

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE TRANSPORTE  
DE MEMBRANAS DE CARBONO VIA SIMULAÇÕES  
DE DINÂMICA MOLECULAR**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**MATHEUS TEIXEIRA NOVÔA**

**PORTO ALEGRE, RS  
2020**



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE TRANSPORTE  
DE MEMBRANAS DE CARBONO VIA SIMULAÇÕES  
DE DINÂMICA MOLECULAR**

**MATHEUS TEIXEIRA NOVÔA**

Trabalho de Conclusão de curso apresentado como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro Químico.

**Orientador:**  
**Prof. André Rodrigues Muniz, Ph.D**

**Coorientador:**  
**Me. Augusto Mohr Christmann**

**PORTO ALEGRE, RS  
2020**

Novôa, Matheus T.

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE TRANSPORTE DE  
MEMBRANAS DE CARBONO VIA SIMULAÇÕES DE DINÂMICA  
MOLECULAR / Matheus Teixeira Novôa. -- 2020.

63 f.

Orientador: André Rodrigues Muniz, Ph.D

Coorientador: Augusto Mohr Christmann

Trabalho (Conclusão de curso) - Universidade Federal  
do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Departamento  
de Engenharia Química, Porto Alegre, BR-RS, 2020.

*Carbon Molecular Sieve Membranes, Autodifusão,  
Difusividade de Transporte, Difusividade Corrigida,  
Molecular Dynamics Simulations I. Muniz, André  
R., orient. II. Christmann, Augusto M.,  
coorient. III. Título.*

# Agradecimentos

Agradeço à toda minha família, especialmente aos meus pais, por todo apoio e compreensão dados por toda a minha trajetória até aqui. Também agradeço ao meu orientador e coorientador de TCC, por todo conhecimento, paciência e experiência passados. Por fim, também gostaria de prestar meus agradecimentos ao DEQUI e à UFRGS, pela capacitação de altíssima qualidade e por toda a infraestrutura fornecida.



# Resumo

As membranas de carbono são materiais capazes de realizar separações de misturas a nível atômico, através da diferença de diâmetros moleculares, o que as tornam bastante úteis para a separação de misturas gasosas. Esta capacidade se deve à dimensão dos seus poros que pode ser até mesmo menor que 0,6 nm. O objetivo deste trabalho é prever as propriedades de transporte de massa de modelos atomísticos de membranas de carbono derivadas de poliéterimida, utilizando simulações de dinâmica molecular. As trajetórias moleculares dos diferentes gases testados também foi analisada ao longo do tempo de simulação. As curvas do coeficiente de difusividade de transporte, corrigida e autodifusividade seguiram a tendência dos resultados obtidos na literatura, indicando que os modelos atomísticos propostos, descrevem, satisfatoriamente, as características estruturais desse material. As curvas de seletividade plotadas mostraram que tais modelos são capazes de prever a separação de misturas gasosas.

**Palavras-chave:** *Carbon Molecular Sieve Membranes, Autodifusão, Difusividade de Transporte, Difusividade Corrigida, Molecular Dynamics Simulations*



# Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>ix</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xi</b>
<b>Lista de Símbolos</b>	<b>xv</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Revisão Bibliográfica</b>	<b>3</b>
2.1 Membranas de Carbono . . . . .	3
2.1.1 Etapas de Produção . . . . .	5
2.1.1.1 Modificação do Suporte . . . . .	5
2.1.1.2 Revestimento Polimérico . . . . .	5
2.1.1.3 Pirólise . . . . .	6
2.2 Simulações de Dinâmica Molecular . . . . .	6
2.3 Simulação Molecular de Membranas de Carbono . . . . .	9
2.3.1 Modelos Atomísticos . . . . .	10
2.3.2 Simulação do Transporte de Gases . . . . .	13
2.3.2.1 Simulações NEMD . . . . .	14
2.3.2.2 Simulações EMD . . . . .	15
<b>3 Metodologia</b>	<b>21</b>
3.1 Modelagem do Material Estudado . . . . .	21
3.2 Construção dos Sistemas Gás-Sólido . . . . .	24
3.3 Potenciais Interatômicos . . . . .	24
3.4 Cálculo das Propriedades . . . . .	25
<b>4 Resultados e Discussão</b>	<b>31</b>
4.1 Visualização das trajetórias das moléculas . . . . .	31
4.2 Análise do deslocamento quadrático médio . . . . .	31
4.3 Cálculo de Propriedades . . . . .	36
4.3.1 Difusividades . . . . .	36
4.3.2 Seletividades . . . . .	39
<b>5 Conclusões e Trabalhos Futuros</b>	<b>41</b>
5.1 Conclusões . . . . .	41
5.2 Trabalhos Futuros . . . . .	42



# Lista de Figuras

Figura 2.1	Modelos tradicionais de membranas de carbono: a) <i>diamond path</i> (DP); b) <i>zigzag path</i> (ZP); c) <i>straight path</i> (SP) (FURUKAWA; NITTA, 2000). . . . .	11
Figura 2.2	Modelos de poros com diferentes tamanhos de abertura (GHOLAM-POUR; YEGANEHI, 2014). . . . .	12
Figura 2.3	Modelo formado pela união de fragmentos de grafite (HE et al., 2020)	12
Figura 2.4	Modelo de membrana de carbono constituído por fragmentos de folhas gráficas (BAHAMON et al., 2019) . . . . .	13
Figura 2.5	Exemplo de célula de simulação NEMD. O fluxo das moléculas gasosas se dá ao longo do eixo x. A célula é dividida em cinco regiões: H ( <i>high pressure</i> ), L ( <i>vacuum</i> ), M ( <i>membrane</i> ) e duas regiões B ( <i>buffer</i> ) (WU et al., 2008). . . . .	14
Figura 2.6	Exemplo de uma estrutura formada a partir de PPMS (SILVA, 2013).	19
Figura 3.1	Modelo atomístico de membrana de carbono derivada de poliéterimida (PEI) (HAMM et al., 2017b). . . . .	22
Figura 3.2	Modelo periódico de membrana de carbono com densidade de 1.0 g/cm <sup>3</sup> . Os átomos em cinza, vermelho e azul simbolizam, respectivamente, carbono, oxigênio e nitrogênio. a) Célula unitária; b) Detalhes do interior. . . . .	23
Figura 3.3	Modelo periódico de membrana de carbono com densidade de 1.2 g/cm <sup>3</sup> . Os átomos em cinza, vermelho e azul simbolizam, respectivamente, carbono, oxigênio e nitrogênio. a) Célula unitária; b) Detalhes do interior. . . . .	23
Figura 3.4	Parâmetros utilizados para o potencial de Lennard-Jones dos gases estudados, bem como suas respectivas cargas. As esferas em roxo, rosa e branco simbolizam, respectivamente, o metano, o átomo de hidrogênio e o centro de massa da molécula de hidrogênio. . . . .	26
Figura 3.5	Modificação feita no código fonte do LAMMPS. a) Código original. b) Código modificado. . . . .	27
Figura 3.6	Isoterma de adsorção da estrutura PEI-1.0. Pontos correspondem aos dados de simulação da tabela 3.2, e as linhas tracejadas ao modelo de Langmuir ajustado a cada caso. . . . .	27
Figura 3.7	Isoterma de adsorção da estrutura PEI-1.2. Pontos correspondem aos dados de simulação da tabela 3.2, e as linhas tracejadas ao modelo de Langmuir ajustado a cada caso. . . . .	28

Figura 4.1	Trajatórias de três moléculas de metano pelo interior da membrana de densidade $1,0 \text{ g/cm}^3$ , a pressão de 10 bar. À esquerda, as trajetórias das três moléculas sobrepostas. À direita, as trajetórias individuais de cada molécula. . . . .	32
Figura 4.2	Trajatórias de três moléculas de hidrogênio pelo interior da membrana de densidade $1,0 \text{ g/cm}^3$ , a pressão de 5 bar. À esquerda, as trajetórias das três moléculas sobrepostas. À direita, as trajetórias individuais de cada molécula. . . . .	32
Figura 4.3	Trajatórias de três moléculas de metano pelo interior da membrana de densidade $1,2 \text{ g/cm}^3$ , a pressão de 5 bar. À esquerda, as trajetórias das três moléculas sobrepostas. À direita, as trajetórias individuais de cada molécula. . . . .	33
Figura 4.4	Trajatórias de três moléculas de hidrogênio pelo interior da membrana de densidade $1,2 \text{ g/cm}^3$ , a pressão de 5 bar. À esquerda, as trajetórias das três moléculas sobrepostas. À direita, as trajetórias individuais de cada molécula. . . . .	33
Figura 4.5	Curva do MSD em função do tempo para os gases na estrutura PEI-1.0. As linhas coloridas indicam resultados para diferentes quantidades de moléculas utilizadas, conforme legenda. As retas contínuas, tracejadas e pontilhadas indicam, respectivamente, os regimes fickiano, <i>single-file</i> e balístico, descritos na seção 2.3.2.2. . . . .	34
Figura 4.6	Curva do MSD em função do tempo para os gases na estrutura PEI-1.2. As linhas coloridas indicam resultados para diferentes quantidades de moléculas utilizadas, conforme legenda. As retas contínuas, tracejadas e pontilhadas indicam, respectivamente, os regimes fickiano, <i>single-file</i> e balístico, descritos na seção 2.3.2.2. . . . .	35
Figura 4.7	Curvas das difusividades de transporte ( $D_t$ ), corrigida ( $D_c$ ) e auto-difusão ( $D_s$ ) em relação ao número de moléculas na estrutura PEI-1.0.	37
Figura 4.8	Curvas das difusividades de transporte ( $D_t$ ), corrigida ( $D_c$ ) e auto-difusão ( $D_s$ ) em relação ao número de moléculas na estrutura PEI-1.2.	38
Figura 4.9	Seletividades ideais calculadas em função da pressão. As curvas em azul e vermelho se referem, respectivamente às estruturas PEI-1.0 e PEI-1.2. . . . .	39

# Lista de Tabelas

Tabela 3.1	Propriedades das membranas estudadas. . . . .	22
Tabela 3.2	Quantidades de moléculas utilizadas nas simulações . . . . .	25
Tabela 3.3	Parâmetros da isoterma de Langmuir dos sistemas simulados . . . . .	28



# Lista de Símbolos

$\vec{a}$	Aceleração do átomo	$\text{\AA}/\text{ps}^2$
$\vec{F}_{ij}$	Força de interação entre dois átomos	$\text{eV}/\text{\AA}$
$\vec{v}$	Velocidade do átomo	$\text{\AA}/\text{ps}$
$B$	Constante de afinidade	—
$C$	Constante de conversão de energia	—
$c$	Concentração molar	$\text{mol}/\text{g}$
$D_c$	Coefficiente de difusividade corrigida	$\text{cm}^2/\text{s}$
$D_s$	Coefficiente de autodifusão	$\text{cm}^2/\text{s}$
$D_t$	Coefficiente de difusividade de transporte	$\text{cm}^2/\text{s}$
$E$	Constante de Proporcionalidade Balística	$\text{cm}^2/\text{s}^2$
$F$	Mobilidade <i>single-file</i>	$\text{cm}^2/\text{s}^{1/2}$
$f$	Fugacidade	—
$J$	Fluxo permeante	$\text{mol}/\text{\AA}^2\text{ps}$
$m$	Massa atômica	$\text{g}/\text{mol}$
$N_A$	Número de Avogadro	$\text{molec}/\text{mol}$
$Nm$	Número total de moléculas do sistema	—
$P$	Pressão	$\text{bar}$
$P_e$	Permeabilidade	$\text{mol} \cdot \text{cm}^2/\text{g} \cdot \text{bar} \cdot \text{s}$
$Q_m$	Concentração de saturação	$\text{mol}/\text{g}$
$r_c$	<i>Cutoff</i> da distância entre dois átomos	$\text{\AA}$
$r_{ij}$	Distância entre os átomos $i$ e $j$	$\text{\AA}$

$S$	Seletividade	–
$T$	Temperatura	K
$t$	Tempo	ps
$U$	Energia Interna	eV
$V$	Volume	Å <sup>3</sup>
$x$	Composição da fase adsorbato	–
$y$	Composição da fase <i>bulk</i>	–

### Letras Gregas

$\alpha_{A/B}$	Seletividade ideal	–
$\mathcal{O}$	Ordem de grandeza	–
$\Phi_p$	Diâmetro de Poro	nm
$\rho$	Densidade molar	mol/Å <sup>3</sup>
$\sigma$	Distância de Equilíbrio	Å
$\varepsilon$	Parâmetro de LJ para a intensidade das interações	eV

### Sobrescritos

$L$	L-ésima subcélula de simulação
-----	--------------------------------

### Siglas

CA	Acetato de Celulose
CMSM	<i>Carbon Molecular Sieve Membranes</i>
DP	<i>Diamond Path</i>
EMD	<i>Equilibrium Molecular Dynamics</i>
GCMC	<i>Grand Canonical Monte Carlo</i>
LAMMPS	<i>Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator</i>
LJ	Lennard-Jones

MD	<i>Molecular Dynamics</i>	
MSD	<i>Mean Square Displacement</i>	cm <sup>2</sup>
NaPSIG	<i>Nanomaterials and Process Simulation Group</i>	
NEMD	<i>Nonequilibrium Molecular Dynamics</i>	
PAN	Poliacrilonitrila	
PEI	Poliéterimida	
PEI-1.0	Modelo atomístico de membrana de carbono a base de poliéterimida com densidade de 1,0 g / cm <sup>3</sup>	
PEI-1.2	Modelo atomístico de membrana de carbono a base de poliéterimida com densidade de 1,2 g / cm <sup>3</sup>	
PFA	Álcool Polifurfurílico	
PI	Poliimida	
PVDC	Cloreto de Polivinilideno	
SP	<i>Straight Path</i>	
ZP	<i>Zigzag Path</i>	



# Capítulo 1

## Introdução

As membranas de peneira molecular de carbono (*carbon membrane molecular sieves*) possuem um grande potencial de aplicação na indústria química, particularmente na separação de misturas gasosas. Uma alta eficiência pode ser obtida, devido à dimensão de seus poros, que está na mesma ordem de grandeza do diâmetro cinético dos gases. Além disso, esse material apresenta uma maior resistência mecânica e térmica que as membranas poliméricas, que possuem limitação de seu uso a dadas temperaturas e pressões. As membranas de carbono também possuem maior estabilidade química, em relação às membranas poliméricas. No entanto, ainda não se possui um entendimento completo sobre como a estrutura porosa influencia as propriedades de separação desses materiais.

As simulações de dinâmica molecular (MD) têm a capacidade de reproduzir sistemas materiais em nível atômico e, através delas, é possível estudar os fenômenos que ocorrem nessa escala, assim como quantificar propriedades em macroescala que podem ser observadas em laboratório. Para reproduzir corretamente fenômenos em um certo material, é preciso desenvolver um modelo atomístico, que consiste em criar uma parcela representativa do material, com uma descrição realística em termos de estrutura molecular.

O objetivo desse trabalho é, a partir de simulações MD prever as propriedades de transporte de diferentes gases em modelos atomísticos de membrana de carbono derivados da pirólise de poliéterimida, desenvolvidos em um estudo anterior. Também serão analisadas as trajetórias das moléculas dos diferentes gases pelo interior da estrutura porosa, de modo a observar melhor os mecanismos de transporte. Por fim,

para analisar a capacidade de separação dos modelos propostos, serão analisadas suas seletividades ideais.

# Capítulo 2

## Revisão Bibliográfica

### 2.1 Membranas de Carbono

No começo dos anos 60, o advento das membranas sintéticas tornaram possíveis, uma gama de processos industriais. As membranas poliméricas, por exemplo, apresentaram propriedades bastante promissoras nos processos de separação de misturas gasosas. No entanto, elas mostravam-se pouco resistentes a altas temperaturas e pressões, além de baixa resistência química. Já nos anos 70, através do processo de pirólise de membranas poliméricas, foram sintetizadas as primeiras membranas de carbono. Membranas de carbono são membranas inorgânicas, sintetizadas a partir de precursores orgânicos, através do processo de pirólise. Estas apresentam, não só grande capacidade de separação, mas também grande resistência a altas temperaturas e pressões, e alta estabilidade química. Além das propriedades já mencionadas, estas funcionam como peneiras moleculares, o que lhes conferem alta seletividade na separação de gases. Por essa razão elas são conhecidas como membranas de peneira molecular de carbono (*carbon molecular sieve membranes - CMSM*) (HAMM et al., 2017a). Estas membranas de carbono possuem uma vasta gama de aplicações em potencial, como a separação dos componentes do ar ( $N_2$  e  $O_2$ ); obtenção do hidrogênio vindo, tanto de gás de síntese, quanto da purificação do metano; separação de alcanos e alcenos, como propeno e propano; entre muitas outras (ISMAIL; DAVID, 2001).

A estrutura porosa das membranas de carbono são formadas a partir de defeitos estruturais causados pelo processo de pirólise, localizados nas regiões microcristalinas do material polimérico. Quanto à dimensão, os poros originados neste processo são

classificados em microporos ( $0.6 < \Phi_p < 2$  nm) e ultramicroporos ( $\Phi_p < 0.6$  nm). Os microporos são responsáveis pelo processo de sorção, enquanto que os ultramicroporos são responsáveis pelo processo de peneira molecular. Estas duas características dos poros das membranas de carbono conferem-na alta permeabilidade e seletividade.

As membranas de carbono são divididas em duas categorias principais: suportadas e não suportadas. As suportadas são subdivididas em folha plana e tubular, enquanto que as não suportadas são subdivididas em folha plana, fibra oca e capilar. As membranas suportadas consistem de duas camadas sobrepostas, uma responsável pela operação de separação e outra pelo suporte mecânico. Estas destacam-se por possuírem propriedades mecânicas superiores e camadas de separação mais finas, características desejáveis para aplicação industrial (HAMM et al., 2017a). A camada de suporte desempenha um papel importante na produção das membranas, pois sua rugosidade e estrutura de poros, influenciam na distribuição de tamanhos dos poros final da membrana. Suportes com grandes diâmetros de poros ( $> 2000$  Å) apresentam uma superfície mais rugosa. A utilização deste tipo de material, como suporte, leva a síntese de membranas de menor qualidade, devido à maior presença de defeitos interfaciais. Idealmente, procura-se utilizar suportes com baixa rugosidade, porém, materiais com essas propriedades são mais caros, devido à maior dificuldade da sua produção.

A transferência de massa em membranas é regida por diferentes mecanismos, os quais podem ter mais ou menos influência dependendo da dimensão dos poros da estrutura. O transporte gasoso em membranas macro ( $\Phi_p > 50$  nm) e mesoporosas ( $2 < \Phi_p < 50$  nm), por exemplo, são governados pelo fluxo viscoso e a difusão de Knudsen, respectivamente. Já para estruturas micro e ultramicroporosas, os mecanismos atuantes são a adsorção seletiva (ou difusão de superfície) e a peneira molecular, respectivamente. Estes dois últimos ocorrem com mais frequência em membranas de carbono, por estas serem majoritariamente constituídas de micro e ultramicroporos.

A separação por peneira molecular é o mecanismo que predomina em membranas de carbono, o qual ocorre nos ultramicroporos. Estes possuem entradas relativamente largas, porém com constrições em seu interior, responsáveis pela seletividade da membrana. Quando a largura do poro torna-se pequena em relação ao tamanho da molécula, forças de repulsão prevalecem, sendo necessária a aplicação de uma certa

energia de ativação sobre a molécula para a mesma ser capaz de prosseguir (ISMAIL; DAVID, 2001). Com este processo é possível separar misturas gasosas cujos componentes possuem tamanhos semelhantes. O mecanismo predominante nos microporos é a adsorção seletiva, que consiste na diferença de afinidade que cada componente da mistura gasosa tem com os poros da membrana. O gás que possui maior afinidade é adsorvido ao longo das paredes dos poros da membrana, o que ao longo do tempo obstrui a passagem das moléculas do outro componente da mistura, dessa forma promovendo a separação.

### 2.1.1 Etapas de Produção

O processo de produção das membranas de carbono pode ser dividido em três partes principais: A modificação do material de suporte, os estágios de revestimento polimérico e os ciclos de carbonização.

#### 2.1.1.1 Modificação do Suporte

O processo de modificação do material de suporte tem por objetivo, buscar diferentes abordagens tendo em vista o aprimoramento dos seus principais atributos de interesse, rugosidade e diâmetro de poro. Materiais com rugosidade elevada e diâmetros de poro acima de 2000 Å, resultam em membranas de carbono de baixa qualidade, devido a formação de defeitos interfaciais. Estudos realizados neste campo (LIU et al., 2008) (RAJAGOPALAN et al., 2006) (TEIXEIRA et al., 2014) (WEY et al., 2014) têm por objetivo buscar processos de modificação que reduzam o diâmetro dos poros da superfície desses materiais, obtendo dessa forma, membranas de carbono com maiores seletividades e permeabilidades.

#### 2.1.1.2 Revestimento Polimérico

Na sequência, ocorre o processo de revestimento polimérico, o qual consiste na deposição do material polimérico precursor na superfície do suporte de maneira a formar um filme fino, que após o processo de pirólise, dará origem à membrana

de carbono. Os polímeros mais utilizados nestes processos são: cloreto de polivinilideno (PVDC), álcool polifurfurílico (PFA), acetato de celulose (CA), poliacrilonitrila (PAN), poliéterimidas (PEI), resinas fenólicas e poliimidas (PI). Dentre as diferentes técnicas existentes para este processo, destacam-se o revestimento por imersão, o *spin coating*, o revestimento por spray, a deposição ultrassônica e a deposição química a vapor (HAMM et al., 2017a).

### 2.1.1.3 Pirólise

O processo de pirólise consiste em submeter o filme formado pelo precursor polimérico a altas temperaturas ( $T > 500$  K) sob atmosfera controlada (vácuo ou gás inerte). Isto promove a remoção de componentes voláteis e heteroátomos (oxigênio, nitrogênio, etc), resultando em uma estrutura grafítica turbostrática. As reconstruções de superfície, formadas a partir do rearranjo das ligações químicas, dão origem a uma estrutura amorfa e porosa.

Este processo é regido pela definição de dois principais fatores, a temperatura máxima e a taxa de aquecimento. Estes podem variar de acordo com a espessura do filme, o tipo de precursor, a especificação do produto final, entre outros. A influência da temperatura máxima está na quantidade de componentes voláteis removidos e na morfologia estrutural. Quanto maior a temperatura, maior a cristalinidade e densidade, resultando em um menor espaçamento interplanar (HAMM et al., 2017a). A taxa de aquecimento por sua vez, não deve ser muito elevada, pois isto pode causar o aparecimento de defeitos estruturais, os quais podem prejudicar a capacidade de separação da membrana.

## 2.2 Simulações de Dinâmica Molecular

As simulações de dinâmica molecular (MD) consistem em simulações computacionais de sistemas materiais em escala atômica. Elas são aplicadas principalmente no cálculo de propriedades de transporte e de equilíbrio para sistemas clássicos de muitos corpos, ou seja, sistemas de partículas interagentes que são regidas pelas leis

da física clássica, sendo negligenciados os efeitos quânticos. Elas podem ser tratadas como "experimentos computacionais" (*in silico*), uma vez que também permitem medir propriedades de interesse do sistema ao longo de um intervalo de tempo pré-definido (FRENKEL; SMIT, 2002).

Atualmente, essa técnica vem sendo empregada não só com fins acadêmicos mas também na resolução de problemas na indústria. As simulações de MD podem ser aplicadas no estudo de diversas áreas como: equilíbrio de fases; propriedades de sistemas líquidos como água pura, soluções aquosas e líquidos iônicos; propriedades mecânicas e térmicas de sólidos cristalinos e nanoestruturas; análise estrutural de biomoléculas, como proteínas; escoamento de fluidos e reologia de fluidos não newtonianos; estudo de propriedades de transporte como difusão e condutividade térmica; além de muitas outras áreas (RAPAPORT; RAPAPORT, 2004).

O algoritmo seguido na execução de uma simulação de MD consiste, resumidamente nas seguintes partes:

- Construir um modelo atomístico, ou seja, fornecer as posições iniciais dos átomos que compõe o sistema a ser estudado, assim como fornecer as dimensões da caixa de simulação (região do espaço onde a simulação ocorre), e o potencial interatômico/campo de força utilizado;
- A partir das posições iniciais fornecidas no passo anterior e utilizando potenciais interatômicos (ou campos de força) para cálculo das forças atuantes em todos os átomos do sistema, integrar as equações do movimento de Newton para obter as posições e velocidades dos átomos em cada passo de tempo ao longo da simulação;
- A cada passo de integração, calcular as propriedades de interesse, utilizando relações da mecânica estatística. Médias temporais destas propriedades são relacionadas à propriedades macroscópicas do sistema.

Com a capacidade computacional atual, o número máximo de átomos usados em simulações de MD está na ordem de  $10^6$ . Porém, em sistemas macroscópicos, este número está na ordem de  $10^{23}$  átomos. Portanto, para tornar possível a reprodução de macrosistemas, geralmente são utilizadas condições de contorno *periódicas* em uma

caixa de simulação finita. Os átomos que, ao longo da simulação, porventura saiam por uma das faces desta caixa, aparecem na face oposta, criando o efeito de periodicidade. Através deste artifício e de dimensões adequadas, é possível obter previsões confiáveis para propriedades de sistemas macroscópicos (ALLEN; TILDESLEY, 2017).

Na inicialização do algoritmo de MD é preciso, primeiramente, determinar as forças de interação entre os átomos que compõe o sistema, através da sua energia potencial ( $U$ ). Esta última, é obtida a partir de potenciais interatômicos ou campos de força, que são expressões que calculam a energia potencial de um sistema em função da distância relativa de cada átomo em relação aos outros. A energia potencial total de um sistema é composta das contribuições intramoleculares (ligações químicas) e intermoleculares. Estas últimas incluem as interações de Van der Waals e as interações eletrostáticas. O potencial mais simples e conhecido para o cálculo das interações de Van der Waals é o potencial de Lennard-Jones (LJ):

$$U(r_{ij}) = \begin{cases} 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] & r_{ij} < r_c \\ 0 & r_{ij} \geq r_c \end{cases} \quad (2.1)$$

onde  $r_{ij}$  é a distância entre os átomos  $i$  e  $j$ , o parâmetro  $\varepsilon$  está relacionado com a força das interações e o parâmetro  $\sigma$  com a distância de equilíbrio (onde a energia de interação é mínima). Em pequenas distâncias, a interação interatômica é repulsiva enquanto que para distâncias maiores é atrativa, porém até uma dada distância  $r_c$ , a partir da qual a interação é considerada nula por questões de eficiência computacional. Já para o cálculo das interações eletrostáticas, o mais utilizado é o potencial de Coulomb:

$$U(r_{ij}) = \frac{Cq_iq_j}{\epsilon r_{ij}} \quad (2.2)$$

Onde  $C$  é a constante de conversão de energia,  $\epsilon$  é a constante dielétrica e  $q_i$  e  $q_j$  são as cargas dos átomos  $i$  e  $j$ , respectivamente (RAPAPORT; RAPAPORT, 2004).

O próximo passo do algoritmo é, a partir do potencial interatômico, calcular as forças atuantes sobre todos os átomos do sistema, definidas pelo gradiente da energia

potencial:

$$\vec{F}_{ij} = -\vec{\nabla}U(r_{ij}) = -\frac{\partial U(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \quad (2.3)$$

Após esta etapa, é possível calcular as acelerações atuantes nos átomos do sistema, utilizando a equação de movimento (segunda lei de Newton).

$$\sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^{N_m} \vec{F}_{ij} = m_i \vec{a}_i \quad (2.4)$$

Nota-se que segundo a terceira lei de Newton,  $\vec{F}_{ij} = -\vec{F}_{ji}$ , portanto a força relativa a cada par de átomos necessita ser avaliada apenas uma vez (RAPAPORT; RAPAPORT, 2004).

Com as acelerações calculadas, é possível obter as velocidades e posições atômicas para os passos de tempo seguintes, através de algoritmos de integração numérica. Um dos mais simples e eficientes algoritmos utilizados para esse fim é o algoritmo de Verlet (FRENKEL; SMIT, 2002).

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + \vec{a}_i(t)\Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (2.5)$$

$$\vec{v}_i(t) = \frac{\vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t^2) \quad (2.6)$$

Como pode-se observar, as equações 2.5 e 2.6 apresentam uma estimativa de erro que está na ordem de magnitude de  $\Delta t^4$  e  $\Delta t^2$ , respectivamente.

## 2.3 Simulação Molecular de Membranas de Carbono

Como dito anteriormente, as membranas de carbono, devido a sua estrutura microporosa, possuem excelentes permeabilidades e seletividades. A sua aplicabilidade

em processos reais, no entanto, depende do conhecimento dos seus detalhes estruturais e como estes influenciam na sua capacidade de separação. O entendimento da relação entre estes dois fatores é crucial para o aprimoramento dos métodos de síntese (GHOLAMPOUR; YEGANEHI, 2014; HE et al., 2020). A abordagem desse problema puramente a partir de estudos experimentais é de certa forma limitada, devido à escala do sistema em questão (poros nanométricos) e a resolução que é permitida pelas técnicas tradicionalmente usadas. Para isso, simulações de dinâmica molecular vêm sendo empregadas na tentativa de criar modelos atomísticos capazes de reproduzir o comportamento destes materiais, permitindo determinar suas respectivas propriedades de transporte e avaliar como estas dependem de parâmetros estruturais do material.

### 2.3.1 Modelos Atomísticos

Os modelos atomísticos mais utilizados para descrever as membranas de carbono consistem basicamente em microfragmentos de grafite espaçados por uma pequena distância, assim representando os poros da estrutura (modelos *slit-pore*). As principais diferenças entre os modelos estão no formato das camadas de grafite que compõe a estrutura, representando formatos de poro distintos. Alguns modelos de poro tipicamente utilizados são mostrados na figura 2.1, chamados de *straight path* (SP), *zigzag path* (ZP) e *diamond path* (DP) (FURUKAWA; NITTA, 2000).

O modelo DP é constituído por poros em forma de diamante. O seu arranjo faz com que este possua dois tamanhos distintos, tanto de entrada, quanto de saída, além do seu interior também ser de tamanho variável. O modelo ZP caracteriza-se pelos seus poros em forma de zigzag. Diferentemente do anterior, este possui poros com tamanhos homogêneos. O modelo SP, por sua vez, é formado apenas por poros retilíneos. Estes modelos possuem duas medidas características, a largura do poro ( $W_p$ ) e a espessura da membrana ( $X_{L_{mem}}$ ) (FURUKAWA; NITTA, 2000).

Gholampour e Yeganegi (GHOLAMPOUR; YEGANEHI, 2014) sugeriram uma abordagem semelhante ao modelar os poros a partir de folhas paralelas de grafeno. Eles compararam um modelo mais simples, constituído por apenas duas folhas de grafeno justapostas a uma certa distância, com versões modificadas do mesmo. Para isso, as duas folhas foram dobradas em quatro pontos formando assim uma constrição

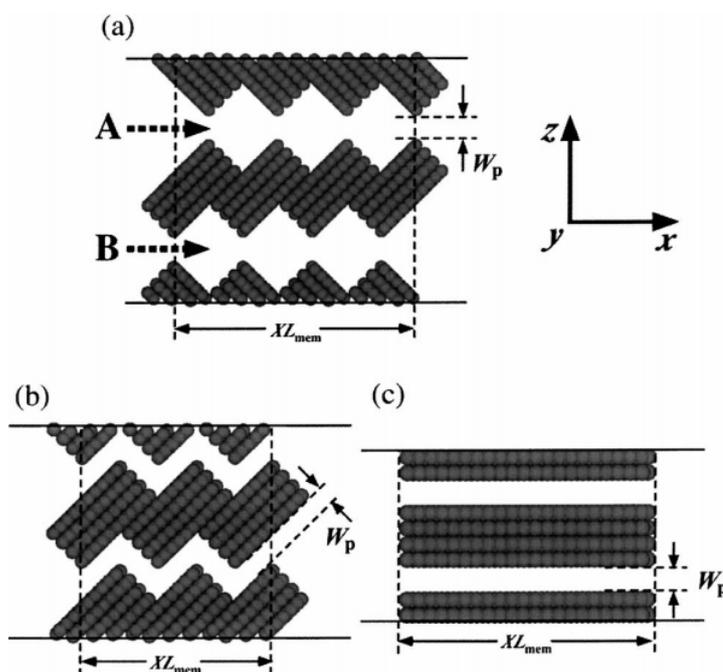


FIGURA 2.1. Modelos tradicionais de membranas de carbono: a) *diamond path* (DP); b) *zigzag path* (ZP); c) *straight path* (SP) (FURUKAWA; NITTA, 2000).

com um espaçamento menor que o original.

He et al. (HE et al., 2020) sugeriram um modelo semelhante ao modelo ZP de Furukawa e Nitta (FURUKAWA; NITTA, 2000). Este modelo consiste na interligação de diversos fragmentos de grafite, cujas camadas são unidas umas as outras através dos átomos de carbono das bordas. As bordas das camadas gráficas foram conectadas em ângulo de forma a representar o formato de zigzag através da replicação periódica ao longo do eixo  $x$  da célula unitária mostrada na figura 2.3.

Os modelos *slit-pore*, no entanto, são uma aproximação grosseira dos poros das membranas de carbono, as quais apresentam irregularidades que não são contempladas por estes. Tendo isso em vista, modelos mais detalhados vem sendo desenvolvidos com intuito de descrever por completo a estrutura interna das membranas de carbono (figura 2.4). Modelos desenvolvidos por Segarra e Glandt (SEGARRA; GLANDT, 1994), Liu e Monson (LIU; MONSON, 2006), e Bahamon et al. (BAHAMON et al., 2019), consistem de um aglomerado randomicamente distribuído de fragmentos de folhas gráficas funcionalizada com grupos tipicamente observados experimentalmente. Esses modelos buscam representar com maior acurácia, a área superficial, a razão carbo-

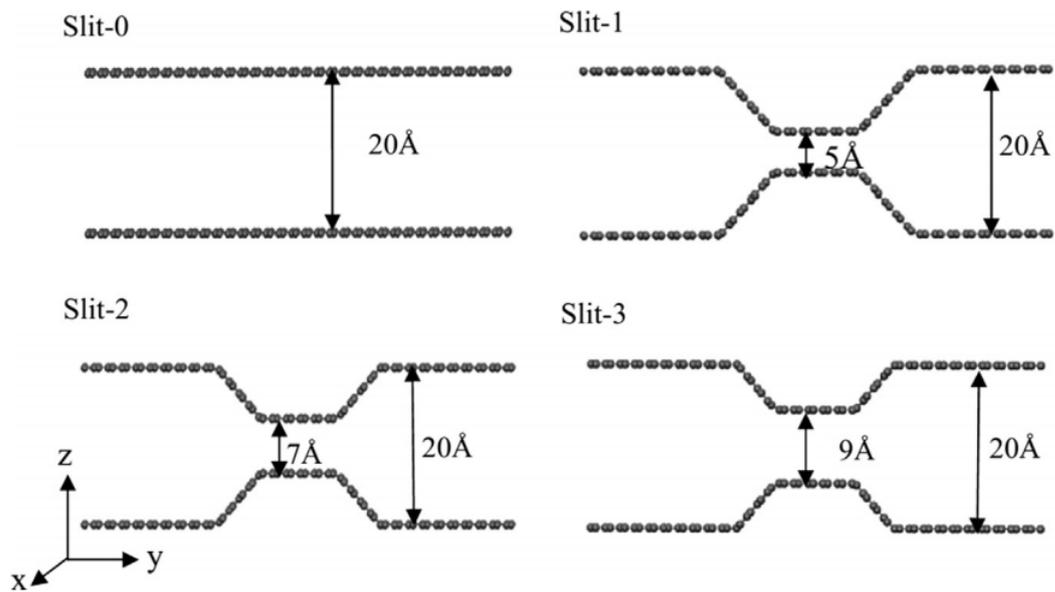


FIGURA 2.2. Modelos de poros com diferentes tamanhos de abertura (GHOLAMPOUR; YEGANEHI, 2014).

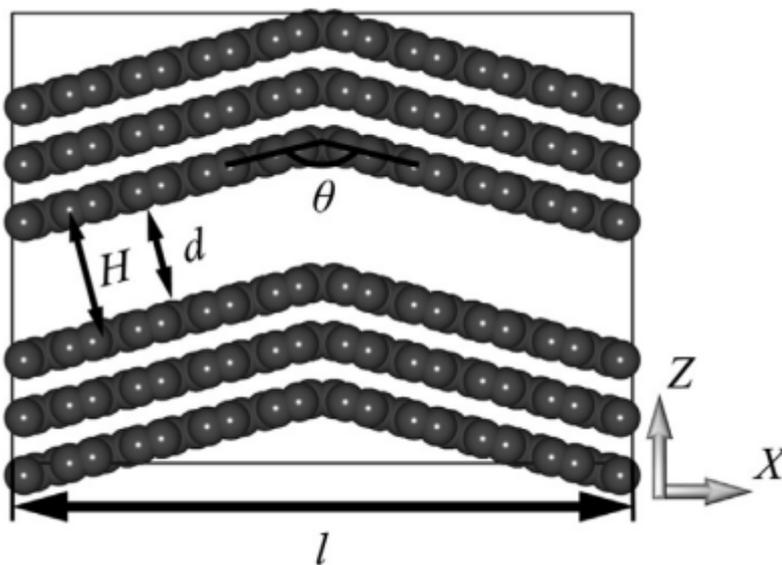


FIGURA 2.3. Modelo formado pela união de fragmentos de grafite (HE et al., 2020)

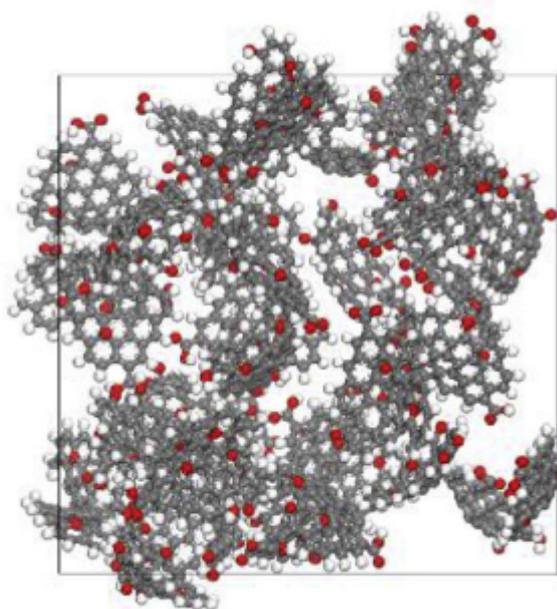


FIGURA 2.4. Modelo de membrana de carbono constituído por fragmentos de folhas gráficas (BAHAMON et al., 2019)

no/oxigênio e o volume dos poros.

### 2.3.2 Simulação do Transporte de Gases

Os métodos utilizados para simular o transporte de gases puros ou misturas gasosas em sólidos porosos (incluindo membranas de carbono) dividem-se em duas vertentes: as simulações de dinâmica molecular de não equilíbrio (NEMD) e de equilíbrio (EMD). As simulações NEMD têm por objetivo determinar os perfis de densidade e fluxo na direção do deslocamento, no qual as moléculas dos gases permeantes são submetidas, devido à existência de um gradiente de pressão (FURUKAWA; NITTA, 2000). As simulações EMD objetivam por sua vez, medir as propriedades de transporte dos gases que permeiam um sólido poroso em condições homogêneas, tais como o coeficiente de autodifusão (GHOLAMPOUR; YEGANEGI, 2014). A partir destas medidas, estimam-se as difusividades de transporte (Fickiana), permeabilidades e seletividades.

Para a inserção de moléculas no interior do sólido, ambas as abordagens fazem uso do método GCMC (*grand canonical Monte Carlo*). Este é um algoritmo diferente do algoritmo de MD e consiste na inserção e deleção dos átomos do sistema de forma

aleatória para manter o potencial químico e temperaturas constantes. As simulações NEMD e EMD utilizam este método com diferentes finalidades. Para as simulações NEMD, este método é utilizado para manter o fluxo constante, enquanto que para simulações EMD, o mesmo é utilizado para calcular isotermas de adsorção (BAHAMON et al., 2019).

### 2.3.2.1 Simulações NEMD

Em simulações NEMD, a célula de simulação tipicamente consiste de uma caixa dividida ao meio com metades espelhadas, cuja periodicidade se estende às três direções. A origem do eixo de coordenadas localiza-se no centro da mesma, conforme esquematizado na Figura 2.5.

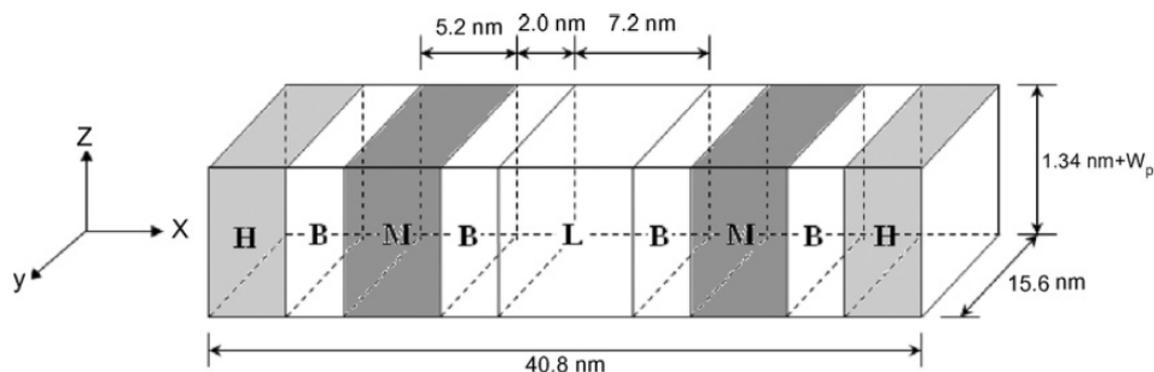


FIGURA 2.5. Exemplo de célula de simulação NEMD. O fluxo das moléculas gasosas se dá ao longo do eixo  $x$ . A célula é dividida em cinco regiões: H (*high pressure*), L (*vacuum*), M (*membrane*) e duas regiões B (*buffer*) (WU et al., 2008).

A caixa de simulação é dividida em cinco regiões: alta pressão (H), vácuo (L), membrana (M) e duas regiões intermediárias (B). O fluxo difusivo ocorre a partir da região H, em direção à região L, devido ao gradiente de concentração imposto (alta pressão/concentração na região H e vácuo na região L). Este gradiente se dá através da inserção de moléculas na região H, mantendo a pressão constante, e remoção das mesmas na região L, mantendo, por sua vez, o vácuo. As regiões B se encontram entre a região da membrana e as regiões H e L. O seu propósito é manter a continuidade do momento das moléculas na entrada e saída dos poros, possibilitando a análise dos efeitos que ocorrem nessas regiões. Para calcular os perfis de densidade, fluxo e do

fator de separação dinâmica, a célula de simulação é dividida em subcélulas, nas quais tais propriedades são determinadas, conforme equações 2.7, 2.8 e 2.9 (WU et al., 2008).

$$\rho^L(i) = \frac{\langle N^L(i) \rangle}{V^L N_A} \quad (2.7)$$

Onde  $\rho^L$ ,  $N^L$ ,  $V^L$  são, respectivamente, a densidade, o número de moléculas e o volume da subcélula L, e  $N_A$  é o número de *Avogadro*.

$$J^L(i) = \frac{\langle \sum_{i \in L} v_x(i) \rangle}{V^L N_A} \quad (2.8)$$

Onde  $J^L$  e  $V^L$  são, respectivamente, o fluxo de moléculas e o volume da subcélula L, e  $v_x$  é a velocidade das moléculas.

$$S(i/j) = \frac{J(i)/J(j)}{y(i)/y(j)} \quad (2.9)$$

Onde  $S(i/j)$  é a seletividade do componente i em relação ao componente j e  $y$  é a fração molar dos gases de alimentação.

Wu et al. utilizou essa metodologia para estudar a mistura H<sub>2</sub>/CO em um modelo *slit-pore* semelhante ao da figura 2.1c. Analisando o comportamento do fator de separação dinâmica com relação à largura do poro, constatou-se que para larguras de até 0,64 nm, o CO é retido na entrada da membrana, enquanto o H<sub>2</sub> consegue passar, dessa forma promovendo a separação das duas espécies. Isso faz sentido, já que o diâmetro cinético do hidrogênio (2,89 Å) é menor que o do monóxido de carbono (3,76 Å).

### 2.3.2.2 Simulações EMD

As simulações EMD têm por objetivo, analisar os fenômenos que ocorrem no interior das membranas, através da medição de propriedades de equilíbrio relaciona-

das a mobilidade das moléculas no interior de sólidos porosos, tais como o coeficiente de autodifusão (*self-diffusion coefficient*) (SKOULIDAS; SHOLL, 2002). A partir de medidas desta propriedade para diferentes gases, pode-se estimar seletividades ideais, e usando dados de adsorção, pode-se também inferir permeabilidades.

As simulações EMD utilizam o método GCMC para manter o potencial químico constante e, por consequência, manter as fases do sistema em equilíbrio (fase adsorvida e fase *bulk*). Com o sistema em equilíbrio é possível calcular a pressão e a concentração de moléculas adsorvidas à uma dada temperatura. Logo, realizando simulações com diferentes potenciais químicos, é possível modelar isotermas de adsorção. Gholampour e Yeganegi, utilizando as estruturas mostradas na figura 2.2, modelaram isotermas de adsorção para vários gases com o objetivo de calcular a seletividade destas estruturas, conforme a equação 2.10.

$$S_{i/j} = \left( \frac{x_i}{x_j} \right) \left( \frac{y_i}{y_j} \right) \quad (2.10)$$

Onde  $i$  e  $j$  são as diferentes espécies gasosas, e  $x$  e  $y$  as composições da fase adsorvida e fase *bulk*, respectivamente.

A difusão observada experimentalmente do ponto de vista macroscópico é resultado de gradientes de concentração, e é caracterizada pelo coeficiente de *difusividade de transporte* ( $D_t$ ). Na ausência de tais gradientes, os átomos do sistema ficam submetidos a movimentos aleatórios (movimento browniano), associados a flutuações térmicas do sistema. Estes movimentos estão associados ao *coeficiente de autodifusão* ( $D_s$ ). É possível obter este, diretamente com simulações EMD, a partir da equação de Einstein, que relaciona o coeficiente de autodifusão com o deslocamento quadrático médio (MSD - *mean squared displacement*) das partículas. Tal relação é linear em longos tempos de medição, como é mostrado na equação 2.11 (CATHARINA, 2019).

$$D_s(c) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \left\{ \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|^2 \right\} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} MSD(t) \quad (2.11)$$

A difusividade de transporte, por sua vez, é obtida a partir da seguinte relação:

$$D_t(c) = D_C(c) \left( \frac{\partial \ln f}{\partial \ln c} \right)_T \quad (2.12)$$

Onde  $D_C$  é chamada de *difusividade corrigida*, e é definida pela seguinte expressão:

$$D_C(c) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6Nt} \left( \sum_{i=1}^N |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)| \right)^2 \quad (2.13)$$

O segundo termo da equação 2.12 é chamado de *fator termodinâmico*, o qual é obtido a partir de isotermas de adsorção dos gases em questão ( $c \times P$ , para dada  $T$ ), conforme a equação 2.14. Como trata-se de gases, pode-se substituir a fugacidade pela pressão.

$$\left( \frac{\partial \ln f}{\partial \ln c} \right)_T = \left( \frac{\partial \ln P}{\partial \ln c} \right)_T = \left( \frac{c}{P} \frac{1}{\left( \frac{\partial c}{\partial P} \right)} \right)_T \quad (2.14)$$

Na ausência da difusividade corrigida, pode-se calcular a difusividade de transporte utilizando a chamada aproximação de Darken, que consiste em substituir  $D_C$  da equação 2.12 por  $D_S$ . Esta é uma aproximação razoável, pois em diluição infinita, ou seja, em concentração nula,  $D_S$  e  $D_C$  são rigorosamente iguais. Além disso, é assumido por conveniência que  $D_C$  não varia significativamente com a concentração. (BEERDSEN et al., 2006).

O deslocamento de moléculas distribuídas inicialmente de forma aleatória em um meio poroso possui diferentes comportamentos/regimes ao longo do tempo. O regime que ocorre no instante inicial do deslocamento é o regime balístico. Este acontece por um breve período, pois ocorre até o momento em que as moléculas comecem a colidir umas com as outras e com o material. Neste regime, o MSD possui relação quadrática com o tempo.

$$\lim_{t \rightarrow 0} (MSD) = \lim_{t \rightarrow 0} \langle [r(t) - r(0)]^2 \rangle = 2NEt^2 \quad (2.15)$$

Onde  $E$  é a constante de proporcionalidade balística e  $N$  a dimensionalidade do sistema. Após esse, ocorre o regime fickiano, que é onde ocorre a difusão molecular clássica, caracterizada pelo movimento aleatório causado pelas colisões das moléculas entre si e com o material. Neste regime, o MSD possui uma relação linear com o tempo, conforme já foi mostrado na equação 2.11. Em sistemas porosos altamente confinados, ainda pode ocorrer o regime *single-file*, que é um intermediário entre o balístico e o fickiano. Este ocorre devido a um movimento aleatório unidimensional, onde as moléculas não conseguem ultrapassar umas as outras durante a difusão. Neste regime, o MSD possui uma relação proporcional com a raiz quadrada do tempo.  $F$  é a mobilidade *single-file*.

$$\lim_{t \rightarrow 0} (MSD) = \lim_{t \rightarrow 0} \langle [r(t) - r(0)]^2 \rangle = 2NF\sqrt{t} \quad (2.16)$$

He et al. utilizou simulações EMD para analisar o desempenho do modelo mostrado na figura 2.3 na separação da mistura  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ . Através do cálculo da razão dos coeficientes de autodifusão para diferentes valores dos parâmetros estruturais, como largura de poro ( $d$ ), comprimento da célula ( $l$ ) e ângulo de dobra ( $\theta$ ), foram determinados os parâmetros ótimos, ou seja, que permitam uma maior separação da mistura. Os parâmetros ótimos encontrados para  $d$ ,  $l$  e  $\theta$  foram, respectivamente, 0,6 nm, 3,767 nm e  $150^\circ$ .

Silva (SILVA, 2013) realizou um estudo de tais propriedades em dois tipos de estrutura, uma construída a partir de polidimetilsiloxano (PDMS) e outra com poli-propilmetilsiloxano (PPMS). A figura 2.6 exemplifica uma das estruturas construídas. Três diferentes gases foram utilizados nesse estudo, metano ( $\text{CH}_4$ ), ácido sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). As difusividades de transporte foram calculadas, utilizando-se a aproximação de Darken, ou seja, foram determinadas com o coeficiente de autodifusão. Os resultados obtidos para o cálculo da difusividade de transporte foram consistentes, qualitativamente, frente aos dados experimentais, porém, ficando sempre de 20 a 40% abaixo do valor experimental.

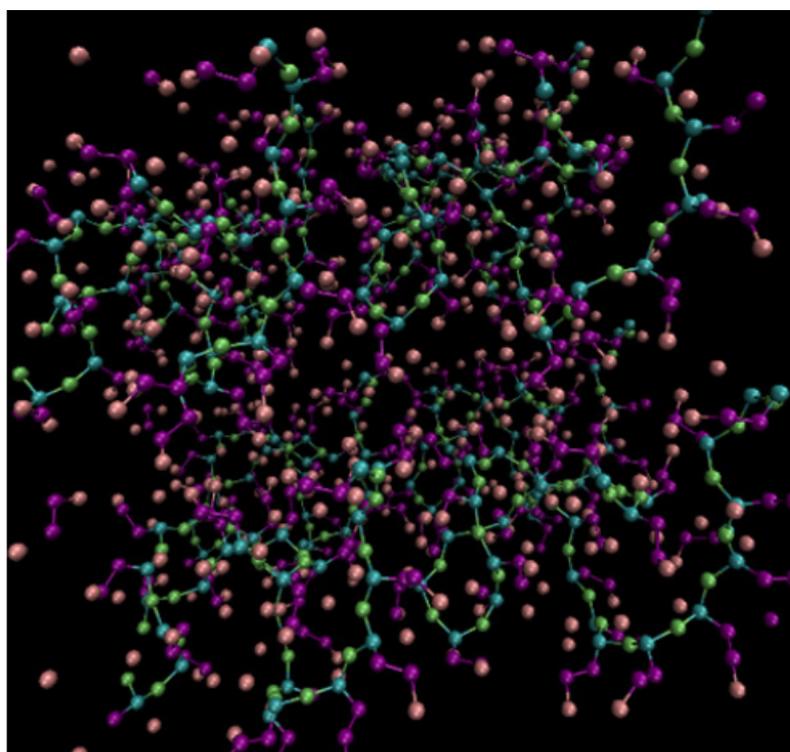


FIGURA 2.6. Exemplo de uma estrutura formada a partir de PPMS (SILVA, 2013).



# Capítulo 3

## Metodologia

### 3.1 Modelagem do Material Estudado

O primeiro passo para realizar a análise proposta é criar um modelo em nível atômico para a membrana, que possua idealmente as principais características químicas e estruturais do material em questão. O modelo em escala atômica utilizado para simular a membrana foi construído a partir de uma estrutura básica desenvolvida em outro trabalho do grupo (HAMM et al., 2017b). Este consiste de um modelo realista de membrana de carbono, gerado a partir de simulações de dinâmica molecular reativa da reação de pirólise de poliéterimida (PEI). A figura 3.1 ilustra esta estrutura destacando alguns detalhes (poros de diferentes formatos e morfologias).

Tem sido estudado em nosso grupo de pesquisa, formas mais realistas de transformar os fragmentos de carbono, tipicamente obtidos nestas simulações reativas, em modelos de membrana de carbono tridimensionais. No presente trabalho, modelos de membranas de carbono foram desenvolvidos partindo deste modelo inicial, através da sua replicação e/ou combinação de múltiplas cópias. Através desse método, foram criadas membranas com diferentes densidades, afim de avaliar a influência deste parâmetro na difusividade dos gases permeantes. As figuras 3.2 e 3.3 mostram os modelos periódicos, derivados da estrutura da figura 3.1, das membranas estudadas.

Suas propriedades estruturais foram calculadas utilizando o software MOF explorer (<https://mausdin.github.io/MOFsite/index.html>). Os valores obtidos para as propriedades estão dispostas na tabela 3.1. Comparando as duas estruturas, percebe-se

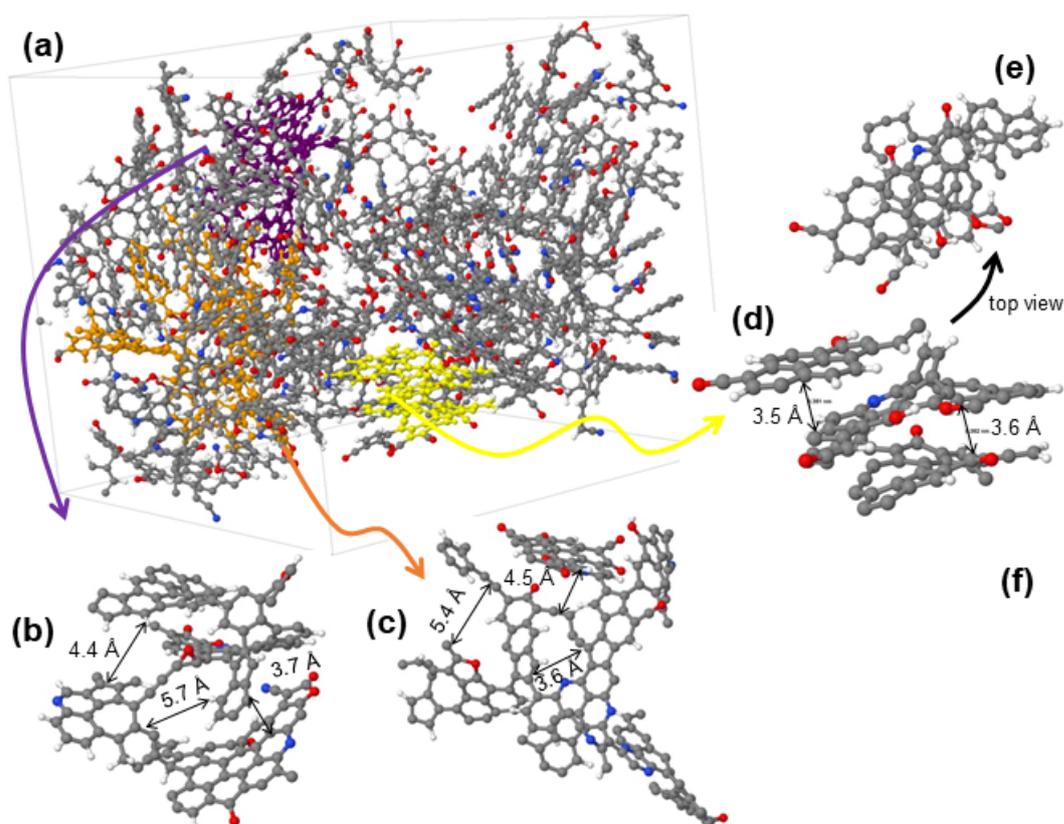


FIGURA 3.1. Modelo atômico de membrana de carbono derivada de poliéterimida (PEI) (HAMM et al., 2017b).

TABELA 3.1. Propriedades das membranas estudadas.

Propriedade	Estrutura	
	PEI-1.0	PEI-1.2
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,0	1,2
Fração de Vazios	0,535	0,454
Volume de Vazios (cm <sup>3</sup> /g)	0,532	0,377
Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	1095	647
Faixa de Tamanho de Poros (Å)	0,04 - 12,42	0,04 - 9,48

que a de maior densidade possui espaços mais estreitos entre os fragmentos planares grafíticos, o que pode restringir a circulação dos gases. Os valores encontrados para os parâmetros estruturais estão na faixa de resultados encontrados na literatura (BAHAMON; VEGA, 2017).

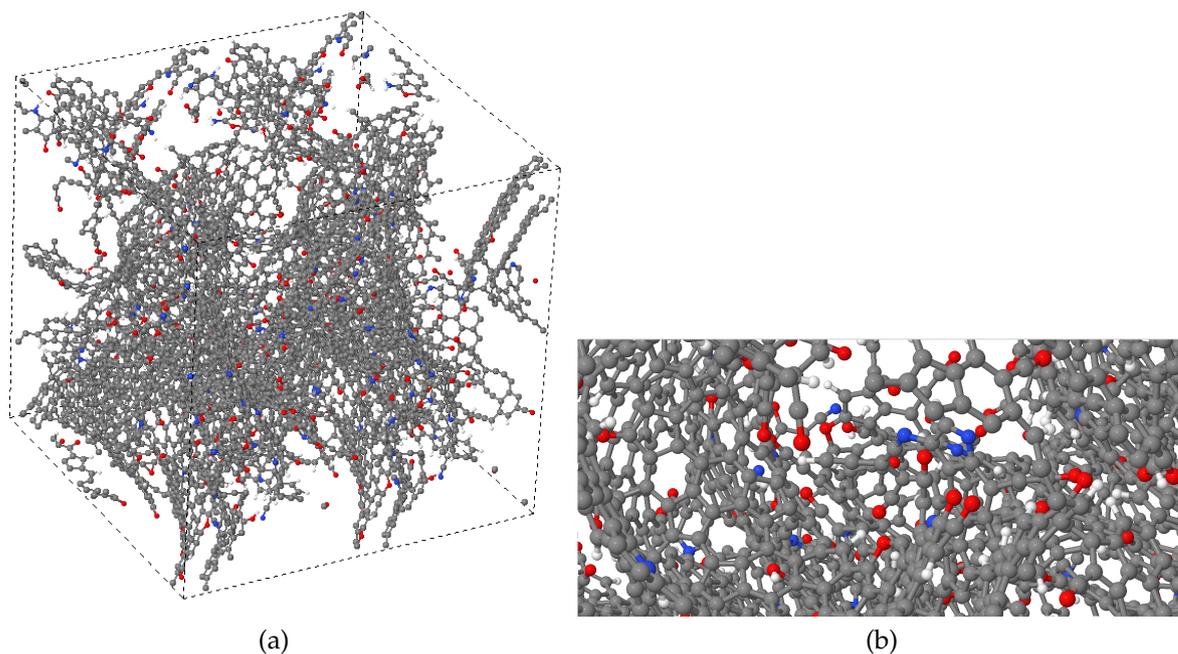


FIGURA 3.2. Modelo periódico de membrana de carbono com densidade de  $1.0 \text{ g/cm}^3$ . Os átomos em cinza, vermelho e azul simbolizam, respectivamente, carbono, oxigênio e nitrogênio. a) Célula unitária; b) Detalhes do interior.

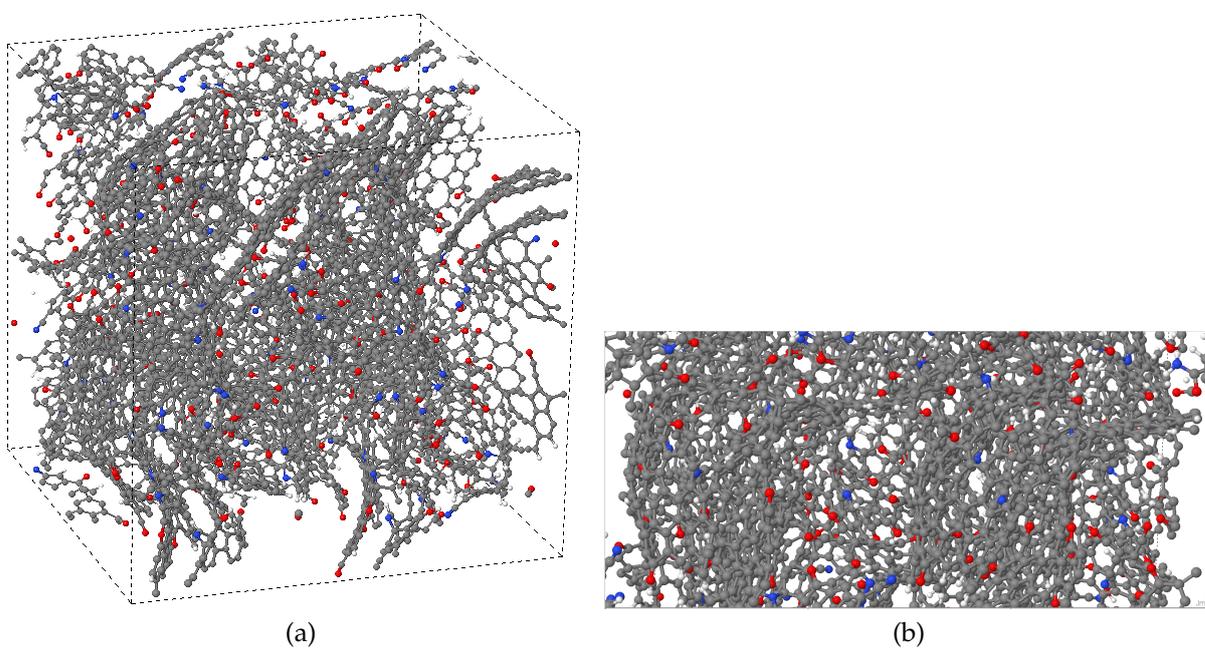


FIGURA 3.3. Modelo periódico de membrana de carbono com densidade de  $1.2 \text{ g/cm}^3$ . Os átomos em cinza, vermelho e azul simbolizam, respectivamente, carbono, oxigênio e nitrogênio. a) Célula unitária; b) Detalhes do interior.

## 3.2 Construção dos Sistemas Gás-Sólido

Os gases selecionados para realizar este estudo foram o metano ( $\text{CH}_4$ ) e o hidrogênio ( $\text{H}_2$ ), que são gases tipicamente presentes em processos de separação por membranas. A separação de ( $\text{H}_2$ ) desta mistura é típica do processamento de gás natural.

Para calcular a difusividade de gases nos modelos estudados, foram realizadas simulações com a estrutura nanoporosa preenchida com diferentes quantidades de moléculas, onde cada número de moléculas está relacionada à uma dada pressão de um gás em contato. A correlação entre número de moléculas e pressão foi feita em um outro trabalho em andamento do nosso grupo de pesquisa, no qual simulações NEMD foram realizadas para determinar as quantidades utilizadas para cada pressão, através do número de moléculas que ficava retido/adsorvido na membrana.

Partindo de um arquivo de coordenadas atômicas para as membranas, foi utilizado o pacote PACKMOL (MARTÍNEZ et al., 2009) para inserir e distribuir as moléculas de gás no interior da membrana. Todavia, devido ao fato desse estudo estar em andamento, apenas as quantidades referentes à estrutura PEI-1.0 foram determinadas com a metodologia descrita anteriormente. As quantidades utilizadas para a estrutura PEI-1.2 foram estimadas a partir dos volumes de vazios de cada estrutura (equação 3.1). Os valores obtidos estão presentes na tabela 3.2. Observa-se que por apresentar menor valor de volume de vazios, em densidade 1,2 se tem uma menor quantidade de moléculas para uma igual pressão.

$$N_{m(PEI-1,2)} = N_{m(PEI-1,0)} \frac{V_{(PEI-1,2)}^{vazios}}{V_{(PEI-1,0)}^{vazios}} \quad (3.1)$$

## 3.3 Potenciais Interatômicos

Nas simulações conduzidas, os átomos da membrana de carbono foram mantidos estáticos, enquanto que os átomos dos gases foram mantidos livres para se desloca-

TABELA 3.2. Quantidades de moléculas utilizadas nas simulações

Pressão (bar)	PEI-1.0		PEI-1.2	
	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>
5	55	15	40	10
10	110	25	85	15
25	220	55	140	30
50	300	105	160	75
100	370	180	180	130

rem pelo interior da estrutura porosa. As interações entre os átomos do sistema foram calculadas utilizando o potencial de Lennard-Jones (LJ) e de Coulomb (equações 2.1 e 2.2, respectivamente).

Os parâmetros do potencial LJ para os gases estudados e as cargas atômicas são mostrados na figura 3.4 (JIAO; XU, 2015). Usualmente, em simulações MD, o metano é representado por uma única esfera efetiva, devido ao formato esférico da molécula. A molécula de hidrogênio foi modelada com um sítio adicional, que representa o centro de massa da molécula (COM). A função deste sítio artificial é modelar o efeito de polarização da molécula. Os parâmetros de interação para os átomos da membrana foram determinados com o campo de força OPLS. Para interações cruzadas, aplicou-se a regra de mistura de Lorentz-Berthelot. (JORGENSEN et al., 1996). Tais parâmetros foram definidos de acordo com a classificação de cada átomo, que foi feita com base nos seus respectivos vizinhos.

### 3.4 Cálculo das Propriedades

Coefficientes de difusividade foram determinados para diferentes densidades de membrana, pressões e tipos de gases, usando simulações MD sob número de átomos, temperatura e volume (NVT) constantes. Estas foram conduzidas usando o pacote de simulação LAMMPS (<http://lammps.sandia.gov>) (PLIMPTON, 1995). Para o controle de temperatura, utilizou-se o termostato de Nosé-Hoover. Conduz-se simulações por um intervalo pré-determinado e coletam-se ao longo do tempo as informações necessárias para cálculo das difusividades, conforme metodologia discutida a seguir. Foram

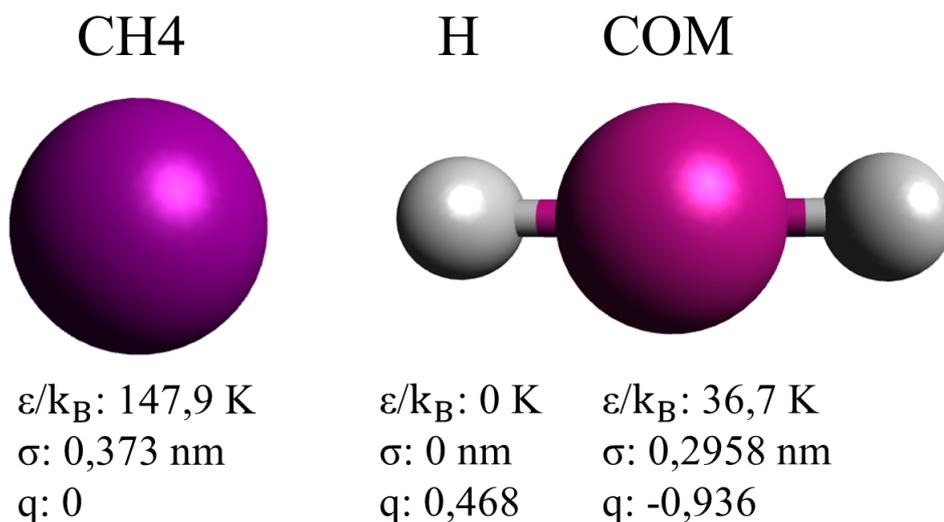


FIGURA 3.4. Parâmetros utilizados para o potencial de Lennard-Jones dos gases estudados, bem como suas respectivas cargas. As esferas em roxo, rosa e branco simbolizam, respectivamente, o metano, o átomo de hidrogênio e o centro de massa da molécula de hidrogênio.

utilizadas rotinas implementadas em MATLAB e em linguagem Python para gerar, respectivamente, os arquivos de inicialização e arquivos de entrada para o LAMMPS, que fornecem as coordenadas atômicas iniciais e demais parâmetros de simulação (potenciais interatômicos usados e seus parâmetros, condições termodinâmicas, etc.). O tempo médio de execução para cada simulação ficou em cerca de 8 horas.

O cálculo da difusividade de transporte foi realizado utilizando a equação 2.12. Para determinar a difusividade corrigida ( $D_0$ ) (equação 2.13), foi necessário realizar uma pequena modificação no código fonte do LAMMPS, como é mostrado na figura 3.5. Com a modificação foi possível calcular tanto o coeficiente de autodifusão (a partir do cálculo feito na posição 3 do vetor "msd"), quanto a difusividade corrigida (a partir do cálculo feito na posição 7 do vetor "msd"). Os cálculos realizados nas demais posições do vetor "msd"(0, 1 e 2), servem para analisar o comportamento do MSD em cada direção individualmente.

Os dados da tabela 3.2 também foram utilizados para plotar as isotermas de adsorção das estruturas para cada caso. Isso foi feito através da conversão do número de moléculas adsorvidas em mols adsorvidos por massa de estrutura (mol/g). Uma vez obtida a nova curva, foi ajustada uma isoterma de Langmuir aos dados, e os parâme-

```

dx = xtmp - xoriginal[i][0];
dy = ytmp - xoriginal[i][1];
dz = ztmp - xoriginal[i][2];
msd[0] += dx*dx;
msd[1] += dy*dy;
msd[2] += dz*dz;
msd[3] += dx*dx + dy*dy + dz*dz;

```

(a)

```

dx = xtmp - xoriginal[i][0];
dy = ytmp - xoriginal[i][1];
dz = ztmp - xoriginal[i][2];
msd[0] += dx*dx;
msd[1] += dy*dy;
msd[2] += dz*dz;
msd[3] += dx*dx + dy*dy + dz*dz;
msd[4] += abs(dx);
msd[5] += abs(dy);
msd[6] += abs(dz);
msd[7] += abs(dx) + abs(dy) + abs(dz);

```

(b)

FIGURA 3.5. Modificação feita no código fonte do LAMMPS. a) Código original. b) Código modificado.

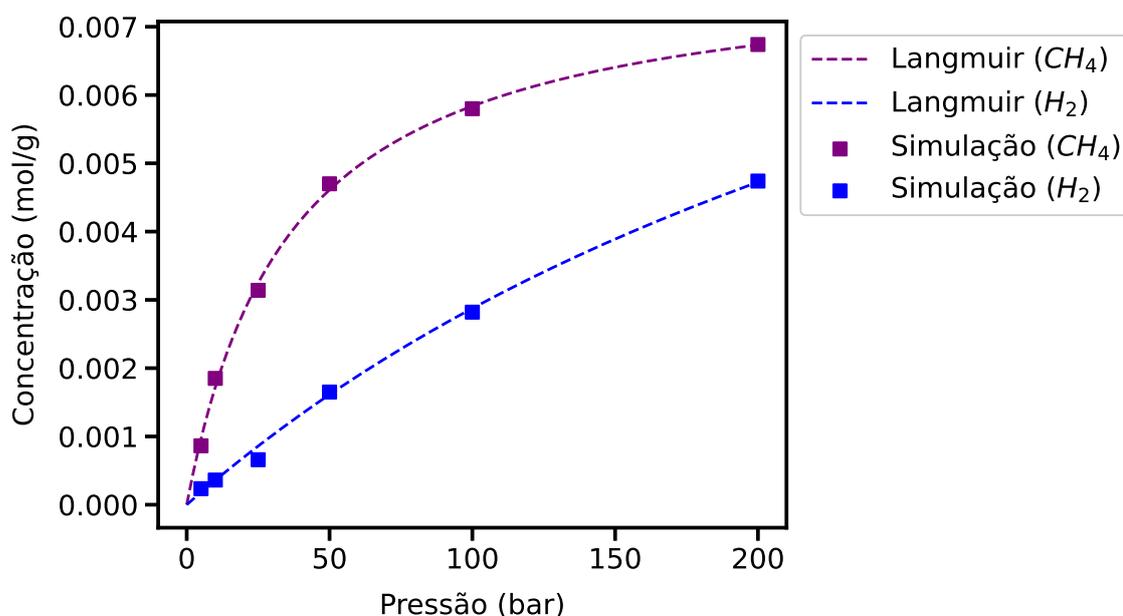


FIGURA 3.6. Isoterma de adsorção da estrutura PEI-1.0. Pontos correspondem aos dados de simulação da tabela 3.2, e as linhas tracejadas ao modelo de Langmuir ajustado a cada caso.

tros estimados foram utilizados no cálculo do fator termodinâmico (equação 2.14).

As figuras 3.6 e 3.7, mostram as isotermas de adsorção de metano e hidrogênio, respectivamente, nas estruturas PEI-1.0 e PEI-1.2. Os parâmetros estimados para as isotermas são mostrados na tabela 3.3, onde  $Q_m$  é a concentração de saturação e  $B$  é a constante de afinidade. Como já citado na seção 3.2, as quantidades de moléculas

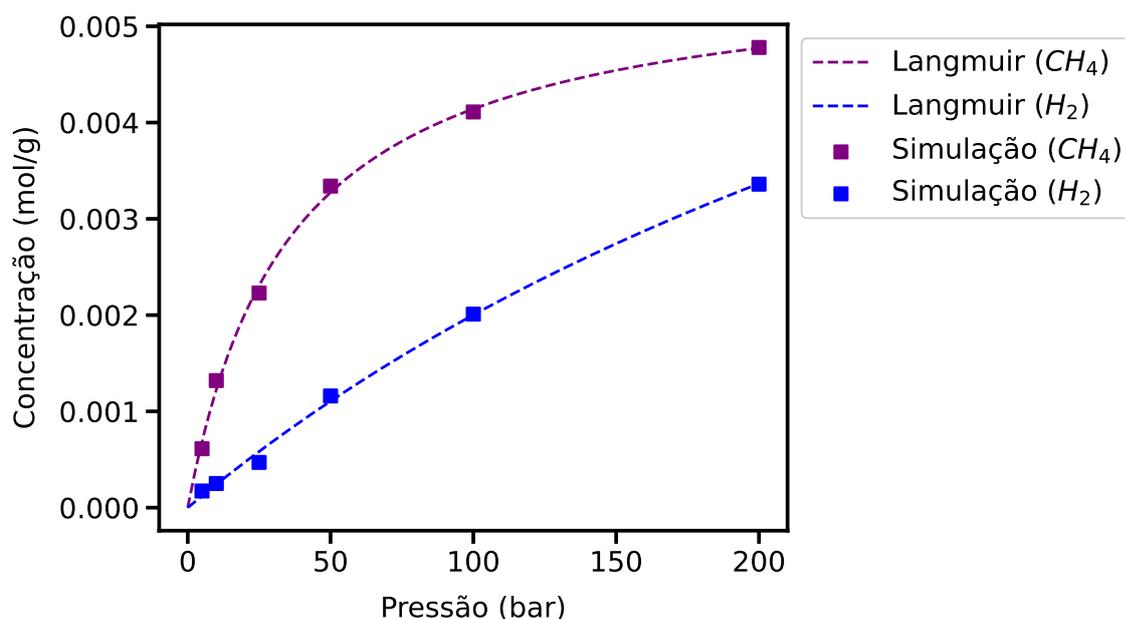


FIGURA 3.7. Isoterma de adsorção da estrutura PEI-1.2. Pontos correspondem aos dados de simulação da tabela 3.2, e as linhas tracejadas ao modelo de Langmuir ajustado a cada caso.

TABELA 3.3. Parâmetros da isoterma de Langmuir dos sistemas simulados

Parâmetros	PEI-1.0		PEI-1.2	
	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>
Qm (mol/g)	$7,95 \times 10^{-3}$	$1,32 \times 10^{-2}$	$5,63 \times 10^{-3}$	$1,06 \times 10^{-2}$
B (bar <sup>-1</sup> )	$2,76 \times 10^{-2}$	$2,78 \times 10^{-3}$	$2,78 \times 10^{-2}$	$2,34 \times 10^{-3}$

utilizadas nas simulações com a estrutura PEI-1.2 foram estimadas a partir das quantidades utilizadas na PEI-1.0 (equação 3.1). Isso faz com que as isotermas tenham o mesmo comportamento. Analisando as curvas, foi possível perceber que, para uma mesma pressão, mais moléculas de metano foram adsorvidas, já indicando um possível potencial de separação.

Como é possível observar nas equações 2.11 e 2.12, são necessárias simulações suficientemente longas para determinar tanto o coeficiente de autodifusão quanto a difusividade corrigida. Por isso, as simulações foram executadas por 5 ns (nanossegundos) com um passo de integração de 1 fs (femtosegundo), sendo necessários então  $5 \times 10^6$  passos. No entanto, as propriedades são calculadas somente após  $1 \times 10^5$  passos. As simulações foram realizadas na temperatura de 300K. Devido a forma aleatória de como o PACKMOL distribui as moléculas pelo sistema, muitas vezes são obtidos

sistemas com altas energias de repulsão. Esta condição de alta energia faz com que seja necessária uma minimização energética do sistema. Então como no sistema em questão, os átomos estão muito próximos uns dos outros, foi necessário inicializar as simulações com um passo de tempo menor do que o já citado e temperatura reduzida (3K) para evitar problemas numéricos no cálculo das trajetórias atômicas. A partir deste passo de tempo inicial, o mesmo foi gradualmente incrementado através de um processo iterativo onde o sistema era estabilizado do ponto de vista energético antes de passar para o próximo valor.

Para cada pressão/número de moléculas, foram realizadas simulações em triplicata, onde calculou-se em cada uma, a autodifusão e a difusividade corrigida. Por fim, os resultados finais para cada pressão foram obtidos da média aritmética das propriedades determinadas em cada simulação.

Para avaliar o potencial de separação da membrana para misturas dos gases estudados, foi também calculada a seletividade ideal ou fator de separação, definida por:

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_e(A)}{P_e(B)} \quad (3.2)$$

Onde  $P_i$  é a permeabilidade do gás  $i$ , e pode ser calculada através do produto do coeficiente de difusividade de transporte pelo coeficiente de sorção:

$$P_e = D_t S_r \quad (3.3)$$

O coeficiente de sorção foi obtido a partir da razão da concentração de gás adsorvido pela pressão parcial do mesmo. A concentração foi calculada através das isotermas de adsorção ajustadas, conforme explicado anteriormente.

$$S_r = \frac{C}{P} = \frac{AB}{1 + BP} \quad (3.4)$$



# Capítulo 4

## Resultados e Discussão

### 4.1 Visualização das trajetórias das moléculas

As trajetórias de três moléculas de cada gás, em cada estrutura, foram monitoradas para verificar o padrão de transporte de gases nos modelos atomísticos criados, e analisar se houve a formação de caminhos preferenciais. As figuras 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4 mostram as posições das três moléculas ao longo de toda a simulação, de forma integrada. No lado esquerdo, estão ilustradas as trajetórias das três moléculas sobrepostas, enquanto à direita, são apresentadas as trajetórias individuais.

No caso da estrutura PEI-1.0, observou-se que as moléculas de ambos os gases percorreram todo o volume vazio da membrana, não apresentando dessa forma caminhos preferenciais. Na estrutura PEI-1.2, no caso do metano, os gases ficaram concentrados em certas regiões da membrana, devido à menor dimensão característica dos poros que as dividem. Essa mesma restrição não foi observada no caso do hidrogênio, provavelmente devido ao seu menor diâmetro cinético em relação ao metano. Estas diferenças indicam uma potencial separação destas moléculas em uma mistura pelo mecanismo de peneira molecular.

### 4.2 Análise do deslocamento quadrático médio

As figuras 4.5 e 4.6 mostram o comportamento do deslocamento quadrático médio (MSD) das diferentes quantidades de moléculas de cada gás, em cada estrutura, ao

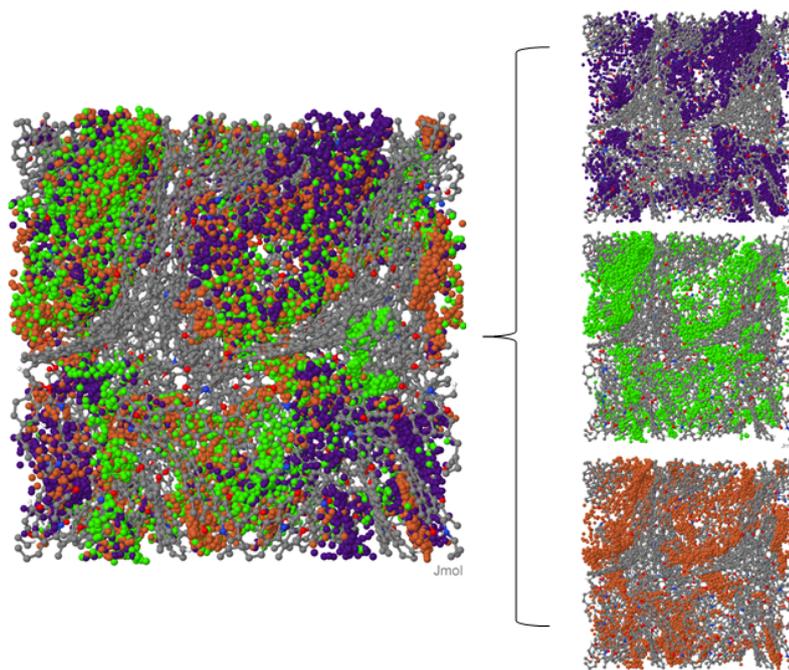


FIGURA 4.1. Trajetórias de três moléculas de metano pelo interior da membrana de densidade  $1,0 \text{ g/cm}^3$ , a pressão de 10 bar. À esquerda, as trajetórias das três moléculas sobrepostas. À direita, as trajetórias individuais de cada molécula.

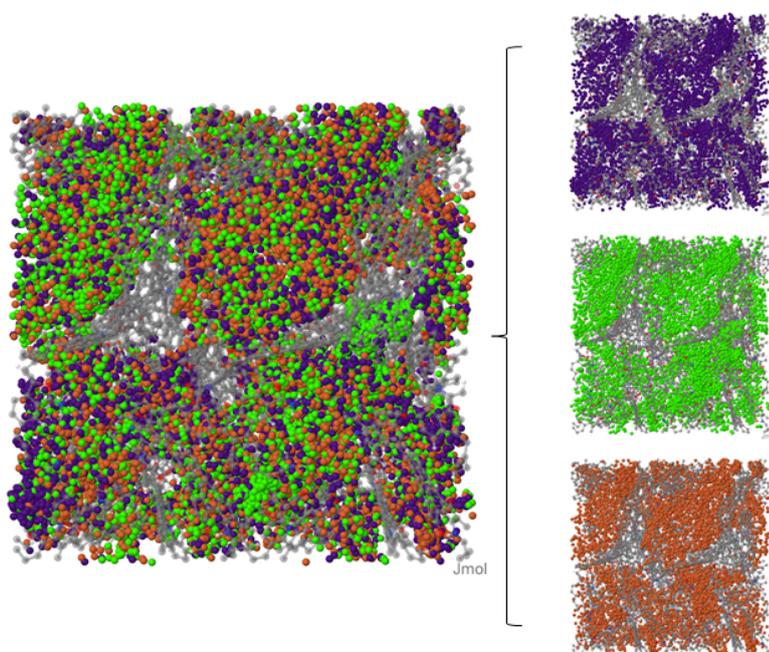


FIGURA 4.2. Trajetórias de três moléculas de hidrogênio pelo interior da membrana de densidade  $1,0 \text{ g/cm}^3$ , a pressão de 5 bar. À esquerda, as trajetórias das três moléculas sobrepostas. À direita, as trajetórias individuais de cada molécula.

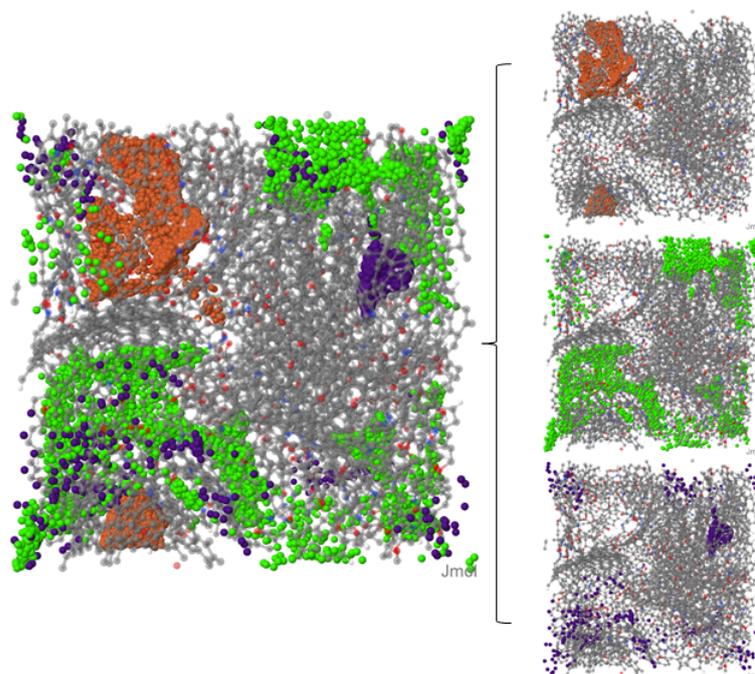


FIGURA 4.3. Trajetórias de três moléculas de metano pelo interior da membrana de densidade  $1,2 \text{ g/cm}^3$ , a pressão de 5 bar. À esquerda, as trajetórias das três moléculas sobrepostas. À direita, as trajetórias individuais de cada molécula.

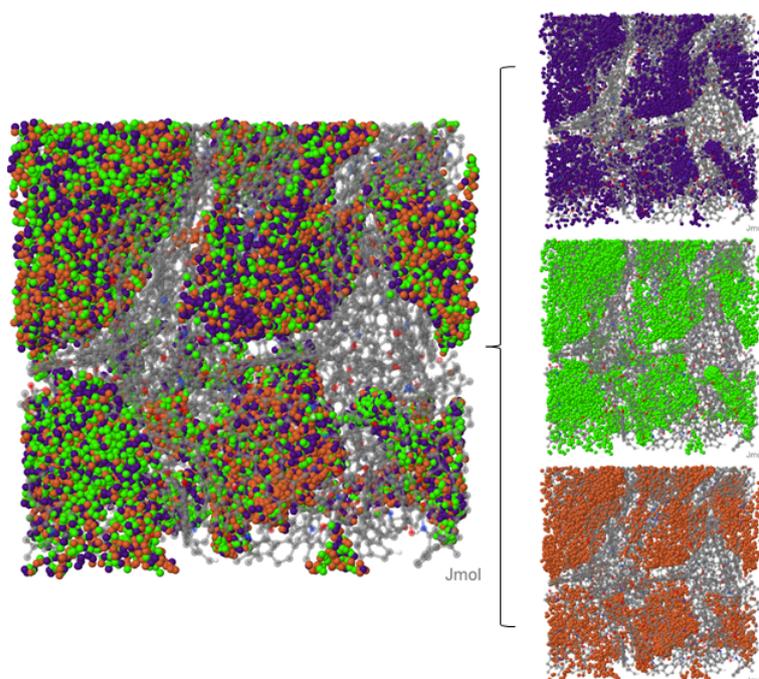
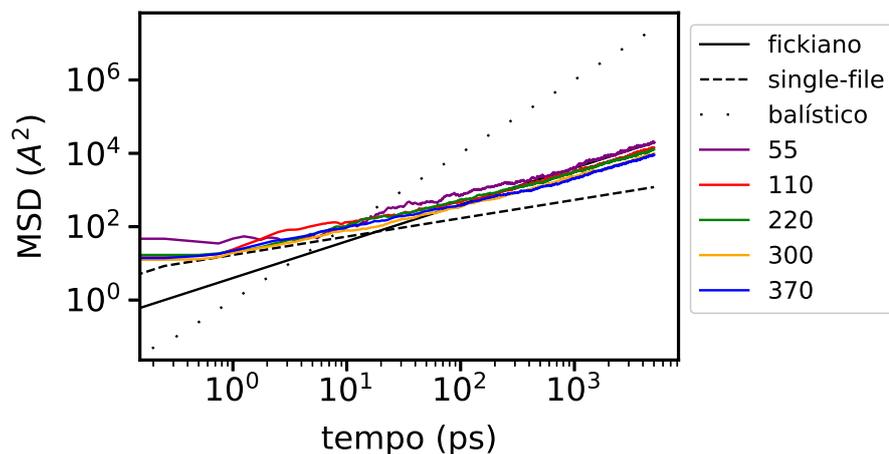
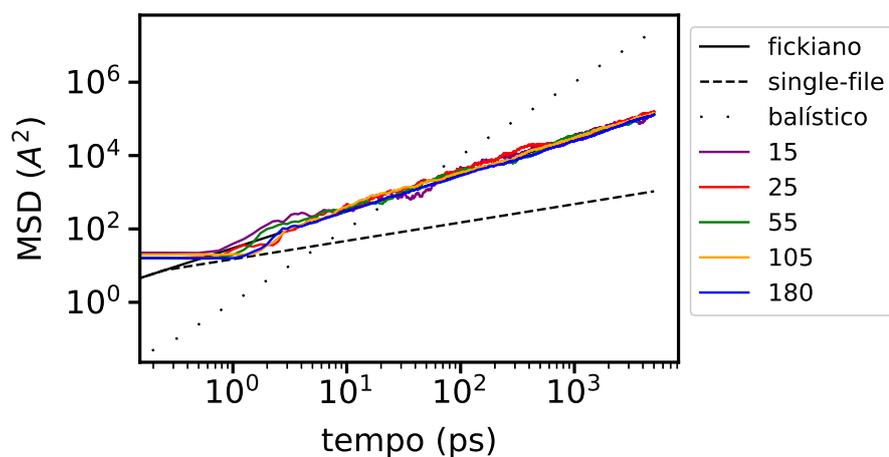


FIGURA 4.4. Trajetórias de três moléculas de hidrogênio pelo interior da membrana de densidade  $1,2 \text{ g/cm}^3$ , a pressão de 5 bar. À esquerda, as trajetórias das três moléculas sobrepostas. À direita, as trajetórias individuais de cada molécula.

longo do tempo de simulação. As retas em preto auxiliam, através da comparação da inclinação destas com a inclinação das curvas, na visualização dos diferentes regimes difusivos que ocorrem. A escala logarítmica foi aplicada para facilitar a comparação das inclinações.



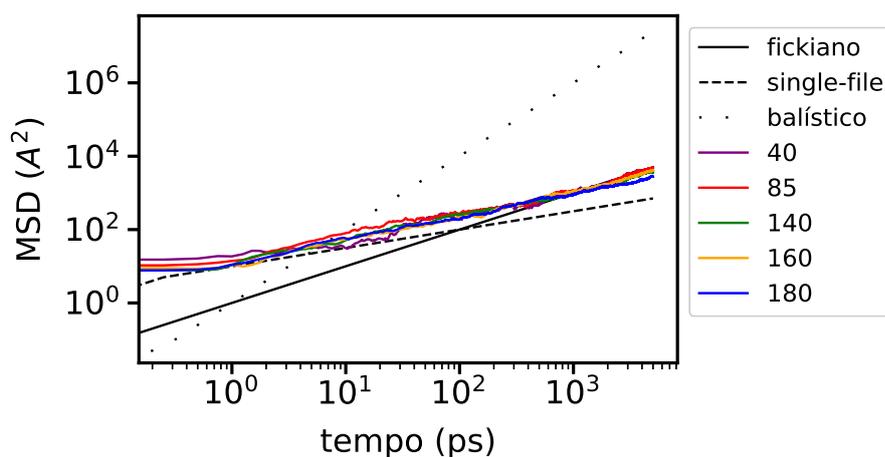
(a) Metano



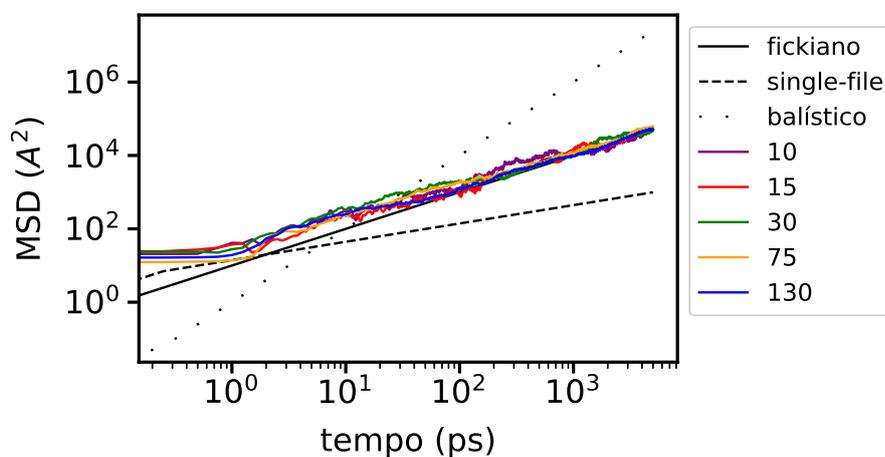
(b) Hidrogênio

FIGURA 4.5. Curva do MSD em função do tempo para os gases na estrutura PEI-1.0. As linhas coloridas indicam resultados para diferentes quantidades de moléculas utilizadas, conforme legenda. As retas contínuas, tracejadas e pontilhadas indicam, respectivamente, os regimes fickiano, *single-file* e balístico, descritos na seção 2.3.2.2.

Observou-se que em nenhum dos quatro gráficos o regime balístico ocorreu, isso porque, como já havia sido mencionado na seção 3.4, foi necessário que as simulações fossem inicializadas com um passo de tempo menor e temperatura reduzida. Por isso, o regime balístico não foi capturado no espaço de tempo da simulação. Além disso,



(a) Metano



(b) Hidrogênio

FIGURA 4.6. Curva do MSD em função do tempo para os gases na estrutura PEI-1.2. As linhas coloridas indicam resultados para diferentes quantidades de moléculas utilizadas, conforme legenda. As retas contínuas, tracejadas e pontilhadas indicam, respectivamente, os regimes fickiano, *single-file* e balístico, descritos na seção 2.3.2.2.

foi observado que o regime vigente no início de todas as simulações foi o *single-file*, provavelmente devido ao alto grau de confinamento imposto às moléculas. Após este regime, foi observada a transição para o regime fickiano, onde cada caso apresentou um comportamento distinto.

Na estrutura PEI-1.0, observou-se que, para o metano, o regime fickiano foi atingido em torno dos 70 ps. Já para o hidrogênio, o mesmo foi atingido mais cedo, em torno de 2 ps. Na estrutura PEI-1.2, notou-se que, para o metano, o regime fickiano foi atingido, aproximadamente, aos 400 ps. Neste caso, notou-se que seria necessário um período maior de simulação para se conseguir observar o regime fickiano por

mais tempo. Já, para o hidrogênio, o mesmo foi atingido, aproximadamente, aos 60 ps. Os tempos utilizados no cálculo das propriedades foram adequados para todas as condições com excessão do metano na PEI-1.2, que, como já foi dito, atingiu o regime fickiano somente na parte final da simulação.

Também foi percebido que o número de moléculas afetou o comportamento das curvas. Para pequenas quantidades, notou-se que as curvas apresentavam bastante ruído, enquanto que para as maiores quantidades, as mesmas mostravam um comportamento mais suave.

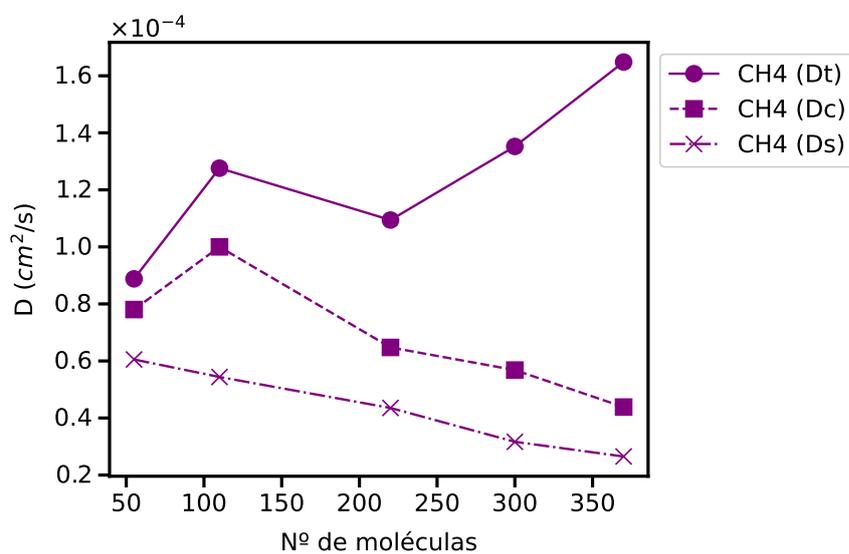
## 4.3 Cálculo de Propriedades

### 4.3.1 Difusividades

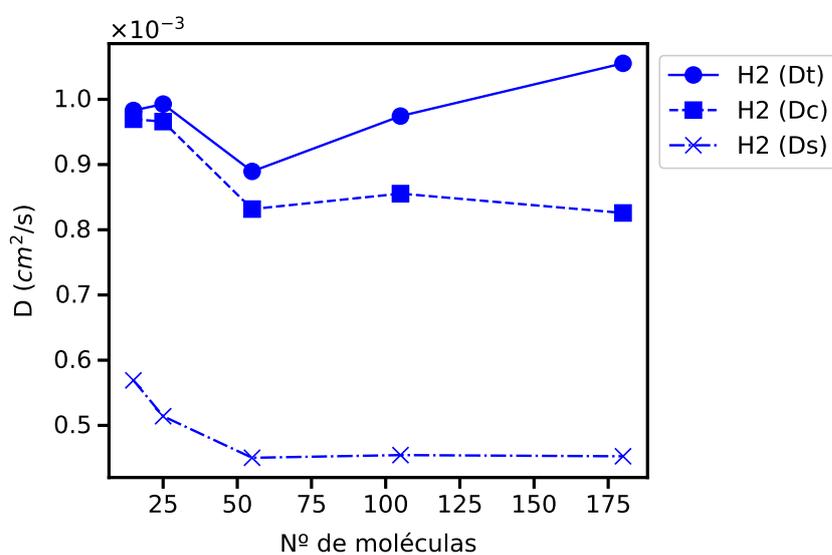
As figuras 4.7 e 4.8 mostram as difusividades de transporte ( $D_t$ ), corrigida ( $D_C$ ) e autodifusividade ( $D_S$ ) calculadas para variados números de moléculas presentes no sólido. Não foram encontradas publicações que realizassem a mesma análise proposta neste trabalho, tendo poliéterimida como material precursor. Por isso, os resultados obtidos foram comparados com resultados de difusividades encontrados para membranas de carbono derivadas de outros materiais (KIYONO et al., 2010). Os valores encontrados na literatura estão algumas ordens de grandeza abaixo dos calculados.

Em todos os casos, foi observado o decaimento tanto de  $D_C$  quanto de  $D_S$ , enquanto que  $D_t$  apresentou aumento em função do número de moléculas. Este comportamento também foi observado em trabalhos que realizaram esta mesma análise, porém com zeólitas (SKOULIDAS; SHOLL, 2003). Na estrutura PEI-1.0,  $D_S$  e  $D_C$  apresentaram uma diferença aproximadamente constante para ambos os gases, porém para o hidrogênio essa diferença foi mais acentuada. Além disso, o hidrogênio apresentou uma grande diferença entre  $D_S$  e  $D_C$  já em baixas pressões, o que vai de encontro com o que foi mencionado na seção 2.3.2.2.

Os dois gases apresentaram um comportamento similar na estrutura PEI-1.2, contudo, para o metano  $D_S$  e  $D_C$  apresentaram valores muito próximos. Isso pode

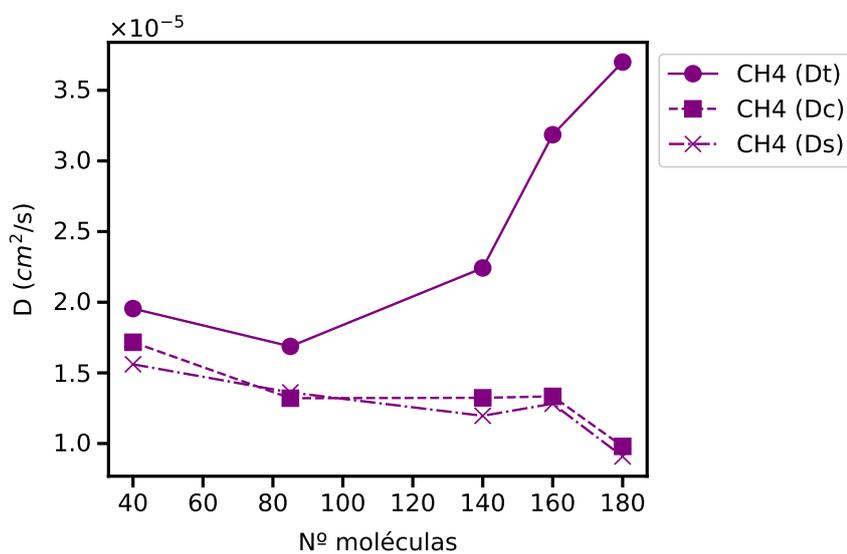


(a) Metano

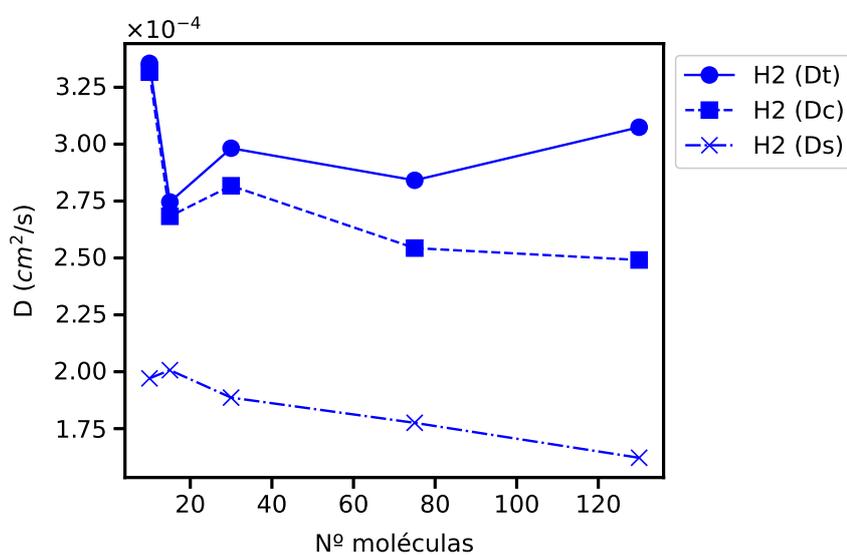


(b) Hidrogênio

FIGURA 4.7. Curvas das difusividades de transporte ( $D_t$ ), corrigida ( $D_c$ ) e autodifusão ( $D_s$ ) em relação ao número de moléculas na estrutura PEI-1.0.



(a) Metano



(b) Hidrogênio

FIGURA 4.8. Curvas das difusividades de transporte ( $D_t$ ), corrigida ( $D_c$ ) e autodifusão ( $D_s$ ) em relação ao número de moléculas na estrutura PEI-1.2.

ser um efeito causado pela restrição das trajetórias imposta às moléculas, como pode ser visto na figura 4.3. O hidrogênio, por sua vez, não foi afetado por essa restrição. Também nota-se que o hidrogênio apresentou um valor bastante elevado em relação aos demais, na quantidade referente a 5 bar. Assim como foi citado anteriormente, já em pressões baixas, o hidrogênio apresentou uma grande diferença entre  $D_S$  e  $D_C$ .

### 4.3.2 Seletividades

Apesar da visível diferença do comportamento de hidrogênio e metano na membrana PEI-1.2, os dois gases mantiveram uma diferença constante, no que se refere à ordem de grandeza das difusividades, em ambas as estruturas. Para verificar se essas estruturas seriam capazes de separar a mistura  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ , foram plotadas as seletividades ideais em função da pressão na figura 4.9. Através desta, foi possível perceber que a estrutura PEI-1.0 apresentou um declínio inicial de 5 para 10 bar, seguido de um posterior aumento para as demais pressões. Já a estrutura PEI-1.2 apresentou, inicialmente, uma tendência de aumento até 25 bar, seguida de uma diminuição em 50 bar. Após esta pressão, a seletividade voltou a aumentar. Quanto à capacidade de separação, a estrutura PEI-1.2, apresentou resultados superiores, provavelmente, devido à sua menor faixa de diâmetro de poros que foi capaz de restringir o metano, mesmo em baixas pressões. A estrutura PEI-1.0, por sua vez, também apresentou uma capacidade razoável de separação, exceto para a pressão de 10 bar.

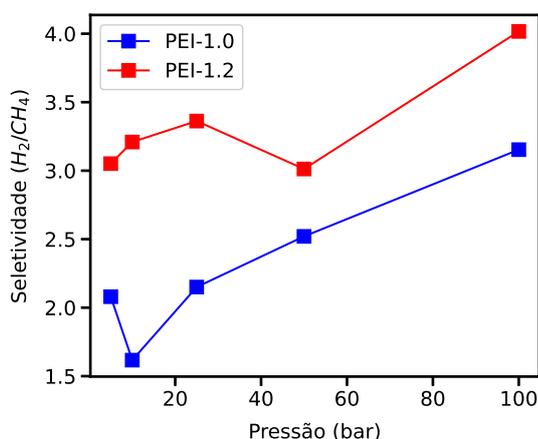


FIGURA 4.9. Seletividades ideais calculadas em função da pressão. As curvas em azul e vermelho se referem, respectivamente às estruturas PEI-1.0 e PEI-1.2.



# Capítulo 5

## Conclusões e Trabalhos Futuros

### 5.1 Conclusões

Simulações de dinâmica molecular de modelos atomísticos de membranas de carbono derivados de poliéterimida foram realizadas com a finalidade de prever as suas propriedades de transporte. As características do deslocamento das moléculas pelo interior da estrutura porosa das membranas foram estudadas através da análise das curvas do MSD em função do tempo. Também foram observadas as trajetórias das moléculas pelo interior da estrutura porosa afim de verificar a formação, ou não, de caminhos preferenciais. Em todos os casos, observou-se que as moléculas percorriam de forma homogênea todo o espaço livre, com exceção do metano na estrutura PEI-1.2, cujas moléculas apresentaram trajetórias restringidas pela falta de espaço disponível, causada pelo aumento da densidade, que, por sua vez, diminui o volume de vazios. As difusividades de transporte, corrigida e autodifusividade foram calculadas para diferentes quantidades de metano e hidrogênio, em modelos de diferentes densidades. As curvas obtidas apresentaram um comportamento semelhante as encontradas na literatura. Através do cálculo das seletividades, foi possível inferir que a estrutura PEI-1.2 mostrou obter uma capacidade de separação maior que a PEI-1.0, devido à menor dimensão de seus poros.

## 5.2 Trabalhos Futuros

As simulações realizadas podem ser úteis para elucidar o fenômeno da difusão de gases em meios porosos. Estes são os primeiros resultados de predição de propriedades para modelos realísticos de membrana de carbono. Em trabalhos futuros, serão buscadas melhorias, no que se refere à morfologia do modelo, para, assim, ser possível realizar predições mais acuradas.

# Referências Bibliográficas

- ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. *Computer simulation of liquids*. [S.l.]: Oxford university press, 2017.
- BAHAMON, D.; ABU-ZAHRA, M. R.; VEGA, L. F. Molecular simulations of carbon-based materials for selected co2 separation and water treatment processes. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 492, p. 10–25, 2019.
- BAHAMON, D.; VEGA, L. F. Pharmaceutical removal from water effluents by adsorption on activated carbons: a monte carlo simulation study. *Langmuir*, ACS Publications, v. 33, n. 42, p. 11146–11155, 2017.
- BEERDSEN, E.; DUBBELDAM, D.; SMIT, B. Loading dependence of the diffusion coefficient of methane in nanoporous materials. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 110, n. 45, p. 22754–22772, 2006.
- CATHARINA, V. M. S. Simulação molecular da adsorção e transporte de gases em novas nanoestruturas porosas de carbono. 2019.
- FRENKEL, D.; SMIT, B. *Understanding molecular simulation: From algorithms to applications*. [S.l.]: Elsevier (formerly published by Academic Press), 2002. 1–638 p.
- FURUKAWA, S.-i.; NITTA, T. Non-equilibrium molecular dynamics simulation studies on gas permeation across carbon membranes with different pore shape composed of micro-graphite crystallites. *Journal of Membrane Science*, Elsevier, v. 178, n. 1-2, p. 107–119, 2000.
- GHOLAMPOUR, F.; YEGANEHI, S. Molecular simulation study on the adsorption and separation of acidic gases in a model nanoporous carbon. *Chemical Engineering Science*, Elsevier, v. 117, p. 426–435, 2014.
- HAMM, J. B.; AMBROSI, A.; GRIEBELER, J. G.; MARCILIO, N. R.; TESSARO, I. C.; POLLO, L. D. Recent advances in the development of supported carbon membranes for gas separation. *International Journal of Hydrogen Energy*, Elsevier, v. 42, n. 39, p. 24830–24845, 2017.
- HAMM, J. B.; MUNIZ, A. R.; POLLO, L. D.; MARCILIO, N. R.; TESSARO, I. C. Experimental and computational analysis of carbon molecular sieve membrane formation upon polyetherimide pyrolysis. *Carbon*, Elsevier, v. 119, p. 21–29, 2017.

- HE, L.; PAN, Y.; WANG, T.; YU, L. Molecular simulation and optimization on the microporous structure in carbon molecular sieve membrane for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 738, p. 136910, 2020.
- ISMAIL, A. F.; DAVID, L. A review on the latest development of carbon membranes for gas separation. *Journal of membrane science*, Elsevier, v. 193, n. 1, p. 1–18, 2001.
- JIAO, S.; XU, Z. Selective gas diffusion in graphene oxides membranes: a molecular dynamics simulations study. *ACS Applied Materials & Interfaces*, ACS Publications, v. 7, n. 17, p. 9052–9059, 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*, ACS Publications, v. 118, n. 45, p. 11225–11236, 1996.
- KIYONO, M.; WILLIAMS, P. J.; KOROS, W. J. Effect of polymer precursors on carbon molecular sieve structure and separation performance properties. *Carbon*, Elsevier, v. 48, n. 15, p. 4432–4441, 2010.
- LIU, B.; WANG, N.; HE, F.; CHU, J. Separation performance of nanoporous carbon membranes fabricated by catalytic decomposition of CH<sub>4</sub> using Ni/polyamideimide templates. *Industrial & engineering chemistry research*, ACS Publications, v. 47, n. 6, p. 1896–1902, 2008.
- LIU, J.-C.; MONSON, P. Monte carlo simulation study of water adsorption in activated carbon. *Industrial & engineering chemistry research*, ACS Publications, v. 45, n. 16, p. 5649–5656, 2006.
- MARTÍNEZ, L.; ANDRADE, R.; BIRGIN, E. G.; MARTÍNEZ, J. M. Packmol: a package for building initial configurations for molecular dynamics simulations. *Journal of computational chemistry*, Wiley Online Library, v. 30, n. 13, p. 2157–2164, 2009.
- PLIMPTON, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of computational physics*, Elsevier, v. 117, n. 1, p. 1–19, 1995.
- RAJAGOPALAN, R.; MERRITT, A.; TSEYTLIN, A.; FOLEY, H. C. Modification of macroporous stainless steel supports with silica nanoparticles for size selective carbon membranes with improved flux. *Carbon*, Elsevier, v. 44, n. 10, p. 2051–2058, 2006.
- RAPAPORT, D. C.; RAPAPORT, D. C. R. *The art of molecular dynamics simulation*. [S.l.]: Cambridge university press, 2004.
- SEGARRA, E. I.; GLANDT, E. D. Model microporous carbons: microstructure, surface polarity and gas adsorption. *Chemical engineering science*, Elsevier, v. 49, n. 17, p. 2953–2965, 1994.
- SILVA, R. C. D. da. *DIFUSÃO DE GASES EM MEMBRANAS DENSAS VIA SIMULAÇÃO MOLECULAR*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013.

- SKOULIDAS, A. I.; SHOLL, D. S. Transport diffusivities of ch<sub>4</sub>, cf<sub>4</sub>, he, ne, ar, xe, and sf<sub>6</sub> in silicalite from atomistic simulations. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 106, n. 19, p. 5058–5067, 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. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 107, n. 47, p. 10132–10141, 2003.
- TEIXEIRA, M.; RODRIGUES, S. C.; CAMPO, M.; TANAKA, D. A. P.; TANCO, M. A. L.; MADEIRA, L. M.; SOUSA, J. M.; MENDES, A. Boehmite-phenolic resin carbon molecular sieve membranes—permeation and adsorption studies. *Chemical Engineering Research and Design*, Elsevier, v. 92, n. 11, p. 2668–2680, 2014.
- WEY, M.-Y.; TSENG, H.-H.; CHIANG, C.-k. Improving the mechanical strength and gas separation performance of cms membranes by simply sintering treatment of  $\alpha$ -al<sub>2</sub>o<sub>3</sub> support. *Journal of membrane science*, Elsevier, v. 453, p. 603–613, 2014.
- WU, Z.; LIU, Z.; WANG, W.; FAN, Y.; XU, N. Non-equilibrium molecular dynamics simulation on permeation and separation of h<sub>2</sub>/co in nanoporous carbon membranes. *Separation and purification technology*, Elsevier, v. 64, n. 1, p. 71–77, 2008.