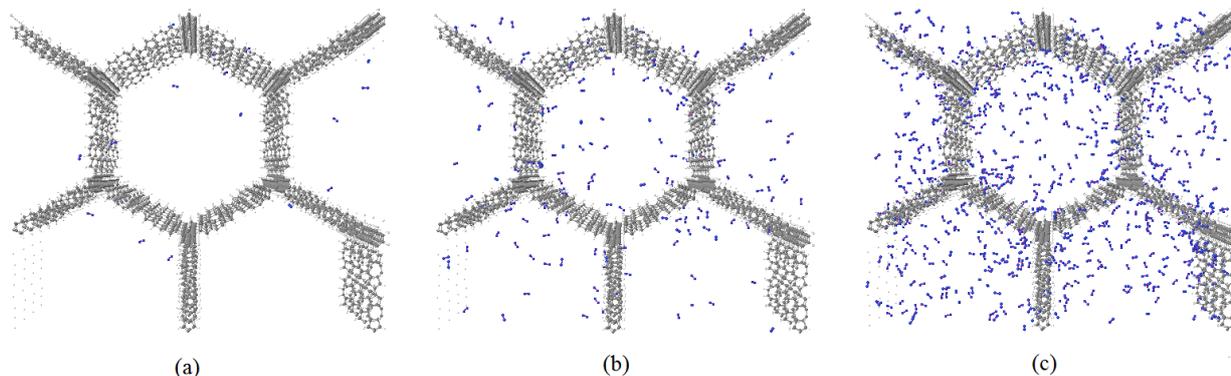


Figura 4.12 - Imagens representativas das simulações de MC mostrando a quantidade de moléculas de nitrogênio adsorvidas no sólido DNF-AC (2,2,2) nas pressões de (a) 1 bar, (b) 10 bar e (c) 50 bar.

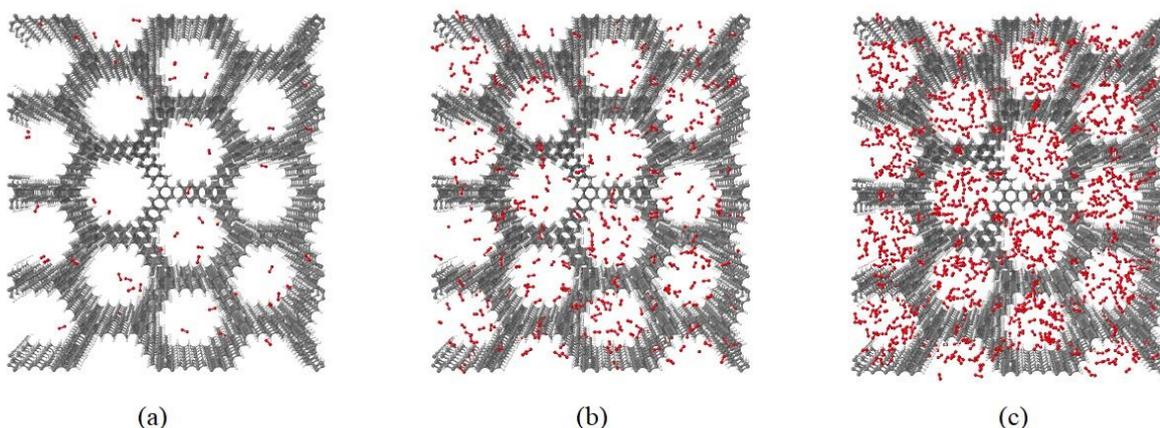


Figura 4.13 - Imagens representativas das simulações de MC mostrando a quantidade de moléculas de oxigênio adsorvidas no sólido P-DNF(HEX) nas pressões de (a) 1 bar, (b) 10 bar e (c) 50 bar.

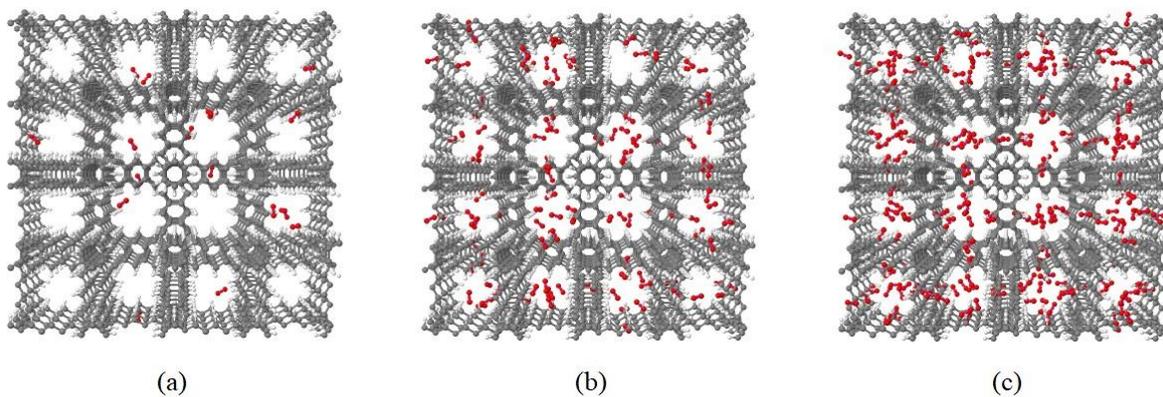


Figura 4.14 - Imagens representativas das simulações de MC mostrando a quantidade de moléculas de oxigênio adsorvidas no sólido P-DNF(SQR) nas pressões de (a) 1 bar, (b) 10 bar e (c) 50 bar.

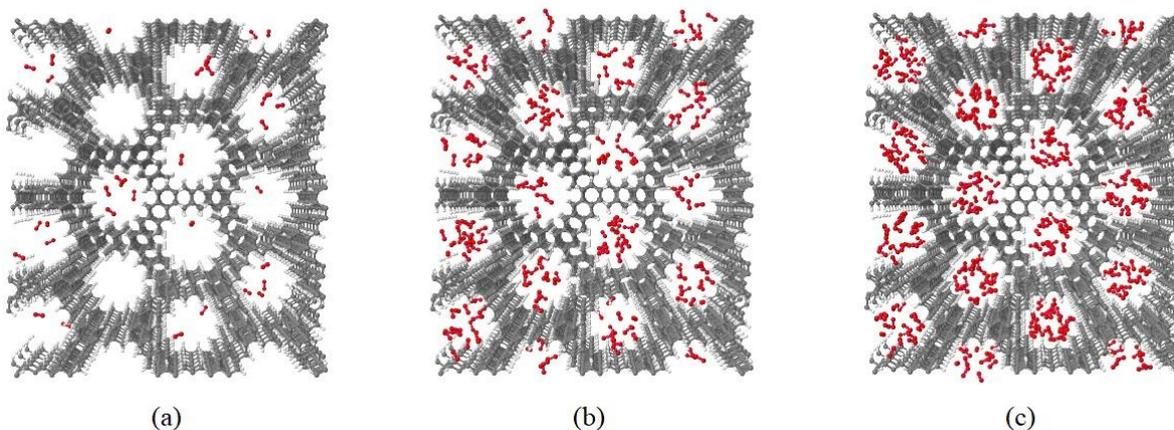


Figura 4.15 - Imagens representativas das simulações de MC mostrando a quantidade de moléculas de oxigênio adsorvidas no sólido T-DNF(HEX) nas pressões de (a) 1 bar, (b) 10 bar e (c) 50 bar.

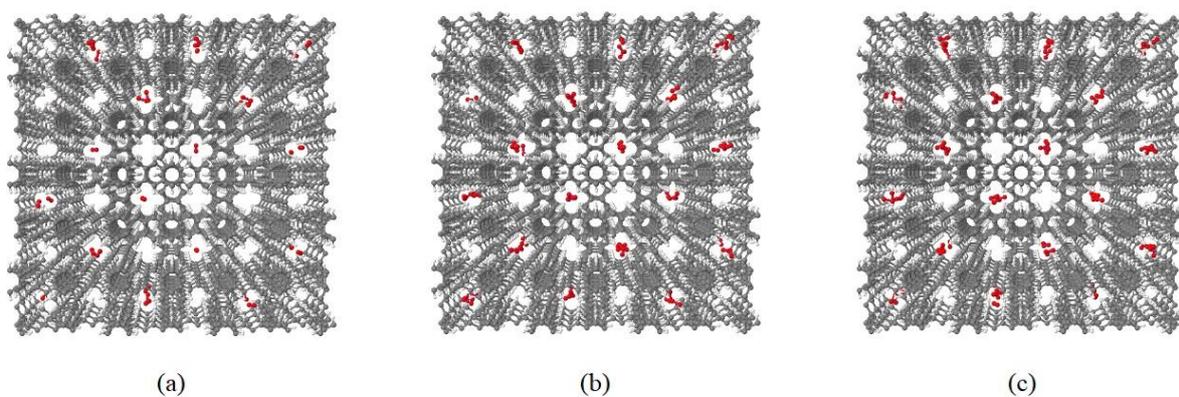


Figura 4.16 - Imagens representativas das simulações de MC mostrando a quantidade de moléculas de oxigênio adsorvidas no sólido T-DNF(SQR) nas pressões de (a) 1 bar, (b) 10 bar e (c) 50 bar.

4.2.3 AJUSTE DE MODELOS DE ADSORÇÃO

Modelos de isotermas de adsorção são comumente ajustados a dados experimentais para posterior uso em análise, projetos, simulações, entre outros conforme discutido na Seção 2.3.2. O modelo de Langmuir conforme a equação (4.1) foi ajustado às isotermas calculadas e apresentadas na seção anterior, escrito na seguinte forma:

$$Q = A \cdot \frac{B \cdot P}{1 + B \cdot P} \quad (4.1)$$

Onde Q representa a quantidade adsorvida, P a pressão, e A e B os parâmetros ajustados. Resultados típicos do ajuste são mostrados na Figura 4.17, mais especificamente para a estrutura C36. Verifica-se que este modelo é capaz de representar adequadamente as isotermas dos materiais estudados. A Tabela 4.2 apresenta os parâmetros estimados para todo o conjunto de gases e sólidos estudados. Este modelo e seus parâmetros serão utilizados nas Seções 4.4 e 4.5 para estimar valores de permeabilidade e seletividade para estes materiais, quando utilizados como membranas porosas para separação de misturas gasosas.

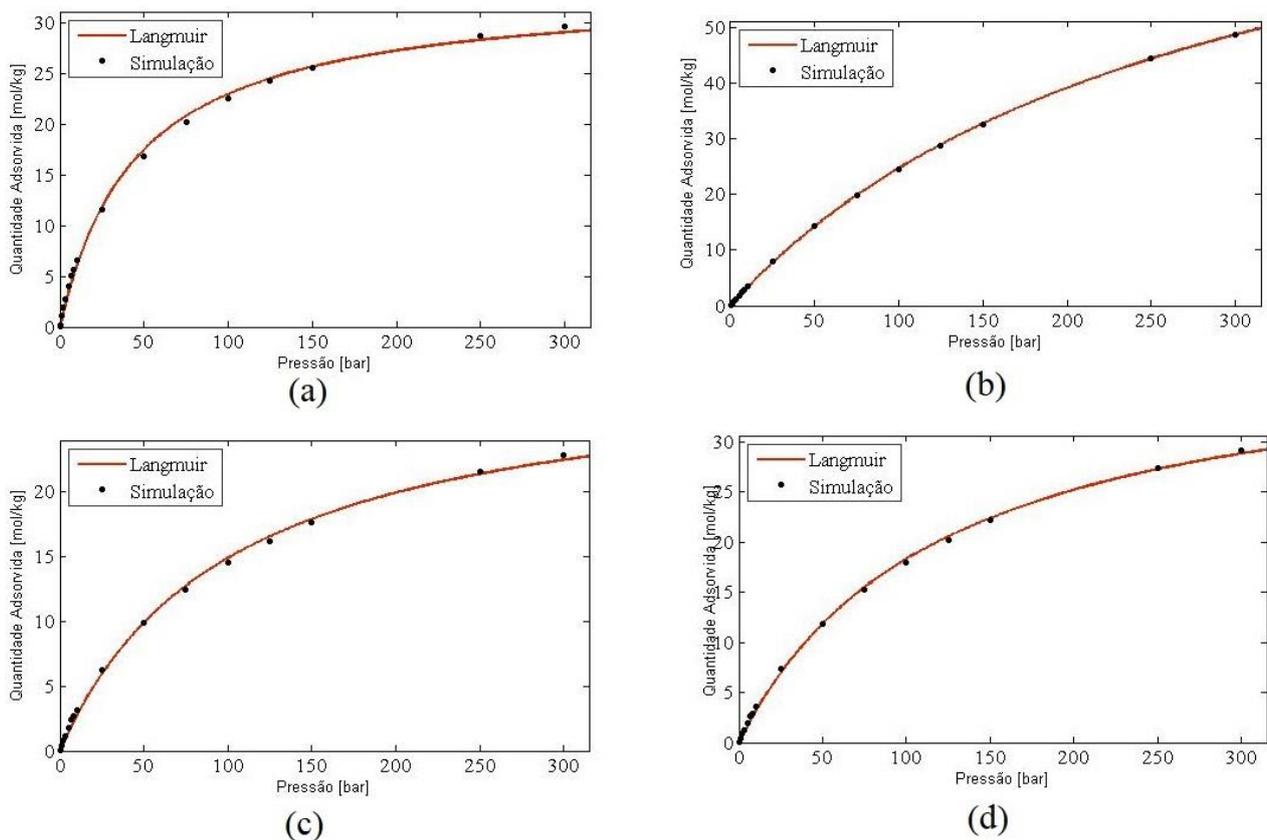


Figura 4.17 - Isotherma de Langmuir ajustada aos dados gerados nas simulações MC na temperatura de 300K para o gás (a) metano, (b) hidrogênio, (c) nitrogênio, (d) oxigênio na nanoestrutura C36.

Tabela 4.2 - Valores dos coeficientes do modelo de Langmuir ajustados às isotermas de adsorção.

C24				C36					
	CH₄	H₂	N₂	O₂		CH₄	H₂	N₂	O₂
A	14,65	37,53	13,86	18,63	A	33,53	94,71	30,17	40,49
B	0,09123	0,01163	0,0284	0,02312	B	0,02181	0,003516	0,009741	0,008251
C48A				C48B					
	CH₄	H₂	N₂	O₂		CH₄	H₂	N₂	O₂
A	25,2	68,08	23,25	31,04	A	14,67	37,42	13,76	18,65
B	0,0357	0,005104	0,01368	0,01156	B	0,0947	0,01093	0,02894	0,02316
DNF-AC(1,1,1)				DNF-AC(2,2,2)					
	CH₄	H₂	N₂	O₂		CH₄	H₂	N₂	O₂
A	23,48	32,39	20,16	28,73	A	141,2	137,5	94,08	181,8
B	0,02758	0,002305	0,01117	0,008753	B	0,004098	0,001476	0,003475	0,001905
T-DNF(HEX)				T-DNF(SQR)					
	CH₄	H₂	N₂	O₂		CH₄	H₂	N₂	O₂
A	6,434	13,45	6,067	7,386	A	3,285	10,03	3,287	3,305
B	0,589	0,0331	0,0768	0,07468	B	7,596	0,1516	0,5408	0,8429
P-DNF(HEX)				P-DNF(SQR)					
	CH₄	H₂	N₂	O₂		CH₄	H₂	N₂	O₂
A	14,72	30,34	14,17	17,57	A	6,967	18,43	6,849	9,346
B	0,06636	0,01455	0,02182	0,02462	B	0,2474	0,03215	0,04613	0,05101

4.3 DIFUSIVIDADES MÁSSICAS

4.3.1 CARACTERÍSTICAS FUNDAMENTAIS DO TRANSPORTE DE MASSA NAS NANOESTRUTURAS

O cálculo do coeficiente de autodifusão a partir da relação de Einstein, se baseia no conceito de movimento aleatório das moléculas. Para visualizar e avaliar se os gases difundiam pelas estruturas nanoporosas de forma adequada, as trajetórias de diferentes átomos foram acompanhadas ao longo do tempo de simulação, conforme ilustrado nas Figuras 4.18 - 4.21. Buscou-se também verificar se o transporte se dá de maneira isotrópica ou anisotrópica (ou seja, se há direções preferenciais para transporte das moléculas).

Verificou-se que nas superestruturas formadas a partir das unidades C24, C36, C48A, C48B, P-DNF(HEX) e P-DNF(SQR) os átomos tem liberdade para se mover livremente ao longo dos poros da estrutura, conforme ilustrado na Figura 4.18. No caso da estrutura formada pelo fullereno C24, o gás difundiu por toda estrutura, entretanto, alguns átomos foram inseridos no interior dos fullerenos

pelo caráter aleatório da simulação de MC. Percebe-se que as moléculas no interior da gaiola não conseguem “escapar” e ficam presas ao longo da simulação, conforme pode ser visto na Figura 4.19.

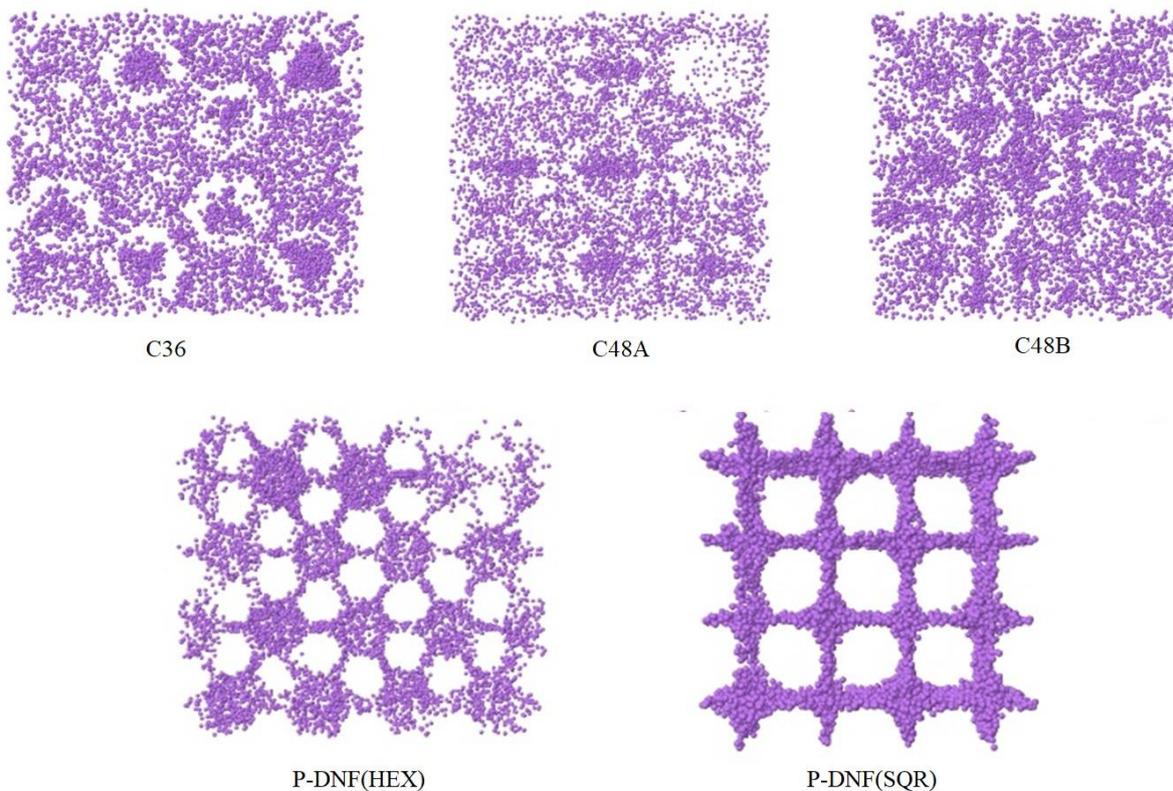


Figura 4.18 - Trajetória do centro de massa de uma molécula de hidrogênio ao longo de uma simulação, percorrendo todo o interior das nanoestruturas.

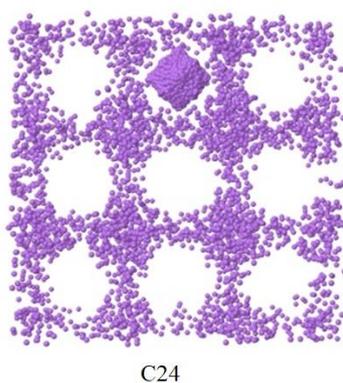


Figura 4.19 - Trajetória do centro de massa de uma molécula de hidrogênio ao longo de uma simulação, percorrendo todo o interior da nanoestrutura.

As estruturas formadas a partir dos nanofilamentos nos quais o precursor é o tetraceno apresentaram características distintas de todas outras. No caso do T-DNF(HEX) seu *lattice* hexagonal forma canais que impedem o movimento das moléculas nas direções x e y (conforme definido na Figura 2.19), levando ao transporte unidimensional dos gases (Figura 4.20a). Já o T-DNF(SQR) por

apresentar poros tão pequenos qualquer movimento das moléculas é impedido em todas direções. É possível perceber pela Figura 4.20b que as moléculas não conseguem “sair” do poro ficando presas ao longo de toda simulação.

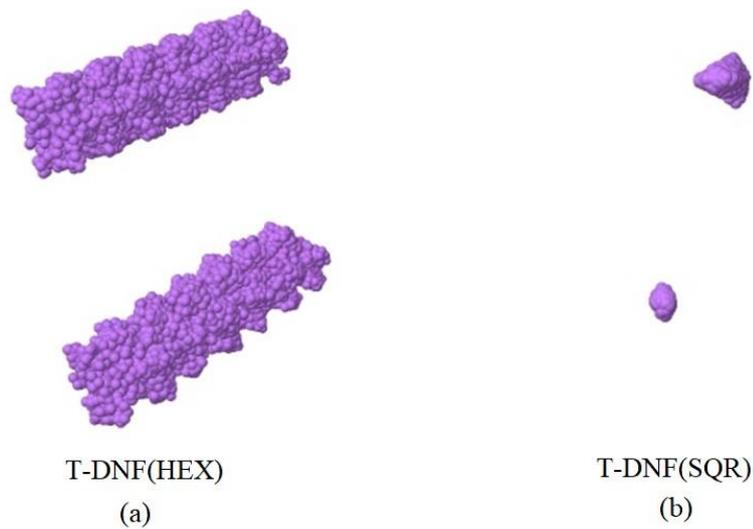


Figura 4.20 - Trajetória do centro de massa de uma molécula de hidrogênio ao longo de uma simulação, percorrendo o interior da nanoestrutura (a) T-DNF(Hex) e (b) T-DNF(SQR).

Nas estruturas do tipo DNF-AC dois comportamentos distintos foram observados (Figura 4.21). Na estrutura DNF-AC (1,1,1) o tamanho do poro impede que as moléculas transladem de um canal para outro ocasionando difusão em uma única direção, assim como na estrutura do tipo T-DNF(Hex). A estrutura DNF-AC (2,2,2) por apresentar tamanho de poros maiores permite o movimento por todo sólido.

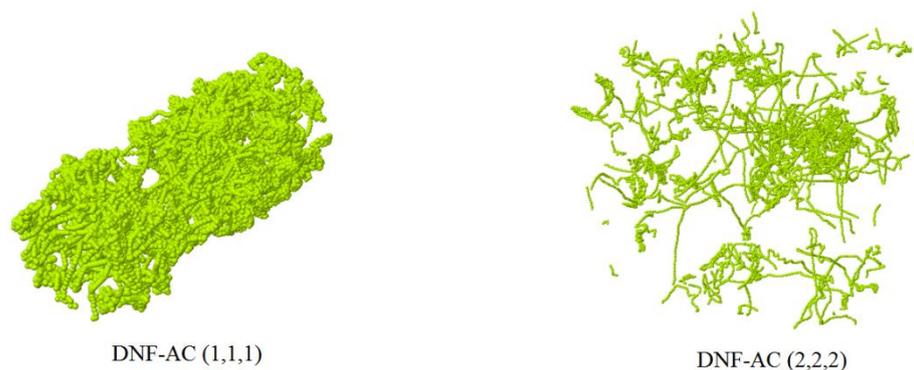


Figura 4.21 - Trajetória do centro de massa de uma molécula de hidrogênio ao longo de uma simulação, percorrendo todo o interior das nanoestruturas.

4.3.2 ANÁLISE DA ANISOTROPIA NAS DIFUSIVIDADES E DO MECANISMO DE DIFUSÃO

A análise visual dos caminhos percorridos pelas moléculas no sólido apresentada na seção anterior mostra que em alguns casos, há transporte em todas as direções e em outros, transporte preferencial ou só existente em uma dada direção. Com o intuito de avaliar a existência de anisotropia no transporte de gases, foram analisadas as curvas do deslocamento quadrático médio individualmente nas direções x , y e z , conforme ilustrados nas Figuras 4.22 a 4.25 para o gás metano.

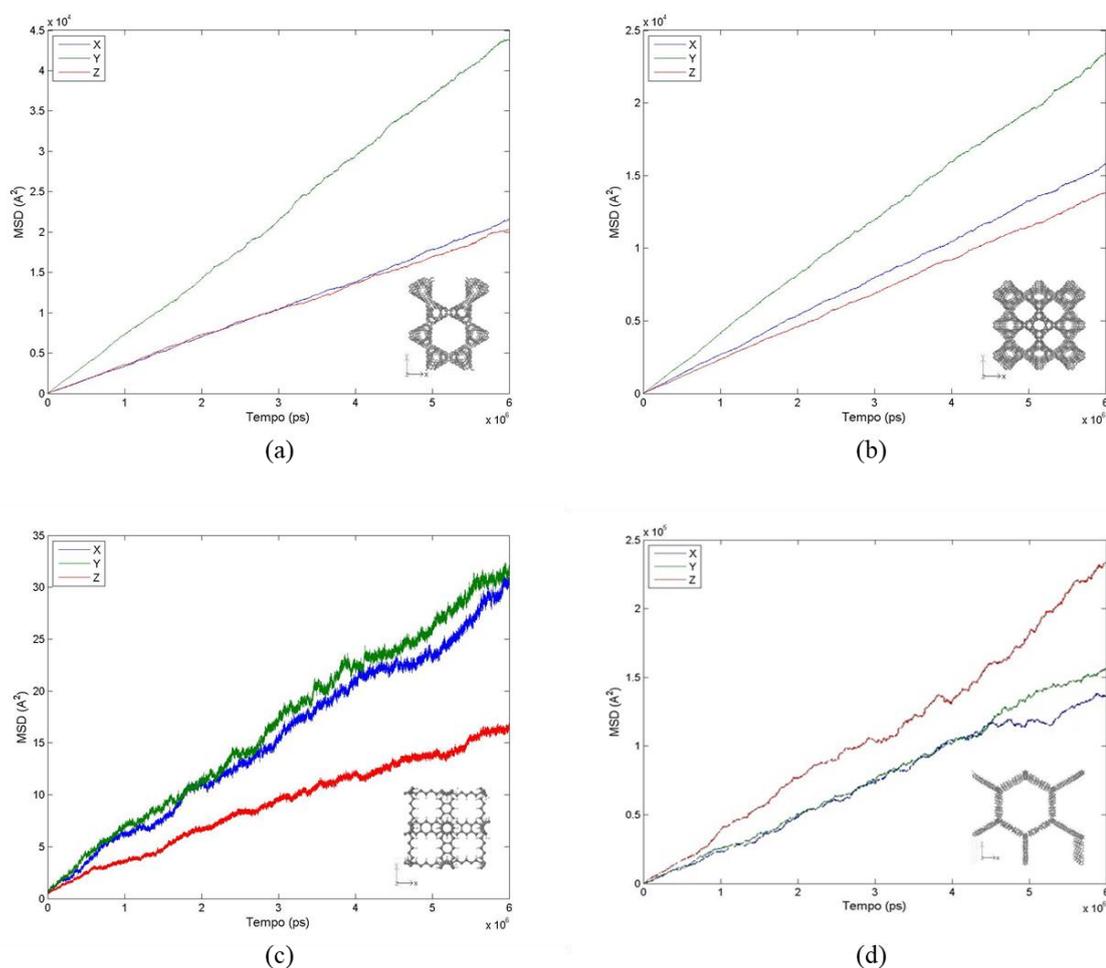


Figura 4.22 - MSD do gás metano ao longo das direções x , y e z nos sólidos: (a) C36, (b) C48A, (c) P-DNF(SQR) e (d) DNF-AC(2,2,2) ao longo do tempo de simulação.

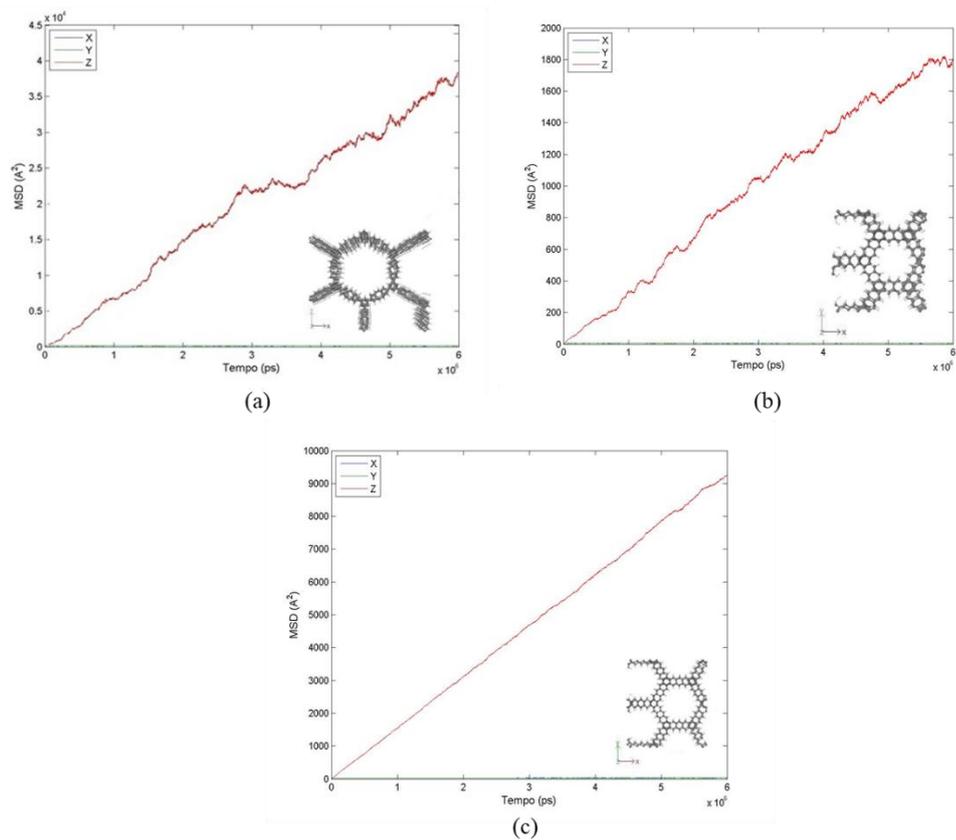


Figura 4.23 - MSD do gás metano nos eixos x , y e z nos sólidos: (a) DNF-AC(1,1,1), (b) T-DNF(HEX) e (c) P-DNF(HEX) ao longo do tempo de simulação.

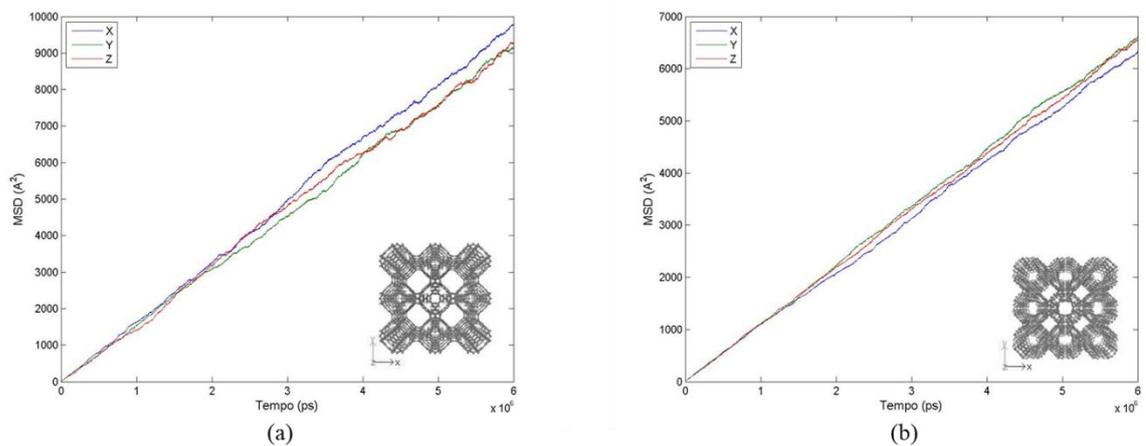


Figura 4.24 - MSD do gás metano nos eixos x , y e z nos sólidos: (a) C24 e (b) C48B ao longo do tempo de simulação.

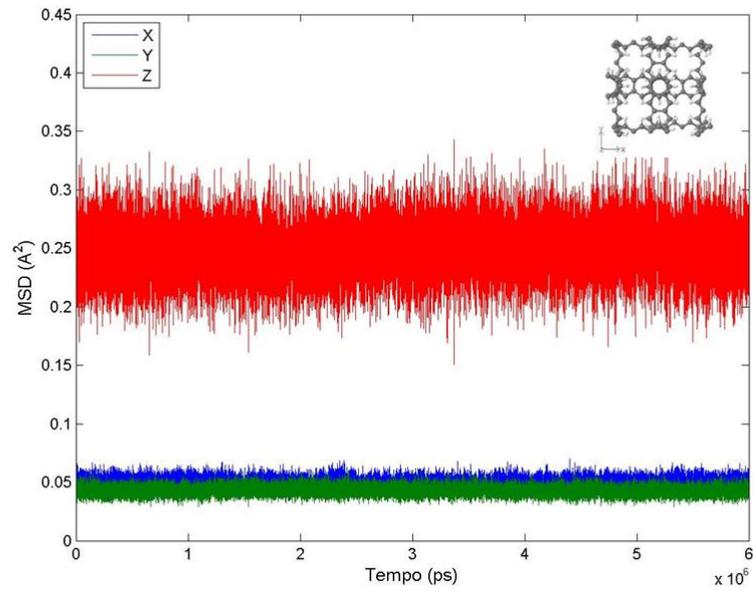


Figura 4.25 - MSD do gás metano nos eixos x , y e z no sólido T-DNF(SQR) ao longo do tempo de simulação.

Com base nas figuras anteriores é possível observar que nem todos materiais são isotrópicos. Nas estruturas C36, C48A, P-DNF(SQR) e DNF-AC (2,2,2) (Figura 4.22) os gases conseguem difundir em todas direções, mas apresentam claramente uma direção preferencial. As estruturas DNF-AC (1,1,1), T-DNF(HEX) e P-DNF(HEX) (Figura 4.23) apresentam difusão em uma única direção, caracterizando transporte unidimensional. Os dois materiais que não apresentaram diferença no caminho preferencial, caracterizados assim como isotrópicos, foram os derivados de fulerenos porosos C24 e C48B (Figura 4.24), nas quais os gases difundiram igualmente em todas direções, o que seria esperado dado a simetria de suas estruturas. Conforme já havia sido discutido, a estrutura T-DNF(SQR) (Figura 4.25) não apresenta valores apreciáveis de difusividades, já que o MSD em todas direções flutua em torno de um valor próximo de zero.

O mecanismo de difusão de uma molécula de gás também pode ser estudado acompanhando-se o comportamento do caminho quadrático médio das partículas em função do tempo, porém de uma forma mais conveniente usando gráficos em escala logarítmica. Conforme mencionado na Seção 2.4.1, três mecanismos (balístico, Fickiano e single-file) podem ocorrer.

A difusão Fickiana é um mecanismo intrínseco de um gás na fase bulk apresentando uma relação linear com o tempo (as moléculas colidem com mais frequência entre si do que com as paredes dos poros). Esse comportamento é observado nas estruturas derivadas dos fulerenos após um tempo de simulação suficientemente longo (Figura 4.26). Em tempos curtos de simulação é possível observar o mecanismo balístico, no qual o MSD segue uma relação quadrática com o tempo. No

início da simulação as moléculas gasosas se movem livremente até atingir as paredes do sólido pela primeira vez quando a difusão Fickiana passa a acontecer. A transição do mecanismo balístico para o fickiano é mais tardia na estrutura C36 (após 0,2 ps) do que nos outros três fulerenos (após 0,1 ps). As moléculas gasosas levam mais tempo para atingir as paredes no sólido com maior tamanho de poro (20 a 24 Å) mantendo o mecanismo balístico por mais tempo. A pressão não tem um efeito muito significativo na transição de regime para estes casos, sendo que esta ocorre levemente mais cedo para pressões mais elevadas.

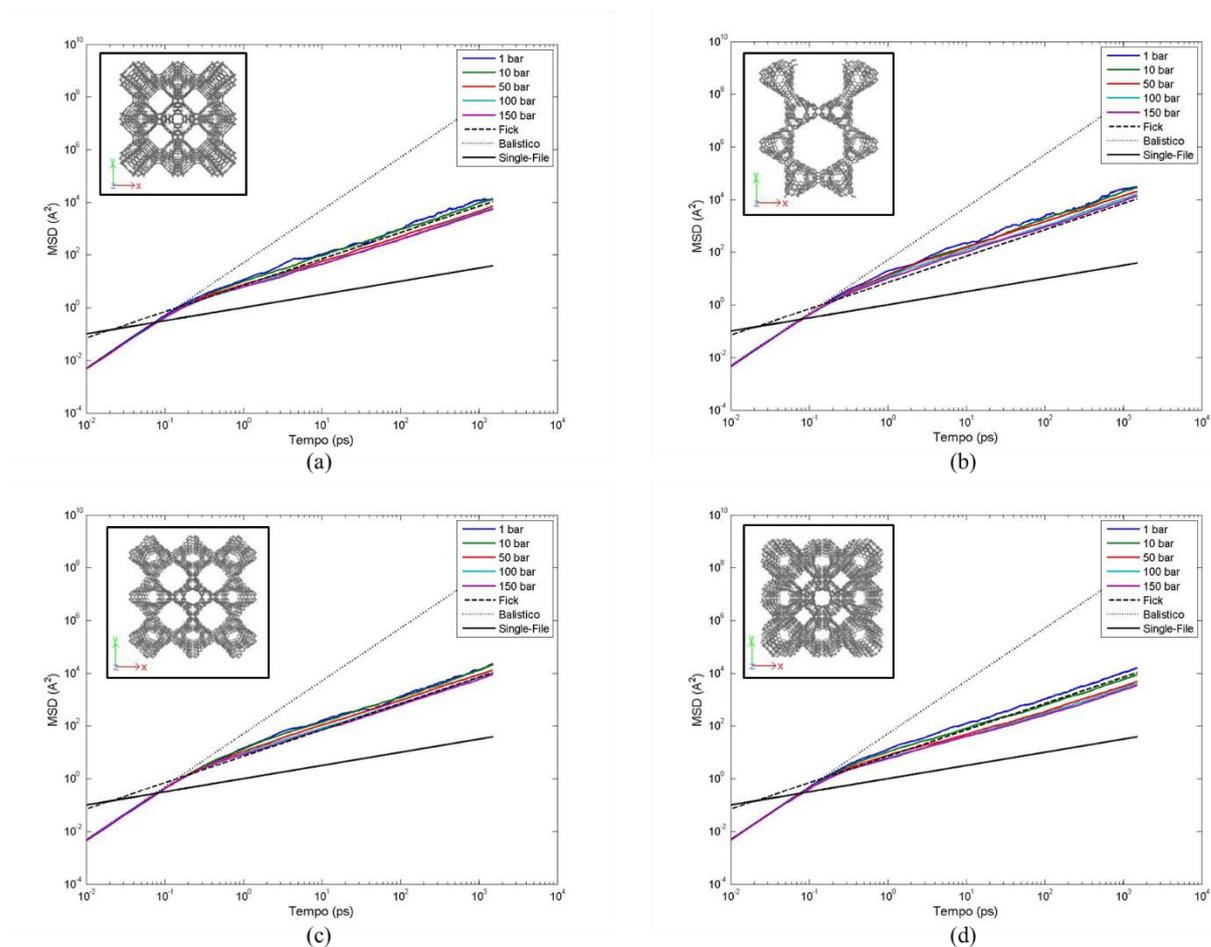


Figura 4.26 - MSD do gás metano à 300 K e pressões variadas nas estruturas: (a) C24, (b) C36, (c) C48A e (d) C48B. Curvas representativas dos regimes de difusão de Fick, balístico e single-file são mostrados conjuntamente para fins de análise.

Os sólidos derivados dos DNT apresentaram diferentes características nos mecanismos de difusão. A nanoestrutura DNF-AC (2,2,2) se comportou de maneira semelhante aos PF iniciando com o movimento balístico com transição para o fickiano (Figura 4.27b). Devido aos maiores poros foi a estrutura na qual a transição entre o balístico e o fickiano ocorreu no maior intervalo de tempo entre 1 e 4 ps. Já no DNF-AC (1,1,1), devido aos poros menores, a transição entre os mecanismos balístico e fickiano ocorreu entre 0,3 e 0,4 ps (Figura 4.27a). Apesar de nessas estrutura o movimento ser

predominantemente unidimensional (Figura 4.21) o tamanho de poro entre 16 e 18 Å acarreta um tempo maior até os gases atingirem as paredes do poro.

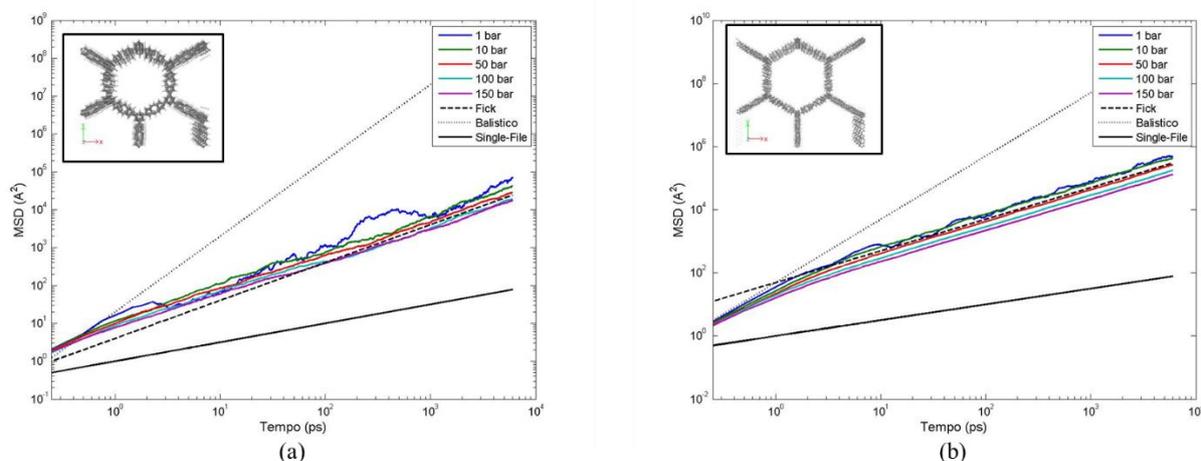


Figura 4.27 - MSD do gás metano à 300 K e pressões variadas nas estruturas: (a) DNF-AC(1,1,1) e (b) DNF-AC(2,2,2). Curvas representativas dos regimes de difusão de Fick, balístico e single-file são mostrados conjuntamente para fins de análise.

Assim como as outras estruturas derivadas dos DNT, a P-DNF(HEX) e a T-DNF(HEX) demonstraram inicialmente o mecanismo balístico passando para o mecanismo de Fick (Figuras 4.28a e 4.28b) em tempos longos. Entretanto, destaca-se que ambas passam pelo regime *single-file* antes de atingir finalmente o fickiano fenômeno observado em outros trabalhos (SKOULIDAS; SHOLL, 2003) Na primeira observa-se que o movimento balístico é encerrado em aproximadamente 0,1 ps, passando pela difusão *single-file* até atingir a difusão fickiana após 50 ps. Já na segunda o mecanismo balístico termina próximo de 0,1 ps transitando para o mecanismo *single-file* até o fickiano começar após 8 ps.

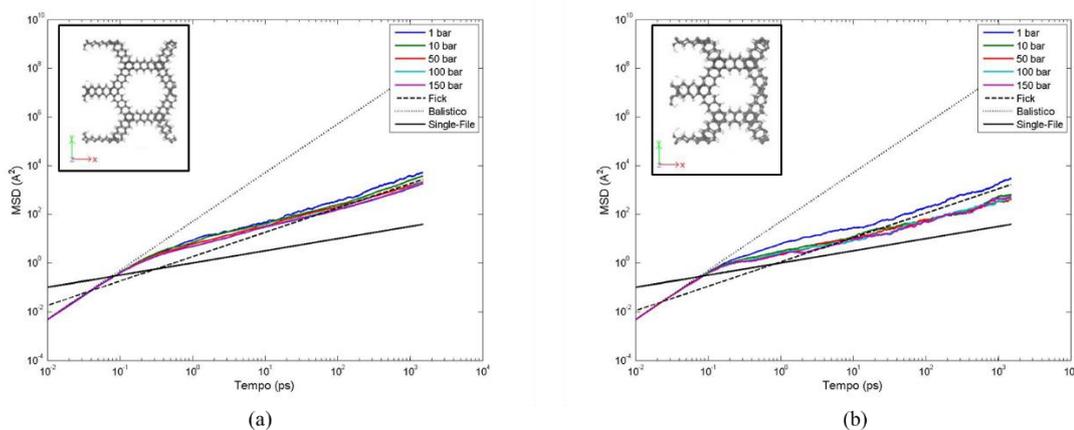


Figura 4.28 - MSD do gás metano à 300 K e pressões variadas nas estruturas: (a) P-DNF(HEX) e (b) T-DNF(HEX). Curvas representativas dos regimes de difusão de Fick, balístico e single-file são mostrados conjuntamente para fins de análise.

Já o sólido P-DNF(SQR) demonstrou comportamento distinto na difusão (Figura 4.29), isto é, o mecanismo de difusão predominante é o *single-file* também observado nos trabalhos de Liu (2010) e Ye (2011). Observa-se que a difusão *single-file* ocorre após um tempo de simulação (aproximadamente 1 ps). Isso sugere que essa mudança de comportamento não é causada pelo confinamento das moléculas gasosas nos poros e sim pelo tráfego intenso. Essa ideia é reforçada pelos gráficos de MSD nas direções x, y e z apresentados na Seção 4.3.2, pois há movimento nas três direções.

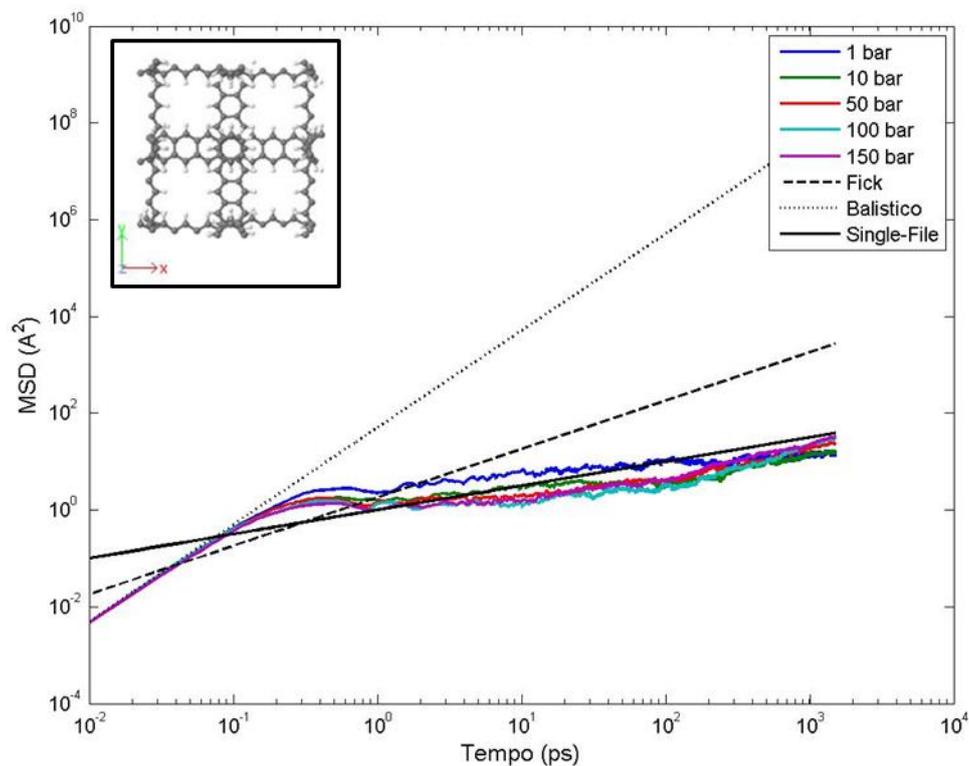


Figura 4.29 - MSD do gás metano na estrutura P-DNF(SQR) à 300 K e pressões variadas. Curvas representativas dos regimes de difusão de Fick, balístico e single-file são mostrados conjuntamente para fins de análise.

A Tabela 4.3 sumariza as direções preferenciais de transporte de moléculas e o mecanismo de transporte observado para cada estrutura investigada.

Tabela 4.3 - Sumário da análise de anisotropia e do mecanismo de transporte dos gases observado nas nanoestruturas estudadas.

ESTRUTURA	ANISOTROPIA	MECANISMO
C24	$D_x \approx D_y \approx D_z$	Fickiano
C36	$D_y > D_x \approx D_z$	Fickiano
C48A	$D_y > D_x > D_z$	Fickiano
C48B	$D_x \approx D_y \approx D_z$	Fickiano
DNF-AC (1,1,1)	$D_z > D_x \approx D_y \approx 0$	Fickiano
DNF-AC (2,2,2)	$D_z > D_x \approx D_y$	Fickiano
T-DNF(HEX)	$D_z > D_x \approx D_y \approx 0$	Fickiano
T-DNF(SQR)	$D = 0$	-
P-DNF(HEX)	$D_z > D_x \approx D_y \approx 0$	Fickiano
P-DNF(SQR)	$D_x \approx D_y > D_z$	<i>Single-file</i>

4.3.3 COEFICIENTES DE AUTODIFUSÃO E DE TRANSPORTE

A partir das configurações atômicas finais obtidas nas simulações de Monte Carlo, foram escolhidas as pressões de 1, 10, 50, 100 e 150 bar para avaliar a difusão dos gases no interior das estruturas e calcular os coeficientes de autodifusão e difusão de transporte.

Os coeficientes de autodifusão médios e os coeficientes de difusão de transporte (Seção 2.4.1) para as quatro espécies gasosas estudadas estão mostradas em função da pressão nas Figuras 4.30 - 4.33 para as estruturas derivadas dos fulerenos e nas Figuras 4.34 - 4.39 para as baseadas em nanofilamentos. O decaimento dos coeficientes de autodifusão a medida que há o aumento da pressão, ocorre principalmente devido à maior frequência de interações, associado ao crescente número de moléculas. A magnitude das autodifusividades diminui, à medida que a massa do gás aumenta, por exemplo, na comparação entre o hidrogênio e os demais gases, conforme prevê a teoria cinética dos gases. Os gases N_2 e O_2 apresentam autodifusividades bem similares em pressões moderadas e altas para a maioria dos casos.

Observando os valores de autodifusividade obtidos, verifica-se que a estrutura do tipo DNF-AC (2,2,2) (entre os baseados em DNTs) e a C36 (entre as derivadas dos fulerenos) apresentam os maiores coeficientes de autodifusão. Ambas estruturas apresentam os maiores tamanhos de poros permitindo que os gases difundam em todas as direções livremente. A estrutura do tipo T-DNF com o *lattice* quadrado exibiu coeficientes de autodifusão praticamente nulas. Esse comportamento já era esperado devido à alta densidade e poros diminutos que a estrutura possui impedindo que os gases difundam por toda a estrutura.

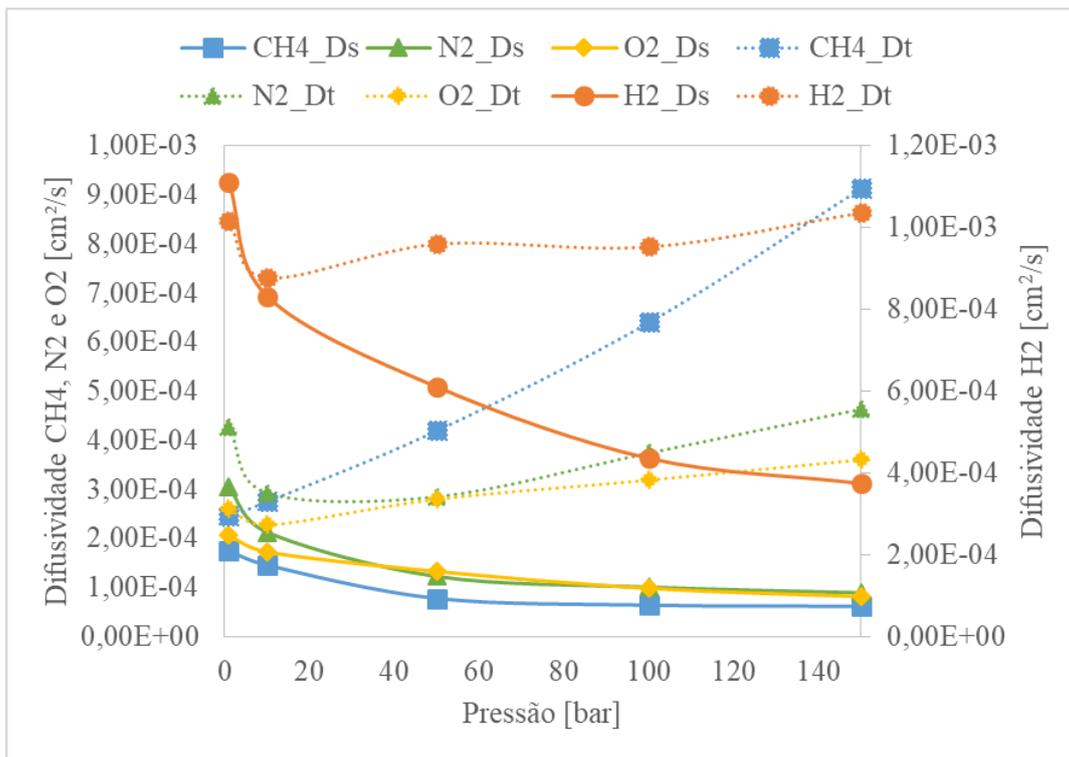


Figura 4.30 - Coeficientes de autodifusão (linha cheia) e difusão de transporte (linha tracejada) dos gases H₂, CH₄, N₂ e O₂ à 300 K na nanoestrutura C24.

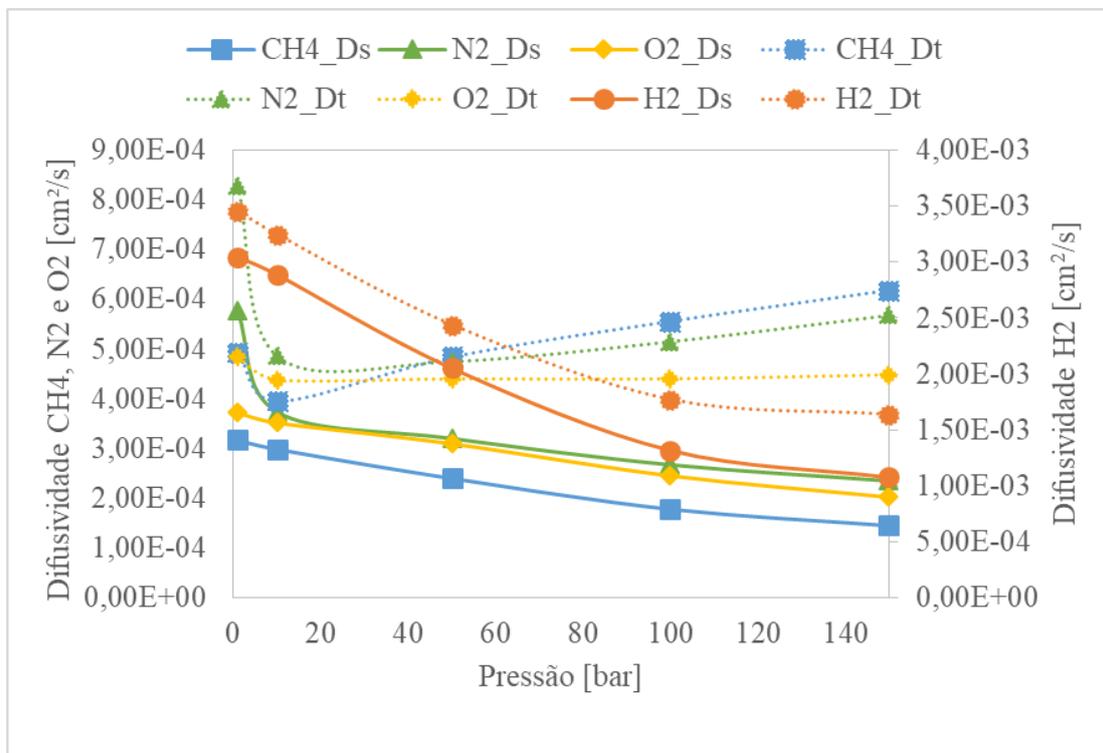


Figura 4.31 - Coeficientes de autodifusão (linha cheia) e difusão de transporte (linha tracejada) dos gases H₂, CH₄, N₂ e O₂ à 300 K na nanoestrutura C36.

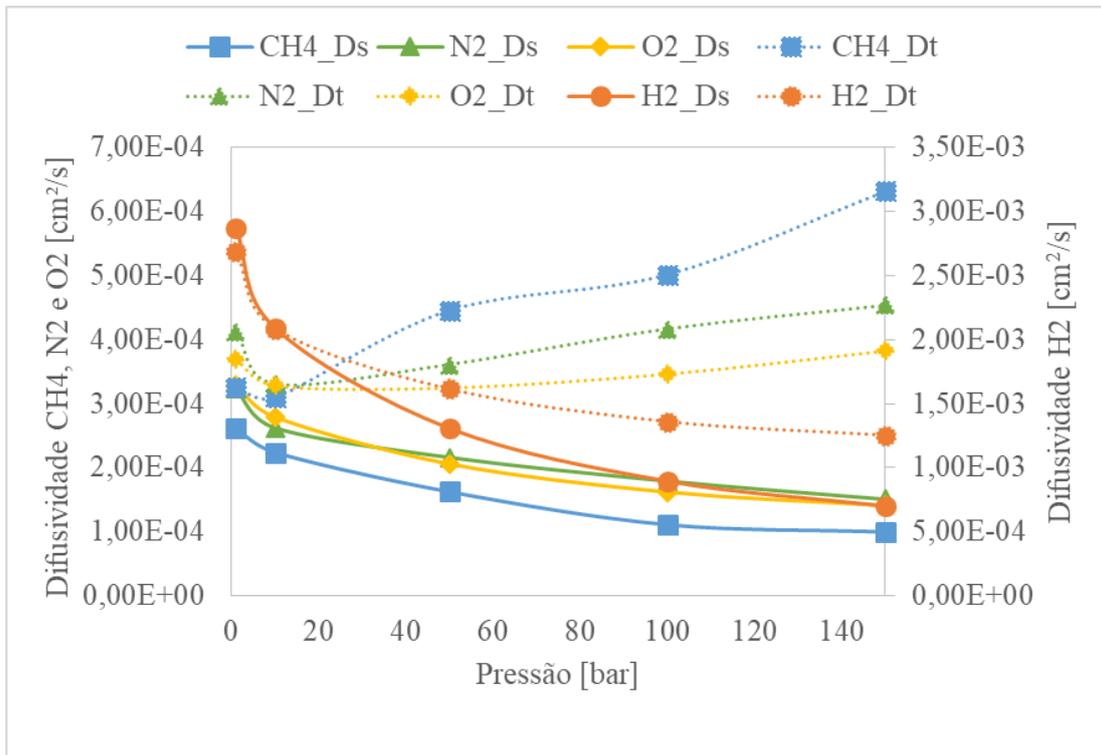


Figura 4.32 - Coeficientes de autodifusão (linha cheia) e difusão de transporte (linha tracejada) dos gases H₂, CH₄, N₂ e O₂ à 300 K na nanoestrutura C48A.

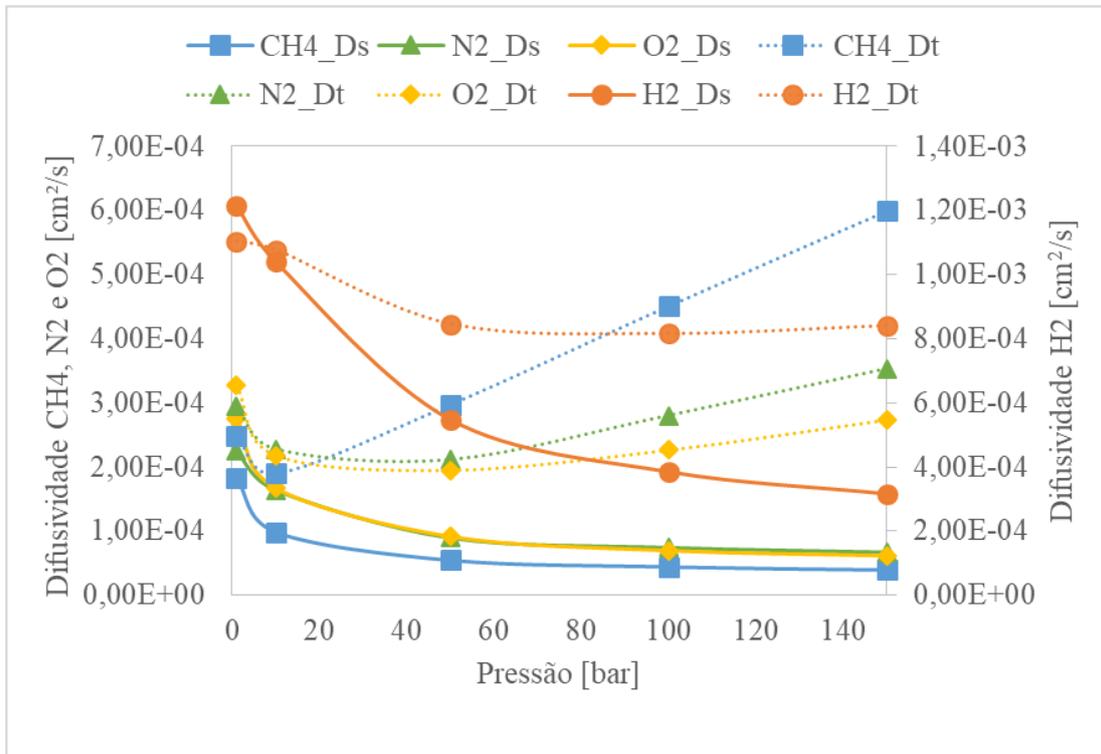


Figura 4.33 - Coeficientes de autodifusão (linha cheia) e difusão de transporte (linha tracejada) dos gases H₂, CH₄, N₂ e O₂ à 300 K na nanoestrutura C48B.

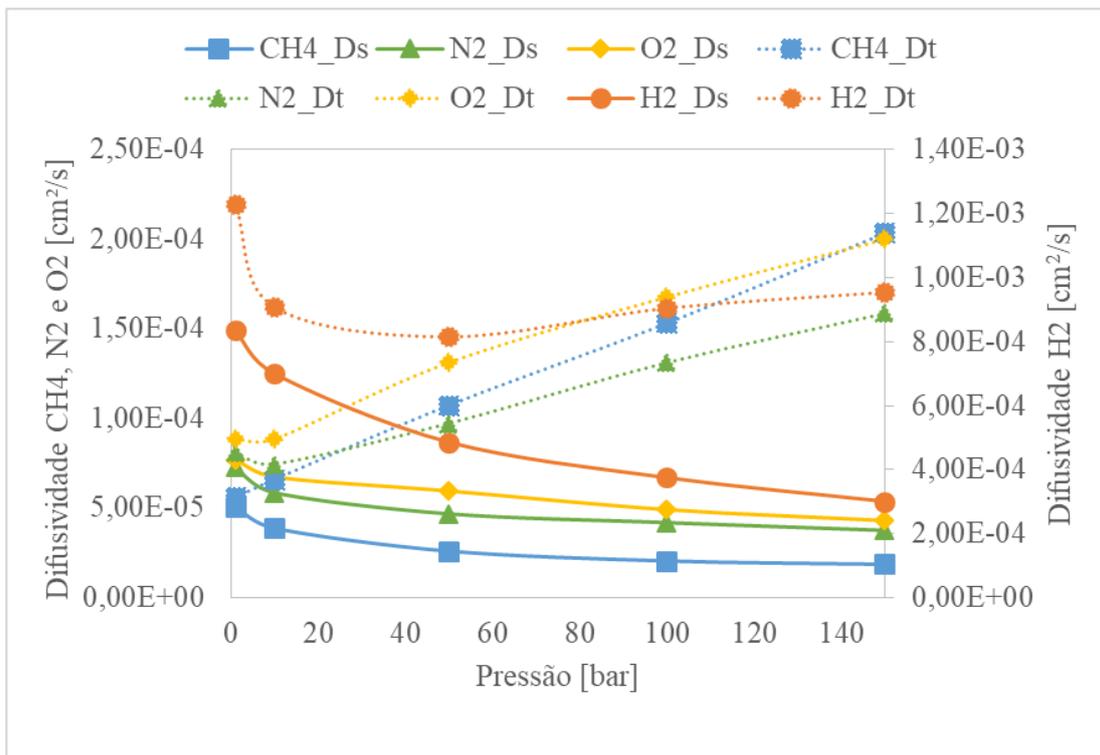


Figura 4.34 - Coeficientes de autodifusão (linha cheia) e difusão de transporte (linha tracejada) dos gases H₂, CH₄, N₂ e O₂ à 300 K na nanoestrutura P-DNF(HEX).

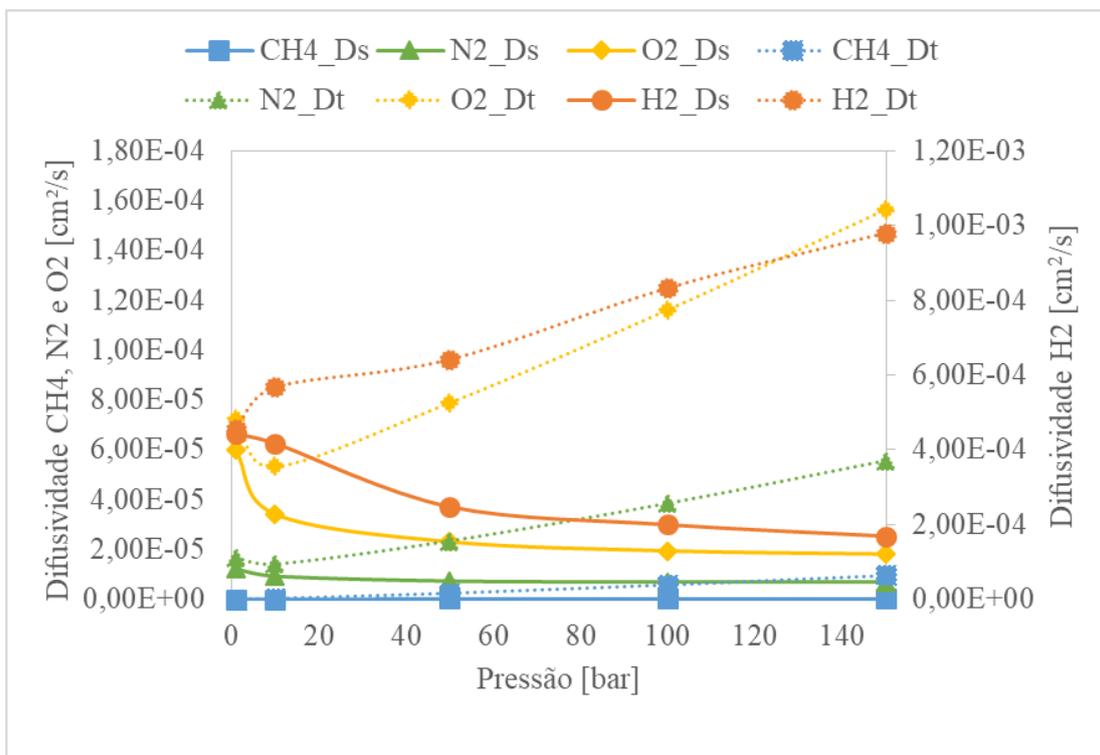


Figura 4.35 - Coeficientes de autodifusão (linha cheia) e difusão de transporte (linha tracejada) dos gases H₂, CH₄, N₂ e O₂ à 300 K na nanoestrutura P-DNF(SQR).

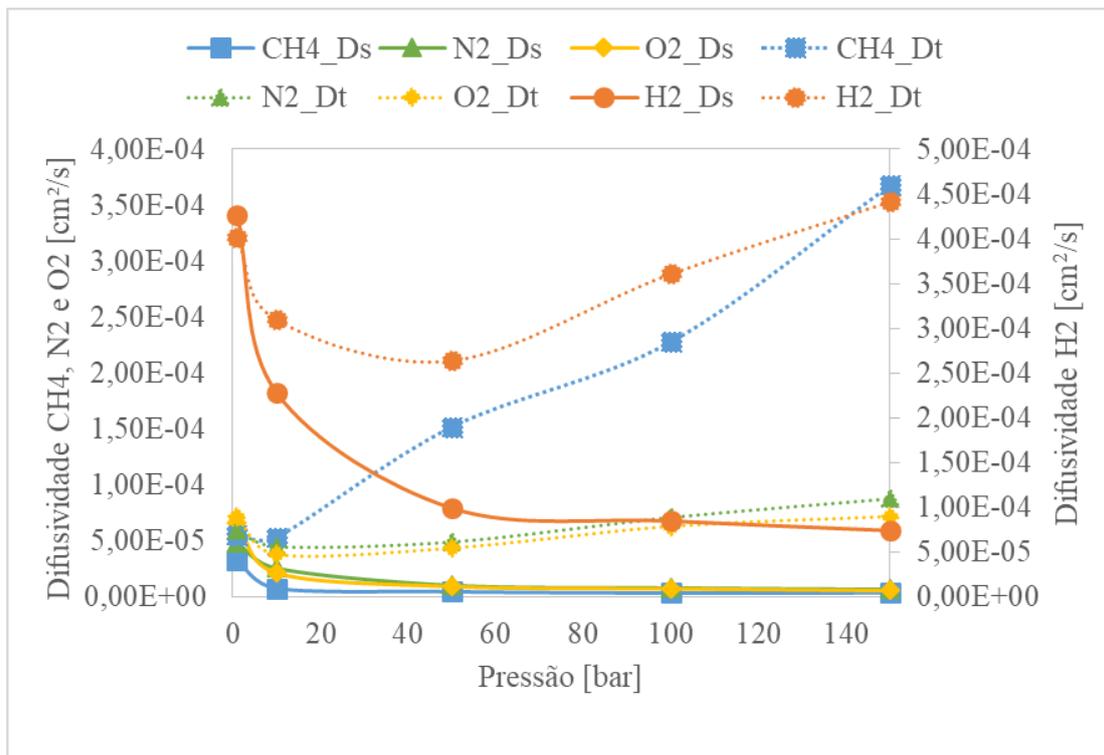


Figura 4.36 - Coeficientes de autodifusão (linha cheia) e difusão de transporte (linha tracejada) dos gases H₂, CH₄, N₂ e O₂ à 300 K na nanoestrutura T-DNF(HEX).

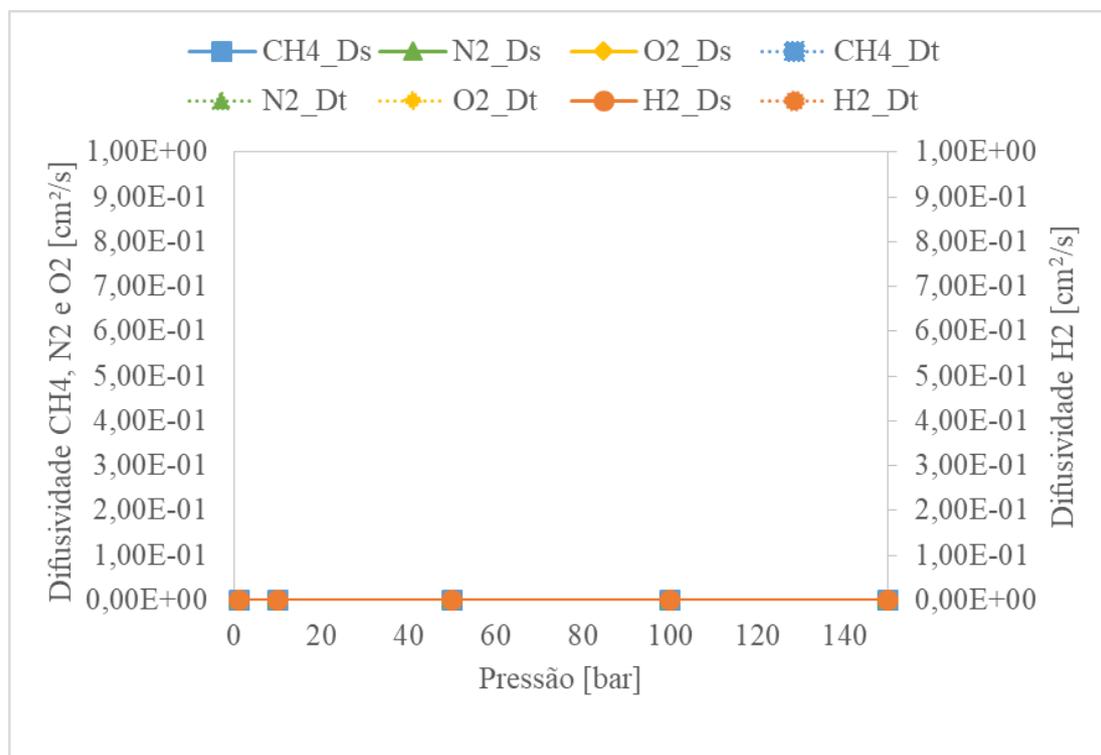


Figura 4.37 - Coeficientes de autodifusão (linha cheia) e difusão de transporte (linha tracejada) dos gases H₂, CH₄, N₂ e O₂ à 300 K na nanoestrutura T-DNF(SQR).

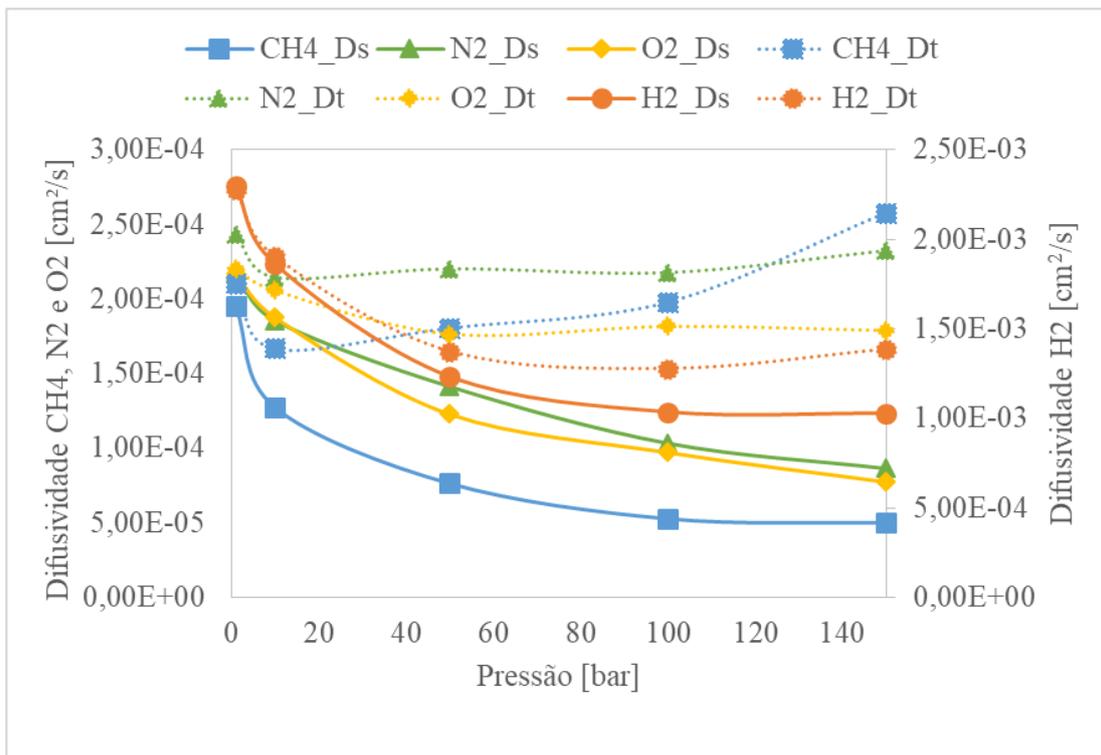


Figura 4.38 - Coeficientes de autodifusão (linha cheia) e difusão de transporte (linha tracejada) dos gases H₂, CH₄, N₂ e O₂ à 300 K na nanoestrutura DNF-AC (1,1,1).

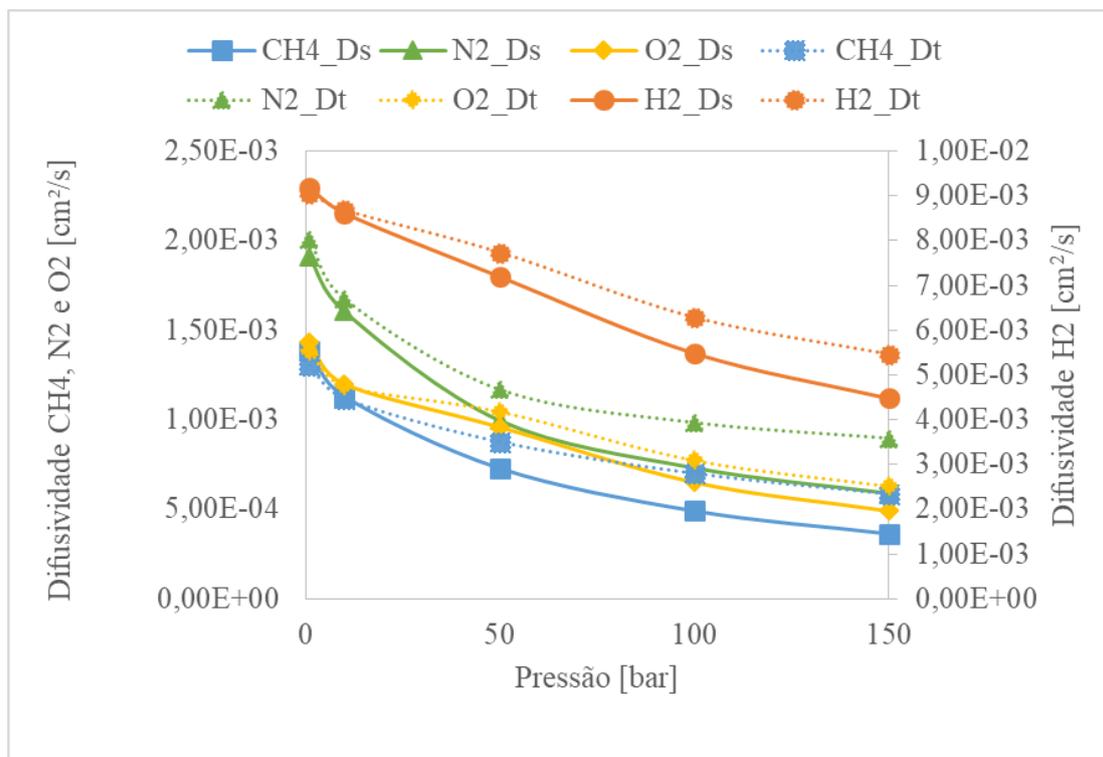


Figura 4.39 - Coeficientes de autodifusão (linha cheia) e difusão de transporte (linha tracejada) dos gases H₂, CH₄, N₂ e O₂ à 300 K na nanoestrutura DNF-AC (2,2,2).

A dependência da difusividade de transporte e do coeficiente de autodifusão com a quantidade de gás adsorvido é semelhante nas estruturas C24, C48B, P-DNF(HEX), P-DNF(SQR) e T-

DNF(HEX) (Figuras 4.30, 4.33, 4.34, 4.35 e 4.36). Nesses sólidos a D_s diminuiu com o aumento de gás enquanto a D_t aumenta para os quatro gases observados. As Figuras 4.31 e 4.32 mostram os sólidos C36 e C48A com comportamento distinto apenas para o H_2 nos quais há um decréscimo da D_t . Isso pode estar associado ao maior tamanho de poro e menor densidade dessas duas estruturas. Os nanomateriais do tipo DNF-AC (Figuras 4.38 e 4.39) também tiveram os coeficientes de autodifusão diminuindo com o aumento da pressão, entretanto, o DNF-AC(1,1,1) apresentou D_t praticamente constante enquanto o DNF-AC(2,2,2) demonstrou decréscimo na difusão de transporte. O comportamento observado para esses materiais de carbono já havia sido reportado para zeólitas e redes metalorgânicas (MOFs) nos trabalhos de Skoulidas e Sholl (2003).

Devido aos maiores tamanhos de poros, as estruturas DNF-AC(2,2,2) e C36 possuem elevados coeficientes de autodifusão. Os sólidos C48A, C48B e C24 possuem tamanhos semelhantes de poros, entretanto a menor densidade e maior porosidade do sólido C48A pode explicar os maiores valores de difusividade. A nanoestrutura DNF-AC(1,1,1) possui poros maiores que os últimos três fulerenos mencionados e densidade não muito diferente ($0,602 \text{ g/cm}^3$ em comparação a $0,561 \text{ g/cm}^3$ do C48A e $0,76 \text{ g/cm}^3$ aproximadamente do C48B e C24). Entretanto, seus poros formam canais permitindo o deslocamento majoritariamente em apenas uma direção (discussão na próxima seção) que poderia explicar as difusividades nessa estrutura serem menores que o esperado pelas suas propriedades. Afim de ilustrar esse comportamento, as Figuras 4.40 a 4.43 apresentam as difusividades dos gases metano, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio em cada estrutura respectivamente.

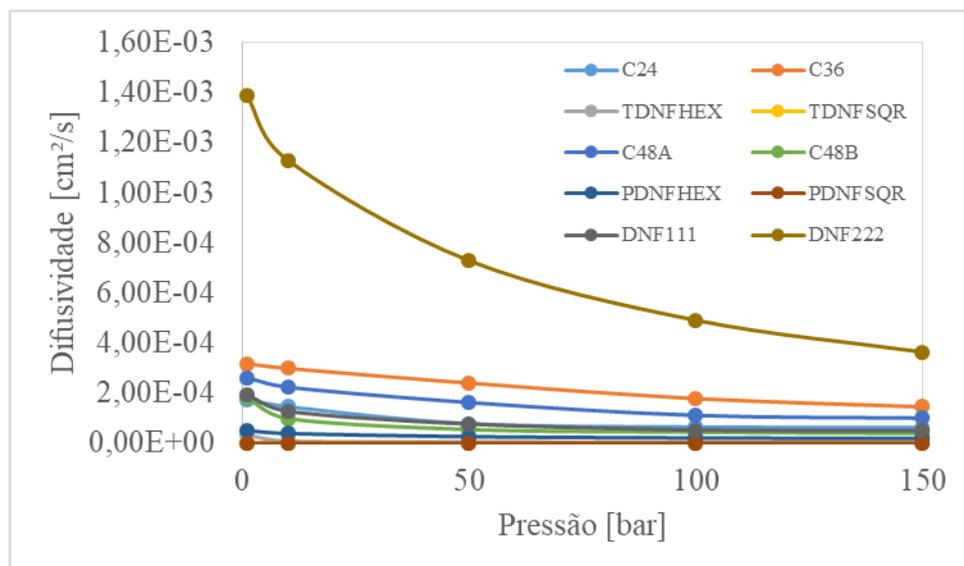


Figura 4.40 – Coeficientes de autodifusão do metano à 300 K nos sólidos estudados.

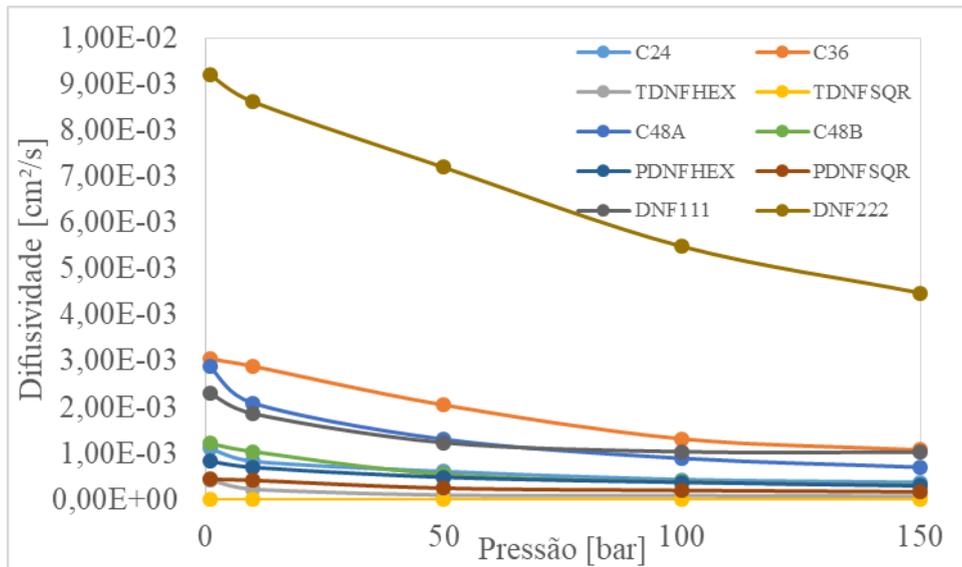


Figura 4.41 - Coeficientes de autodifusão do hidrogênio à 300 K nos sólidos estudados.

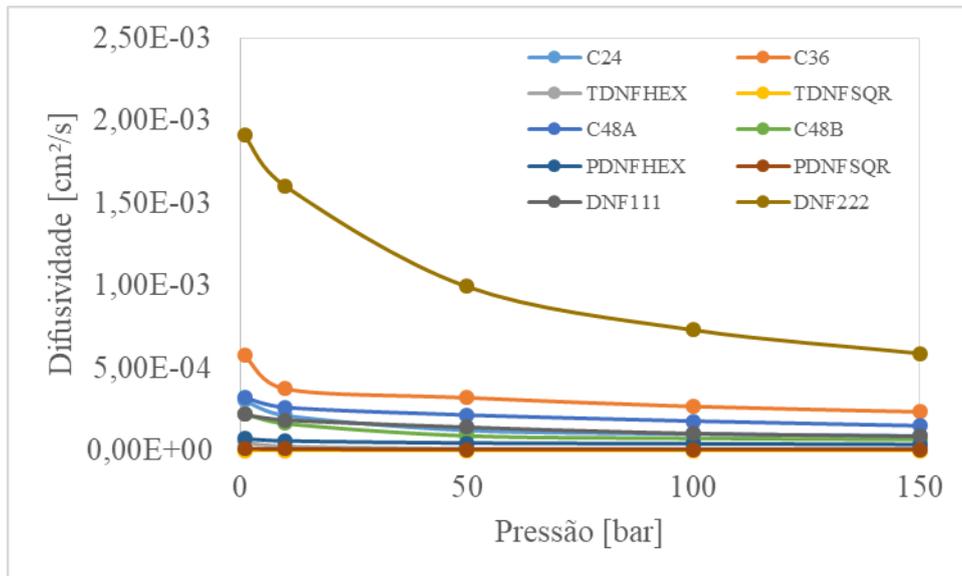


Figura 4.42 - Coeficientes de autodifusão do nitrogênio à 300 K nos sólidos estudados.

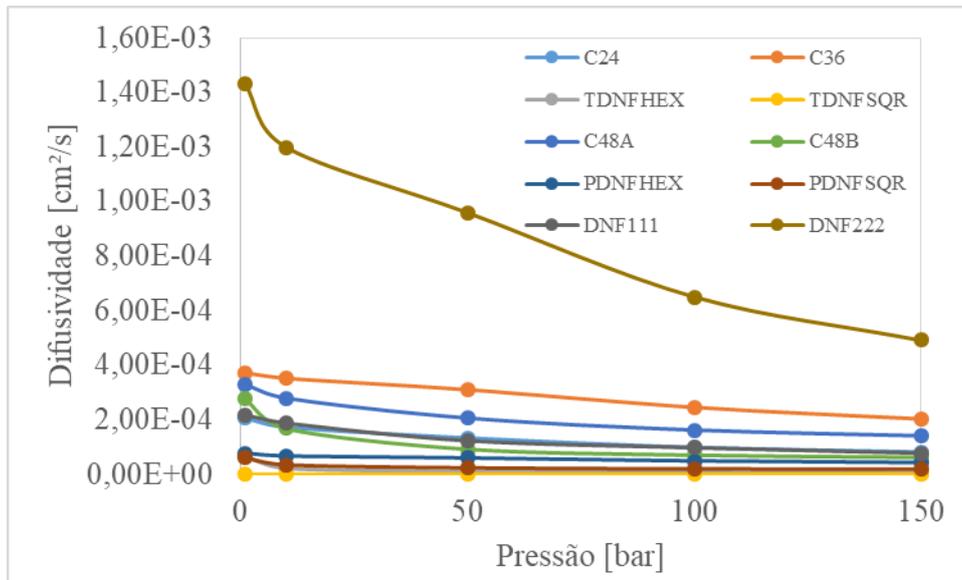


Figura 4.43 - Coeficientes de autodifusão do oxigênio à 300 K nos sólidos estudados.

Selecionou-se três estruturas para avaliar quantitativamente a anisotropia da difusão. As Figuras 4.44, 4.45 e 4.46 apresentam os coeficientes de autodifusão médios e suas componentes (direções x , y e z), nos sólidos C36, T-DNF(HEX) e DNF-AC(2,2,2) respectivamente.

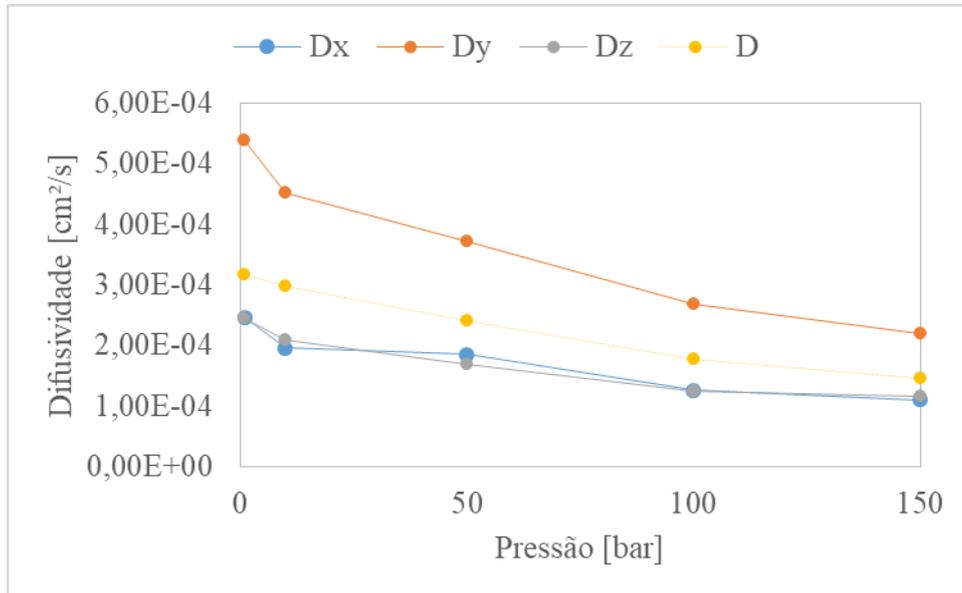


Figura 4.44 - Coeficiente de autodifusão (linha tracejada) do gás CH_4 à 300K e suas componentes x , y e z (linha cheia) na estrutura C36.

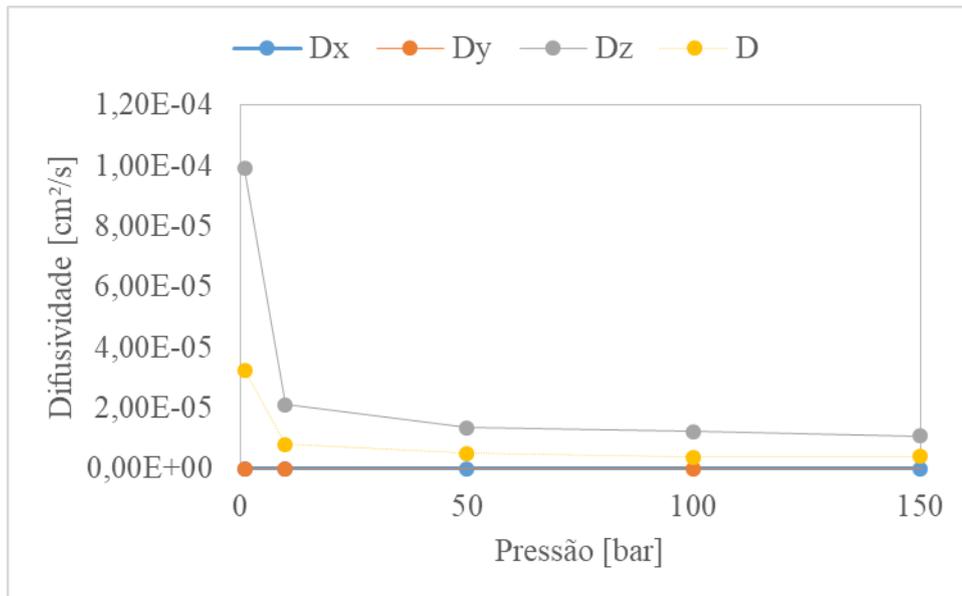


Figura 4.45 - Coeficiente de autodifusão (linha tracejada) do gás CH₄ à 300K e suas componentes x, y e z (linha cheia) na estrutura T-DNF(HEX).

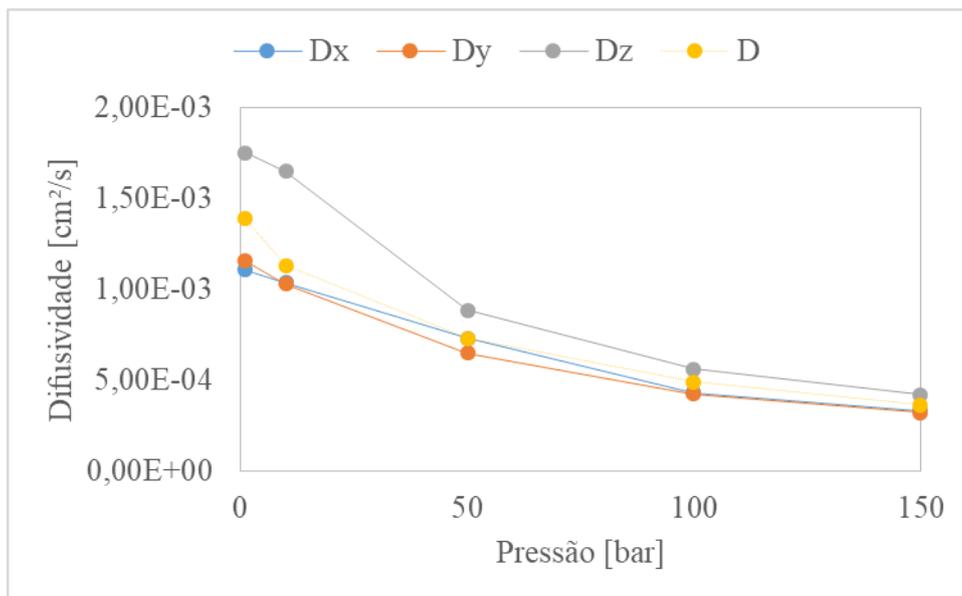


Figura 4.46 - Coeficiente de autodifusão (linha tracejada) do gás CH₄ à 300K e suas componentes x, y e z (linha cheia) na estrutura DNF-AC(2,2,2).

Os três sólidos apresentaram difusão quantitativamente maior em uma das direções. Na estrutura C36 (Figura 4.44) a difusão é significativamente maior na direção y. O sólido T-DNF(HEX) (Figura 4.45) apresentou difusão praticamente apenas na direção z. Enquanto, o DNF-AC(2,2,2) demonstrou maior difusividade na direção z aproximando-se da difusividade nas outras direções com o aumento da pressão.

4.4 CÁLCULO DAS SELETIVIDADES

As seletividades ideais para as misturas gasosas hidrogênio/metano e nitrogênio/oxigênio nos diferentes materiais foram estimadas, conforme descrito na Seção 3.3. Os resultados são apresentados nas Figuras 4.47 a 4.52. Optou-se por não mostrar os resultados para os materiais derivados dos poliaromáticos, visto que, possuem permeabilidades e seletividades muito baixas.

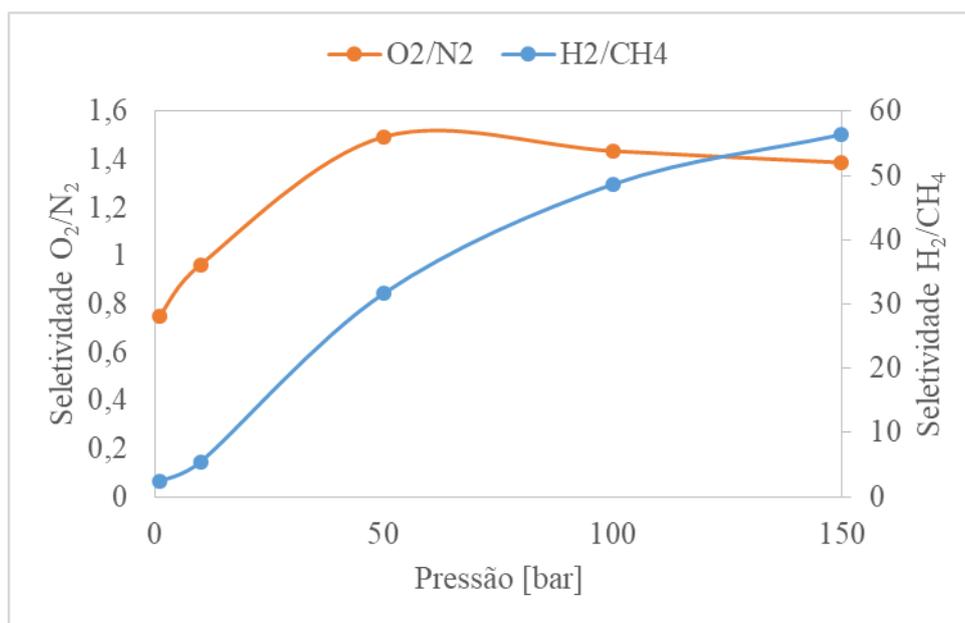


Figura 4.47 - Seletividades das misturas gasosas à 300 K para a estrutura C24. Linhas são usadas apenas para facilitar a visualização dos dados.

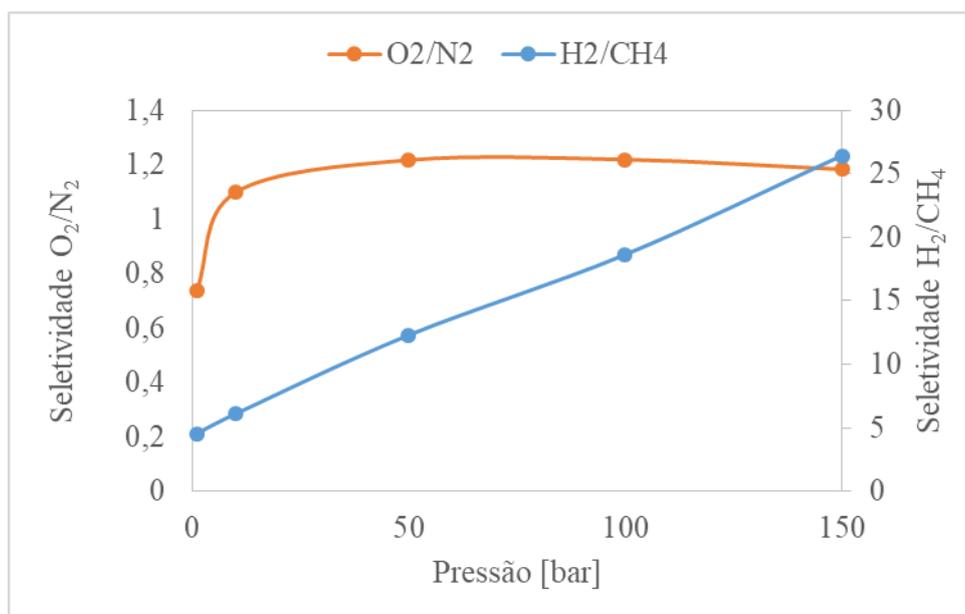


Figura 4.48 - Seletividades das misturas gasosas à 300 K para a estrutura C36. Linhas são usadas apenas para facilitar a visualização dos dados.

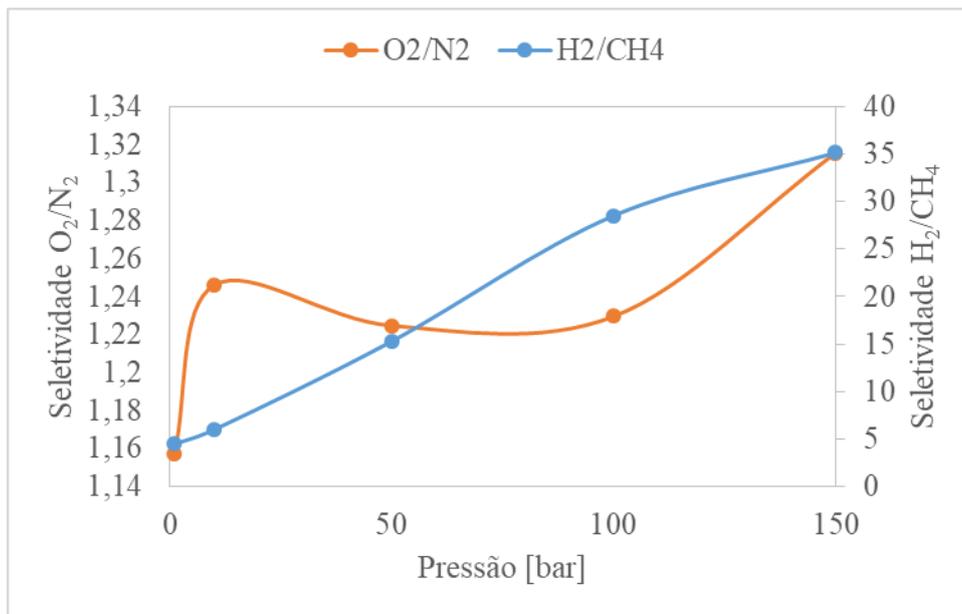


Figura 4.49 - Seletividades das misturas gasosas à 300 K para a estrutura C48A. Linhas são usadas apenas para facilitar a visualização dos dados.

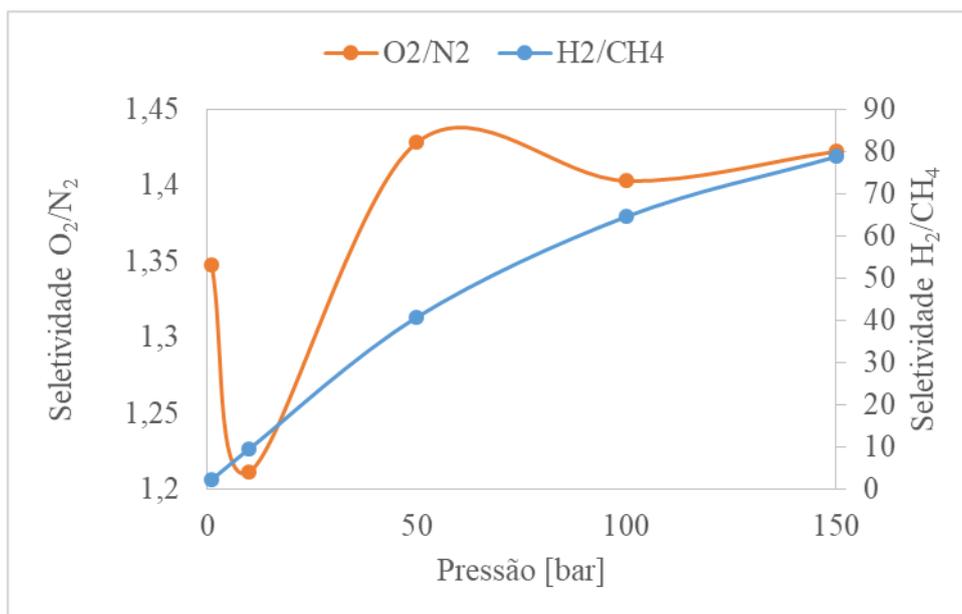


Figura 4.50 - Seletividades das misturas gasosas à 300 K para a estrutura C48B. Linhas são usadas apenas para facilitar a visualização dos dados.

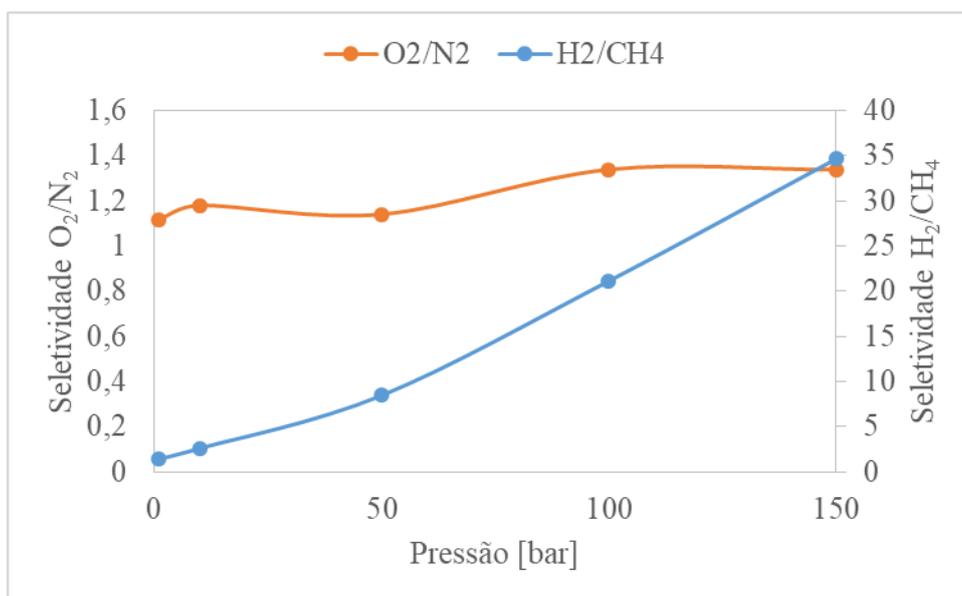


Figura 4.51 - Seletividades das misturas gasosas à 300 K para a estrutura DNF-AC(1,1,1). Linhas são usadas apenas para facilitar a visualização dos dados.

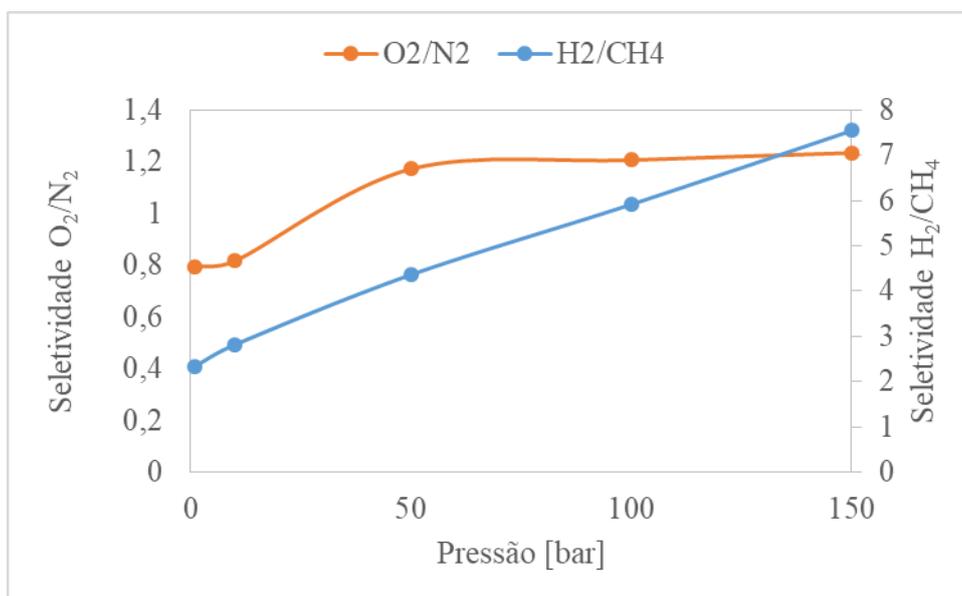


Figura 4.52 - Seletividades das misturas gasosas à 300 K para a estrutura DNF-AC(2,2,2). Linhas são usadas apenas para facilitar a visualização dos dados.

Nenhuma das estruturas estudadas apresentou seletividade significativa para a mistura oxigênio/nitrogênio. Os maiores valores ficaram próximos de 1,4 indicando que esses materiais não são adequados para separar essa mistura. Apesar de adsorver quantidades distintas desses gases o

diâmetro cinético próximo das moléculas e tamanhos de poros grandes das estruturas em comparação aos gases, fazem dos nanomateriais pouco adequados para separar esse tipo de mistura.

Já no caso da mistura hidrogênio/metano, a seletividade em todas as estruturas cresceu com o aumento da pressão levando a fatores de separação próximos de 80. Afim de investigar quais estruturas performaram melhor, a Figura 4.53 apresenta as seletividades dessa mistura nas seis nanoestruturas. De certa forma, as seletividades seguem a ordem inversa do tamanho de poro. Apesar de inicialmente observar-se que as maiores seletividades são das estruturas C48A e C36 com o aumento da pressão, as estruturas C48B e C24 que possuem os menores tamanhos de poros (11-13 Å e 6-13 Å respectivamente) passam a ter maiores fatores de separação. Os maiores tamanhos de poros e áreas superficiais do C36 e do DNF-AC(2,2,2) (8-15,5 Å e 20-24 Å respectivamente) apresentaram menores seletividades. Isso pode ser explicado pelo fato de que o tamanho relativamente grande de poro não “seleciona” as moléculas de tamanhos distintos levando a menores fatores de separação.

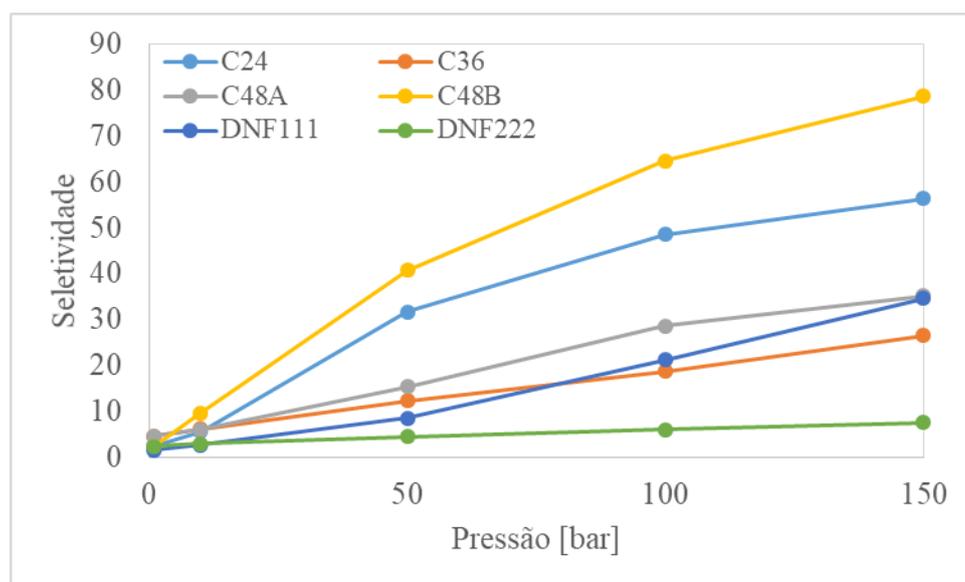


Figura 4.53 - Seletividades da mistura gasosa de H₂ e CH₄ à 300 K.

Apesar dos resultados de seletividade indicarem que esses materiais não são adequados para separar misturas de O₂ e N₂, eles apresentaram valores promissores na separação de H₂ e CH₄. A seletividade das misturas gasosas hidrogênio/metano e nitrogênio/oxigênio foi reportada para diversos materiais na literatura. Para a mistura O₂/N₂ obtiveram-se membranas poliméricas com valores de seletividade próximos de 20 (BERNARDO; DRIOLI; GOLEMME, 2009) e membranas a base de carbono, seletividade de 8 (ISMAIL; DAVID, 2001). Na mistura de H₂/CH₄ as seletividades encontradas são maiores, aproximadamente 40 em estruturas a base de grafeno e até 70 em membranas poliméricas (JIAO; XU, 2015; YANG; ACHENIE, 2018).

CAPÍTULO 5 | CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

As estruturas apresentadas nesse estudo já tiveram suas propriedades estruturais, mecânicas e eletrônicas investigadas, mostrando uma combinação de características bem interessante para o desenvolvimento de novos dispositivos nanométricos e materiais funcionais compósitos. Esse trabalho amplia o entendimento sobre essas novas classes de materiais a base de carbono, elucidando as propriedades de equilíbrio (isotermas de adsorção) e de transporte (coeficientes de difusão) quando em contato com gases.

Os sólidos derivados dos fulerenos porosos por apresentarem características estruturais semelhantes (por exemplo, área superficial e tamanho de poros), demonstraram comportamento similar na adsorção. As estruturas obtidas através da interconexão dos nanofilamentos derivados das moléculas poliaromáticas adsorveram menor quantidade de gás enquanto as outras nanoestruturas baseadas em DNTs adsorveram quantidades próximas aos fulerenos porosos. Os coeficientes de difusão tiveram seus maiores valores nos sólidos com maior tamanho de poro e menor densidade como era de se esperar. As quantidades de gás adsorvido são bastante significativas em alguns dos materiais estudados, se mostrando próximas ou superiores aos observados em outros materiais baseados em carbono reportados na literatura.

As propriedades investigadas permitiram estimar o desempenho dessas nanoestruturas em processos de separação de misturas de gases como metano/hidrogênio e oxigênio/nitrogênio através de estimativas da permeabilidade e seletividade. De forma geral, os resultados mostram que os fulerenos porosos formam estruturas capazes de separar misturas de hidrogênio/metano, mas não possuem características adequadas para separar a mistura oxigênio/nitrogênio. Entre os nanofilamentos nenhum dos poliaromáticos demonstrou valores significativos para nenhuma das misturas. Já os nanofilamentos do tipo DNF-AC demonstrou valores promissores para mistura hidrogênio/metano e falhou, assim como os PF, na mistura nitrogênio/oxigênio. Mesmo não atingindo valores significativos para separar os gases O_2 e N_2 esses materiais são alternativas promissoras para separar inúmeras outras misturas gasosas como é o caso do CH_4 e H_2 . Os maiores poros destes materiais poderiam ser propícios à separação de gases mais adsorvíveis e de maior peso molecular, de interesse prático, como olefinas, óxidos de enxofre, entre outros.

De qualquer forma, os resultados apresentados ampliam nosso entendimento sobre esta classe de nanoestruturas. Os trabalhos anteriores exploraram suas propriedades estruturais, mecânicas e eletrônicas. Em suma, estes apresentam propriedades de adsorção e de difusão similares a outros materiais da classe, mas uma relação resistência/leveza muito superior e um comportamento

mecânico sob tensão bem diferente; ou seja, estes nanomateriais são porosos como uma zeólita, mais resistentes que o aço, e leves como polímeros. A combinação destas propriedades pode fazer a diferença no desenvolvimento de novas tecnologias, quando exploradas de forma sinérgica. Este é o grande trunfo da nanotecnologia – combinar propriedades interessantes de diferentes classes de materiais buscando viabilizar a criação de novos dispositivos e sistemas únicos.

Para trabalhos futuros poderão ser explorados inúmeros fatores, entre eles:

- Investigação da influência da temperatura nas propriedades de adsorção e difusão.
- Estudo da adsorção e difusão de misturas gasosas.
- Estudo da capacidade de adsorção e propriedades de transporte dessas nanoestruturas com outros gases de interesse.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BERNARDO, P.; CLARIZIA, G. 30 Years of Membrane Technology for Gas Separation. **The Italian association of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 32, p. 1999–2004, 2013.
- BERNARDO, P.; DRIOLI, E.; GOLEMME, G. Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art P. [s. l.], p. 4638–4663, 2009.
- CEROFOLINI, G. F.; RUDZINSKI, W. Theoretical Principles of Single- and Mixed-Gas Adsorption Equilibria on Heterogeneous Solid Surfaces. **Equilibria and dynamics of gas adsorption on heterogeneous solid surfaces**, [s. l.], v. 104, p. 1–103, 1997.
- CHENG, A.; STEELE, W. A. Computer simulation of ammonia on graphite . I . Low temperature structure of monolayer and bilayer films computer simulation of ammonia on graphite . I . Low temperature structure of monolayer and bilayer films. [s. l.], v. 3858, n. May 2013, 1990.
- CHOI, P. S. et al. A review: Methane capture by nanoporous carbon materials for automobiles. **Carbon Letters**, [s. l.], v. 17, n. 1, p. 18–28, 2016.
- COHEN-TANUGI, D.; GROSSMAN, J. C. Water desalination across nanoporous graphene. **Nano Letters**, [s. l.], v. 12, n. 7, p. 3602–3608, 2012.
- COLUCI, V. R. et al. Mechanical properties of carbon nanotube networks by molecular mechanics and impact molecular dynamics calculations. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, [s. l.], v. 75, n. 7, p. 1–7, 2007.
- CORNELL, W. D. et al. A Second Generation Force Field for the Simulation of Proteins, Nucleic Acids, and Organic Molecules. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 117, n. 19, p. 5179–5197, 1995. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja00124a002>>
- CUSSLER, E. L. **Fundamentals of Mass Transfer**. [s.l: s.n.].
- DEMINGOS, P. G.; MUNIZ, A. R. Carbon nanofibers from polycyclic aromatic hydrocarbon molecules. **Carbon**, [s. l.], v. 140, p. 644–652, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.09.022>>
- DO, D. D. **Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics**. [s.l: s.n.]. v. 2
- DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; SAITO, R. Physics of carbon nanotubes. **Carbon**, [s. l.], v. 33, n. 7, p. 883–891, 1995. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0008622395000178>>
- FITZGIBBONS, T. C. et al. Benzene-derived carbon nanofibers. **Nature Materials**, [s. l.], v. 14, n. 1, p. 43–47, 2015.
- FRENKEL, D.; SMIT, B. **Understanding molecular simulation: from algorithms to applications**, 2002. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/PHTOAD/v50/i7/p66/s1&Agg=doi>>
- GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, [s. l.], v. 6, n. 3, p. 183–191, 2007. Disponível em: <<http://www.nature.com/articles/nmat1849>>
- GOH, K. et al. **Carbon nanomaterials for advancing separation membranes: A strategic perspective**, 2016.
- HARRIS, P. J. F.; LIU, Z.; SUENAGA, K. Imaging the atomic structure of activated carbon. **Journal of Physics Condensed Matter**, [s. l.], v. 20, n. 36, p. 1–5, 2008.
- HELBÆK, M. et al. Self-diffusion coefficients of methane or ethane mixtures with hydrocarbons at high pressure by NMR. **Journal of Chemical and Engineering Data**, [s. l.], v. 41, n. 3, p. 598–603, 1996.
- HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A. G. **Inorganic Chemistry**. [s.l: s.n.].
- HUMMER, G.; RASAIHA, JAYENDRAN C.; NOWORYTA, J. P. Water conduction through the hydrophobic channel of a carbon nanotube. **Nature**, [s. l.], v. 414, n. November, p. 188–190, 2001.
- IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. **Nature**, [s. l.], v. 363, n. 6430, p. 603–605, 1993. Disponível em: <<http://www.nature.com/articles/363603a0>>
- ISMAIL, A. F.; DAVID, L. I. B. **A review on the latest development of carbon membranes for gas separation**, 2001.
- ISMAIL, A. F.; KHULBE, K. C.; MATSUURA, T. **Gas separation membranes: Polymeric and inorganic**. [s.l: s.n.].

JANKOWSKA, H. et al. *Active Carbon*. [s. l.], v. 38, n. 12, p. 14260, 1970.

JIAO, S.; XU, Z. Selective gas diffusion in graphene oxides membranes: A molecular dynamics simulations study. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [s. l.], 2015.

JORGENSEN, W. L.; MAXWELL, D. S.; TIRADO-RIVES, J. Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 118, n. 45, p. 11225–11236, 1996. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja9621760>>

KELLER, JÜRGEN U.; STAUDT, R. **Gas adsorption equilibria: Experimental methods and adsorptive isotherms**. [s.l: s.n.].

KHAN, F. I.; GHOSHAL, A. K. Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air. **Loss Prevention in the process industries**, [s. l.], v. 13, p. 527–545, 2000.

KROTO, H. W.; ALLAF, A. W.; BALM, S. P. C60: Buckminsterfullerene. **Chemical Reviews**, [s. l.], n. ii, 1991.

LIM, S. Y.; TSOTSIS, T. T.; SAHIMI, M. Molecular simulation of diffusion and sorption of gases in an amorphous polymer. **Journal of Chemical Physics**, [s. l.], 2003.

LIU, B. et al. Enhanced Adsorption Selectivity of Hydrogen/Methane Mixtures in Metal–Organic Frameworks with Interpenetration: A Molecular Simulation Study. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 112, n. 26, p. 9854–9860, 2008. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp802343n>>

LIU, Y. C. et al. Dual diffusion mechanism of argon confined in single-walled carbon nanotube bundles. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s. l.], v. 12, n. 25, p. 6632–6640, 2010.

LU, G.; ZHAO, X. **Nanoporous Materials: Science and Engineering**. [s.l: s.n.]. v. 9 Disponível em: <<http://ebooks.worldscinet.com/ISBN/9781860946561/9781860946561.html>>

LU, Q.; ZHAO, X. *Nanoporous materials science and engineering*. **Imperial College Press**, [s. l.], 2004. b.

LV, R.; CRUZ-SILVA, E.; TERRONES, M. Building complex hybrid carbon architectures by covalent interconnections: Graphene-nanotube hybrids and more. **ACS Nano**, [s. l.], v. 8, n. 5, p. 4061–4069, 2014.

METROPOLIS, N.; ULAM, S. The Monte Carlo Method. [s. l.], v. 44, n. 247, p. 335–341, 2008.

MOHAN, M. et al. Hydrogen storage in carbon materials—A review. **Energy Storage**, [s. l.], v. 1, n. 2, p. e35, 2019.

MORRIS, R. E.; WHEATLEY, P. S. **Gas storage in nanoporous materials**, 2008.

MURALI, R. S.; SANKARSHANA, T.; SRIDHAR, S. Air separation by polymer-based membrane technology. **Separation and Purification Reviews**, [s. l.], v. 42, n. 2, p. 130–186, 2013.

NING, X.; KOROS, W. J. Carbon molecular sieve membranes derived from Matrimid® polyimide for nitrogen/methane separation. **Carbon**, [s. l.], v. 66, p. 511–522, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.09.028>>

PAUPITZ, R. et al. Fullerenes generated from porous structures. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, [s. l.], 2014.

PLIMPTON, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. **Journal of Computational Physics**, [s. l.], 1995.

RAPAPORT, D. C. **The Art of Molecular Dynamics Simulation**. [s.l: s.n.]. v. 2 Disponível em: <<http://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=iqDJ2hjqBMEC&oi=fnd&pg=PR9&dq=The+art+of+molecular+dynamics+simulation&ots=krIRqBdl2O&sig=l4zaeQ2Snz4KDWO2yFaqpKuRD4c%5Cnhttp://www.amazon.fr/Art-Molecular-Dynamics-Simulation/dp/05218>>

ROQUE-MALHERBE, R. M. A. **Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials**. [s.l: s.n.].

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**, 1984.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J. Separation process principles. **Choice Reviews Online**, [s. l.], v. 36, n. 09, p. 36-5112-36-5112, 1999. Disponível em: <<http://choicereviews.org/review/10.5860/CHOICE.36-5112>>

SHAH, J. K. et al. Cassandra: An open source Monte Carlo package for molecular simulation.

Journal of Computational Chemistry, [s. l.], p. 1727–1739, 2017.

SHOLL, A. I. S. and D. S. Direct Tests of the Darken Approximation for Molecular Diffusion in Zeolites Using Equilibrium Molecular Dynamics. **The Journal of Physical Chemistry B**, [s. l.], v. 105, n. 16, 2001.

SILVEIRA, J. F. R. V. et al. Nanoporous carbon superstructures based on covalent bonding of porous fullerenes. **Carbon**, [s. l.], v. 130, p. 424–432, 2018.

SILVEIRA, J. F. R. V.; MUNIZ, A. R. Functionalized diamond nanothreads from benzene derivatives. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s. l.], v. 19, n. 10, p. 7132–7137, 2017.

SILVEIRA, J. F. R. V.; MUNIZ, A. R. Diamond nanothread-based 2D and 3D materials: Diamond nanomeshes and nanofoams. **Carbon**, [s. l.], v. 139, p. 789–800, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.07.021>>

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and Applied Chemistry**, [s. l.], v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985. Disponível em: <<http://www.degruyter.com/view/j/pac.1985.57.issue-4/pac198557040603/pac198557040603.xml>>

SKOULIDAS, A. I.; SHOLL, D. S. Transport diffusivities of CH₄, CF₄, He, Ne, Ar, Xe, and SF₆ in silicalite from atomistic simulations. **Journal of Physical Chemistry B**, [s. l.], 2002.

SKOULIDAS, A. I.; SHOLL, D. S. Molecular Dynamics Simulations of Self-Diffusivities, Corrected Diffusivities, and Transport Diffusivities of Light Gases in Four Silica Zeolites to Assess Influences of Pore Shape and Connectivity. **Journal of Physical Chemistry A**, [s. l.], v. 107, n. 47, p. 10132–10141, 2003.

SMIT, B.; MAESEN, T. Molecular Simulations of Zeolites : Adsorption , Diffusion , and Shape Selectivity Molecular Simulations of Zeolites : Adsorption , Diffusion , and Shape. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 108, n. 10, p. 4125–4184, 2008.

STUART, S. J.; TUTEIN, A. B.; HARRISON, J. A. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions. **The Journal of Chemical Physics**, [s. l.], v. 112, n. 14, p. 6472–6486, 2000. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.481208>>

STUKOWSKI, A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO-the Open Visualization Tool. **Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering**, [s. l.], v. 18, n. 1, 2010.

SUK, M. E.; ALURU, N. R. Water transport through ultrathin graphene. **Journal of Physical Chemistry Letters**, [s. l.], v. 1, n. 10, p. 1590–1594, 2010.

VAN DUIN, A. C. T. et al. ReaxFF: A reactive force field for hydrocarbons. **Journal of Physical Chemistry A**, [s. l.], 2001.

YANG, Q.; ACHENIE, L. E. K. Exploration of gas molecules transport in composite poly (4-methyl-2-pentyne) and carbon nanotubes employing molecular dynamics simulation. **Computational Materials Science**, [s. l.], 2018.

YANG, R. T. **Adsorbents - Fundamentals and Applications**. [s.l: s.n.].

YANG, Y.; CHIANG, K.; BURKE, N. Porous carbon-supported catalysts for energy and environmental applications: A short review. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 178, n. 1, p. 197–205, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2011.08.028>>

YE, H. et al. Nanoconfinement induced anomalous water diffusion inside carbon nanotubes. **Microfluidics and Nanofluidics**, [s. l.], v. 10, n. 6, p. 1359–1364, 2011.

ZDRAVKOV, B. D. et al. Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective. **Central European Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 5, n. 2, p. 385–395, 2007.