

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

**ESTUDO COMPUTACIONAL DA FORMAÇÃO E
PROPRIEDADES DE MEMBRANAS DE CARBONO OBTIDAS
PELA PIRÓLISE DE POLIETERIMIDA**

TESE DE DOUTORADO

Augusto Mohr Christmann

Porto Alegre

2023

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

**ESTUDO COMPUTACIONAL DA FORMAÇÃO E
PROPRIEDADES DE MEMBRANAS DE CARBONO OBTIDAS
PELA PIRÓLISE DE POLIETERIMIDA**
TESE DE DOUTORADO

Augusto Mohr Christmann

Tese de doutorado apresentada como requisito
parcial para obtenção do título de Doutor em
Engenharia Química

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

Orientador: Prof. Dr. André Rodrigues Muniz

Porto Alegre

2023

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 tese “ESTUDO COMPUTACIONAL DA FORMAÇÃO E PROPRIEDADES DE MEMBRANAS DE CARBONO OBTIDAS PELA PIRÓLISE DE POLIETERIMIDA”, elaborada por Augusto Mohr Christmann como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Cláudio Antonio Perottoni (PPGMAT/UCS)

Profa. Dra. Lucienne Lobato Romanielo (FEQ/UFU)

Prof. Dr. Luís Fernando Mercier Franco (FEQ/UNICAMP)

Dra. Thaís Martins Neves (DEQUI/UFRGS)

AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos à UFRGS por mais uma etapa de ensino fornecida, onde tive acesso à infraestrutura e ambiente acadêmico imprescindíveis para meu aprendizado e desenvolvimento durante a execução deste trabalho.

Ao programa de pós-graduação em engenharia química pelo alto nível de ensino fornecido e auxílio nas diferentes etapas de trabalho.

À Petrobras pela bolsa de estudos que tornou possível a realização deste trabalho.

Aos supercomputadores Cesup da UFRGS e Sdumont do LNCC pela disponibilidade de recursos computacionais indispensáveis para a execução deste trabalho.

Ao meu orientador André R. Muniz pelos anos de orientação e conhecimentos compartilhados, permitindo o desenvolvimento em conjunto de trabalhos de grande qualidade.

Aos professores Liliane, Isabel e Nilson e aos colegas Raiane, Lucas e Thaís pela satisfação de trabalharmos no mesmo projeto de pesquisa e ensinamentos que tive que auxiliaram tanto na qualidade e desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas do laboratório NAPSIG que tanto pude compartilhar conhecimentos e desenvolver trabalhos em conjunto durante estes anos. Um abraço em especial aos colegas e amigos Matheus, Deise, Felipe, Caio, Alexandre, Vinícius, Pedro, Jean e Julian.

À minha família pelo suporte ao longo destes anos. Em especial, à minha companheira Cláudia pelo incentivo e carinho que tanto me motivou na realização deste trabalho.

RESUMO

A pirólise controlada de polímeros tem sido usada na produção de materiais de carbono nanoporoso para variados fins. Em particular, poliimidas e polieterimidas têm sido usadas para a obtenção de membranas de carbono de peneiramento molecular (*carbon molecular sieve membranes* – CMSM), que apresentam grande potencial de aplicação na separação de gases. Estas estruturas apresentam uma coexistência de regiões cristalinas e amorfas, cujos interstícios formam poros nanométricos, resultando em membranas com uma balanceada combinação de permeância e seletividade, com desempenho superior às suas precedentes poliméricas. O objetivo desta tese é ampliar o entendimento da transformação do polímero Polieterimida (PEI) em materiais nanoporosos ricos em carbono através do processo de pirólise, assim como da estrutura e composição destes materiais e a relação com seu desempenho na separação de gases. Este foi dividido em três etapas, diretamente relacionadas entre si.

Na primeira etapa do trabalho, simulações de dinâmica molecular reativa foram usadas para estudar a pirólise de PEI, buscando compreender melhor as etapas deste processo, assim como as características do sólido obtido em diferentes condições, especificamente densidade (concentração) do polímero inicial, temperatura de pirólise e tempo de processamento. Três principais etapas foram identificadas, consistindo na (i) degradação das moléculas iniciais gerando moléculas gasosas e intermediários ricos em carbono, (ii) a aglomeração dos fragmentos reativos formando uma estrutura ramificada e desordenada, seguido por (iii) um processo de grafitação, que leva à formação de variados domínios gráfiticos de maior dimensão interconectados entre si. Foi conduzida uma análise detalhada dos mecanismos de reação envolvidos no processo de pirólise, permitindo entender melhor os principais passos na transformação do polímero em membranas de carbono. Análises qualitativas e quantitativas foram usadas para avaliar o efeito das condições de processamento nas propriedades do material formado, onde observou-se que o uso de maiores temperaturas e densidades aumentam o teor de carbono no material e facilitam a formação do aglomerado, assim como a sua grafitação. Os resultados destas análises foram comparados e validados frente a resultados experimentais da literatura, apresentando excelente concordância e provendo um entendimento mais profundo dos motivos para as tendências tipicamente observadas com variações das propriedades das membranas com as condições de processo.

Na sequência, desenvolveu-se uma metodologia para construção de modelos tridimensionais de membranas de carbono em escala atômica partindo das estruturas dos sólidos obtidos ao final das simulações de pirólise, tais que apresentem características mais realistas comparados aos tradicionalmente usados na literatura. A diversidade de composição, morfologia e parâmetros estruturais dos sólidos formados na pirólise permitiram a construção de modelos de membranas de carbono com grande variedade de propriedades. Os métodos de construção desenvolvidos permitiram a modelagem de membranas com densidades de 0,65 a 1,56 g/cm³, fração de vazios de 0,13 a 0,60, áreas superficiais de 155 a 1924 m²/g e poros de dimensões de 0 a 25 Å.

Por fim, implementou-se um protocolo de simulações de dinâmica molecular fora do equilíbrio para avaliar as propriedades de transporte destes modelos de membranas (permeabilidades e seletividades), buscando relacioná-las com diferentes características estruturais do material. Uma análise detalhada das trajetórias das moléculas ao atravessar a membrana permitiu identificar as regiões dos sólidos que permitem a permeação do gás, assim como aquelas que conferem seletividade, permitindo a passagem de algumas moléculas mas restringindo a de outras.

Em linhas gerais, este trabalho traz um maior entendimento do processo de produção de materiais de carbono através da pirólise de PEI e de como suas propriedades são afetadas pelas condições de processamento. A metodologia para criação de modelos de CMSMs desenvolvida leva a representação de diferentes membranas de forma mais realista do que atualmente é apresentado na literatura, já a análise do transporte de gases destes modelos se mostrou eficiente para análise da relação entre os detalhes estruturais da membrana com seus caminhos e propriedades de transporte. Espera-se que estes resultados e métodos desenvolvidos contribuam para uma otimização do processo de produção de CMSMs baseada em PEI e polímeros similares, visando suas aplicações práticas.

ABSTRACT

Controlled pyrolysis of polymers has been used in the production of nanoporous carbon materials for various purposes. In particular, polyimides and poly(ether)imides have been used to obtain carbon molecular sieve membranes (CMSM), which exhibit great potential for application in gas separation. These structures present a coexistence of crystalline and amorphous regions, where nanometric pores are formed in the interstices of crystalline regions, resulting in membranes with a balanced combination of permeance and selectivity, with superior performance than their polymeric precursors. The objective of this thesis is to apply computational methods to broaden the understanding of the complex pyrolysis process of Poly(ether)imide (PEI) polymer to obtain carbon-rich nanoporous materials, as well as of the structure and composition of these materials and the relationship with their performance in gas separation. This work was divided into three sections, related to each other.

In the first section of the thesis, reactive molecular dynamics simulations were applied to study the pyrolysis of PEI, seeking to insights in the stages of this process, as well as the characteristics of the solid obtained under different synthesis conditions, specifically density (concentration) of the initial polymer, pyrolysis temperature and processing time. Three main steps of the process were identified, consisting of (i) degradation of the initial molecules, generating gaseous molecules and carbon-rich intermediates, (ii) agglomeration of the reactive fragments forming a branched and disordered structure followed by (iii) a graphitization process, which leads to the formation of several interconnected larger graphitic domains. A detailed analysis of the reaction mechanisms involved in the pyrolysis process was carried out, allowing a better understanding of the main steps in the transformation of the polymer into carbon membranes. Qualitative and quantitative analyzes were used to evaluate the effect of processing conditions on the properties of the formed material, it was observed that the use of higher temperatures and densities facilitates the formation of the agglomerate and led to an increase in its carbon content, as well as in its graphitization degree. The results of these analyzes were compared and validated against experimental results from the literature, providing a deeper understanding of the reasons for the trends typically observed in membrane properties with varied process conditions.

In the next section, a methodology was developed for the construction of three-dimensional models of carbon membranes at atomistic scale. The starting point were the

solids obtained at the end of the pyrolysis simulations, that present more realistic characteristics compared to those traditionally used in the literature. The diversity of composition, morphology and structural parameters of the solids formed in pyrolysis and the construction methods developed allowed the construction of models of carbon membranes with a wide variety of properties. Specifically, densities from 0.65 to 1.56 g/cm³, void fraction from 0.13 to 0.60, surface areas from 155 to 1924 m²/g and pores with dimensions of 0 at 25 Å, representing a variety of membranes obtained in different synthesis conditions.

In the last section, a non-equilibrium molecular dynamics (NEMD) simulation protocol was implemented to evaluate the transport properties of various gaseous species in these membrane models (permeability and selectivity), seeking to relate them to different structural characteristics of the material. A detailed analysis of the trajectories of the molecules when permeating the membrane allowed identifying the regions of the solids that allow gas permeation, as well as those that confer selectivity, allowing the passage of some molecules but restricting others.

To conclude, this work brings a better understanding of the process of producing carbon materials through PEI pyrolysis and how its properties are affected by synthesis conditions. The developed methodology for creating models of CMSM leads to representation of different membranes with more realistic features than is currently presented in the literature. The analysis of the transport of gases and transport properties from these models obtained from NEMD simulations proved to be efficient for analyzing the relationship between the structural details of the membrane and their transport features. It is expected that these results and developed methods contribute to optimization of the production process of CMSM based on PEI and similar polymers, aiming at their practical applications.

Sumário

CAPÍTULO I – Introdução.....	1
CAPÍTULO II – Fundamentação Teórica e Revisão Bibliográfica.....	5
2.1 Produção de Membranas de Carbono.....	5
2.2 Membranas de Carbono de PEI.....	13
2.3 Simulações Reativas da Pirólise de Polímeros e Formação de Estruturas de Carbono	18
2.3.1 Materiais grafíticos sintéticos.....	18
2.3.2 Simulações reativas da pirólise de polímeros.....	21
2.3.3 Simulações reativas da formação de aglomerados de carbono.....	50
2.4 Modelos atomísticos de materiais de carbono nanoporoso.....	58
CAPÍTULO III – Metodologia Computacional.....	77
3.1 Simulações de dinâmica molecular reativa.....	78
3.1.1 Preparação do sistema inicial (Polímero PEI).....	79
3.1.2 Ajuste das condições de processo.....	80
3.1.3 Parâmetros de execução.....	81
3.1.4 Execução das simulações reativas.....	81
3.1.5 Análise dos resultados.....	82
3.2 Construção de modelos de membranas de carbono.....	85
3.3 Simulações de testes de permeação de gases.....	86
3.3.1 Criação da caixa de simulação e propriedades mensuradas.....	87
3.3.2 Detalhes de implementação do método em volume constante.....	90
3.3.3 Detalhes de implementação do método em pressão constante.....	93
3.3.4 Descrição das interações interatômicas.....	98
CAPÍTULO IV – Simulações reativas da pirólise de polieterimida.....	104

4.1 Acompanhamento geral do processo, formação da estrutura e principais características.....	104
4.2 Análise quantitativa da formação da estrutura.....	113
4.2.1 Análise composicional.....	114
4.2.2 Formação de moléculas de gás.....	115
4.2.3 Caracterização de sítios de carbono na estrutura.....	120
4.2.4 Grau de grafitização.....	123
4.2.5 Grupos funcionais.....	127
4.3 Distribuição de tamanho dos poros e parâmetros relacionados.....	128
4.4 Análise qualitativa de trajetórias - mecanismos reacionais fundamentais.....	133
4.5 Discussão e comparação com experimentos e outras simulações.....	138
CAPÍTULO V – Construção e caracterização de modelos de membrana de carbono.....	144
5.1 Metodologia para construção de modelos de membranas de carbono.....	144
5.2 Caracterização dos modelos de membrana de carbono.....	160
CAPÍTULO VI – Simulação da permeação de gases em modelos de membrana.....	168
6.1 Simulações com o método de volume constante.....	171
6.2 Simulações com o método de pressão constante.....	187
6.2.1 Avaliação dos modelos CM2 e CM3.....	188
6.2.2 Avaliação dos modelos CM4, CM5 e CM6.....	200
6.3 Avaliação dos parâmetros de interação de modelos de sítio único.....	218
6.4 Avaliação do número de réplicas na construção dos modelos.....	229
6.4.1 Avaliação da espessura do modelo CM2-A.....	229
6.4.2 Avaliação da espessura do modelo CM6-A.....	233
CAPÍTULO VII - CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS.....	238
CAPÍTULO VIII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	242

Tabela de Figuras

Figura 1: Descrição esquemática das etapas realizadas neste trabalho, ilustradas com exemplos de configurações atômicas típicas de cada uma.....	3
Figura 2: a) Limite superior de Robeson para o par de gases CO ₂ /CH ₄ com destaque para dados de membranas de carbono e região de aplicabilidade industrial (Adaptado de BRUNETTI, DRIOLI e BARBIERI, 2018). b) Limites superiores de Robeson atuais para diversos pares de gases de interesse industrial (Adaptado de HÄGG e HE, 2011).....	6
Figura 3: Etapas do processo de produção de uma membrana de carbono. Fonte: elaborada pelo autor.....	7
Figura 4: Etapas do processo de pirólise de polímeros e estruturas intermediárias propostas por Rugta <i>et al.</i> (2017), adaptado para o português.....	11
Figura 5: Permeância para diferentes gases das membranas de carbono de resina fenólica com (a) diferentes temperaturas de pirólise (para uma mistura polimérica com 30 cp de viscosidade) e (b) quantidade de camadas de polímero (para uma mistura polimérica com 15 cp de viscosidade) no suporte. Adaptado de Lee <i>et al.</i> (2016).....	12
Figura 6: Estrutura química do monômero que compõem o polímero polieterimida. Fonte:Wikimedia Commons.....	13
Figura 7: (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura de uma membrana de carbono suportada em carbono poroso produzida pela pirólise de PEI. (b) Permeabilidade (Barrer) da membrana de carbono para os gases He, CO ₂ , O ₂ , N ₂ e CH ₄ em várias temperaturas e energias de ativação de transporte estimadas. Adaptado de Fuertes e Centeno (1998).....	15
Figura 8: Exemplo de resultados para (a) permeância dos gases CO ₂ e CH ₄ em função do número de camadas de uma membrana de carbono e (b) permeância dos gases CO ₂ , CH ₄ , H ₂ e Ar em função da temperatura de operação. Adaptado de Sedigh et al (1999).....	16
Figura 9: (a) Espectro Raman e (b) espectro de infravermelho para as membranas poliméricas (PM) e de carbono (CM) estudadas no trabalho de Hamm <i>et al.</i> (2017).....	17
Figura 10: Estruturas idealizadas para a) o grafite turboestrático e b) carbono vítreo. Adaptado de McEnaney (1999).....	20
Figura 11: Dependência da ordem de ligação com a distância interatômica do par C-C. Adaptado de Van Duin et al. (2001).....	22
Figura 12: Exemplo de eventos de despolimerização do polímero de celulose observado nas simulações de Paajanen e Vaari (2017), partindo do (a) polímero inicial, envolvendo (b) quebra de ligação C-O e a (c) geração de radical hidroximetil. Átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio estão coloridos em cinza, branco e vermelho, respectivamente.....	28
Figura 13: Monômero de poli-imida utilizado por Dong <i>et al.</i> (2016).....	29
Figura 14: Estruturas atômicas dos aglomerados de carbono obtidos por Dong <i>et al.</i> (2016) ao final da simulação nas temperaturas de (a) 2400 K, (b) 2700 K e (c) 3000 K. Átomos de	

carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio estão coloridos em cinza, branco, vermelho e azul, respectivamente.....	30
Figura 15: (a, b) Análise elementar do aglomerado de carbono obtido sob diferentes temperaturas e contagem de anéis de carbono em (c) 2400 K e (d) 3000 K nas simulações de Dong <i>et al.</i> (2016).....	31
Figura 16: Reações iniciais identificadas na degradação de poliimidas. Adaptado de Lu <i>et al.</i> (2015).....	32
Figura 17: Reações iniciais de pirólise de resinas fenólicas onde há a geração de moléculas de H ₂ O com (a) eliminação na mesma molécula e (b) intercadeias. (c) estado de transição do mecanismo de eliminação. Átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio estão coloridos em cinza, verde e vermelho, respectivamente. Adaptado de Jiang <i>et al.</i> (2009).....	34
Figura 18: Evolução dos aglomerados de carbono durante a curva de aquecimento de resinas fenólicas enriquecidas com nitreto de carbono grafítico. Adaptado de Ma <i>et al.</i> (2019).....	36
Figura 19: (a) Reações iniciais de pirólise de resinas fenólicas com quebra de ligações C-C e (b) moléculas obtidas no final das simulações de DFT e ReaxFF com diferentes temperaturas aplicadas. Adaptado de Qi <i>et al.</i> (2013).....	37
Figura 20: Exemplos de caminhos de reação propostos para resinas fenólicas e comparação de níveis de energia obtidos com o ReaxFF e diferentes métodos de mecânica quântica. Adaptado de Bauschlicher <i>et al.</i> (2013).....	38
Figura 21: Exemplos das reações iniciais de decomposição de um polímero fenólico com a quebra de ligações C-H, O-H e C-C. Adaptado de Xing <i>et al.</i> (2021).....	39
Figura 22: Contagem e evolução temporal durante a carbonização de PAN dos átomos de (a) carbono interno e (d) nas periferias do plano de grafeno formado, dos gases e grupos funcionais contendo (b, e) nitrogênio e (c, f) oxigênio. A classificação aplicada aos átomos de carbono é mostrada em (g). Adaptado de Rajabpour <i>et al.</i> (2021).....	43
Figura 23: (a) Principais características dos aglomerados de carbono obtidos em 900 ps em 2800 K e (b) para diferentes polímeros e alinhamentos iniciais. Adaptado de Kowalik <i>et al.</i> (2019).....	44
Figura 24: Geração de carbono vítreo durante a simulação reativa da pirólise do polímero SU-8. Adaptado de Montgomery-Walsh <i>et al.</i> (2021).....	47
Figura 25: Parte da estrutura de carbono formada, caracterizada por domínios grafíticos interligados, contendo espaços vazios do tamanho de poros típicos de membranas de carbono. Adaptado de Hamm <i>et al.</i> (2017).....	48
Figura 26: Estrutura obtida no final da simulação reativa para o polímero Kapton em 3000 K, comparando características estruturais do modelo obtido com imagens de microscopia eletrônica de transmissão. Adaptado de Vashisth <i>et al.</i> (2020).....	50
Figura 27: Aglomerados de carbono representativos da pirólise de moléculas aromáticas de baixo peso molecular nas temperaturas de (a) 3000 K e (b) 4000 K, com as setas evidenciando	

a presença de cadeias acetilênicas, com átomos de carbono, hidrogênio e enxofre nas cores preto, branco e amarelo, respectivamente. Adaptado de Jian *et al.* (2019).....52

Figura 28: Formação inicial de fuligem através da interação de fragmentos do hidrocarboneto aromático policíclico circumcoroneno por dois mecanismos diferentes. Átomos de carbono e hidrogênio estão coloridos em verde e branco, respectivamente. Adaptado de Mao *et al.* (2017).....53

Figura 29: Massa das espécies e configurações obtidas no final das simulações de decomposição térmica de PDMS nas densidades de a) 0,973 e b) 1,753 g/cm³. Adaptado de Chenoweth *et al.*(2005).....55

Figura 30: Diagrama esquemático da caixa de simulação do método de μ VT-NEMD. Adaptado de Furukawa e Nitta (2000).....59

Figura 31: Modelos de poros de fenda para materiais de carbono: (a) modelo com superfície homogênea de Cracknell, Gordon e Gubbins (1993) ; (b) modelo atomístico de Wu *et al.* (2008).....61

Figura 32: (a) Modelo de grafite poroso com defeitos criados pela retirada de átomos e (b) penetração hipotética de gases neste modelo, proposto por MacElroy, Seaton e Friedman (1997). Adaptado para o português.....63

Figura 33: Modelos com superfícies de carbono não homogêneas: (a) modelo com 14% de impurezas de Vishnyakov, Piotrovskaya e Brodskaya (1998); (b) superfície com vacâncias e átomos de carbono (cinza claro), hidrogênio (branco) e oxigênio (cinza escuro) de Tenney e Lastoskie (2006).....64

Figura 34: (a) Poros em formato de losango com tamanhos A e B e (b) poros em zigzag propostos por Furukawa e Nitta (2000), onde W_p é o tamanho de poro e XL_{mem} o comprimento da membrana.....65

Figura 35: Modelos atomísticos de plaquetas de carbono na modelagem de carbono nanoporoso proposta por Di Biase e Sarkisov (2013), a partir de moléculas de (a) coroneno, (b) de hexabenzocoroneno, (c) circumcoroneno, coroneno funcionalizado com (d) duas hidroxilas, (e) três hidroxilas e (f) carboxila. Um exemplo de estrutura tridimensional construída é mostrada em (g) . Átomos de carbono estão coloridos em ciano, hidrogênio em branco e oxigênio em vermelho.....67

Figura 36: Propriedades do sólido poroso construído por Bahamon e Vega (2017). (a) tamanho de poro médio e volume de poros em função da área superficial do modelo. (b) distribuição de tamanho de poros em função da área superficial de modelos com diferentes unidades estruturais. Adaptado para o português.....69

Figura 37: (a) Representação estrutural do modelo realista obtido por Thomson e Gubbins (2000) e (b) correspondente distribuição de tamanhos de poro . Adaptado para o português.. 71

Figura 38: (a) Modelo realista de carbono poroso obtido em 400 °C (átomos de carbono e ligações em cinza e átomos de hidrogênio em branco) e (b) isotermas de adsorção para gás N₂ para os modelos realistas em 400 °C (■) e 1000 °C (●) e modelo de poro de fenda (linha contínua). Adaptado de Coasne *et al.* (2003).....72

Figura 39: Propriedades dinâmicas para os modelos de membrana realista. (a) deslocamento quadrático médio para o modelo de 400 °C sob diferentes cargas de gás no sólido em simulações MD a 190 K. (b) Coeficientes de autodifusão para o gás N₂ para as estruturas de 1000 °C (triângulos) e 400 °C (quadrados) em simulações MD a 77 K (símbolos vazios) e 190 K (símbolos cheios). Adaptado de Pikunic e Gubbins (2003).....73

Figura 40: Isotermas de adsorção para os gases (a) CO₂ e (b) CH₄ para o modelo de microestrutura de carbono de Palmer *et al.* (2009). Símbolos cheios representam medidas experimentais e símbolos vazios as predições do modelo.....75

Figura 41: Etapas da construção do modelo atomístico do polímero PEI.....80

Figura 42: Exemplo de ajuste de curva para estimação de parâmetros de modelos cinéticos de primeira ordem (fração de C e H na LS ao longo do tempo).....85

Figura 43: Configuração das três regiões definidas nas simulações de permeação de gases.. .87

Figura 44: Descrição do sistema ao aplicar o método de permeação de gases com volume constante, evidenciando as regiões características e a evolução do sistema com o tempo de simulação. Esta simulação foi realizada com o gás CH₄ usando uma membrana com densidade de 1,0 g/cm³.....91

Figura 45: Contagem de moléculas em diferentes regiões (dentro da membrana e no lado do permeado) ao longo do tempo de simulação. A reta tracejada permite obter a taxa de transferência nos instantes iniciais para o método de permeação com volume constante. Esta simulação foi realizada usando um modelo de membrana com densidade de 1,0 g/cm³ e gás H₂ (com 1000 moléculas inicialmente na região de alta pressão).....93

Figura 46: Sequência de configurações atômicas obtidas com a aplicação do método de permeação de gases com diferença de pressão constante para tempos de simulação entre 0 a 4 ns. Nesta simulação, utiliza-se o gás O₂ com uma diferença de pressão de 100 bar e uma membrana com densidade de 1,0 g/cm³.....95

Figura 47: Exemplos de curvas para (a) as variáveis monitoradas visando o controle de pressão do lado da alimentação (pressão e localização do pistão) e (b) o número de moléculas na membrana, obtidas durante a etapa inicial de equilíbrio de pressão e temperatura em uma simulação típica usando método de pressão constante (gás O₂ sob pressão de 100 bar e uma membrana com densidade de 1,0 g/cm³).....96

Figura 48: Exemplos de curvas obtidas durante a etapa de permeação, para (a) as variáveis de controle de pressão (diferença de pressão e localização do pistão) e (b) o número de moléculas na região do permeado. Os dados foram obtidos da simulação com o gás O₂ em pressão de 100 bar e uma membrana com densidade de 1,0 g/cm³.....97

Figura 49: Configurações típicas do sistema em diferentes estágios - (a) inicial, (b,c) intermediário e (d) final (temperatura de pirólise de 2750 K e densidade inicial de 0,85 g/cm³). (e) Número de átomos de cada elemento na maior espécie em função do tempo para a mesma condição. (f) Número de átomos de C na maior espécie (inserção em (f) correspondem a uma visão ampliada da parte superior das curvas para as duas maiores densidades) e (g) número de espécies intermediárias contendo de 4 a 60 átomos de C em função do tempo para condições variadas ($p_i // T_p$) (conforme descrito na legenda inferior). (h) Sequência de

imagens da maior espécie (as demais espécies foram retiradas) em 1,6, 3,0 e 10 ns, ilustrando o crescimento e organização da estrutura. As esferas cinza, azul, vermelha e branca denotam átomos de carbono, nitrogênio, oxigênio e hidrogênio.....106

Figura 50: Exemplos de radicais representativos formados na primeira etapa da pirólise (na condição de 2750 K e 0,85 g/cm³ no instante 0,75 ns), contendo um número variado de átomos de C (representando as faixas utilizadas no histograma da Figura 49).....107

Figura 51: Histogramas mostrando o número instantâneo de radicais reativos com tamanhos dentro de faixas específicas (expresso pelo número de átomos de C: de 4 a 10 C, 10 a 20 C, etc.) para simulações em todas as condições de pirólise (T_p , ρ_i), medidas a 0,65 ns, 0,75 ns (antes e próximo ao pico observado na Figura 49(g)) e 1,5 ns (após o número de espécies reativas diminuir do máximo).....109

Figura 52: Estrutura atômica de estruturas carbonáceas formadas ao final das simulações (após 10 ns) em (a) $T_p = 2500$ K / $\rho = 0,45$ g/cm³, (b) $T_p = 3000$ K / $\rho = 0,45$ g/cm³, (c) $T_p = 3000$ K / $\rho = 1,27$ g/cm³, ilustrando suas características estruturais mais comuns. Os quadros abaixo correspondem a visualizações ampliadas dos átomos coloridos em (a-c), conforme indicado pelas setas das mesmas cores. Os rótulos em (d) estão associados à classificação dos átomos e anéis de C utilizados na análise quantitativa (definida na Seção 4.2.3).....112

Figura 53: Configurações dos sistemas completos obtidos no final da pirólise (10 ns) para todas as condições avaliadas.....113

Figura 54: Evolução temporal de diversas variáveis relevantes, para simulações em diferentes densidades e temperaturas (ρ_i // T_p): (a-d) fração atômica de C, H, O e N na LS; (e) número total de moléculas de gás formadas; (f-h) soma das moléculas de gás formadas contendo C, O e N, respectivamente.....114

Figura 55: Evolução temporal da fração mássica de C, H, O e N na LS para simulações em diferentes densidades e temperaturas (ρ_i // T_p).....116

Figura 56: Evolução temporal do número das principais espécies gasosas formadas no sistema em simulações a variados ρ_i // T_p : (a) H₂, (b) H₂O, (c) CO, (d) CO₂, (e) NH₃, (f) HCN e (g) N₂.118

Figura 57: Evolução temporal de diversas variáveis relevantes para simulações em variadas densidades e temperaturas (ρ_i // T_p): (a-d) fração dos sítios de carbono 3C0X, 2C0X, 2C1X e 1C1X na LS (fração atômica); (e) Número total de anéis (5 a 8 membros, com e sem heteroátomos) na LS; (f) quantidade de anéis de seis membros na LS.....121

Figura 58: Evolução temporal do número de sítios de átomos de carbono 3C0X, 2C0X, 2C1X e 1C1X na LS para simulações em variadas densidades e temperaturas ρ_i // T_p122

Figura 59: Evolução temporal do número de anéis de (a-d) 5, 7 e 8 membros na LS para variadas condições de σ_i // T_p e (e) fração relativa de anéis de carbono puro (sem heteroátomos) na LS para simulações em $\sigma_i = 1,27$ g/cm³ e $T_p = 3000$ K.....124

Figura 60: Função de distribuição radial (RDF) para grafite e para as LS gerados em (a) $T_p = 3000$ K // $\rho_i = 1,27$ g/cm³ em vários estágios (2, 6 e 10 ns) e (b) em $\rho_i = 1,27$ g/cm³ usando

diferentes T_p (após 10 ns). Os gráficos menores inseridos apresentam visualizações ampliadas dos dois primeiros picos.....	126
Figura 61: Função de distribuição radial para grafite e as LS's geradas em $T_p = 3000$ K e de ρ_i variados, após 10 ns. Os gráficos menores inseridos apresentam visualizações ampliadas dos dois primeiros picos.....	126
Figura 62: Fração de grupos funcionais (a-c) oxigenados e (d-g) nitrogenados no material final obtido em várias temperaturas e densidades iniciais. As frações foram calculadas em relação ao número total de grupos funcionais oxigenados ou nitrogenados em uma determinada LS. (h-i) Exemplos da evolução temporal das frações de grupos funcionais contendo O e N (para uma simulação em $\rho_i = 1,27$ g/cm ³ e $T_p = 3000$ K).....	128
Figura 63: Distribuição do tamanho de poros para as estruturas finais obtidas em variadas densidades e temperaturas $\rho_i // T_p$	130
Figura 64: Visão transversal da matriz de carbono formada a 3000 K e 1,27 g/cm ³ , mostrando os poros e gases liberados durante a pirólise.....	132
Figura 65: Visão transversal da matriz de carbono formada a 3000 K e 0,85 g/cm ³ , mostrando os poros e gases liberados durante a pirólise.....	133
Figura 66: Exemplos dos principais mecanismos de reação observados nas simulações, responsáveis pelas transformações relatadas nas seções anteriores ((a-b) degradação inicial, (c-e) agrupamento/crescimento e (f-g) grafitação). As setas pretas indicam etapas consecutivas em um caminho, enquanto as setas coloridas indicam pares de átomos que interagem diretamente em uma determinada etapa. Átomos específicos são destacados e rotulados (Cn, Hn, On, Nn) para facilitar a identificação de sítios antes e depois de uma determinada reação. Em (g), os vizinhos dos sítios C marcados em amarelo (um anel aromático) são apresentadas desde sua posição inicial até a estrutura final.....	135
Figura 67: Exemplos dos principais mecanismos de reação observados nas simulações, relacionados à formação de moléculas de gás e reações gás-sólido. As setas pretas indicam etapas consecutivas em um caminho, enquanto as setas coloridas indicam pares de átomos que interagem diretamente em uma determinada etapa. Átomos específicos são destacados e rotulados (Cn, Hn, On, Nn) para facilitar a identificação de sítios antes e depois de uma determinada reação.....	136
Figura 68: Vista (a) frontal e (b) lateral do sistema obtido ao final da simulação reativa na condição de densidade de 0,45 g/cm ³ e temperatura de 2750 K. Átomos de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio representados na cor cinza, branco, vermelho e azul, respectivamente.....	145
Figura 69: Vista (a) frontal e (b) lateral do sistema obtido da simulação reativa em temperatura de 2750 K e densidade de 0,45 g/cm ³ , após resfriamento para 300 K.....	146
Figura 70: Aglomerado de carbono isolado do sistema obtido da simulação reativa em temperatura de 2750 K e densidade de 0,45 g/cm ³ , em vista (a) frontal e (b) lateral mantendo as mesmas perspectivas de visualização da Figura 68.....	147

Figura 71: Estrutura de carbono obtida após relaxação estrutural nas três direções da caixa de simulação, em vista (a) frontal e (b) lateral, mantendo as mesmas perspectivas de visualização da Figura 68.....	148
Figura 72: Evolução da estrutura de carbono durante a compactação da caixa de simulação para aumento da densidade, com visão normal ao eixo/frontal da caixa deformada (sequência de quadros superiores) e aos eixos não deformados/lateral (sequência de quadros inferiores), sendo as figuras identificadas (a) na densidade inicial, (b) em um estado intermediário e (c) na densidade final.....	150
Figura 73: Modelo de membrana de carbono em formato aproximadamente cúbico e com densidade de 1,56 g/cm ³ , construído com fragmento de simulações reativas, em dois planos de visão da caixa de simulação	151
Figura 74: Superfícies destacadas dos dois modelos de membrana na direção (a) normal (YZ) e (b) paralela (XY) aos planos de carbono, antes e depois da relaxação das superfícies.....	152
Figura 75: Modelo de membrana de carbono em formato cúbico e densidade de 1,2 g/cm ³ , mostrados em dois planos ortogonais - (a) XY e (b) YZ. Vista com corte na metade da profundidade da caixa de simulação em cada direção, para melhor visualização.....	154
Figura 76: Modelo de membrana de carbono em formato cúbico e densidade de 1,0 g/cm ³ , mostrados em dois planos ortogonais - (a) XY e (b) YZ. Vista com corte na metade da profundidade da caixa de simulação em cada direção, para melhor visualização.....	154
Figura 77: Modelo de membrana de carbono de densidade 0,8 g/cm ³ , projetado nas duas direções avaliadas em simulações de permeação. Vista com corte na metade da profundidade da caixa de simulação em cada direção, para melhor visualização.....	155
Figura 78: Vista (a) frontal e (b) lateral do sistema obtido da simulação reativa em temperatura de 3000 K e densidade de 0,85 g/cm ³ , após resfriamento para 300 K.....	157
Figura 79: Estrutura de carbono obtida da simulação reativa em temperatura de 3000 K e densidade de 0,85 g/cm ³ em (b) visão tridimensional e (a,c,d) em diferentes perspectivas, após relaxação estrutural nas três direções da caixa de simulação.....	157
Figura 80: Modelo de membrana de carbono construído a partir da estrutura obtida da simulação reativa em temperatura de 3000 K e densidade de 0,85 g/cm ³ , apresentado em planos orientados nas duas direções avaliadas em simulações de permeação. Vista com corte na metade da profundidade da caixa de simulação em cada direção, para melhor visualização.	158
Figura 81: Vista (a) frontal e (b) lateral do sistema obtido da simulação reativa em temperatura de 3000 K e densidade de 1,27 g/cm ³ , após resfriamento para 300 K.....	158
Figura 82: Estrutura de carbono obtida da simulação reativa em temperatura de 3000 K e densidade de 1,27 g/cm ³ em (b) visão tridimensional e (a,c,d) em diferentes perspectivas, após relaxação estrutural nas três direções da caixa de simulação.....	159
Figura 83: Modelo de membrana de carbono construído a partir da estrutura obtida da simulação reativa em temperatura de 3000 K e densidade de 1,27 g/cm ³ , apresentado em	

planos orientados nas duas direções avaliadas em simulações de permeação. Vista com corte na metade da profundidade da caixa de simulação em cada direção para melhor visualização.160

Figura 84: Representação plana e tridimensional dos modelos de membrana construídos....163

Figura 85: Distribuição de tamanhos de poros dos modelos de membrana construídos.....167

Figura 86: Esquema usado na construção das imagens dos caminhos de permeação (exemplificada à direita) a partir da sobreposição da localização das moléculas dos gases em vários passos de tempo da simulação (ilustradas à esquerda). Estas imagens foram geradas em uma simulação com o modelo CM3 e gás N₂ sob uma diferença de pressão de 100 bar.....170

Figura 87: Exemplo de caminho de permeação obtido pelo acompanhamento da trajetória de uma única molécula ao permear pelo modelo de membrana, colorido em função do tempo de simulação conforme escala mostrada na parte superior da imagem. Caminho apresentado para o gás He ao permear no modelo CM6-A.....171

Figura 88: Permeação dos gases (a) CH₄, (b) H₂ e (c) He no modelo CM1-A. São apresentadas visões em duas perspectivas ortogonais de cada sistema na mesma simulação (planos XZ e YZ), com o fluxo de permeação ocorrendo da esquerda para a direita (ao longo de Z).....173

Figura 89: (a) Destaque em poro do modelo CM1-A e vizinhanças do poro durante as simulações com os gases (b) CH₄, (c) H₂ e (d) He.....174

Figura 90: Permeação no modelo CM1-B para os gases (a) CH₄, (b) H₂ e (c) He. São apresentadas visões em duas perspectivas ortogonais de cada sistema na mesma simulação (planos XZ e YZ), com o fluxo de permeação ocorrendo da esquerda para a direita (ao longo de Z).....176

Figura 91: Permeação no modelo CM2-A para os gases (a) CH₄, (b) H₂ e (c) He. São apresentadas visões em duas perspectivas ortogonais de cada sistema na mesma simulação (planos XZ e YZ), com o fluxo de permeação ocorrendo da esquerda para a direita (ao longo de Z).....177

Figura 92: Permeação no modelo CM2-B para os gases (a) CH₄, (b) H₂ e (c) He. São apresentadas visões em duas perspectivas ortogonais de cada sistema na mesma simulação (planos XZ e YZ), com o fluxo de permeação ocorrendo da esquerda para a direita (ao longo de Z).....178

Figura 93: Permeação no modelo CM3-A para os gases (a) CH₄, (b) H₂ e (c) He. São apresentadas visões em duas perspectivas ortogonais de cada sistema na mesma simulação (planos XZ e YZ), com o fluxo de permeação ocorrendo da esquerda para a direita (ao longo de Z).....179

Figura 94: Permeação no modelo CM3-B para os gases (a) CH₄, (b) H₂ e (c) He. São apresentadas visões em duas perspectivas ortogonais de cada sistema na mesma simulação (planos XZ e YZ), com o fluxo de permeação ocorrendo da esquerda para a direita (ao longo de Z).....180

Figura 95: Contagem de moléculas no lado do permeado (linha contínua) e ajuste dos dados na região de dependência linear para estimativa da taxa inicial de transporte (linha

pontilhada), para os gases (a) CH ₄ , (b) H ₂ e (c) He para todos os modelos estudados, e (d) para gases variados para o modelo CM3-A.....	182
Figura 96: Modelo dinâmico de primeira ordem ajustado às curvas de contagem de moléculas, para simulações de permeação em volume constante com o gás He nos modelos CM1, CM2 e CM3. A contagem de moléculas ao longo do tempo é representada por linhas contínuas e os modelos estimados por linhas pontilhadas. A cor das linhas dos modelos foi alterada para melhor visualização e diferenciação das curvas dos dados.....	185
Figura 97: Contagem de moléculas na região do permeado ao longo do tempo de simulação, e retas ajustadas para determinação das taxas de transporte para os gases (a) CH ₄ e (b) He para as duas orientações de permeação e diferentes diferenças de pressões aplicadas (A-i ou B-i, sendo i =10, 25, 50 e 100 bar) para o modelo CM2.....	189
Figura 98: Taxas de permeação para os modelos (a) CM2 e (b) CM3 de acordo com o ΔP de operação nas simulações de permeação e modelos lineares e logarítmicos estimados com os dados (linha tracejada).....	191
Figura 99: Contagem de moléculas no interior da membrana durante o teste de permeação sob variados ΔP para os modelos (a) CM2 e (b) CM3 para os gases He e CH ₄ . Linha entre os pontos adicionada apenas para melhor visualização da tendência dos dados.....	192
Figura 100: Caminhos de permeação obtidos com a análise da trajetória das moléculas de forma individualizada para os gases He e CH ₄ para CM3-B em simulações com 100 bar de ΔP.....	192
Figura 101: Contagem de moléculas no interior da membrana ao longo do tempo de simulação para os modelos CM2-A (a) e CM3-A (b) para os gases CH ₄ e He em duas pressões distintas.....	193
Figura 102: Regiões acessadas pelos gases durante a permeação no modelo CM3-A para os gases (a) CH ₄ , (b) N ₂ , (c) CO ₂ , (d) He, (e) etano e (f) eteno . São apresentadas visões em duas perspectivas ortogonais de cada sistema na mesma simulação (planos XZ e YZ), com o fluxo de permeação ocorrendo da esquerda para a direita (ao longo de Z).....	195
Figura 103: Regiões acessadas pelos gases durante a permeação no modelo CM3-B para os gases (a) CH ₄ e (b) He. São apresentadas visões em duas perspectivas ortogonais de cada sistema na mesma simulação (planos XZ e YZ), com o fluxo de permeação ocorrendo da esquerda para a direita (ao longo de Z).....	196
Figura 104: Contagem de moléculas na região do permeado ao longo do tempo de simulação e retas ajustadas para determinação das taxas de transporte para os gases (a) CH ₄ , (b) He, (c) CO ₂ e H ₂ , (d) N ₂ e O ₂ e (e) etano (C ₂ H ₆) e eteno (C ₂ H ₄) para as duas orientações de permeação (A e B) e diferentes diferenças de pressões aplicadas (A-i ou B-i, i =10, 25, 50 e 100 bar) para o modelo CM3-A.....	197
Figura 105: Permeação dos gases (a) CH ₄ e (b) He no modelo CM4-A. São apresentadas visões em duas perspectivas ortogonais de cada sistema na mesma simulação (planos XZ e YZ), com o fluxo de permeação ocorrendo da esquerda para a direita (ao longo de Z).....	201

Figura 106: Permeação dos gases (a) CH ₄ , (b) He no modelo CM4-B. São apresentadas visões em duas perspectivas ortogonais de cada sistema na mesma simulação (planos XZ e YZ). Fluxo de permeação ocorrendo da esquerda para a direita (ao longo de Z).....	202
Figura 107: Contagem de moléculas na região do permeado ao longo do tempo de simulação e retas ajustadas para determinação das taxas de transporte para os gases (a) CH ₄ e (b) He para as duas orientações de permeação e diferentes diferenças de pressões aplicadas (A-i ou B-i, i =10, 25, 50 e 100 bar) para o modelo CM4.....	203
Figura 108: Permeação no modelo CM5-A para os gases (a) CH ₄ , (b) He. São apresentadas visões em duas perspectivas ortogonais de cada sistema na mesma simulação (planos XZ e YZ).....	205
Figura 109: Caminhos de permeação obtidos com a análise da trajetória das moléculas de forma individualizada para os gases He e CH ₄ para o modelo CM5-A em simulações com 100 bar de ΔP.....	205
Figura 110: Permeação no modelo CM5-B para os gases (a,c) CH ₄ , e (b,d) He. São apresentadas visões em duas perspectivas ortogonais de cada sistema na mesma simulação (planos XZ e YZ).....	206
Figura 111: Contagem de moléculas na região do permeado ao longo do tempo de simulação e retas ajustadas para determinação das taxas de transporte para os gases (a) CH ₄ e (b) He para as duas orientações de permeação e diferentes diferenças de pressões aplicadas (A-i ou B-i, i =10, 25, 50 e 100 bar) para o modelo CM5.....	207
Figura 112: Regiões da membrana acessada pelos gases durante o teste de permeação. São apresentadas visões em duas perspectivas do modelo CM6-A para os gases (a) CH ₄ e (b) He. Fluxo de gás da esquerda para a direita ao longo do eixo Z.....	209
Figura 113: Caminhos de permeação obtidos com a análise da trajetória das moléculas de forma individualizada para os gases He e CH ₄ para o modelo CM6-A em simulações com 100 bar de ΔP.....	210
Figura 114: Regiões da membrana acessada pelos gases durante o teste de permeação, duas perspectivas do modelo CM6-B para os gases (a) CH ₄ (b) He. Fluxo de gás da esquerda para a direita ao longo do eixo Z.....	212
Figura 115: Contagem de moléculas na região do permeado ao longo do tempo de simulação e retas ajustadas para determinação das taxas de transporte para os gases (a)(b) CH ₄ e (c) He para as duas orientações de permeação (A e B) e variadas diferenças de pressão aplicadas (A-i ou B-i, i =10, 25, 50 e 100 bar) para o modelo CM6.....	213
Figura 116: Visão tridimensional de um poro do modelo CM6-A evidenciando (a) os três planos de carbono que o delimitam, (b) visão lateral com volume interno acessível por gases, e caminho percorrido por molécula de (c) CH ₄ e de (d) He.....	214
Figura 117: Contagem de moléculas na região do permeado ao longo do tempo de simulação e retas ajustadas para determinação das taxas de transporte para os gases (a) N ₂ , (b) O ₂ , (c) H ₂ , (d) CO e (e) CO ₂ em variadas diferenças de pressão aplicadas (P _i , i = 10, 25 e 50 bar) para o modelo CM6-A.....	215

Figura 118: Permeabilidades para o modelo CM6-A para diversas espécies gasosas e ΔP de operação.....	216
Figura 119: Regiões acessadas pelo gases para o modelo CM6-A com os modelos de gás N_2 e O_2 em duas vistas ortogonais para permeações em $\Delta P = 50$ bar. Fluxo de gás da esquerda para a direita ao longo do eixo Z.....	217
Figura 120: Gráfico ilustrando a relação entre os parâmetros de interação dos gases aplicados na análise do modelo CM6 (modelos de sítio único).....	219
Figura 121: Contagem de moléculas na região do permeado ao longo do tempo de simulação e retas ajustadas para determinação das taxas de transporte para os gases (a) Ar e (b) H_2 de um sítio em variados diferenciais de pressão aplicados (P_i , $i = 10, 25$ e 50 bar) para o modelo CM6-A.....	220
Figura 122: Regiões acessadas pelo gases para o modelo CM6-A em duas vistas ortogonais com os modelos de gás (a)(b) CO_2 de um sítio e (c)(d) CO_2 de três sítios em permeações em $\Delta P = 50$ bar. Fluxo de gás da esquerda para a direita ao longo do eixo Z.....	221
Figura 123: Permeabilidades e quantidade de moléculas adsorvidas na membrana durante a permeação em função dos parâmetros (a,c) σ e (b,d) ϵ dos modelos de gases de um sítio de interação.....	222
Figura 124: Contagem de moléculas na região do permeado ao longo do tempo de simulação e retas ajustadas para determinação das taxas de transporte para os gases (a) CH_4 e (b) He na simulação com mistura CH_4/He e (c) CH_4 e (d) H_2 de um sítio na simulação com mistura dos gases CH_4/H_2 em variados diferenciais de pressão aplicados (P_i , $i = 10, 25$ e 50 bar) para o modelo CM6-A.....	224
Figura 125: (a,c) regiões acessadas pelos dois gases da mistura CH_4/He (representados na cor magenta/azul) durante permeação em $\Delta P = 10$ bar e (b,d) 50 bar e configurações momentâneas em $t = 30$ ns em (e) $\Delta P = 10$ bar e (f) 50 bar. Fluxo de permeação ocorrendo da esquerda para a direita (ao longo de Z).....	227
Figura 126: (a,c) regiões acessadas pelos dois gases da mistura CH_4/H_2 (representados na cor magenta/laranja) durante permeação em $\Delta P = 10$ bar e (b,d) 50 bar e configurações momentâneas em $t = 30$ ns (e) $\Delta P = 10$ bar e (f) 50 bar. Fluxo de permeação ocorrendo da esquerda para a direita (ao longo de Z).....	228
Figura 127: Permeação no modelo CM2-A com fragmento replicado 4 vezes para os gases (a,b) CH_4 , (c,d) N_2 , (e,f) H_2 e (g,h) He. São apresentadas visões em duas perspectivas ortogonais de cada sistema na mesma simulação (planos XZ e YZ), com o fluxo de permeação ocorrendo da esquerda para a direita (ao longo de Z).....	230
Figura 128: Contagem de moléculas na região do permeado ao longo do tempo de simulação e retas ajustadas para determinação das taxas de transporte para os gases (a) CH_4 e N_2 e (b) He e H_2 para as duas orientações de permeação e diferentes diferenças de pressões aplicadas (A-i ou B-i, $i = 10, 25, 50$ e 100 bar) para o modelo CM2-A, com fragmento replicado 4 vezes...	232

Figura 129: Contagem de moléculas na região do permeado ao longo do tempo de simulação e retas ajustadas para determinação das taxas de transporte para os gases (a) CH ₄ e (b) He para os modelos com variadas espessuras.....	234
Figura 130: (a) Taxas de permeação (moléculas/ps x10 ²), (b) Permeabilidades (Barrer x10 ⁻³), (c) quantidade de moléculas adsorvidas e (d) quantidade de moléculas adsorvidas / número de réplicas em função da quantidade de réplicas do modelo.....	236
Figura 131: Caminhos de permeação obtidos com a análise da trajetória das moléculas de forma individualizada para os gases He e CH ₄ para o modelo CM6-A-4X e 8X.....	237

Lista de Tabelas

Tabela 1: Cargas aparentes e parâmetros de interação LJ dos átomos constituintes da membrana de carbono, classificados de acordo com seus ligantes (número e elemento). Ligantes de cada tipo são classificados na forma $n_C C n_H H n_N N n_O O$, onde n_i é o número de átomos de um dado elemento i ligado; por exemplo o carbono grafitico sp^2 tem seu ligante classificado como 3C (3 átomos de carbono vizinhos). Parâmetros retirados de Jorgensen <i>et al.</i> (1996).....	100
Tabela 2: Diâmetros cinéticos dos gases modelados e empregados em simulações de permeação neste trabalho. Diâmetros cinéticos retirados de Rugta <i>et al.</i> (2017).....	100
Tabela 3: Parâmetros de interação (cargas e parâmetros LJ) aplicados na modelagem das moléculas de gás. CM = centro de massa. Parâmetros retirados de Jiao e Xu (2015).....	101
Tabela 4: Parâmetros de interação aplicados na modelagem dos gases etano e eteno. Obtidos de Jorgensen <i>et al.</i> (1996) e Mackerell <i>et al.</i> (1998).....	103
Tabela 5: Parâmetros cinéticos estimados para curvas dinâmicas referentes à evolução do tamanho e composição da LS e do total de espécies gasosas formadas em simulações em variadas condições ($\rho_i // T_p$).....	110
Tabela 6: Parâmetros cinéticos estimados para curvas dinâmicas referentes à evolução da fração de sítios de carbono 3C0X e 2C1X e do total de anéis formados em simulações em variadas condições ($\rho_i // T_p$)	110
Tabela 7: Área superficial (A_s) e fração de vazios (ϕ) para materiais obtidos ao final das simulações em condições variadas.....	132
Tabela 8: Resumo do efeito de T_p e ρ_i em cada variável medida.....	139
Tabela 9: Nome dos modelos de membrana de acordo com condições do fragmento utilizado e da densidade do modelo construído e suas propriedades de construção: dimensões, número de átomos e composição.....	162
Tabela 10: Fração de vazios calculadas para os modelos de membrana construídos, usando diferentes diâmetros de sonda.....	164
Tabela 11: Área superficial e faixa de distribuição de poros para os modelos de membrana construídos.....	165
Tabela 12: Taxas de permeação, permeabilidade e ΔP obtidos a partir da estimação de uma reta no trecho inicial das curvas obtidas com o método de volume constante para os modelos de membrana CM1-3- i e diferentes gases.....	183
Tabela 13: Parâmetros cinéticos, taxas de permeação e permeabilidades obtidos com a estimação de um modelo dinâmico de primeira ordem para curvas obtidas com o método de volume constante, para CM1-3- i e diferentes gases.....	186

Tabela 14: Seletividades ideais baseadas nas taxas obtidas com o método de volume constante para diferentes pares de gases e modelos de membrana.....	187
Tabela 15: Taxas de permeação, permeâncias e permeabilidades calculadas para os modelos CM2- <i>i</i> para diferentes gases e diferenças de pressão aplicadas.....	190
Tabela 16: Taxas, permeabilidades e permeâncias obtidos com o modelo CM3-A para os diferentes gases e diferenças de pressão aplicadas.....	199
Tabela 17: Taxas, permeabilidades e permeâncias obtidos com o modelo CM3-B para os gases CH ₄ e He nas pressões de 10, 25, 50 e 100 bar.....	200
Tabela 18: Taxas de permeação, permeabilidade e permeância obtidos com o modelo CM4-A e B para os gases CH ₄ e He nas pressões de 10, 25, 50 e 100 bar.....	203
Tabela 19: Taxas de permeação, quantidade de moléculas adsorvidas, permeabilidades e permeâncias obtidos para simulações com os modelos CM5-A e B para os gases CH ₄ e He em ΔP de 10, 25, 50 e 100 bar.....	208
Tabela 20: Taxas de permeação, quantidade de moléculas adsorvidas, permeabilidades e permeâncias obtidos para simulações de permeação com o modelo CM6-A e B para os gases CH ₄ e He nas pressões de 10, 25, 50 e 100 bar.....	211
Tabela 21: Taxas de permeação, quantidade de moléculas adsorvidas, permeabilidades e permeâncias obtidos em simulações de permeação com o modelo CM6-A para os gases N ₂ , O ₂ , H ₂ , CO ₂ e CO nas pressões de 10, 25, 50 bar.....	216
Tabela 22: Parâmetros para os modelos de um sítio para H ₂ , Ar, CO ₂ adicionais utilizados na análise do modelo CM6.....	219
Tabela 23: Taxas de permeação, quantidade de moléculas adsorvidas, permeabilidades e permeâncias obtidos em simulações de permeação com o modelo CM6-A para os gases Ar e H ₂ de um sítio nos diferenciais de pressão de 10, 25 e 50 bar.....	220
Tabela 24: Taxas de permeação, quantidade de moléculas adsorvidas, permeabilidades e permeâncias obtidas em simulações de permeação com o modelo CM6-A para os gases CH ₄ e He na simulação com mistura dos gases CH ₄ /He nos diferenciais de pressão de 10, 25 e 50 bar.....	223
Tabela 25: Taxas de permeação, quantidades de moléculas adsorvidas, permeabilidades e permeâncias obtidas em simulações de permeação com o modelo CM6-A para os gases CH ₄ e H ₂ de um sítio na simulação com mistura dos gases CH ₄ /H ₂ nos diferenciais de pressão de 10, 25 e 50 bar.....	225
Tabela 26: Taxas de permeação, permeâncias e permeabilidades calculadas para o modelos CM2-A com fragmento replicado 4 vezes para diferentes gases e diferenças de pressão aplicadas.....	232
Tabela 27: Taxas de permeação, quantidade de moléculas adsorvidas, permeâncias e permeabilidades para os modelos de variadas espessuras baseados no modelo CM6-A.....	234

CAPÍTULO I – Introdução

Processos de separação por membranas tem evoluído significativamente nos últimos anos, e sua integração com sistemas tradicionais possibilitou a redução de consumo de energia e impacto ambiental de diversos processos. O desenvolvimento de membranas com maior capacidade de permeação, menores pressões de operação e o uso de sistemas de recuperação de energia tem diminuído consideravelmente os custos de operação desta tecnologia. No processo de osmose inversa usado na dessalinização e no tratamento municipal e industrial de água, que correspondem a mais de 95% das aplicações de separações líquidas, o consumo de energia por metro cúbico de água purificada reduziu de 10 kWh/m³ no ano de 1980 para 3 - 5 kWh/m³ no ano de 2014 para água do mar e 0,5-1,0 kWh/m³ para água salobra (SINGH, 2014). O processo de osmose inversa possuía em 2017 uma capacidade instalada global de 9,98.10⁷ m³/dia, com crescimento de 4,2.10⁶ m³/dia ao ano, onde a tecnologia de separação por membrana é aplicada em 95% dos novos projetos (International Desalination Association – IDA, 2017). Esse processo movimentou em 2020 um mercado de US\$ 17,7 bilhões, com crescimento de 9,51% ao ano (REHUB RESEARCH, 2021).

Já a aplicação de membranas em separação de gases possui um mercado de 0,9 bilhão de dólares, com crescimento esperado de 5,0-6,7% ao ano. A principal aplicação é a separação de CO₂ de correntes de hidrocarbonetos. Atualmente as membranas poliméricas de poliimidazóis e poliaramidas são as melhores opções comerciais, devido sua grande permeação e capacidade de separação. Porém, problemas de estabilidade química e mecânica, assim como a sensibilidade a maiores temperaturas, dificultam sua aplicação em diversas correntes típicas de processos industriais, assim como em condições de operação mais severas, impedindo assim uma aplicação mais ampla desta tecnologia. Deseja-se assim, desenvolver membranas com melhores propriedades de estabilidade, mantendo sua capacidade de separação em intervalos amplos de pressão e temperatura. As membranas inorgânicas são as candidatas ideais para essa evolução (MARKETS AND MARKETS, 2022).

Entre as membranas inorgânicas, as membranas de carbono de peneira molecular (MCPM ou CMSM) combinam boas propriedades de transporte para gases leves (com diâmetros cinéticos menores do que 4,5 Å) com ótima estabilidade química e térmica, tornando-se uma alternativa em aplicações de separação de gases. Estas são obtidas a partir da pirólise de membranas poliméricas, e suas propriedades são fortemente dependentes do

polímero precursor e das taxas de aquecimento e temperaturas aplicadas no processo. A principal desvantagem que impede a comercialização destas membranas é a sua fragilidade mecânica, que aumenta a dificuldade na construção de módulos de separação em maior escala, e seu elevado custo de produção, sendo de até 3 ordens maior do que as membranas poliméricas (BRUNETTI, DRIOLI e BARBIERI, 2018). Ainda assim, há grande interesse no desenvolvimento destas membranas, pois sua capacidade de peneiramento molecular tipicamente resulta em uma performance superior às membranas poliméricas, resultando em maior potencial de aplicação na separação de diferentes pares de gases (ROBESON, 2008).

Devido ao complexo processo de conversão de membranas poliméricas em membranas de carbono (MC), tem-se buscado nos últimos anos um maior entendimento das reações e transformações envolvidas, a fim de se ter um melhor controle do processo, possibilitando obter membranas de carbono com as propriedades desejadas para determinada aplicação. Nesse mesmo sentido, diferentes precursores poliméricos e condições de pirólise têm sido avaliadas para obter membranas de carbono com as melhores propriedades de separação e permeação ao menor custo de produção (LEI e HE, 2021). Além da aplicação de diversas técnicas convencionais de caracterização física e química da membrana antes e após a pirólise, simulações de dinâmica molecular são ferramentas que podem auxiliar no entendimento deste processo. Em especial, simulações de dinâmica molecular reativa com o campo de força ReaxFF têm grande potencial de aplicação nestes estudos, pois permitem analisar reações químicas em sistemas moleculares de grande porte com custo inferior a métodos de primeiros princípios. Esta técnica permite simular o processo de conversão de cadeias poliméricas em estruturas de carbono sob altas temperaturas em escala atômica, e assim obter informações detalhadas a respeito das transformações ocorridas no material ao longo do tempo de processo, ou seja, das principais reações envolvidas na pirólise do polímero precursor e na formação de uma estrutura de carbono contínua e nanoporosa típica de uma membrana de carbono.

Neste sentido, o primeiro objetivo deste trabalho é aplicar simulações de dinâmica molecular reativa para o estudo do processo de conversão de uma membrana polimérica de polieterimida (PEI) em membranas de carbono. Mais especificamente, modelos atômicos do polímero precursor serão submetidos às condições de pirólise sob longos tempos de simulação, a fim de estudar todas as etapas do processo que levam à formação de uma estrutura carbonácea característica de MCs. Nesse sentido, deseja-se monitorar e estudar a degradação do polímero precursor, a subsequente formação e crescimento de um aglomerado de carbono, e o processo de grafitação do sólido formado, aplicando-se variadas análises

quali e quantitativas de forma a extrair toda a riqueza de informações fornecida pelas simulações reativas. Este processo será avaliado em diferentes temperaturas de pirólise e partindo de distintas densidades do polímero inicial, de modo a avaliar o efeito destas nas transformações que ocorrem ao longo do processo e nas propriedades do sólido final obtido.

O segundo objetivo deste trabalho é desenvolver uma metodologia para construção de modelos atomísticos de membranas de carbono a partir das estruturas carbonáceas obtidas ao final das simulações reativas conduzidas nas diferentes condições estudadas. Diversas estratégias serão testadas de modo a gerar descrições mais realistas de MC comparadas às tradicionalmente empregadas na literatura, de modo que as propriedades estruturais e morfológicas destas estejam mais próximas às membranas obtidas em estudos experimentais.

Por fim, na terceira parte é apresentada uma metodologia desenvolvida para análise das propriedades de transporte de gases nos modelos de membrana construídos, usando simulações de dinâmica molecular fora do equilíbrio. A capacidade de permeação e separação de diferentes gases serão testados através de análises quantitativas, e buscará se identificar os principais mecanismos de permeação/separação destas membranas através de uma análise qualitativa detalhada das trajetórias dos gases ao longo da membrana. Deseja-se assim avaliar de forma indireta os efeitos das condições de processo nas propriedades de transporte das membranas criadas.

As etapas desenvolvidas neste trabalho são resumidas e ilustradas na Figura 1. Parte-se de um modelo atomístico do polímero precursor, que é então submetido à simulações de dinâmica molecular reativa do processo de pirólise. Ao final, obtém-se um sistema formado por gases, pequenos fragmentos e um aglomerado de carbono. Este é então isolado e aplicado na construção de modelos de membranas de carbono. Estes modelos, por fim, têm suas propriedades de transporte avaliadas em simulações de dinâmica molecular fora do equilíbrio com diferentes gases de interesse.

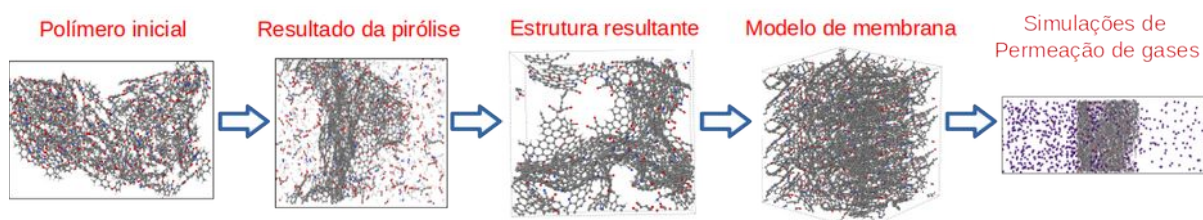


Figura 1: Descrição esquemática das etapas realizadas neste trabalho, ilustradas com exemplos de configurações atômicas típicas de cada uma.

bibliográfica (Seção 2), metodologia (Seção 3), resultados (Seções 4, 5 e 6) e conclusões/trabalhos futuros(Seção 7). A revisão bibliográfica contempla uma seção sobre o processo de produção de membranas de carbono, com ênfase no uso de PEI como precursor, outra a respeito de simulações reativas da pirólise de polímeros e formação de estruturas de carbono, e, por fim, uma seção sobre a modelagem atomística de estruturas porosas de carbono. Na seção de metodologia são apresentados detalhes da implementação e execução das simulações de dinâmica molecular e detalhes do procedimento usado na construção dos modelos de membranas. Já a seção de resultados está dividida em três partes, sendo uma referente aos resultados e análises das simulações reativas da pirólise do polímero PEI, outra sobre as propriedades dos modelos atomísticos de membrana construídos, e a última reportando os resultados e análises das simulações de permeação de gases nos modelos construídos. Por fim, a seção final apresentará as principais conclusões do trabalho e objetivos propostos alcançados, assim como trabalhos futuros propostos que surgem das metodologias desenvolvidas neste trabalho e dos conhecimentos adquiridos.

CAPÍTULO II – Fundamentação Teórica e Revisão Bibliográfica

2.1 Produção de Membranas de Carbono

Materiais à base de carbono apresentam propriedades de grande interesse para aplicações diversas. O preparo de materiais com alto teor de carbono pode ser realizado por meio da pirólise de materiais orgânicos, ou seja, pelo aquecimento do material em atmosfera inerte. Durante este processo há a degradação do material inicial, acompanhada da geração de gases voláteis e formação de um sólido inorgânico, obtido da aglomeração de fragmentos das moléculas iniciais, e que passa por um processo de grafitação, graças às altas temperaturas de pirólise, resultando em um sólido com uma alta concentração de carbono organizado em uma estrutura altamente orientada. A formação desta estrutura depende do material inicial e das condições de processo aplicadas. Um exemplo de material obtido deste processo são as fibras de carbono, obtidas através da pirólise do polímero poliácridonitrila, usando temperaturas de até 3000 °C, resultando em sólidos que apresentam até 100% de composição de carbono e uma elevada resistência mecânica, com até 400 GPa de módulo de elasticidade (RAHAMAN *et al.*, 2007).

Esta classe de materiais também é aplicada em membranas de separação, onde a pirólise de membranas poliméricas resultam nas chamadas membranas de carbono (CM - *arbon membranes* ou CMSM - *carbon molecular sieve membranes*). Estas apresentam alta estabilidade química e térmica, permitindo a aplicação desta tecnologia na separação de gases em ambiente severos, como em reatores químicos durante processos de gaseificação, por exemplo. Estas membranas permitem obter elevadas seletividades (razão entre a taxa de transporte de duas espécies) e permeabilidades (razão do fluxo pela pressão aplicada para separação), e, devido ao mecanismo predominante de peneira molecular, permitem separar moléculas de tamanho próximo mantendo taxas de transporte relativamente elevadas, obtendo combinações de seletividade/permeabilidade acima dos limites superiores de Robeson para diversos pares de gases. Este limite se refere ao balanço entre permeabilidade e seletividade para um dado par de gases em separações por membranas, estabelecendo um limite superior

de desempenho das membranas poliméricas conhecidas, sendo definido de forma empírica para diversos pares de gases de interesse. Desta forma, são buscadas novas membranas que excedem este limite. apresentando maiores seletividades e mantendo altas permeabilidades (ROBESON, 2008).

O limite superior de Robeson de 1991 e 2008 para o par de gases CO_2/CH_4 é ilustrado na Figura 2(a) para membranas poliméricas densas e termicamente rearranjadas, em comparação com dados de membranas de carbono, que se encontram acima do limite e em regiões de interesse para aplicações industriais. Já na Figura 2(b) são mostrados os limites superiores para diferentes pares de gases com aplicações de interesse na indústria, onde observam-se diferenças nas capacidades de permeação e separação para cada par de gases, sendo que aqueles formados por espécies com diâmetros cinéticos muito próximos têm sua capacidade de separação reduzida, como o caso dos pares N_2/CH_4 e O_2/N_2 que apresentam diâmetros cinéticos de 3,46 Å (O_2), 3,64 Å (N_2) e 3,80 Å (CH_4).

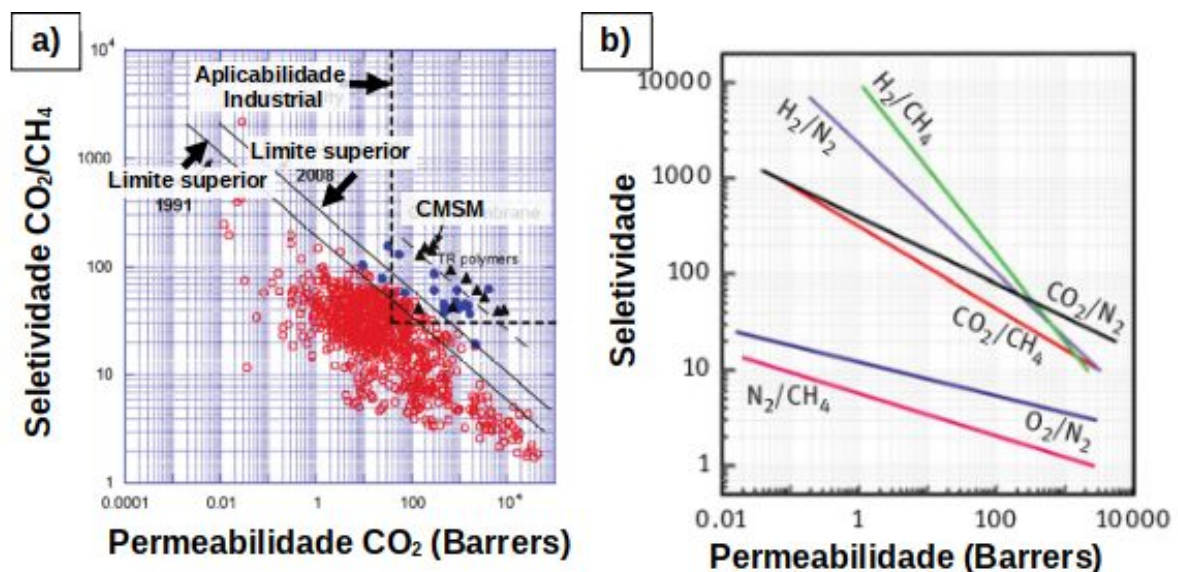


Figura 2: a) Limite superior de Robeson para o par de gases CO_2/CH_4 com destaque para dados de membranas de carbono e região de aplicabilidade industrial (Adaptado de BRUNETTI, DRIOLI e BARBIERI, 2018). b) Limites superiores de Robeson atuais para diversos pares de gases de interesse industrial (Adaptado de HÄGG e HE, 2011).

A resistência térmica destas é de grande relevância na separação de gases, pois a seletividade é alterada com a temperatura, como observado para o par H_2/CH_4 que apresentam seletividade de 2 em 23 °C e de 20 em 550 °C (CENTENO e FUERTES, 1999).

O mecanismo de separação de gases é alterado com a mudança da estrutura e composição da membrana (polímero-CM). Enquanto o mecanismo de solução-difusão das partículas entre as cadeias é responsável pela separação em membranas poliméricas, o mecanismo de peneira molecular é predominante para a maioria das membranas de carbono. Nesse caso, a separação de espécies ocorre pela diferença do diâmetro cinético destas, sendo que mesmo moléculas com diferenças pequenas de tamanho, como o par O_2/N_2 (3,46/3,64 Å) são possíveis de separação. Estas diferenças nos mecanismos de separação ocorrem pela mudança da estrutura do material após o processo, convertendo uma membrana densa para uma porosa, com poros da dimensão das espécies gasosas, sendo que estes mantêm seu tamanho e distribuição fixos com o tempo, devido à característica sólida do material. Ainda, o tamanho destes pode ser controlado de acordo com o processo de produção (ISMAIL e DAVID, 2001).

As etapas para produção de membranas de carbono são esquematizadas na Figura 3 (ISMAIL, 2010). A escolha do precursor polimérico define as características da membrana final, e esta deve ser termorresistente, para que durante o aquecimento não seja totalmente degradada. É feita então uma membrana polimérica deste material, sendo que a configuração da membrana desenvolvida se manterá após a pirólise. As membranas de carbono podem ser não suportadas do tipo planar, tubular e fibra oca; esta última é preferida pelo seu baixo custo, alta densidade de empacotamento e alto desempenho em separações. Contudo, esta configuração apresenta dificuldade em seu manuseio, devido ao comportamento quebradiço do material de carbono. Então, para prover maior estabilidade mecânica, são tipicamente utilizadas as membranas suportadas planares e tubulares, onde o polímero é depositado em um suporte macroporoso com alta estabilidade térmica e mecânica, normalmente materiais cerâmicos e metálicos. São usadas diferentes técnicas de revestimento, como por imersão, *spray*, rotação e deposição polimérica (SALLEH e ISMAIL, 2015).



Figura 3: Etapas do processo de produção de uma membrana de carbono. Fonte: elaborada pelo autor.

A natureza do solvente e sua concentração também têm efeito na membrana resultante. Lin *et al.* (2021) analisaram a distribuição das cadeias poliméricas e as propriedades da membrana de carbono obtida de acordo com a concentração da solução polímero/solvente, no caso estudado a mistura PEI e metilpirolidona (NMP). Os sistemas polímero/solvente estudados foram a diluída, semi-diluídas e concentrada nas concentrações de, respectivamente, 5 a 20%, 20 a 25% e acima de 25% de polímero. Ao obter a membrana de carbono observou-se que uma maior concentração de polímero (até o limite de 25%) leva a uma estrutura de carbono mais cristalina. Esta característica foi verificada por medidas de espectroscopia de Raman, onde a razão entre a intensidade dos picos da banda grafítica e da banda de desordem aumentou, e por imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, onde a distância entre os planos de grafite puderam ser medidas e verificou-se uma diminuição destas com o aumento da concentração, indicando uma menor quantidade de defeitos na membrana obtida.

Estas mudanças na estrutura, causadas pela concentração do inicial do polímero, alteram a performance do material na permeação/separação de gases. Uma estrutura mais ordenada permite separar gases pelo mecanismo de peneira molecular, resultando em altas seletividades, como 106 e 294 para o par de gases H_2/N_2 e H_2/CH_4 , respectivamente, com permeabilidade de 200 GPU para o gás H_2 (neste caso, para a uma estrutura obtida partindo de 25% de polímero). Partindo-se de uma solução com 30% de polímero, são obtidas membranas com permeabilidades de 50000 e 20000 GPU para os gases H_2 e CH_4 , respectivamente, porém com perdas na seletividade (LIN *et al.*, 2021). Observa-se que a maior aproximação entre as cadeias poliméricas no sistema semi-diluído, leva à formação de planos de grafite com maior ordenamento. Já no extremo da solução concentrada, há a presença de emaranhados entre as cadeias poliméricas, onde a grande força de adesão facilita o surgimento de planos dispostos de forma desordenada que dificultam a formação da membrana de carbono com alta cristalinidade, sendo obtido um sólido mais amorfo.

Os processos de pré-tratamento são tipicamente aplicados para garantir a membrana polimérica esteja nas melhores condições para ser obtida uma boa membrana de carbono quando for submetida à pirólise. Tipicamente é feita a limpeza dos poros das membranas poliméricas precursoras, removendo impurezas que podem ter permanecido após o processo de produção, sendo feita a imersão destas em soluções apropriadas seguida de sua secagem. Em alguns casos, tratamentos são aplicados também para aumentar a estabilidade do polímero ao aquecimento, onde este é exposto a uma temperatura branda (~ 200 °C) em uma atmosfera inerte ou oxidativa (chamado de pré-oxidação). Durante este tratamento são retirados os

grupos voláteis e podem ocorrer ciclizações intermoleculares e reticulações entre as cadeias. Sem estas modificações os precursores rompem-se e resultam em membranas de baixa performance (GUPTA e HARRISON, 1996).

Durante o processo de pirólise ocorrem diversas transformações no material, pois parte-se de um sistema polimérico e deseja-se obter uma estrutura de carbono porosa com domínios grafíticos, resultando um material rígido com alta concentração de carbono. Para chegar nesta estrutura é necessária a degradação das moléculas do polímero e que grande parte dos componentes diferentes de carbono sejam retirados do sistema como moléculas gasosas. Observa-se que inicialmente há um processo de carbonização, com a geração dos gases CH₄, CO₂ e CO, e após o processo de grafitização, com geração de CH₄, H₂ e N₂, quando há a conversão das microestruturas de carbono para estruturas grafíticas turboestráticas. A elevação da temperatura de processo, leva a estruturas mais compactas e com maior cristalinidade, elevando a seletividade, mas reduzindo a permeabilidade da membrana (ISMAIL, 2010).

O processo de pirólise da membrana polimérica é controlado ao alterar suas condições de processo, como temperatura, taxa de aquecimento, atmosfera, fluxo de gás, pressão e concentração do polímero na solução precursora. As temperaturas típicas de processamento vão de 500-1000 °C com taxas de aquecimento de 1-10 °C/min, em atmosfera inerte ou vácuo. Durante o processo são removidos muitos dos heteroátomos presentes no polímero inicial, resultando em uma estrutura interligada e rígida com estrutura porosa amorfa, contendo ultramicroporos (menores do que 7 Å) que são interligadas por poros maiores (SAUFI e ISMAIL, 2004).

As etapas de pós-processamento têm a finalidade de alterar as superfícies da membrana obtida e ajuste do tamanho de poro resultante. A seletividade da membrana pode ser alterada pela introdução de espécies orgânicas em seu sistema poroso, através de uma deposição química de vapor, que se mostra eficiente para um fino controle do tamanho dos poros. Por exemplo, um processo de oxidação altera as dimensões dos poros e aumenta o volume de vazios internos com aumento da permeação da membrana sem perdas na seletividade (HAYASHI *et al.*, 1997).

Devido às propriedades de alto desempenho das membranas de carbono, inúmeros precursores poliméricos têm sido testados na produção destas. Destacando-se poliimidazóis, polieterimidazóis, resinas fenólicas, óxido de polifenileno, poli-acrilo-nitrila, resinas de formaldeído e celulósicas, ou uma mistura de polímeros. As membranas geradas a partir de

poliimidas aromáticas apresentam as melhores propriedades de transporte, dadas sua grande estabilidade térmica e estrutural, discutidas a seguir.

A alta grafitação de poliimidas foi obtida por Hishiyama *et al.* (1992), onde diversos filmes de poliimidas foram expostos a uma pirólise em 900 °C, com uma taxa de aquecimento de 6 °C/min, mantida nesta por uma hora e então expostas a um processo de grafitação em 2950 °C por uma hora. O polímero comercial Kapton® obteve os maiores graus de cristalização, com melhores índices de grafite pirolítico. Verificaram-se três condições para se obter um filme altamente grafítico: a planicidade das moléculas orgânicas iniciais, grau de orientação das cadeias e liberação de moléculas durante a pirólise, pois é desejada uma gradual liberação de gases que não afetem a orientação das cadeias durante o processo. Hatori *et al.* (1992) verificaram que as cadeias moleculares orientadas na direção paralela aos filmes planos resultam em filmes grafíticos, e uma diferença local de orientação resulta em grafitação não uniforme. Ainda, Hatori *et al.* (1993) analisaram a espessura do filme, observando que sua uniformidade nesta direção é dependente da sua orientação no plano.

Rugta *et al.* (2017) propôs mecanismos que ocorrem durante a produção de membranas de carbono a partir de poliimidas. O efeito do precursor nas propriedades da membrana resultante nem sempre é evidente e a identificação destas é dificultada por sua parte amorfa na estrutura. Os autores estudaram a formação de membranas de carbono a partir da pirólise das poliimidas Matrimid e 6FDA:BPDA-DAM (apresentado na Figura 4(i)). De modo geral o processo de conversão do polímero em uma membrana de carbono é acompanhado pela produção de gases como CO₂, CO e H₂, originados da remoção de heteroátomos do polímero. Gases de oxigênio (CO e CO₂) são gerados em temperaturas menores do que os de nitrogênio (N₂ e HCN), que se mantêm na estrutura até altas temperaturas. Esta remoção, porém, não é completa e na membrana obtida ainda são observados átomos de oxigênio, nitrogênio e hidrogênio em quantidades consideráveis de 3% em peso para temperaturas de pirólise de 1000 K.

No mecanismo proposto por Rugta *et al.* (2017), a geração dos gases transforma o polímero em filamentos de carbono altamente aromáticos, como apresentado na Figura 4(ii). Durante este processo são geradas tensões localizadas ao longo da cadeia que pode levar a cisões, produzindo filamentos de carbono menores e com maior liberdade de movimentação. Neste processo, a taxa de aquecimento e temperatura de pirólise apresentam efeito na fragmentação e formação destes filamentos.

Com estes filamentos formados, a alta densidade destes filamentos aromáticos leva à sua ordenação e facilita a formação de planos, que são componentes com maior

empacotamento (Figura 4(iii)). Este alinhamento dos filamentos, quando comparado a uma organização randômica, resulta em uma redução do volume excluído causado pelas cadeias, permitindo mais estados de empacotamento nas laterais do sólido sendo formado, sendo assim a formação de planos favorável termodinamicamente. Contudo, o empilhamento de planos de maiores dimensões é dificultado por restrições cinéticas, resultando em regiões amorfas na estrutura. O sólido obtido é idealizado com a presença de microporos e ultramicroporos, com os microporos (tamanho de poros de até 20 Å) causados pelos vazios que ocorrem no distanciamento entre os planos empilhados de forma não-perfeita, evidenciados na Figura 4(vi), onde as paredes destes vazios (planos formados) apresentam defeitos do tamanho de ultramicroporos (tamanho de poros menor do que 7 Å).

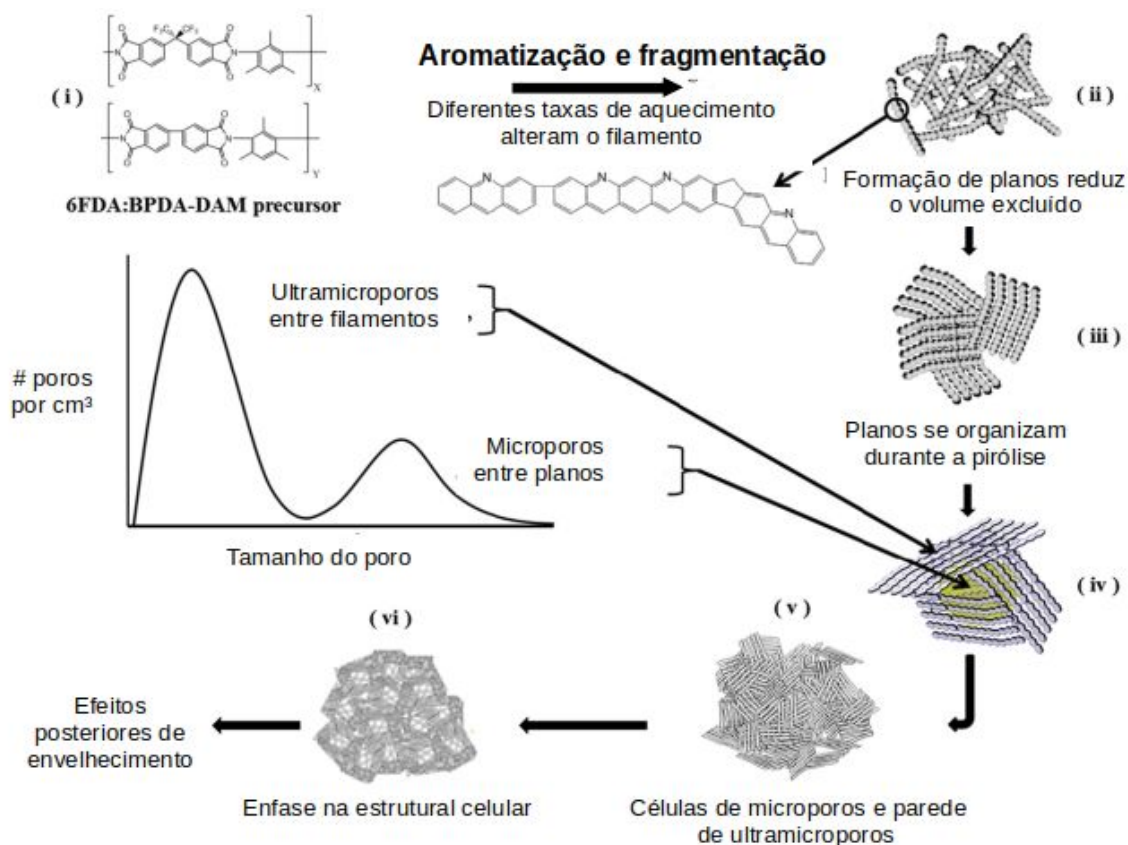


Figura 4: Etapas do processo de pirólise de polímeros e estruturas intermediárias propostas por Rugta *et al.* (2017), adaptado para o português.

As Membranas de carbono obtidas por Rugta *et al.* (2017) apresentaram permeabilidades típicas de 600-3000 Barrer para o gás H₂ e 7-20 Barrer para o gás CH₄, sendo possível controlar o desempenho de separação da membrana (dado pela relação entre

permeabilidade e seletividade), com a temperatura de pirólise aplicada e com o precursor escolhido. A dopagem da atmosfera de pirólise durante a formação da membrana de carbono permite um ajuste adicional ao tamanho dos poros; por exemplo, o uso de uma atmosfera de oxigênio (da ordem de 4 a 50 ppm em Ar), leva a uma funcionalização dos filamentos de carbono com grupos oxigenados, que estreitam partes acessíveis da membrana, diminuindo o tamanho dos ultramicroporos e aumentando a seletividade da membrana com moderada perda de permeação. Por fim, observou-se que o envelhecimento físico destas membranas de carbono causa uma densificação dos planos fracamente empilhados, causando uma aproximação da distância média dos planos e uma diminuição do tamanho dos microporos.

Outro polímero comumente empregado na obtenção de membranas de carbono são as resinas fenólicas. Por exemplo, Lee *et al.* (2016) obtiveram membranas a partir da pirólise de membranas poliméricas destas resinas em suporte de alumina. Os valores de permeância para membranas obtidas com diferentes temperaturas de pirólise e número de camadas do polímero no suporte são apresentados na Figura 5, sendo que as membranas com duas e três camadas apresentaram espessuras de 300-400 nm e 600-800 nm, respectivamente.

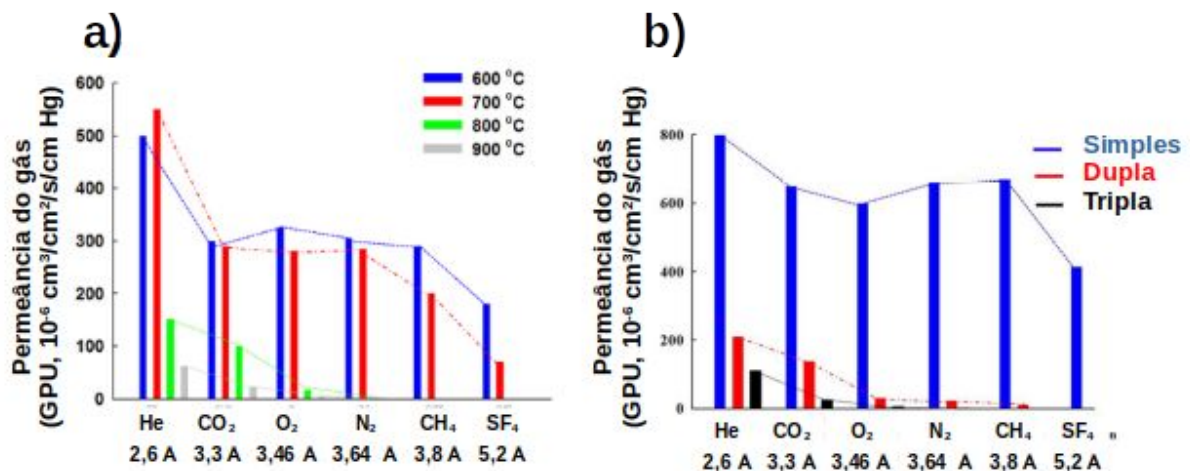


Figura 5: Permeância para diferentes gases das membranas de carbono de resina fenólica com (a) diferentes temperaturas de pirólise (para uma mistura polimérica com 30 cp de viscosidade) e (b) quantidade de camadas de polímero (para uma mistura polimérica com 15 cp de viscosidade) no suporte. Adaptado de Lee *et al.* (2016).

Como observado na Figura 5, Lee *et al.* (2016) obtiveram uma membrana com mistura polimérica de 30 cp de viscosidade são obtidas permeâncias da ordem de 500 GPU para o gás He e 300 GPU para os gases CO₂ e N₂, resultando em seletividades de 1,6 e 1,0 para os pares

He/N₂ e CO₂/N₂, respectivamente. Maiores seletividades são obtidas com uma redução da permeância nas condições de maiores temperaturas de pirólise, assim como com a adição de mais camadas de membrana. Por exemplo a membrana com tripla camada apresenta seletividade de 211,5 para o par He/N₂, porém com permeância de 117 GPU para o gás He e 0,64 GPU para o gás N₂.

2.2 Membranas de Carbono de PEI

As membranas de carbono obtidas da pirólise de poliimidas, apresentadas na seção anterior, apresentam estrutura gráfica e grande potencial de aplicação para separação de gases, porém estes polímeros são comercialmente de custo elevado ou disponibilizadas apenas em escala laboratorial. Desta forma, deve-se avaliar a aplicação de outros polímeros neste processo, com as mesmas características de termorresistência. A polieterimida (PEI), baseada em imidas, surge como boa opção, por ser viável economicamente, sob a marca Ultem® 1000, com sua estrutura química apresentada na Figura 6. Devido a ser quimicamente e mecanicamente resistente, esta é usada em membranas poliméricas que apresentam elevadas seletividades para pares de gases como O₂/N₂, CO₂/CH₄ e CO₂/N₂, porém com baixas permeabilidades, devido à natureza polimérica da membrana (ALQAHEEM e ALOMAIR, 2019).

Diversos estudos foram publicados demonstrando que a pirólise de PEI leva à formação de membranas de carbono com uma densa camada seletiva e alta concentração de carbono, apresentando o mecanismo de separação de peneira molecular e valores de permeância da mesma magnitude do que outras poliimidas. Alguns exemplos destes estudos são discutidos nos próximos parágrafos.

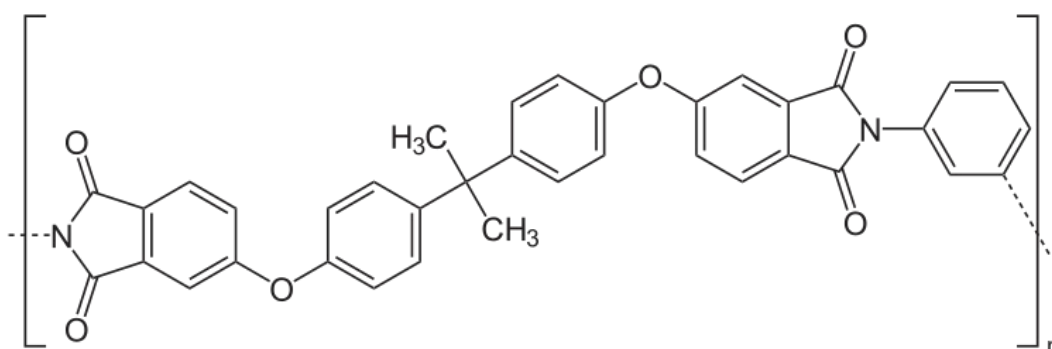


Figura 6: Estrutura química do monômero que compõem o polímero polieterimida.

Em um trabalho pioneiro, inspirados pela aplicação deste polímero em membranas poliméricas com elevada rigidez e resistência química. Fuertes e Centeno (1998) desenvolveram uma membrana de carbono de PEI, estes aplicaram o processo de carbonização em uma atmosfera de vácuo, até uma temperatura de 800 °C a uma taxa de 0,5 °C/min por uma hora, usando como precursor uma membrana polimérica suportada em discos de carbono poroso. Uma imagem da membrana produzida é apresentada na Figura 7(a), com um filme de carbono denso e uniforme com espessura de 3 µm, sendo este livre de defeitos. Os testes de permeação realizados pelos autores mostraram que há um aumento da permeabilidade dos gases com um aumento da temperatura da corrente de alimentação, alterando as seletividades obtidas, como verificado na Figura 7(b). Especificamente, as permeações feitas na temperatura de 25 °C resultaram nas seletividades de 7,4, 121, 25 e 15 para os pares O₂/N₂, H₂/N₂, CO₂/CH₄ e CO₂/N₂, respectivamente, enquanto que nas permeações feitas em 150 °C estes valores diminuíram para 5,1, 20, 20 e 9,1. Estes valores de seletividade são maiores que os tipicamente obtidos para membranas poliméricas, e da mesma ordem dos obtidos para membranas de carbono de poliimidadas. As permeabilidades em diferentes temperaturas permitiram calcular as energias de ativação de transporte para os gases, através da equação:

$$J \propto \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

Onde J são as taxas de transporte medidas, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura de permeação e E_a é a energia de ativação de transporte. Na Figura 7(b) são apresentados os valores de E_a estimados para os gases estudados, relacionados às inclinações das retas estimadas apresentadas. Os valores de E_a mostram que o gás He é que tem sua permeabilidade menos afetada com mudanças da temperatura de permeação, enquanto que as outras espécies apresentaram valores muito maiores, enquanto apresentaram a maior sensibilidade da permeabilidade à mudanças de temperatura. Isto explica a grande queda de seletividade para o par He/N₂ ao aumentar a temperatura de 25 para 150 °C, pois enquanto o gás He apresenta pequena queda na permeabilidade, o gás N₂ apresenta grande queda na sua permeabilidade.

A grande variação de permeabilidade para gases com tamanhos próximos, com aumento desta para gases com menores diâmetros cinéticos, indicam que o tamanho dos poros

da membrana são estreitos e da ordem de grandeza destas moléculas, e que o mecanismo de separação da membrana predominante é o de peneira molecular.

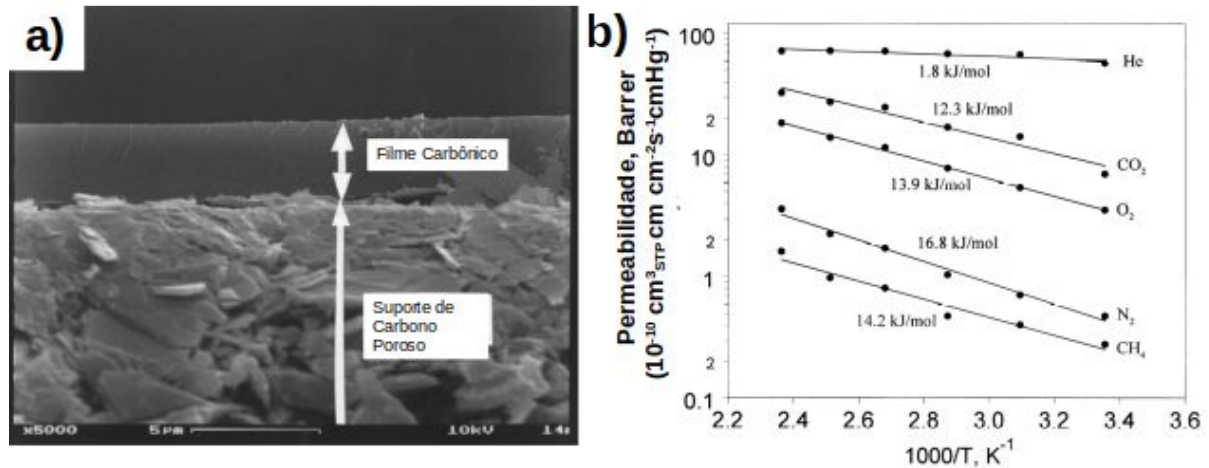


Figura 7: (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura de uma membrana de carbono suportada em carbono poroso produzida pela pirólise de PEI. (b) Permeabilidade (Barrer) da membrana de carbono para os gases He, CO₂, O₂, N₂ e CH₄ em várias temperaturas e energias de ativação de transporte estimadas. Adaptado de Fuertes e Centeno (1998).

Membranas de carbono produzidas a partir de PEI também foram estudadas por Sedigh *et al.* (1999), com análises das características de transporte e morfológicas das membranas produzidas. Estes utilizaram uma membrana de PEI suportada em cilindros cerâmicos exposta ao processo de carbonização em 350 °C por 30 min e após em 600 °C por 4 h, a uma taxa de aquecimento do 1 °C/min. Observa-se que um aumento das camadas de membrana diminui a permeabilidade e aumenta a seletividade, pois as camadas extras tendem a reparar pequenos defeitos ou quebras da matriz de carbono. Como apresentado na Figura 8(a)), para uma membrana de apenas uma camada, os gases apresentam permeâncias de 7600 a 9600 GPU, e o aumento de camadas (que apresentam espessuras de 2-3 µm) leva a uma redução destas permeâncias para valores menores do que 1000 GPU, e um aumento da seletividade para até 65 para o par CO₂/CH₄.

Na Figura 8(b)) é apresentado o efeito da temperatura nas permeâncias obtidas, para as espécies CO₂ e H₂, e misturas binárias e ternárias destas (CO₂/CH₄, CO₂/H₂ e CO₂/CH₄/H₂). Verifica-se uma diminuição da permeância para os gases CO₂ e H₂ em temperaturas de operação maiores do que 50 °C, enquanto que para os gases CH₄ e Ar há um aumento constante da permeância com um aumento na temperatura, fazendo com que o fator de

separação para os pares CO_2/CH_4 e H_2/CH_4 diminua com o aumento da temperatura. Já a pressão transmembrana tem efeitos variados de acordo com o gás estudado. Esta tem o efeito de aumentar a permeação de CH_4 e Ar quando puros e reduzir a seletividade do par CO_2/CH_4 em mistura, pois, enquanto o CH_4 apresenta um aumento da permeação, o CO_2 permanece com sua taxa inalterada. Já para a mistura H_2/CH_4 ocorre o efeito contrário, ou seja, um aumento da pressão transmembrana aumenta a seletividade do par, pois a permeação de H_2 é aumentada enquanto a permeação de CH_4 permanece constante. Uma análise elementar da membrana de carbono obtida demonstra uma grande quantidade de carbono, mas ainda contém outros elementos em sua composição; as porcentagens em peso são 89,55%, 3,2%, 2,0% e 4,3% para, respectivamente, os elementos C, O, H e N (diferentes das iniciais na membrana de PEI, de 74,74%, 16,18%, 4,38% e 4,7%).

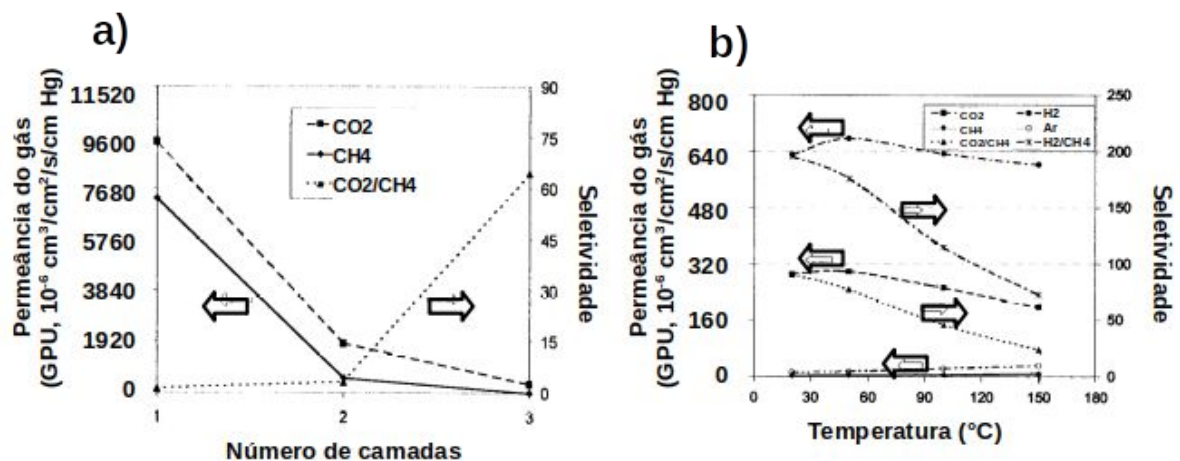


Figura 8: Exemplo de resultados para (a) permeância dos gases CO_2 e CH_4 em função do número de camadas de uma membrana de carbono e (b) permeância dos gases CO_2 , CH_4 , H_2 e Ar em função da temperatura de operação. Adaptado de Sedigh et al (1999).

A preparação de membranas de carbono do tipo fibra oca deste mesmo polímero foi estudada por Barbosa-Coutinho *et al.* (2003). O processo de pirólise destas consistiu em um aquecimento até uma temperatura de estabilização térmica, com valores entre 250-550 $^\circ\text{C}$, em uma atmosfera oxidativa de ar (O_2 e N_2) durante 30-90 min, seguido de uma etapa de carbonização em 800 $^\circ\text{C}$ em atmosfera inerte (N_2) por 30-90 min, com taxas de aquecimentos entre as etapas de 1-5 $^\circ\text{C}/\text{min}$. A liberação de uma grande quantidade de voláteis durante o processo foi observada. Mais especificamente a geração de CO_2 , CO e H_2O foi observada no intervalo 420-680 $^\circ\text{C}$ e uma grande geração de H_2 em maiores temperaturas (450-800 $^\circ\text{C}$),

indicando inicialmente reações de reticulação e degradação e após reações de desidrogenação formando estruturas gráficas.

A formação de membranas de carbono de PEI foi analisada também por Hamm *et al.* (2017). Neste estudo, membranas poliméricas de PEI suportadas em tubos cerâmicos foram aquecidas em três patamares em atmosfera de N₂: em 80 °C por 60 min, em 440 °C por 120 min e em 600 °C por 30 min, usando uma taxa de aquecimento entre as etapas de 3 °C/min. Imagens de microscopia eletrônica de varredura mostram a formação de uma camada de carbono de 8 µm de espessura com uma completa aderência ao suporte. Regiões de estrutura desordenada, característica de carbono amorfo, e domínios cristalinos são observadas por microscopia eletrônica de transmissão, através de análises visuais e de padrões de difração, onde são verificados espaçamentos típicos de carbono gráfico (0,33 nm) entre planos paralelos. Estas propriedades da membrana mostram que ela é formada por carbono amorfo contendo regiões cristalinas distribuídas pelo seu volume. Estas características são corroboradas por medidas de espectroscopia Raman, apresentado na Figura 9(a), onde o pico G indica a presença de domínios gráficos no sólido analisado e o pico D indica a existência de regiões desordenadas/amorfas e defeitos nos planos formados.

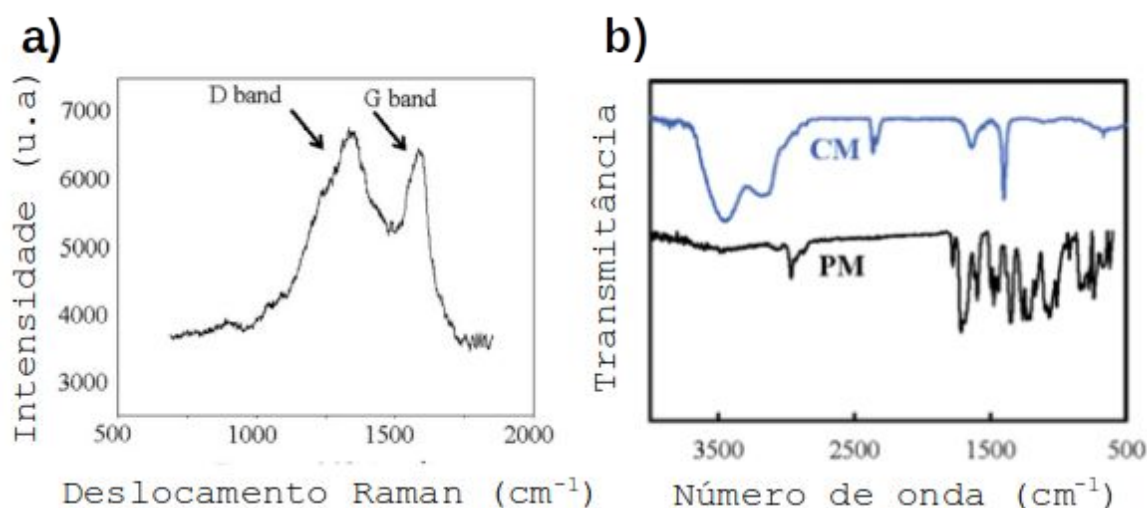


Figura 9: (a) Espectro Raman e (b) espectro de infravermelho para as membranas poliméricas (PM) e de carbono (CM) estudadas no trabalho de Hamm *et al.* (2017).

A espectroscopia de infravermelho, apresentada na Figura 9(b), mostra uma completa mudança dos grupos funcionais do material, onde há extinção dos picos inicialmente presentes no polímero, como anéis de imida (730 cm⁻¹), flexão de metila (CH₃) na imida

(1353 cm^{-1}) e ligações C=O da imida (1716 e 1775 cm^{-1}) com o surgimento de outros picos nas membranas de carbono, que são a C=O (1656 cm^{-1}), O-H (3200 cm^{-1}) e N-H (3480 cm^{-1}). Uma análise elemental de CHNS mostra a presença em peso de 81,9%, 0,37% e 4,2% para os elementos C, H e N, evidenciando o aumento da concentração de carbono na membrana, porém ainda com a presença de outros elementos na estrutura final.

Em testes de permeação da membrana confeccionada é observada uma relação inversa do diâmetro cinético da partícula com a sua passagem, confirmando a presença do mecanismo de separação de peneira molecular. Especificamente, são apresentados os valores de permeância de 84, 119 e 2020 GPU para os gases N_2 , CO_2 e He, respectivamente, que possuem os diâmetros cinéticos de 3,64, 3,35 e 2,60 Å, respectivamente, resultando em seletividades ideais para os pares He/ N_2 (24) e CO_2 / N_2 (1,4), indicando uma razoável performance de separação, que poderia ser melhorada a partir de um melhor controle das condições de processo.

Em resumo, as aplicações de membranas de carbono obtidas a partir da pirólise PEI se mostram promissoras para a separação de diferentes pares de gases, mostrando-se competitiva com membranas de carbono obtidas a partir de outros polímeros (HAMM *et al.*, 2017b). Destacam-se ainda, tentativas de membranas com melhor ajuste da microestrutura obtida através da mistura de PEI com outras poliimidas (FU *et al.*, 2017) e o efeito de diferentes suportes porosos na preparação da membrana (TSENG *et al.*, 2012).

2.3 Simulações Reativas da Pirólise de Polímeros e Formação de Estruturas de Carbono

2.3.1 Materiais grafíticos sintéticos

A estrutura de materiais de carbono obtidos da pirólise de polímeros e outras fontes orgânicas geralmente apresentam características grafíticas, e o acompanhamento do processo de formação e grafitização do sólido é feito tipicamente através da avaliação de propriedades que caracterizam o grafite.

Grafite é um alótropo de carbono composto por camadas planas de um átomo de espessura empilhadas. Nestes planos, os átomos de carbono se organizam em um arranjo

hexagonal com ligações químicas de hibridização sp^2 , e se os planos são livres de defeitos a sua distância de empilhamento esperada é de 3,35 Å. Esta estrutura anisotrópica do grafite proporciona propriedades de interesse para diferentes aplicações, e grande parte dos produtos de grafite são obtidos de forma sintética, de modo a se buscar a melhor característica para dada aplicação. Os grafites sintéticos apresentam diferentes propriedades de acordo com o precursor orgânico, processo e condições de processo aplicados na sua obtenção. Idealmente o grafite apresenta planos cristalinos infinitos, porém uma característica importante em amostras reais é a policristalinidade. Estes apresentam cristalitos de grafite de diferentes tamanhos para cada material de grafite distribuídos de diversas maneiras, seja de forma turboestrática ou amorfa, sem uma organização dos planos em grandes distâncias. Uma estrutura turboestrática idealizada é apresentada na Figura 10(a), onde é evidenciado o tamanho dos cristalitos na direção dos planos (L_c) e na direção do empilhamento destes (L_a) (BURCHELL, 1999).

Diferentes precursores orgânicos têm sido utilizados na produção de grafites sintéticos, como coque de petróleo, carvão mineral e vegetal, hidrocarbonetos gasosos, hidrocarbonetos aromáticos e polímeros. Em especial, diversos polímeros têm sido propostos para a produção destes, através do seu aquecimento controlado em atmosfera inerte. Estes tipicamente contém anéis aromáticos na sua composição e são ricos em elementos como oxigênio e nitrogênio. O processo inicia pela etapa de carbonização, que ocorre tipicamente até temperaturas de 1000 °C, na qual há a saída de voláteis e formação de um resíduo rico em carbono organizado em planos desordenados. Na sequência, este resíduo é aquecido em temperaturas de até 3000 °C na etapa de grafitização, em busca de crescimento e organização destes planos em uma orientação típica do grafite (MCENANEY, 1999).

O tratamento térmico de polímeros como poli(álcool furfurílico), resinas fenólicas, poliimidaz, polifenileno e resinas epóxi leva a formação de carbono vítreo, ou também chamado de carbono polimérico. Este apresenta propriedades como alta dureza, resistência a ataques químicos e baixa permeabilidade a gases, sendo aplicado, por exemplo, em paredes de vasos de processamento químico, eletrodos de baterias, isolantes de alta temperatura e moldes que sofrem altos gradientes de temperatura. O processo de carbonização leva a uma grande perda de massa por voláteis, porém com grande aproveitamento do carbono inicial (por exemplo, 85 % para fenol formaldeído). Durante esta etapa, há a formação de ligações entre cadeias poliméricas gerando uma estrutura estável composta por fitas de planos de carbono interligadas, como apresentada na Figura 10(b), que evidencia confluências entre os planos formados. Esta formação impede a completa grafitização do material, sendo obtidos, mesmo

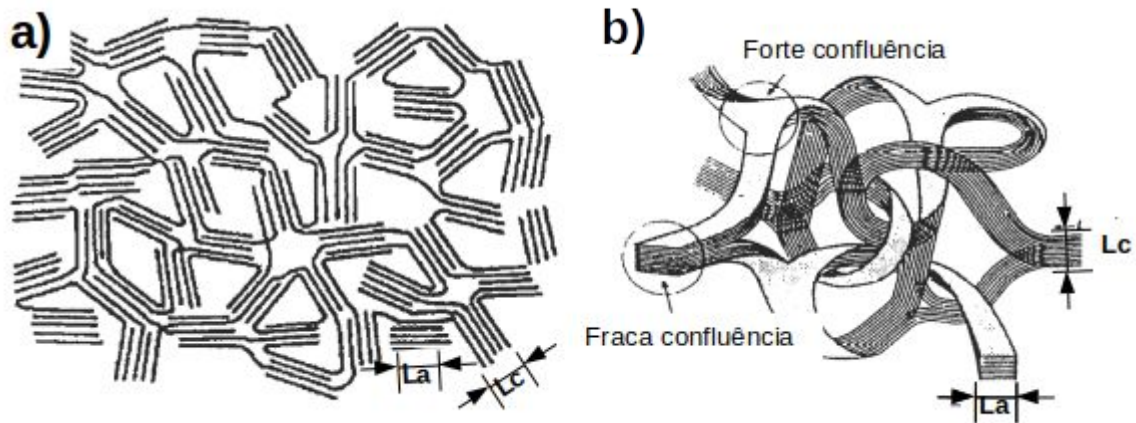


Figura 10: Estruturas idealizadas para a) o grafite turboestrático e b) carbono vítreo. Adaptado de McEnaney (1999).

na temperatura de 3000 °C, cristalitos com tamanho da ordem de 3 nm e espaçamento entre camadas de 3,49 Å. Devido a estas características, tipicamente obtém-se um sólido com baixas densidades (da ordem de 1,54 g/cm³ contra 2,24 g/cm³ de um grafite cristalino) e com maior porosidade, apresentando poros com tamanhos menores do que 10 Å (PIERSON, 1993, cap. 6).

As imperfeições de empacotamento dos microcristais de grafite com variados ângulos de desorientação leva ao surgimento de uma distribuição bimodal de tamanho de poros, distribuídos típicas de membranas de carbono entre microporos (7-20 Å) e ultramicroporos (menores do que 7 Å). Permitindo assim, sua aplicação como membranas que apresentam separação de gases pelo mecanismo de peneira molecular, porém com altas permeabilidades (KIYONO, WILLIANS e KOROS, 2010).

Já o tratamento térmico de polímeros como celulose (rayon) e poliácridonitrila (PAN) leva a formação das chamadas fibras de carbono, que apresentam em sua estrutura longas fibras planas, ricas em carbono, porém com baixa cristalinidade, pois a espessura destas fibras chega a menos de 20 nm, e sua distância entre planos é de cerca de 3,4 Å, mesmo em tratamentos em 3000 °C. Estas fibras apresentam uma alta resistência a tensão mecânica (5500 MPa) e modulo de elasticidade (330 GPa) com uma relativa baixa densidade (1,7 g/cm³), sendo aplicados em compósitos para engenharia de alta performance. A produção deste material de carbono parte de fibras poliméricas altamente orientadas e o tratamento térmico é feito em três etapas: uma etapa de estabilização inicial em temperaturas de 200 a 400 °C em atmosfera oxidativa para estabilização das cadeias poliméricas, uma etapa de carbonização em temperaturas de 1000 a 1500 °C para a liberação de produtos voláteis e uma

etapa de grafitação em temperaturas de até 3000 °C, da qual é obtida a fibra com grande resistência e mais do que 99% de composição de carbono (PIERSON, 1993).

2.3.2 Simulações reativas da pirólise de polímeros

Devido à existência de diferentes alótropos de carbono e formação de complexas estruturas típicas de materiais amorfos baseados em carbono (conforme discutido na subseção anterior), é um desafio modelar computacionalmente materiais de carbono em nível molecular de forma genérica, pois há a possibilidade de ligações C-C em distintas hibridizações, diferentes arranjos moleculares, e existência de interações de longo alcance. Em campos de força reativos, que aplicam o conceito de ordem de ligação, as propriedades de ligação dos átomos de carbono definem-se de forma empírica, baseado nas posições dos vizinhos de cada átomo. As primeiras implementações destes potenciais para carbono, os potenciais de Tersoff e REBO, não incluíam descrições da interação de longo alcance e foram aplicados no estudo de fulerenos, nanotubos e carbono tetraédrico (em hibridização sp^3 , típica do diamante). Com o passar dos anos, diversos potenciais foram desenvolvidos, adaptados e/ou parametrizados para uso em materiais baseados em carbono, como os potenciais AIREBO, EDIP, ReaxFF, MEAM e COMB. Entre estes destaca-se o potencial ReaxFF por sua forma genérica e flexível, permitindo a adição de diferentes contribuições energéticas, novos elementos (heteroátomos nas estruturas de carbono) e reparametrizações para aplicações específicas (DE TOMAS *et al.*, 2016).

Inicialmente proposto para o estudo de hidrocarbonetos, o potencial ReaxFF (VAN DUIN *et al.*, 2001) apresenta grande transferibilidade para diferentes elementos e eventos reativos permitindo a sua aplicação em estudos de diferentes materiais e processos que envolvam reações químicas. Este tem sido usado na investigação das reações mais variadas em diferentes espécies e materiais, incluindo o estudo dos eventos reativos de degradação e oxidação de hidrocarbonetos, polímeros e nanoestruturas de carbono, uma extensa lista de aplicações é apresentada por Senftle *et al.* (2016).

Neste potencial a ordem de ligação é calculada diretamente da distância interatômica e apresenta a seguinte forma empírica para o par C-C:

$$BO_{ij} = BO_{ij}^{\sigma} + BO_{ij}^{\pi} + BO_{ij}^{\pi\pi} = \exp\left(p_{bo1} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\sigma}}\right)^{p_{bo2}}\right) + \exp\left(p_{bo3} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\pi}}\right)^{p_{bo4}}\right) + \exp\left(p_{bo5} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\pi\pi}}\right)^{p_{bo6}}\right) \quad (2)$$

Onde BO é a ordem de ligação entre os átomos i e j , r_{ij} é a distância interatômica, r_0 são tamanhos de ligação de equilíbrio e p_{bo} são parâmetros empíricos. A BO_{ij} e suas três componentes exponenciais são apresentadas na Figura 11 em função da distância interatômica. As funções exponenciais geram uma curva contínua e de forma suave, garantindo uma transição sem descontinuidades entre as características de ligação σ , π e $\pi\pi$. Esta função captura características covalentes de longo alcance, típicas de estados de transição, porém as vezes indesejadas, como na interação entre vizinhos não ligantes dentro de uma molécula. Para resolver este problema são adicionadas correções especificamente entre os vizinhos 1-3, para que não contribuam na ordem de ligação, por exemplo, em uma molécula de etano (H_3C-CH_3) um carbono não tem contribuições na sua ordem de ligação (e não contribua no outro átomo) dos hidrogênios ligados ao seu carbono vizinho.

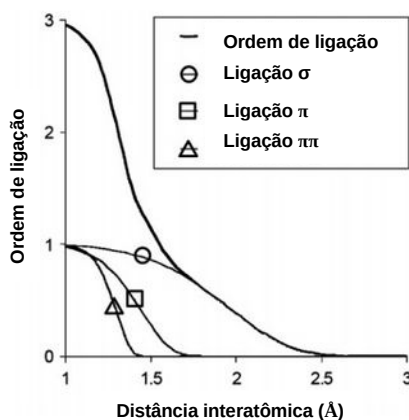


Figura 11: Dependência da ordem de ligação com a distância interatômica do par C-C.

Adaptado de Van Duin et al. (2001).

A energia do sistema para o potencial ReaxFF é calculada com a soma de diferentes contribuições, de forma análoga aos campos de força não reativos, porém estas energias apresentam formulações que permitam a mudança de ligação entre os átomos, e as mudanças de interação que ocorrem com estas formações/quebras de ligações ao longo das simulações. A forma geral do potencial é:

$$E_{\text{sistema}} = E_{\text{ligação}} + E_{\text{penalidade}} + E_{\text{ângulo}} + E_{\text{torsão}} + E_{\text{vdWaals}} + E_{\text{Coulumb}} + E_{\text{específica}} \quad (3)$$

O termo $E_{\text{ligação}}$ é definido diretamente das ordens de ligação calculadas, enquanto que a componente $E_{\text{penalidade}}$ engloba as diferentes correções da BO, como energias de penalização por sobrecoordenação (para manter um máximo de 4 na ordem de ligação de cada átomo de C e de 1 na ordem de ligação de cada átomo de H, por exemplo) e subcoordenação (para levar em conta contribuições de elétrons π resonantes). As contribuições $E_{\text{ângulo}}$ e $E_{\text{torsão}}$ estimam as energias de ângulos internos nas moléculas entre 3 ou 4 átomos vizinhos. Importante notar que estas energias são dependentes da ordem de ligação, para garantir que quando não houver ligação entre os átomos ($BO = 0$) não haverá contribuições destas energias, assim como para garantir que na formação e quebra de ligações estas contribuições não sejam exageradas e aumentem/diminuam de forma suave. Um exemplo desta dependência é visto na equação para o cálculo de energia de um ângulo interno:

$$E_{\text{ângulo}} = f_{BO}(BO_{ij}) \cdot f_{BO}(BO_{jk}) \cdot f_{\text{pen}}(\Delta_j) \cdot \{k_a - k_a \exp[-k_b(\Phi_0 - \Phi_{ijk})^2]\} \quad (4)$$

$$f_{BO}(BO_{ij}) = 1 - \exp(-\lambda_1 \cdot BO_{ij}^{\lambda_2}) \quad (5)$$

Onde f_{pen} é uma função de penalização para sobre e subcoordenação, k_a é um parâmetro energético do ângulo, Φ_0 é o parâmetro de ângulo de equilíbrio, na função f_{BO} os parâmetros λ são energéticos.

As contribuições para interações ligantes E_{vdWalls} e E_{coulumb} são as energias de interação de van der Waals e de Coulomb, respectivamente, e são calculadas de forma independente das contribuições de ligantes apresentadas anteriormente. Estas contribuições são calculadas para todos os pares de átomos, independente de sua ordem de ligação, Para evitar valores excessivos de repulsão entre átomos que estão ligados, são usadas versões com blindagem em curtas distâncias interatômicas do potencial de Morse e de Coulomb, para as interações de van der Waals e de Coulomb, respectivamente. Uma etapa importante do cálculo de interações eletrostáticas é a definição das cargas parciais em cada átomo afetada pelas mudanças de ligações dos átomos, sendo necessário ser atualizada a cada passo de tempo da simulação com a aplicação de métodos de equilibração de cargas. Uma descrição mais completa destas funções é apresentada em van Duin *et al.* (2001).

Os parâmetros associados a essas contribuições energéticas são estimados em um procedimento de otimização onde são empregados como dados de ajuste, calores de formação, geometrias de moléculas (ou dados cristalográficos), curvas completas de formação/desassociação de ligações, incluindo seus pontos de estado de transição, e

mecanismos completos de reação. Estes dados podem ser fornecidos de cálculos de primeiros princípios (cálculos quânticos) ou de medidas experimentais.

Como já mencionado, o ReaxFF foi inicialmente proposto para a representação de hidrocarbonetos. Porém foram propostas novas parametrizações, onde são consideradas na otimização dos parâmetros do potencial, novas espécies (com introdução de novos elementos, melhor representação da geometria e energia de moléculas, radicais e sólidos) e reações (mecanismos reacionais, melhorando a representação de superfícies de reação e permitindo o estudo de novos processos). Também foram desenvolvidas algumas parametrizações focadas em descrever sistemas específicos de forma mais precisa. Ao longo deste trabalho são apresentados trabalhos com diferentes parametrizações do ReaxFF, como as focadas na formação e representação de materiais de carbono (NIELSON *et al.*, 2005; SRINIVASAN *et al.*, 2015), oxidação de hidrocarbonetos e hidrocarbonetos oxigenados (CHENOWETH *et al.*, 2008), carbonização de polímeros (Kowalik *et al.*, 2019) e decomposição de polímeros de silicone (Chenoweth *et al.*, 2005).

Em especial, simulações de dinâmica molecular com o potencial reativo ReaxFF têm sido utilizadas nos últimos anos para estudar a pirólise de diferentes polímeros, como também a formação de aglomerados de carbono através deste processo.

Alguns trabalhos têm como objetivo estudar apenas os eventos iniciais de degradação, enquanto outros têm o objetivo de analisar a formação de aglomerados de carbono e sua transformação em estruturas maiores e mais complexas. Para estas simulações é necessário criar um modelo do polímero em escala molecular, podendo este ser feito de grandes cadeias, próximas às observadas experimentalmente, ou com cadeias de tamanho menor onde se busca uma representação qualitativa do polímero sem perdas na qualidade do estudo das reações envolvidas. O conhecimento dos monômeros usados na construção e orientação das cadeias também é importante. Em alguns polímeros a composição destes é bem definida e em outros, é necessário criar uma estrutura inicial aproximada contendo os principais grupos orgânicos identificados. A massa específica do sistema construído também se mostra importante para fiel reprodução das propriedades do polímero.

Os estudos do processo de pirólise analisados aplicam condições que induzem mudanças no sistema inicial simulando as condições experimentais de uma pirólise. A principal condição controlada é a temperatura em que o sistema é mantido durante a simulação. Alguns estudos mantêm a temperatura constante durante a simulação, outros fazem uso de rampas de aquecimento, ou mesmo uma combinação dos dois protocolos, com uma rampa de aquecimento até a temperatura especificada, e logo sendo mantido nesta por

determinado tempo. São aplicadas altas temperaturas de pirólise nestes estudos, da ordem de 1000-3000 K, normalmente acima das condições aplicadas experimentalmente. Este procedimento é necessário para promover e acelerar os eventos reativos na escala de tempo acessível nas simulações, sendo esta da ordem de nanosegundos, muito curto comparado ao tempo típico de procedimentos experimentais na ordem de minutos até semanas do material exposto às condições de processo.

Após a condução das simulações nas condições de pirólise pelo tempo de simulação desejado, são analisadas as trajetórias atômicas obtidas. A análise dos resultados é feita de acordo com o objetivo de estudo. A integridade da cadeia polimérica inicial e suas reações de degradação podem ser monitoradas, assim como as moléculas geradas ao longo do processo, úteis para acompanhar a evolução do processo. Quando é desejado analisar o aglomerado de carbono formado, são acompanhadas as suas propriedades, principalmente a sua composição elementar, grupos orgânicos presentes, a hibridização dos átomos de carbono presentes e obtenção de configurações específicas, como a geração de anéis e a conjugação destes, além de parâmetros da cristalinidade do material obtido.

Nos próximos parágrafos serão apresentados alguns trabalhos da literatura focados no estudo da pirólise de polímeros via simulações de MD reativa, destacando detalhes do sistema estudado, condições empregadas, análise dos produtos obtidos, e principais fenômenos observados.

Liu *et al.* (2014) estudaram a pirólise de polietileno de alta densidade com esta metodologia, onde foram usadas temperaturas de 2000-3000 K em simulações de 250 ps de duração. O polímero foi modelado com oito cadeias de 150 monômeros ($C_{300}H_{602}$) com a massa específica ajustada para $1,0 \text{ g/cm}^3$. Ao analisar os compostos criados foi observado que a maior parte destes (mais do que 60% em peso) é composto por menos de 10 átomos de carbono, evidenciando a degradação do polímero inicial. Um aumento da temperatura de pirólise acelera o processo e leva a uma maior quantidade de moléculas com baixo peso molecular. As distribuições de tamanho das espécies obtidas nas simulações são similares às obtidas por cromatografia gasosa em experimentos de pirólise rápida. É observada grande produção de etileno até uma temperatura de pirólise de 2500 K, porém acima desta, outras moléculas são geradas, como H_2 , CH_4 e acetileno. São identificados e reportados diferentes mecanismos das principais etapas do processo: recombinação e cisão das cadeias, adição de radicais, abstração de átomos de hidrogênio por fragmentos de hidrocarbonetos e radicais de hidrogênio, ramificações e ciclizações das cadeias.

A partir das concentrações do polímero inicial em função do tempo para cada simulação, foram estimadas constantes cinéticas para a degradação do polímero em cada temperatura, e com estas foi calculada a energia de ativação para a reação de decomposição, sendo possível estimar as taxas de decomposição em temperaturas mais próximas às usadas experimentalmente. Esta estimativa é usada para comparar o tempo para ocorrer 90% da degradação das cadeias poliméricas levando à formação de gases leves, sendo necessários experimentalmente 16 min (em 718 K) e 15,7 min pela estimativa obtida da simulação para esta temperatura. Esta boa concordância entre os dados simulados e experimentais mostra que as temperaturas artificialmente altas das simulações não impede de obter a cinética do processo, podendo assim estudar os mecanismos de reações em um tempo possível de ser simulado (escala de tempo de picosegundos).

Chen *et al.* (2021) caracterizaram os produtos da pirólise dos polímeros polietileno de alta densidade (HDPE), PMMA (polimetil metacrilato) e poliestireno de alto impacto (HIPS) com o uso de reações de dinâmica molecular reativa. Os polímeros foram modelados por sistemas contendo de três a cinco cadeias lineares de 50 monômeros com densidades de 0,93 a 1,18 g/cm³. Já o processo de pirólise foi aplicado usando as temperaturas de 1300 K, 2400 K, 2800 K, 3200 K, 3600 K, 3800 K e 4000 K por 300 ps em simulações com temperatura, volume e número de átomos constante (ensemble NVT), com a peculiaridade de aumentar a caixa de simulação em uma direção específica de 4 nm para 16 nm, criando uma região de vácuo de 12 nm, tendo o objetivo de ar a presença de uma superfície livre no polímero.

A decomposição dos polímeros foi analisada através do número de moléculas de etileno (C₂H₄) em função do tempo de simulação para as várias temperaturas estudadas. Este gás foi escolhido por compor o monômero dos polímeros estudados. A energia de ativação para as reações de decomposição dos polímeros foi estimada a partir destes dados, resultando nos valores de 273,25, 180,87 e 242,55 kJ/mol para HDPE, PMMA e HIPS, respectivamente, com uma discrepância média de 5,68% quando comparado aos valores experimentais obtidos por análise de termogravimetria (TGA). A formação de resíduos sólidos (fuligem) é acompanhada pelo levantamento da fração mássica de moléculas com mais de três átomos de carbono, sendo observada uma conversão para sólido de 0,26% a 0,95% da massa do sistema, valores muito próximos aos experimentais. A energia de ativação para a formação de sólidos, obtida a partir dos dados de fração mássica com o tempo de simulação, ficou entre 698 a 985 kJ/mol, evidenciando que este processo ocorre após a degradação inicial dos polímeros. A distribuição dos produtos obtidos na pirólise mostrou diferença entre os polímeros. Gases contendo de um a três átomos de carbono (CH₄, C₂H₄, C₂H₂ e C₃H₆, por exemplo) aparecem

em maior quantidade para HDPE e PMMA em todas as temperaturas, enquanto que para o HIPS os gases contendo de 4 a 10 átomos de carbono aparecem em maior quantidade até a temperatura de 3600 K, sendo estas moléculas maiores atribuídas aos grupos fenil presentes inicialmente no HIPS.

A pirólise do polímero de celulose foi estudada por Paajanen e Vaari (2017), onde uma cadeia isolada foi exposta ao processo em temperaturas entre 1400 e 2200 K para observar as reações iniciais de degradação, sendo a simulação conduzida apenas até ser observada a primeira reação química. Para a análise de efeito de pesos moleculares, conformação inicial e temperaturas, foram feitas 100 réplicas por combinação de condições, resultando em 16900 simulações. As reações de despolimerização (apresentadas na Figura 12) foram as principais reações observadas. A temperatura diminuiu o tempo para a ocorrência destas reações iniciais, e a conformação inicial e o peso molecular do polímero não mostraram efeito nas variáveis cinéticas. Baseado nas taxas de decomposição obtidas em variadas temperaturas foi estimada uma energia de ativação de 171 kJ/mol, contra valores experimentais de 190-200 kJ/mol.

Para o mesmo polímero, Zheng *et al.* (2016) construíram um modelo de seis cadeias resultando em 7572 átomos ($C_{2160}H_{3612}O_{1800}$) com uma massa específica de 1,08 g/cm³, usado para estudar a pirólise deste em temperaturas de 500 a 3000 K por 250 ps. Um complexo esquema das reações iniciais de pirólise foi identificado e apresentado, onde a taxa de formação dos principais produtos – glicolaldeído ($C_2H_4O_2$) e levoglucosan ($C_6H_{10}O_5$) – nas simulações com temperaturas 500-1400 K apresentam valores compatíveis com os obtidos em experimentos de pirólise rápida para as mesmas temperaturas, resultando em similares perfis de distribuição de peso molecular das moléculas geradas em função da temperatura, mostrando que é possível observar eventos reativos iniciais em dinâmica molecular reativas nas mesmas temperaturas que as experimentais. Contudo, para obter a tendência de geração de moléculas gasosas finais da degradação (CO_2 e H_2O) no tempo simulado (250 ps) são necessárias simulações com maiores temperaturas de 1500-2800 K, mostrando que é válida a técnica de usar altas temperaturas para obter os mecanismos de reações em curtos períodos de tempo da simulação.

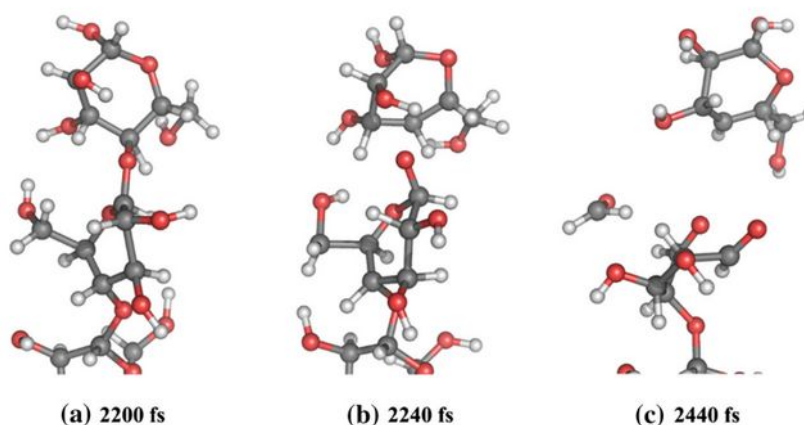


Figura 12: Exemplo de eventos de despolimerização do polímero de celulose observado nas simulações de Paaanen e Vaari (2017), partindo do (a) polímero inicial, envolvendo (b) quebra de ligação C-O e a (c) geração de radical hidroximetil. Átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio estão coloridos em cinza, branco e vermelho, respectivamente.

Batuer *et al.* (2021) analisaram a pirólise de algodão com simulações com o potencial reativo ReaxFF com foco na distribuição dos produtos voláteis e nas propriedades do carvão obtido. O material foi modelado como celulose ($C_6H_{10}O_5$) cristalina em um sistema contendo 9072 átomos ($C_{2592}H_{4320}O_{2160}$) com uma densidade ajustada de $1,27 \text{ g/cm}^3$. O modelo foi submetido a dois protocolos de pirólise: um com uma rampa de aquecimento de 293 K até 2800 K com variadas taxas de aquecimento de 0.5 a 100 K/ps, outro com patamares de temperatura constante mantidas por 250 ps, sendo feita a retirada de gases voláteis da caixa de simulação a cada mudança de patamar. Esta retirada foi feita em diferentes proporções e tem o objetivo de modelar o experimento de termogravimetria, caracterizado pela saída de voláteis ao longo do processo.

Durante as rampas de aquecimento é estudada a proporção de produção dos produtos em voláteis, óleo e carvão, assim como a composição de grupos funcionais de cada um. As reações ocorrem a partir de 1300 K, com grande produção de voláteis ao final da rampa, e observa-se que uma taxa de aquecimento mais lenta leva a uma maior conversão em produtos sólidos. Já para as simulações em temperatura constante, a evolução da composição dos grupos funcionais nos produtos voláteis foi muito próxima ao obtido experimentalmente com medidas de espectroscopia de infravermelho, em intervalos de temperatura de 800-1200 K para as simulações e 400-1000 K para os experimentos. Da mesma forma, na formação do

sólido foram obtidas composições parecidas com os experimentos, porém com maior diferença dos intervalos de temperatura, pois nas simulações foram aplicadas temperaturas no intervalo de 2800-3050 K. As diferentes taxas de retiradas de gases ao longo do processo reativo permitiu observar que a geração de certos grupos funcionais são dependentes de espécies voláteis formadas previamente no processo. Ainda, foi obtida boa validação do método comparando a energia de ativação de pirólise do algodão experimental de 148,89 kJ/mol com as energias de dissociação das ligações C-C, C-H e C-O, tendo-se os valores de 144,18, 135,15 e 93,11 kJ/mol, respectivamente.

Dong *et al.* (2016) estudaram a produção de camadas de grafeno por aplicação de laser em poli-imidas através de simulações de dinâmica molecular reativa. Para emular as condições do laser foram aplicadas altas temperaturas e pressões. Neste trabalho a poli-imida foi modelada como 32 monômeros de oxidifenileno-piromeltimida ($C_{22}H_{12}N_2O_5$), monômero da poliimida comercial Kapton apresentada na Figura 13, onde o sistema inicial teve sua massa específica ajustada para 1,308 g/cm³, próxima ao valor experimental da densidade do polímero. Este sistema foi então submetido a uma rampa de aquecimento, partindo de 300 K até uma alta temperatura, feita em 600 ps, sendo a temperatura final de processo mantida pelo mesmo tempo. Foram utilizadas temperaturas finais de 2400 K, 2700 K e 3000 K em simulações isovolumétricas-isotérmicas (ensemble NVT) atingindo pressões na escala de GPa, como também em simulações isobáricas-isotérmicas (ensemble NPT) para manter a pressão em 27 MPa durante o processo. Estas duas condições foram usadas para simular diferentes métodos aplicados na produção de grafeno, sendo a condição em alta pressão correspondente ao método em que aplica laser na amostra, a de baixas pressões quando são usados fornos convencionais.

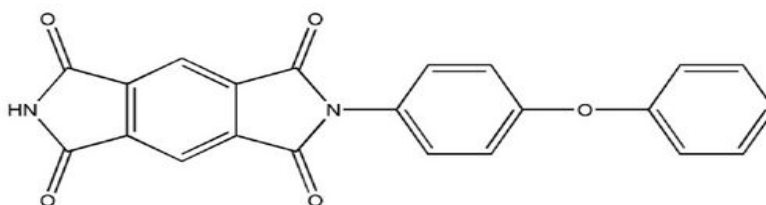


Figura 13: Monômero de poli-imida utilizado por Dong *et al.* (2016).

Observou-se que temperaturas maiores que 2400 K e pressões de 3 GPa favorecem a formação de lâminas de grafeno, enquanto pressões menores apenas decompõem a poli-imida

em moléculas menores. Imagens do aglomerado de carbono obtido, apresentadas na Figura 14, mostram uma estrutura tridimensional formada por grande quantidade dos átomos de carbono do sistema, onde maiores temperaturas levam à formação de estruturas mais densas em anéis e com menos cadeias lineares de átomos. Na condição de maior temperatura são obtidos planos bem desenvolvidos arranjados em bicamadas com a presença de anéis de 5, 6 e 7 átomos. Nestes ainda há a presença dos heteroátomos H, N e O, que são encontrados normalmente nas bordas dos planos formados e atuam como intermediários na formação de anéis de carbono.

Em uma análise elementar do aglomerado obtido, apresentado na Figura 15, observa-se que uma maior temperatura facilita o crescimento deste. Após formado, a temperatura facilita a retiradas de heteroátomos da estrutura, pois é observada uma queda do tamanho total do aglomerado enquanto o número de átomos de carbono se mantém constante (Figura 15(b)). A contagem de anéis no sistema (Figura 15(c,d)) indica uma ruptura dos anéis de 6 átomos de carbono durante o aquecimento para posteriormente começar uma formação de anéis de 5, 6 e 7 átomos de carbono, indicando o início de um processo de cristalização do aglomerado de carbono. Um aumento da temperatura leva ao aumento da taxa de formação de hexágonos, enquanto a contagem de pentágonos e heptágonos se mantém constante, da mesma forma que a presença de hexágonos conectados a outros, formando planos de grafeno (apresentada nos gráficos como 6MRC), é também aumentada, indicando assim um aumento da cristalinidade obtida.

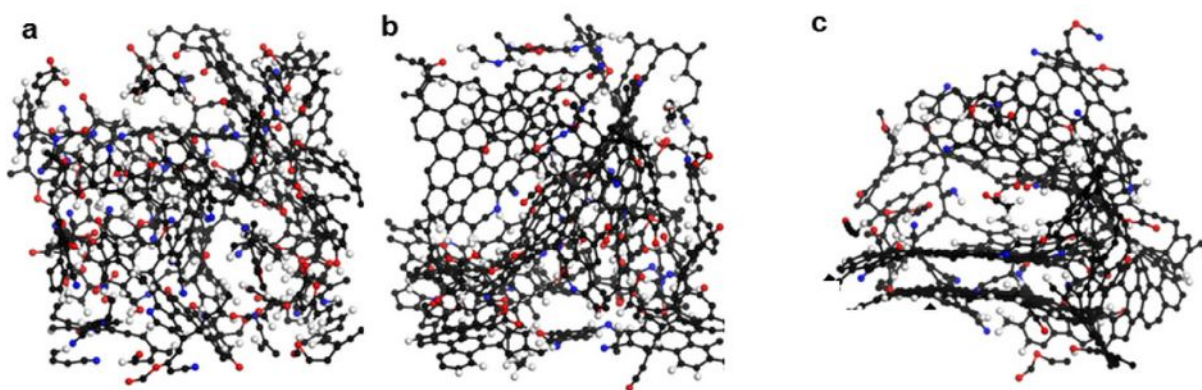


Figura 14: Estruturas atômicas dos aglomerados de carbono obtidos por Dong *et al.* (2016) ao final da simulação nas temperaturas de (a) 2400 K, (b) 2700 K e (c) 3000 K. Átomos de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio estão coloridos em cinza, branco, vermelho e azul, respectivamente.

Ainda, por uma análise da função de distribuição radial (RDF) observa-se que quanto maior a temperatura aplicada mais semelhante é a RDF obtida e a RDF de uma folha de grafeno cristalina. Pela análise dos gases formados, observa-se as principais espécies N_2 , NH_3 , H_2 e H_2O e pequenas quantidades de CO e CO_2 . Nesta análise um aumento da temperatura levou a uma maior produção apenas de gases sem carbono, evidenciando que a alta pressão gerada impede uma maior degradação do polímero, indicando que apenas os heteroátomos são retirados do aglomerado durante o processo de cristalização e maiores energias auxiliam a eliminar defeitos. Por fim, conclui-se que maiores temperaturas e tempos de simulação mais longos favorecem a cristalização do aglomerado de carbono obtido.

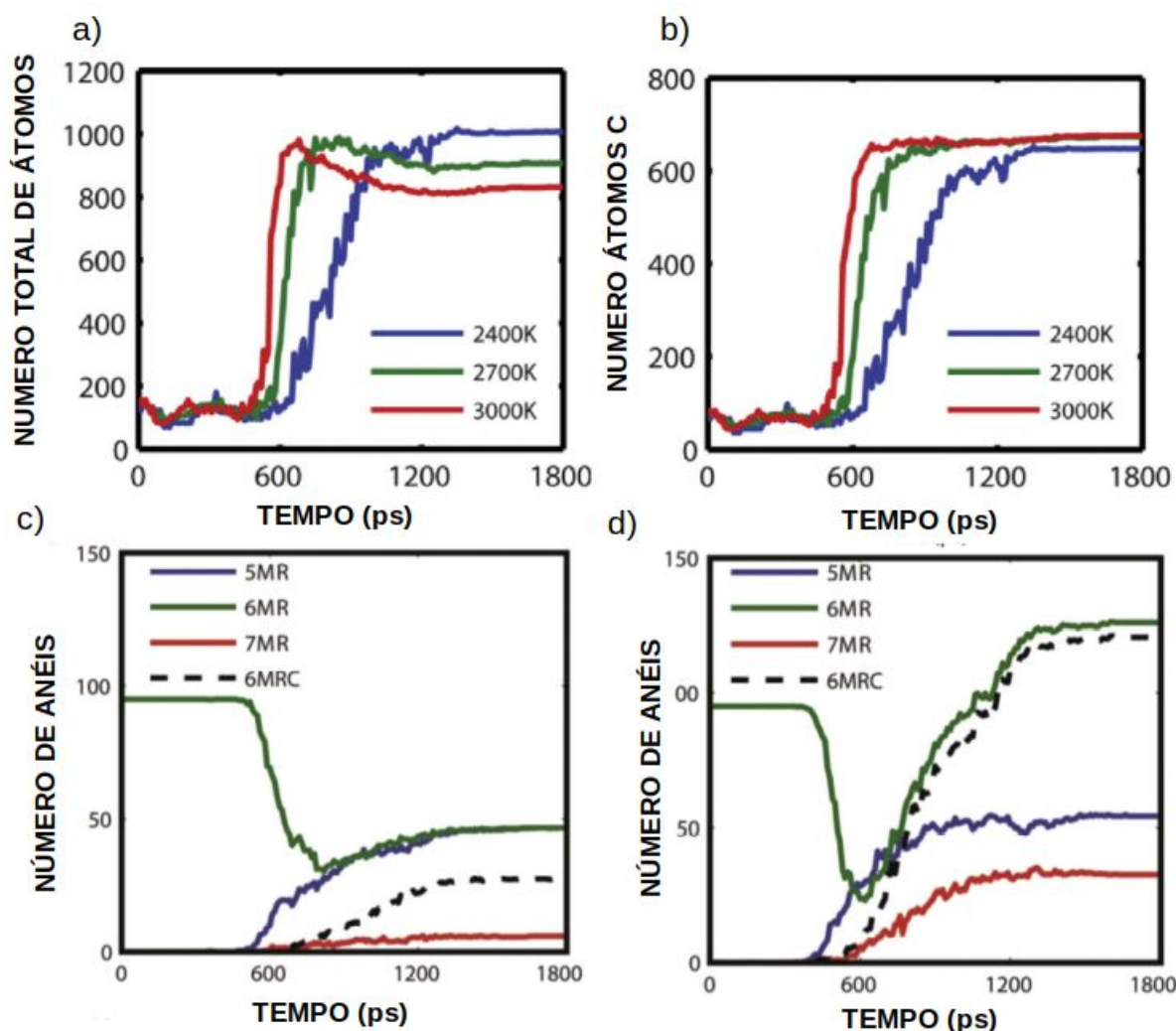


Figura 15: (a, b) Análise elemental do aglomerado de carbono obtido sob diferentes temperaturas e contagem de anéis de carbono em (c) 2400 K e (d) 3000 K nas simulações de Dong *et al.* (2016)

Os mecanismos de pirólise de poliimidas foram reportados por Lu *et al.* (2015), que modelaram o polímero Kaptan como um sistema de 10 cadeias compostas por 4 monômeros de fórmula $C_{22}H_{10}N_2O_5$. O aquecimento do sistema foi feito em uma rampa partindo de 300 K chegando a altas temperaturas (entre 2800 a 3800 K) em 35 ps e mantido nesta por 100 ps. A primeira reação de degradação do polímero durante o aquecimento foi a abertura do anel imida com o rompimento de ligação C-N, resultando em uma molécula de CO_2 e o polímero com 2 radicais. As principais reações iniciais são apresentadas na Figura 16, sendo a reação de menor energia de ativação a observa primeiramente nas simulações. Já as outras reações consistem na quebra de ligações O-C, N-C, C-N-C e H-C, que degradam o polímero em radicais menores contendo anéis aromáticos.

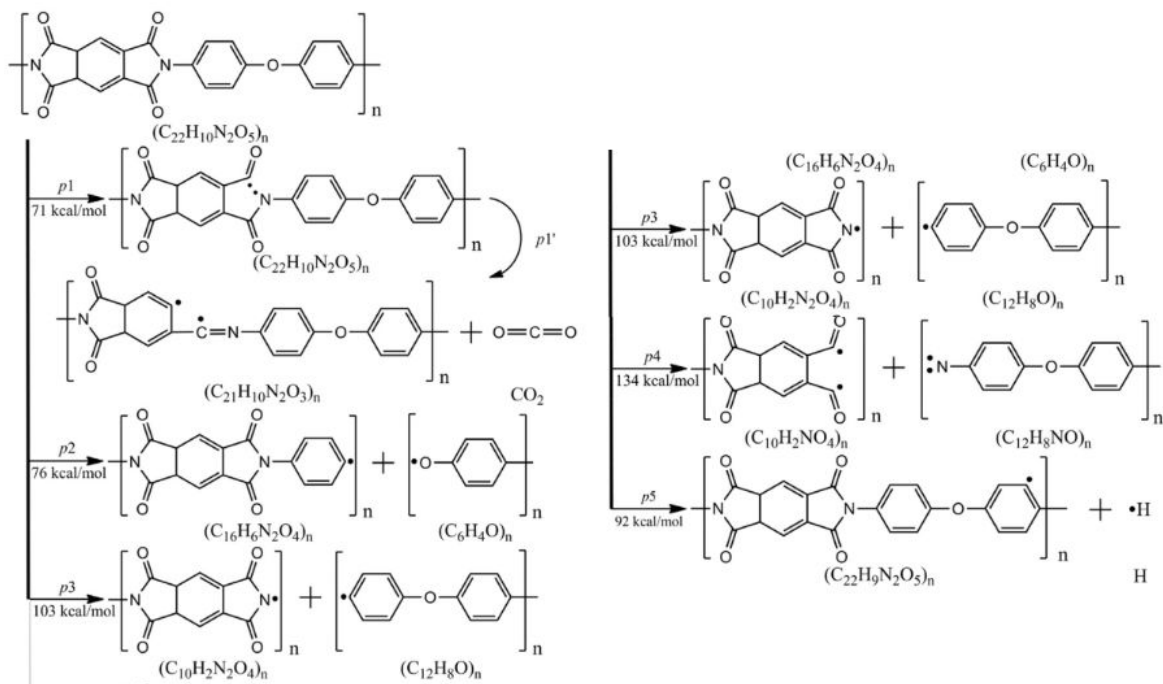


Figura 16: Reações iniciais identificadas na degradação de poliimidas. Adaptado de Lu *et al.* (2015).

Lu *et al.* (2015) observou que o processo de decomposição ao longo do tempo ocorre em quatro etapas. Nas três primeiras, que ocorrem de 0 a 40 ps, há a degradação das poliimidas em moléculas contendo mais de nove átomos de carbono. Porém na última etapa (de 40 a 100 ps da simulação) há a degradação destas moléculas intermediárias, surgindo moléculas contendo até oito átomos de carbono. As principais espécies obtidas são CO_2 , CO , *CN , C_2H_2 , H_2 e H_2O . Quanto maior a temperatura, maior a produção destas espécies, porém sem grandes mudanças na distribuição destes produtos. Uma modelagem cinética de primeira

ordem utilizando os dados de concentração de poliimidas ao longo do tempo de simulação para diferentes temperaturas permitiu estimar uma energia de ativação de 187 kJ/mol para a degradação de poliimidas, resultado consistente com valores experimentais de 201 - 274 kJ/mol.

Desai *et al.* (2011) avaliaram a pirólise de polímeros fenólicos, construindo um sistema inicial com 16 cadeias de polímero com oito monômeros de fenol cada, simulando o processo de pirólise com as seguintes etapas: ajuste da massa específica para o valor experimental de 1,25 g/cm³, equilíbrio do sistema em 0,1 K por 40 ps e em 2000 K por 200 ps, aquecimento e estabilização em temperaturas de 2750 a 3250 K por 40 ps. Como resultado, é observada a geração de moléculas H₂ e H₂O, esta última em maior quantidade, com maior geração com o aumento da temperatura, sendo obtida uma energia de ativação de 124 kJ/mol. Durante o processo se observaram duas zonas de temperatura, uma de polimerização, entre 1750-2000 K e outra de desintegração, entre 2000-3200 K. Na primeira é observado um lento crescimento de uma estrutura de carbono sem a ocorrência de reações de quebras das cadeias. Em temperaturas maiores também é observada a formação de estruturas, através da abertura de anéis benzênicos de fragmentos de diferentes cadeias e posterior fechamento e união em fragmentos maiores, porém, estas são instáveis nas altas temperaturas. Sendo assim, para se chegar a uma estrutura estável, é indicado expor o polímero em uma temperatura maior, para iniciar as reações de pirólise, e posteriormente resfriá-lo para uma temperatura de polimerização. Ainda neste trabalho foi avaliada a adição de nanotubos de carbono e fibras de carbono nos estágios iniciais da pirólise, onde não foram observados efeitos significativos destes nas reações de formação de H₂O e de quebra das cadeias poliméricas.

As reações iniciais da pirólise de resinas fenólicas foram reportadas por Jiang *et al.* (2009), de forma semelhante ao estudo apresentado acima. Neste foi aplicada um aquecimento de 300 K até 4000 K em 50 ps, como também outras simulações com temperatura constante de 2750 a 3250 K por 20 ps. Os principais produtos foram H₂O, H₂, e C₂H₂, observados a partir de 2900 K, e CO, observado a partir de 3600 K. Para a formação de H₂O foi estimada uma energia de ativação de 144 kJ/mol através da análise de taxas de formação obtidas em diferentes temperaturas. Este valor está na faixa de energia de ativação para a decomposição de resinas fenólicas obtidas experimentalmente (74 a 199 kJ/mol). São observados dois mecanismos para a formação das moléculas de H₂O, apresentados na Figura 17, um dentro da mesma molécula e outro entre cadeias poliméricas. Também foi observado durante a geração das moléculas que o estado de transição (Figura 17(c)) apresenta

menor energia quando um grupo OH de outra cadeia está próximo. No final da simulação, é obtida uma estrutura de tamanho oito vezes maior que a inicia, com maior proporção de carbono e com poucos sinais de grafitação. Esta baixa grafitação é explicada pela escala de tempo simulada, porém a estrutura apresenta sinais iniciais do processo, como anéis de 5 e 7 átomos e anéis conjugados, indicando que este agregado poderia atuar como um núcleo de grafitação em maiores tempos de simulação.

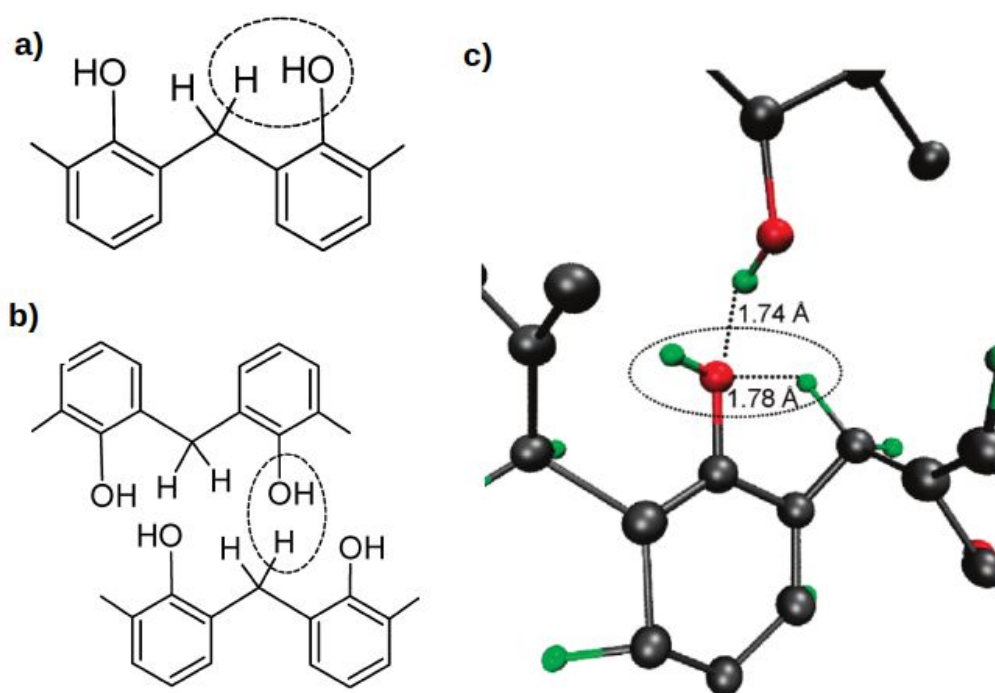


Figura 17: Reações iniciais de pirólise de resinas fenólicas onde há a geração de moléculas de H_2O com (a) eliminação na mesma molécula e (b) intercadeias. (c) estado de transição do mecanismo de eliminação. Átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio estão coloridos em cinza, verde e vermelho, respectivamente. Adaptado de Jiang *et al.* (2009).

Simulações de dinâmica molecular reativa foram aplicadas por Ma *et al.* (2019) no estudo do efeito da adição de nitreto de carbono grafítico ($g-C_3N_4$) na produção de compósitos de fibras de carbono e resinas fenólicas em suas propriedades de resistência térmica. Em observações experimentais de espectroscopia de Raman, difração de raios-X (DRX) e imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e de varredura (MEV) observou-se que o aditivo aumentou o grau de grafitação do material obtido, melhorando sua resistência térmica. Simulações foram aplicadas para estudar as reações químicas envolvidas na pirólise, carbonização e decomposição deste sistema.

Para este estudo foram aplicadas rampas de aquecimento com taxa de 67,5 K/ 100 ps em condições isovolumétricas-isotérmicas (*ensemble* NVT), chegando a temperatura de pirólise de 3500K, mantida por 500 ps em condições isobáricas-isotérmicas (*ensemble* NPT). Neste estudo, os sistemas construídos foram compostos de 20 cadeias de resina fenólica de 7 monômeros, 3 folhas de fibra de carbono de 22 x 22 Å² e 1 a 3 folhas de g-C₃N₄.

Nestas simulações empregadas por Ma *et al.* (2019), reações químicas começaram a ser observadas a partir de 1900 K, onde cisões e reorganizações atômicas do polímero levam a geração de espécies voláteis e radicais livres de diferentes pesos moleculares. Alguns destes radicais são aromáticos e se conectam, formando núcleos de carbonização, que se ligam a mais radicais e com reorganizações de ligações internas da molécula levam ao surgimento de anéis aromático de 5, 6 e 7 átomos.

O efeito do aditivo é evidenciado na presença destas pequenas moléculas aromáticas, que tem sua temperatura de formação diminuída de 2900 K para 2500 K durante o aquecimento do sistema, sendo obtidos maiores domínios de carbono. Na Figura 18 são apresentados aglomerados obtidos em diferentes temperaturas durante o aquecimento, onde observa-se uma conversão dos aglomerados desordenados de forma amorfa em 2700 K para um sistema mais ordenado com anéis conjugados, onde são destacadas as prematuras folhas de grafeno empilhadas em distâncias típicas do grafite e conectados por ligações de hibridização *sp* e *sp*³.

De modo semelhante, Ma *et al.* (2018) usaram simulações de dinâmica molecular reativa para avaliar o efeito do aditivo óxido de grafeno nas propriedades de resistência térmica do compósito de fibras de carbono e resinas fenólicas. A metodologia aplicada é semelhante ao estudo anterior, onde planos de óxido de grafeno são adicionados ao sistema e é analisada a sua influência quando o compósito é exposto a altas temperaturas. Observa-se que o aditivo melhora o isolamento térmico do material pois facilita a grafitização do polímero e evita a sua degradação. Especificamente, nas simulações se observa que o aditivo funciona como um agente de nucleação, facilitando a interação entre as cadeias do polímero e que levam a reações de condensação que causam um crescimento do aglomerado de carbono e uma maior geração de anéis. Estas reações levam a formação de estruturas com anéis hexagonais em menores temperaturas quando o aditivo é usado, como também o aglomerado formado se mostra mais estável na temperatura final da rampa de aquecimento (3500 K).

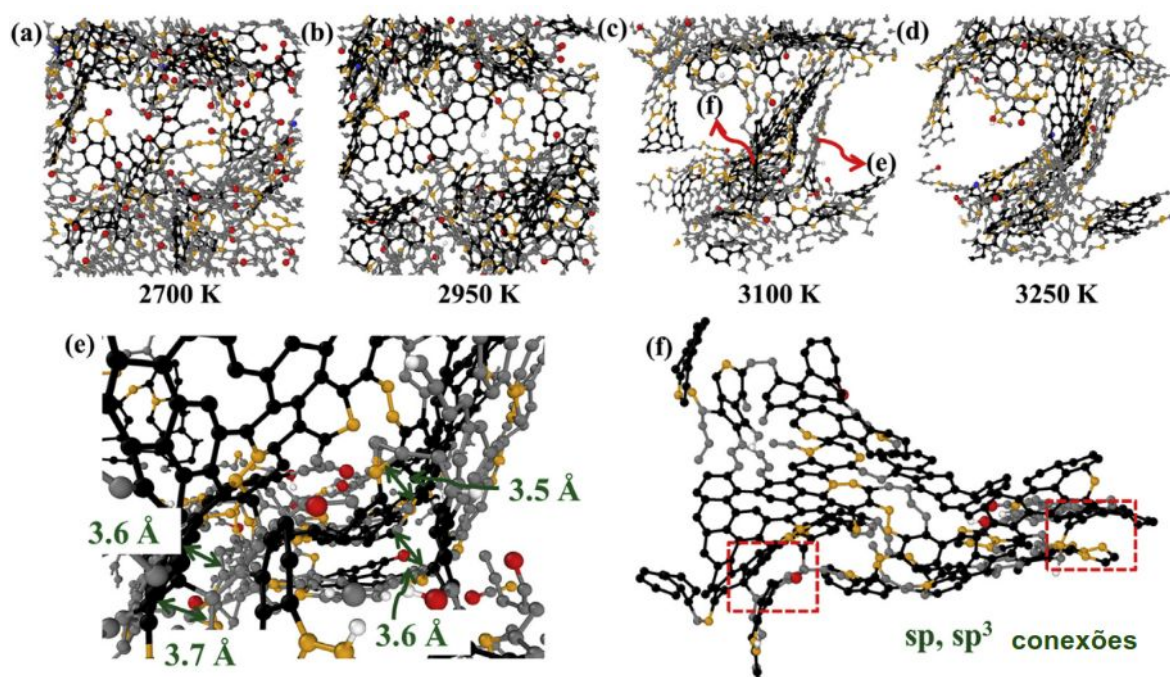


Figura 18: Evolução dos aglomerados de carbono durante a curva de aquecimento de resinas fenólicas enriquecidas com nitreto de carbono gráfico. Adaptado de Ma *et al.* (2019).

A precisão dos resultados de simulações da pirólise de resinas fenólicas com metodologia de dinâmica molecular reativa aplicando o campo de força ReaxFF foi comparada com simulações de dinâmica molecular empregando cálculos de primeiros princípios (DFT) por Qi *et al.* (2013). Esta é usada como referência devido aos seus resultados serem mais confiáveis e não dependerem de parâmetros empíricos ajustados como no caso dos potenciais reativos, porém sendo consideravelmente mais custosas computacionalmente. O sistema estudado foi construído como 4 cadeias composto por apenas 2 monômeros de fenol formaldeído ($C_{15}H_{16}O_2$), resultando em 132 átomos ao total, tamanho pequeno de sistema para o padrão observado em simulações de dinâmica molecular com o ReaxFF, mas dentro do limite para simulações de DFT. A densidade do sistema foi ajustada para $1,26 \text{ g/cm}^3$ e foram investigadas as temperaturas de pirólise de 2500, 3000 e 3500 K durante 500 e 100 ps, para as simulações de ReaxFF e DFT, respectivamente. Foram avaliadas a estabilidade de ligações dos grupos funcionais, como ligações O-H, C-OH e C-H, reações de quebra de ligações C-C e energia de formação de intermediários de decomposição (Figura 19(a)), formação de um aglomerado (Figura 19(b)), evolução de espécies gasosas e barreiras de energia para mecanismos de reação.

Entre as ligações químicas, o ReaxFF apresenta pouca diferença para as energias de ligação dos pares O-H e C-OH (100,3 e 115,4 kcal/mol) quando comparado ao DFT (energias

de 91,1 e 124,0 kcal/mol), levando a uma maior produção de radicais OH. Na quebra de ligações C-C, o ReaxFF apresenta maiores energias de ligação, por exemplo, 117,6 contra 90,6 kcal/mol para o obtido com DFT na reação *i* da Figura 19(a), resultando em maiores barreiras de energia, dificultando a abertura dos anéis de carbono e a decomposição do polímero.

Na formação de aglomerados, ambas simulações levam à formação de uma grande molécula rica em carbono após a perda parcial de grupos de hidrogênio e oxigênio, contendo anéis de 5 e 6 átomos de carbono, sendo alguns com heteroátomos mesmo em altas temperaturas. O ReaxFF aparenta uma maior dificuldade para a formação destes na temperatura de 2500 K, sugerindo que é necessária uma maior energia para ocorrência do processo. Simulações com ambas as metodologias levam à observação de reações dominantes distintas dependendo da temperatura; nas temperaturas de 2500 e 3000 K as reações de polimerização são dominantes resultando em maiores espécies, enquanto na temperatura de 3500 K a dissociação é predominante, resultando em espécies menores, indicando que temperaturas maiores podem não só acelerar o processo como afetar o produto formado.

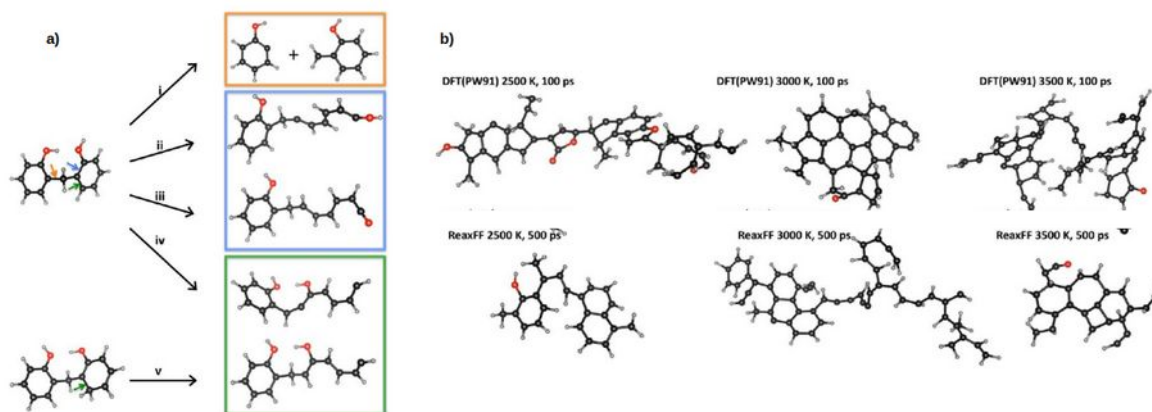


Figura 19: (a) Reações iniciais de pirólise de resinas fenólicas com quebra de ligações C-C e (b) moléculas obtidas no final das simulações de DFT e ReaxFF com diferentes temperaturas aplicadas.

Adaptado de Qi *et al.* (2013).

Na formação de espécies gasosas, os principais produtos observados com as duas metodologias são equivalentes. A saída do radical H é a primeira reação observada, gerando as moléculas H, OH, H₂ e H₂O quando este interage com outras partes do polímero, sendo H₂ o produto mais abundante e o ReaxFF produz menor quantidade destes quando comparado ao DFT. Já os átomos de oxigênio saem do polímero na forma de moléculas de CO, CO₂, OH,

H₂O e O*, onde ambas metodologias têm boa concordância na quantidade de espécies geradas. As barreiras de energias dos mecanismos reacionais estudados, em específico as reações de eliminação dos átomos H e O e as reações de polimerização, que formam o aglomerado de carbono, apresentaram boa concordância entre os dois métodos.

Para o mesmo polímero, Bauschlicher *et al.* (2013) avaliaram os caminhos de reação de produção de CO, H₂ e H₂O calculados com simulações de dinâmica molecular com o potencial ReaxFF e com cálculos quânticos de DFT e de *coupled cluster*. Diferentes caminhos de reação foram propostos para a produção dos gases, e exemplos de mecanismos de reação para a produção de H₂O e H₂ são apresentados na Figura 20.

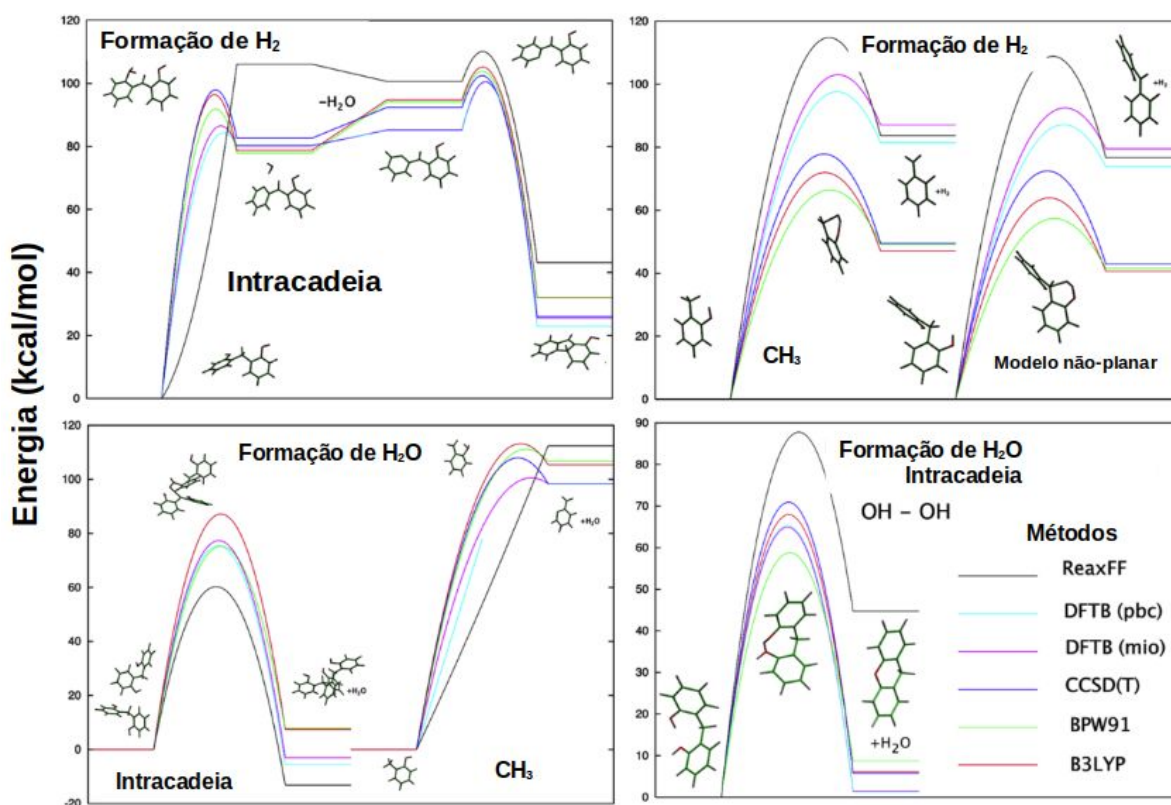


Figura 20: Exemplos de caminhos de reação propostos para resinas fenólicas e comparação de níveis de energia obtidos com o ReaxFF e diferentes métodos de mecânica quântica. Adaptado de Bauschlicher *et al.* (2013).

Bauschlicher *et al.* (2013) observaram que os valores de níveis de energia obtidos com o ReaxFF são superestimados em média de 23,1 kcal/mol, porém estes cálculos foram feitos com a geometria fixa para todos os métodos, sendo usado como referência a geometria da metodologia B3LYP. Quando a geometria foi otimizada em cada método obteve-se resultados

mais adequados. Ao comparar as energias de intermediários e energia de ativação obtidas com o método *coupled cluster* é observado um erro médio de 9,5 kcal/mol para as energias obtidas com o ReaxFF e de 3,8 kcal/mol para os cálculos com DFT com o funcional de troca e correlação B3LYP. Estes resultados mostram que o potencial reativo se apresenta como uma boa alternativa para estudos de processos em maiores dimensões e tempos de simulação.

Para resinas fenólicas, Xing *et al.* (2021) analisaram como diferentes estruturas moleculares iniciais do polímero afetam as propriedades dos produtos obtidos. Foram avaliadas cadeias de diferentes tamanhos formadas por monômeros de fenol, com a presença ou não de ramificações, sendo mantido um tamanho do sistema na ordem de 7500 átomos e massa específica de 1,2 g/cm³. As simulações foram conduzidas por 100 ps nas temperaturas de 2000 a 4000 K com análises focadas nas reações iniciais de pirólise. As primeiras reações observadas foram quebras das ligações C-H e O-H, para após ocorrer a quebra das ligações C-C da ligação metil entre os monômeros, e exemplos destas são apresentados na Figura 21.

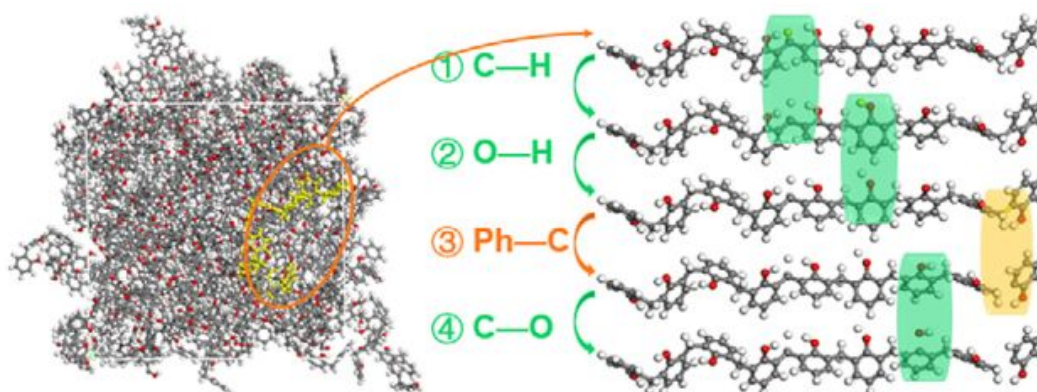


Figura 21: Exemplos das reações iniciais de decomposição de um polímero fenólico com a quebra de ligações C-H, O-H e C-C. Adaptado de Xing *et al.* (2021).

Os autores (XING *et al.*, 2021) observaram que a temperatura não afetou a sequência de reações de decomposição, mas sim a sua velocidade de ocorrência. Por exemplo, para ocorrer as 10 primeiras reações em 2000 K foram necessários 625 ps e para 3500 K apenas 0,86 ps, mostrando que um aumento de temperatura é válido para o estudo de decomposição e os mecanismos reacionais não são significativamente afetados. O intermediário mais crucial do processo é o radical H●, pois é o primeiro a ser gerado nas quebras das ligações C-H do grupo metila, ocorre em grandes quantidades e interage com diferentes grupos funcionais do polímero. Ao estimar os parâmetros cinéticos da formação de gases se confirma que os a geração dos gases H₂ e H₂O apresentam menor energia de ativação do que o gás CO, devido

aos primeiros serem formados a partir da interação dos radicais $H\bullet$ e grupos hidroxila e o último ser necessária uma abertura do anel benzênico em seu mecanismo de formação.

Harpale *et al.* (2017) analisaram a pirólise de proteções térmicas feitas de polímeros fenólicos altamente interligados e usaram as taxas de degradação obtidas das simulações para estimar propriedades de transferência térmica de acordo com sua decomposição. A resina fenólica é modelada com 1200 anéis fenólicos e 1800 moléculas de CH_2 que são artificialmente ligados, formando um grande polímero interligado com densidade de $1,25\text{ g/cm}^3$. O processo foi estudado nas temperaturas de 500 K a 2300 K por 500 ps, a caixa de simulação foi composta por duas regiões, uma contendo o polímero e outra contendo vácuo, para que os gases da decomposição do polímero permeassem para fora do material. Os primeiros fragmentos são observados na temperatura de 800 K, formados das interações de grupos $-OH$ dos anéis fenólicos que geram moléculas de H_2O e grupos éter na matriz polimérica. Esta mesma molécula também é formada na reação dos grupos $-OH$ com H das interligações CH_2 entre anéis. Após a formação destas espécies, há a quebra das ligações C-C internas dos anéis gerando fragmentos de carbono. As taxas de degradação obtidas para a quebra destas ligações C-C em diferentes temperaturas é usada para a modelagem cinética do processo de pirólise, sendo obtida uma energia de ativação para a degradação de $42,5\text{ kcal/mol}$, próximo de valores experimentais de $47,5\text{--}47,7\text{ kcal/mol}$. Este resultado é mais próximo do que trabalhos anteriores de simulação e é atribuído ao melhor modelo empregado para o polímero e menores temperaturas usadas na simulação.

O mecanismo de carbonização do polímero poliacrilonitrila (PAN) foi estudado por Saha e Schatz (2012), usando uma estrutura previamente obtida por uma etapa de estabilização e ciclização da cadeia, construindo o sistema com 16 moléculas de $C_{32}H_{14}N_{10}$, exposto às temperaturas de 2500 e 2800 K por 500 ps de tempo simulado, com massas específicas de $1,6$ e $2,1\text{ g/cm}^3$. Como resultado as cadeias iniciais são transformadas em estruturas com maior concentração de carbono contendo anéis conjugados, estruturas típicas do grafite, e a retirada de átomos diferentes de carbono ocorre através da formação de espécies H_2 , N_2 , NH_3 e HCN , em concordância com resultados experimentais. Uma análise elementar das estruturas formadas e contagem dos gases formados mostra que um aumento da temperatura leva a uma maior produção dos gases apresentados e a uma maior concentração de carbono na estrutura. Já a densidade mostra um efeito de dificultar a saída dos heteroátomos, diminuindo a quantidade de gases gerados, pois a maior aproximação das moléculas facilita a criação de ligações C-C e C-N, mantendo estes átomos no crescimento do aglomerado. São apresentados mecanismos de eliminação observados na simulação, como a

geração de N₂ intramolecular e geração de N₂, H₂, NH₃ e HCN através da interação intercadeias poliméricas.

A quantidade de anéis de 5, 6 e 7 átomos também é acompanhada, onde se observa inicialmente a formação de anéis de 5 átomos, associado a geração de gases de N₂, para após se converterem em anéis de 6 ou 7 átomos durante os mecanismos do processo de grafitação. Observou-se que uma maior temperatura leva à maior formação destes, acelerando o processo. O mecanismo de formação destas estruturas passa por quatro estágios: formação de radicais pela saída de átomos de hidrogênio, geração de gases de nitrogênio levando a formação de Poliinas (fileira de carbonos com hibridização *sp* com mais de um grupo alquino) que geram novos anéis de carbono, expansão dos anéis pela condensação de diferentes cadeias e, por último, expansão para maiores regiões e reorganizações dos anéis, enquanto gases são formados.

A formação de fibras de carbono foi estudada através de simulações reativas da pirólise do polímero poliacrilonitrila (PAN) por Zhu *et al.* (2019). O sistema inicial foi construído com 16 cadeias de PAN oxidada com 16 monômeros em uma massa específica de 1,6 g/cm³. Este foi submetido a um aquecimento partindo de 300 K até 1800, 2300 e 2800 K em uma rampa de aquecimento de 10 K/ps e após mantido por 1 ns nestas temperaturas. Como resultado se obteve a formação de estruturas com anéis de 5, 6 e 7 átomos de carbono. Na temperatura de 1800 K foi gerada uma quantidade insignificante de anéis, e nas maiores temperaturas houve grande produção destes, sendo que em 2800 K ocorre um significativo aumento dos anéis de 6 átomos de carbono. Estas estruturas de anéis atuam como pontos de nucleação para estruturas gráficas, sendo que o agrupamento de anéis leva a formação de planos com características estruturais de planos de grafeno. A distribuição de distâncias entre átomos C-C, apresentadas por medidas de funções de distribuição radial (RDF), apresenta picos em 1,4, 2,2 e 3,8 Å, distâncias típicas da rede cristalina do grafeno, observadas em medidas experimentais de difração de raios-X e espectroscopia de Raman. No início do processo, verificam-se ligações dos anéis através de heteroátomos, porém ao longo do processo há o aumento da porcentagem de carbono com a liberação de outros elementos. Com um aumento da temperatura de carbonização, a estrutura final apresenta um aumento da porcentagem de carbono.

Este aglomerado obtido nas simulações reativas foi usado para construir um modelo atomístico realístico de fibras de carbono, onde as partes do aglomerado com anéis de 5 a 9 átomos de carbono foram separadas do resto do sistema e saturadas com átomos de hidrogênio, sendo esta replicada para obter um modelo de maior dimensão. Este modelo é

usado no estudo de propriedades mecânicas e comparado com resultados de testes experimentais de tensão mecânica e com resultados de simulações com modelos idealizados de fibra de carbono, compostos por planos de grafite sem defeitos. O modelo realístico construído apresentou uma menor rigidez (menor módulo de Young) do que os demais, sendo consequência de seu baixo grau de cristalização quando comparado aos demais, devido ao tempo de processo simulado ser na ordem de picosegundos e suficiente para observar apenas os eventos iniciais do processo de grafitação.

A carbonização de poliacrilonitrila foi também estudada por Rajabpour *et al.* (2021), analisando o efeito da adição de fibras de carbono na matriz polimérica no processo. É observado que as bordas dos planos de grafeno inseridos agem como catalisadores em contato com grupos nitrogenados e oxigenados na formação de novos anéis de carbono, reduzindo assim a temperatura necessária para a ocorrência da carbonização, mantendo as propriedades desejadas no material. O sistema foi modelado com 32 cadeias poliméricas de poliacrilonitrila oxidada (resultando em aproximadamente 3000 átomos no total) com uma densidade de 1,6 g/cm³, sendo avaliadas três temperaturas de pirólise (2200, 2500 e 2800 K) mantidas por 1 ns e uma curva de aquecimento de 10 K/ps em simulações sob volume constante. Foram analisados durante o processo os gases formados, a composição do aglomerado de carbono e propriedades deste, especificamente a contagem de átomos de carbono com hibridização *sp* e *sp*² e de anéis de 5, 6 e 7 átomos, a função de distribuição radial (RDF) e o alinhamento dos anéis de 6 átomos de carbono, através da função de orientação de Herman (HOF).

A contagem dos átomos de carbono, apresentada na Figura 22(a) e (d), mostrou que maiores temperaturas levam a uma maior porcentagem dos tipos de carbono característicos do interior dos planos de grafeno e em suas periferias (apresentada na Figura 22.(g)), contudo a contagem dos átomos no interior dos planos continua crescente mesmo no final do tempo simulado, mostrando que maiores estruturas grafíticas poderiam ser obtidas. De acordo com este comportamento, a geração de espécies gasosas e eliminação de grupos funcionais contendo átomos de nitrogênio e oxigênio (Figura 22.(b-c) e (e-f)) são aceleradas por um aumento da temperatura, sendo que os mecanismos reacionais da formação destes gases então relacionados ao processo de crescimento da estrutura através da formação de anéis de carbono. A contagem de anéis mostra uma grande formação de anéis de 6 átomos de carbono em comparação aos formados por 5 e 7 átomos, sendo que o aditivo aumenta o alinhamento destes anéis. O nível de grafitação é observado com medidas de RDF, onde maiores temperaturas levam a picos mais intensos nas distâncias típicas de materiais de carbono de

aproximadamente 1,42 Å, indicando a cristalinidade da rede gráfrica, e 2,46 Å e 3,76 Å, indicando a aglomeração de anéis de carbono.

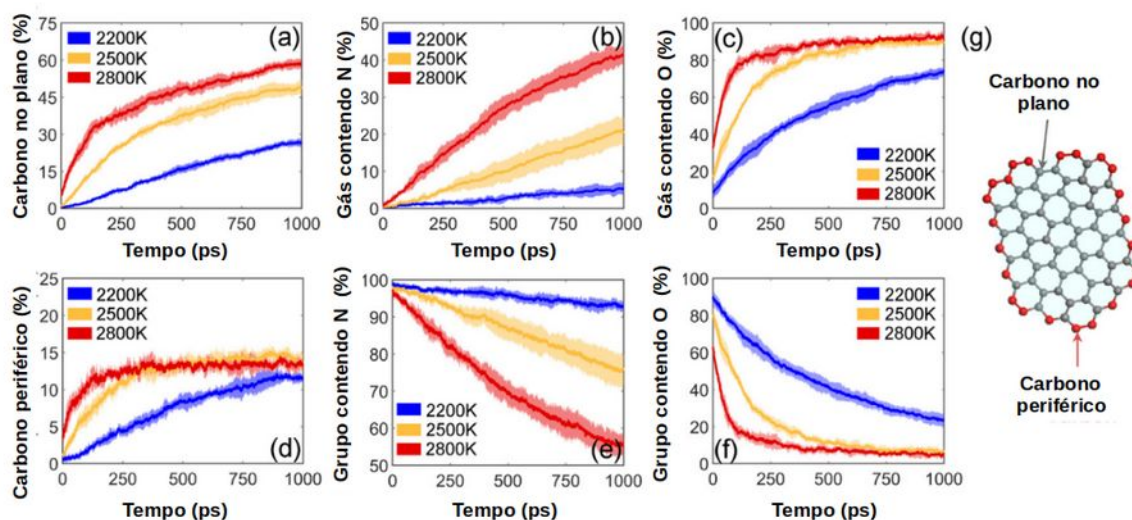


Figura 22: Contagem e evolução temporal durante a carbonização de PAN dos átomos de (a) carbono interno e (d) nas periferias do plano de grafeno formado, dos gases e grupos funcionais contendo (b, e) nitrogênio e (c, f) oxigênio. A classificação aplicada aos átomos de carbono é mostrada em (g).

Adaptado de Rajabpour *et al.* (2021).

Kowalik *et al.* (2019) desenvolveram uma parametrização do potencial ReaxFF para o estudo do processo de carbonização de polímeros com os elementos C/H/O/N. Foram avaliados os polímeros Poliacrilonitrila (PAN) (na sua forma estabilizada e oxidada) e polibenzoxazol (PBO) modelados como sistemas com 16 cadeias poliméricas de 15 e 4 monômeros, respectivamente, com fórmulas químicas da cadeia de $C_{47}H_{21}N_{15}$, $C_{51}H_{41}O_6N_{16}$ e $C_{58}H_{30}N_8O_8$. Nas simulações de tratamento térmico foi feito um aquecimento de 300 até 2800 K com uma rampa de 10 K/ps e mantida na alta temperatura por 900 ps, com a densidade mantida em 1,6 g/cm³ para todos os sistemas.

A produção de gases e anéis de 5, 6 e 7 átomos foi afetada pelo polímero inicial, com a versão oxidada de PAN e PBO levando à maior produção de gases e de anéis, porém esta se mostrou independente da orientação das cadeias. Os gases produzidos em maior quantidade durante o processo foram N₂, H₂, H₂O, CO e CO₂, onde para a PAN é observada maior produção de H₂ e H₂O e para o PBO os gases CO e CO₂, devido aos grupos oxigenados do anel oxazol. De forma geral, há produção dos três tamanhos de anel, porém a partir de 500 ps de carbonização há a estabilização do número de anéis de 5 e 7 átomos, enquanto que número

de anéis de 6 átomos é crescente até o final da simulação, indicando um estágio inicial do processo de carbonização. Os aglomerados finais obtidos nas simulações são apresentados na Figura 23.

As propriedades observadas não apresentam efeito do alinhamento inicial dos polímeros, porém para o PBO há maior formação de anéis. Mesmo com a grande quantidade de anéis de 5, 6 e 7 átomos formados, não há alinhamento destes anéis formando planos de carbono nos aglomerados apresentados, evidenciando que no tempo simulado são observados apenas os eventos iniciais do processo.

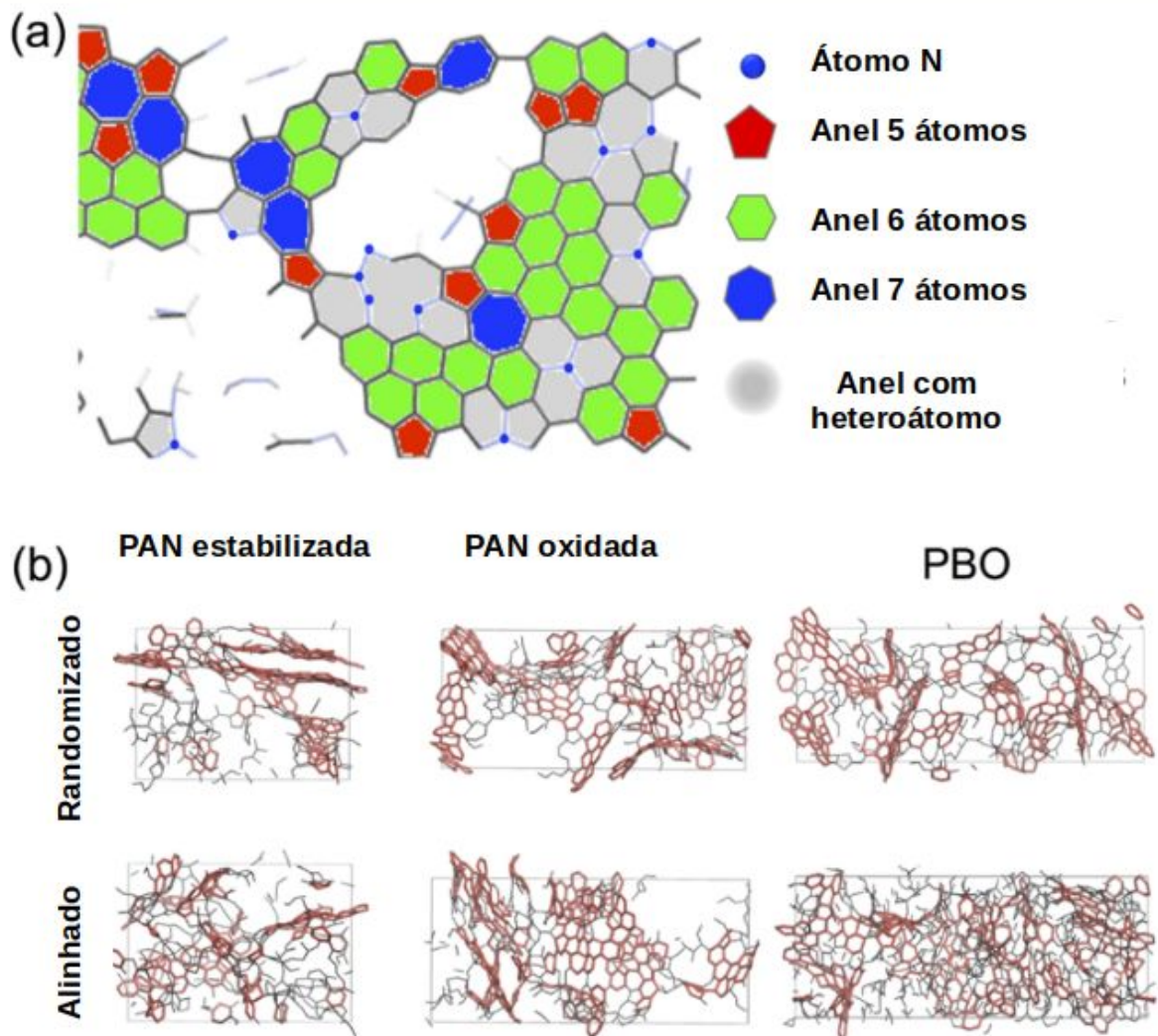


Figura 23: (a) Principais características dos aglomerados de carbono obtidos em 900 ps em 2800 K e (b) para diferentes polímeros e alinhamentos iniciais. Adaptado de Kowalik *et al.* (2019).

Mao *et al.* (2020) exploraram a importância das funções orgânicas no processo de carbonização. Estes simularam os polímeros PAN (poliacrilonitrila), PBO (poli(p-fenileno-2,6-benzobisoxazol)) e misturas destes dois polímeros em altas temperaturas com o potencial interatômico reativo ReaxFF. O tamanho dos sistemas simulados foi de 50 cadeias de 16 e 4 monômeros, para a PAN e PBO, respectivamente, onde a densidade foi mantida em 1,6 g/cm³ para todos os modelos. Para simular o processo de pirólise foi feita uma rampa de aquecimento de 300 a 2800 K em 250 ps e mantida nesta temperatura por 2000 ps.

Para acompanhar o processo de grafitação simulado foi computado o número de anéis de 3 a 8 átomos formados apenas por átomos de carbono de acordo com o tempo de simulação e diferentes sistemas estudados. A contagem de anéis mostra que 99% dos anéis se encontram na faixa de 5 a 7 membros, sendo que a fração de átomos de carbono em anéis de 5 e 7 membros é de 0,15-0,30, enquanto que em anéis de 6 membros é de 0,6-0,7. Observa-se ainda que a presença dos anéis de 5 e 7 átomos chega a um equilíbrio em 1250 ps, enquanto os anéis de 6 átomos tem sua presença crescente até o final da simulação. Foi aplicada uma modelagem dinâmica com decaimento exponencial para estes dados, de forma a prever o tempo de estabilização desta propriedade, com a seguinte forma:

$$Y = Y_0 + (1 - Y_0) [1 - e^{-K(t-t_0)}] \quad (6)$$

onde Y consiste na conversão dos átomos de carbono presentes em anéis de 6 átomos e K a constante cinética, indicando, respectivamente, o progresso do processo de grafitação e a taxa de formação de anéis. Este modelos permitiram estimar o tempo característico do processo (o inverso da constante cinética) e o tempo estimado para a conversão de 95%, indicando o tempo necessário para se observar um alto grau de grafitação do material. Foi obtido o tempo de 7-9 ns para observar uma conversão de 95%. Estes parâmetros estimados são úteis para comparar os diferentes sistemas estudados, onde foi constatado que os polímeros puros (8,9-9,0 ns) necessitam de mais tempo para a grafitação do que as misturas e a forma pré-oxidada de PAN (7,0-7,3 ns). Este resultado mostra que a etapa de oxidação poderia ser substituída pelo uso de uma mistura inicial dos dois polímeros.

Os efeitos do polímero ou mistura inicial na velocidade de reação mostra que os grupos orgânicos iniciais afetam a formação dos anéis de 6 átomos de carbono. Durante o processo, os átomos de oxigênio formam os grupos carbonila, hidroxila e ligações éter associados ao esqueleto de carbono, já os átomos de nitrogênio formam os grupos nitrila

(N≡C), imina (H-N=C), piridina (C=N-C) e amina (H₂-N-C). Foi feita uma contagem destes com o tempo de simulação e mecanismos de reação envolvendo grupos orgânicos foram obtidos observando exemplares destes no sistema. Desta forma obteve-se que os grupos oxigenados mostram-se importantes em iniciar o processo de grafitação, enquanto os grupos nitrogenados têm efeito de capturar espécies radicais de carbono para a matriz gráfitica, como também são mais estáveis nesta.

Montgomery-Walsh *et al.* (2021) analisaram a nanoestrutura de carbono vítreo formada por pirólise através de simulações de dinâmica molecular reativa. O sistema simulado foi o polímero SU-8, onde 16 unidades de polímero foram reticulados formando um sistema com 3227 átomos e densidade de 1,19 g/cm³. Foram analisadas temperaturas de pirólise de 2400 K a 3700 K com rampas de aquecimento partindo de 300 K em um tempo de 400 a 500 ps e mantida na temperatura de pirólise por até 3,25 ns. Para acompanhar a evolução do processo foram acompanhados os gases produzidos, a contagem de anéis de 5, 6 e 7 átomos de carbono e a distribuição de grupos funcionais.

Foi observado que durante o aquecimento em 2100 K há o início da degradação do polímero e a partir de 2400 K é observada uma produção de flocos compostos por anéis de 6 átomos de carbono. Durante a temperatura de pirólise, estes flocos parecidos com grafeno começam a crescer através da formação de novos anéis, enquanto em suas bordas há a presença de cadeias de átomos de carbono com hibridização *sp*. A sequência do crescimento destas moléculas e a sua coalescência leva a formação de uma grande estrutura de carbono contendo planos típicos de grafeno em conjunto com planos curvados e regiões ocas. Na Figura 24 é apresentada a geração da estrutura de carbono durante a pirólise em 3100 K, evidenciando a evolução das moléculas iniciais com poucos anéis de átomos de carbono para uma estrutura de carbono complexa com a presença de planos formando por anéis de 5, 6 e 7 átomos. A contagem destes anéis mostra que durante o aquecimento há uma decomposição dos anéis de 6 átomos presentes no polímero, porém na etapa de pirólise há uma grande formação destes. Uma grande quantidade de anéis de 5 e 7 átomos também é observada, sendo responsáveis pelo surgimento de curvaturas nos planos formados.

A presença de grupos funcionais é maior nas bordas dos planos formados ou nas cadeias de átomos de carbono, sem aparecer nas estruturas ocas que não possuem bordas. Os principais grupos funcionais são a carbonila (C=O), éter (C-O-C), hidroxila (C-O-H) e epóxi (C-O-C cíclico), cada qual encontrado em maior número em certas regiões da estrutura. Durante o processo, há a remoção destes com reorganizações atômicas que eliminam bordas.

Maiores tempos de pirólise mostraram efeito no processo de carbonização, aumentando o número de anéis, e grandes planos curvados e empilhados apareceram para o caso padrão em 3100 K. Para as simulações em maiores temperaturas de pirólise (3250 K e 3700 K) é observada uma grande degradação do polímero com grande redução dos anéis de 6 átomos. A formação de novos anéis não ocorre, e sim grandes quantidades de cadeias de carbonos sp, mostrando que o processo de carbonização é prejudicado. Contudo, em menor temperatura (2400 K) não há degradação do polímero e verifica-se uma taxa muito pequena de formação de anéis, não sendo observada a formação de nanoestruturas.

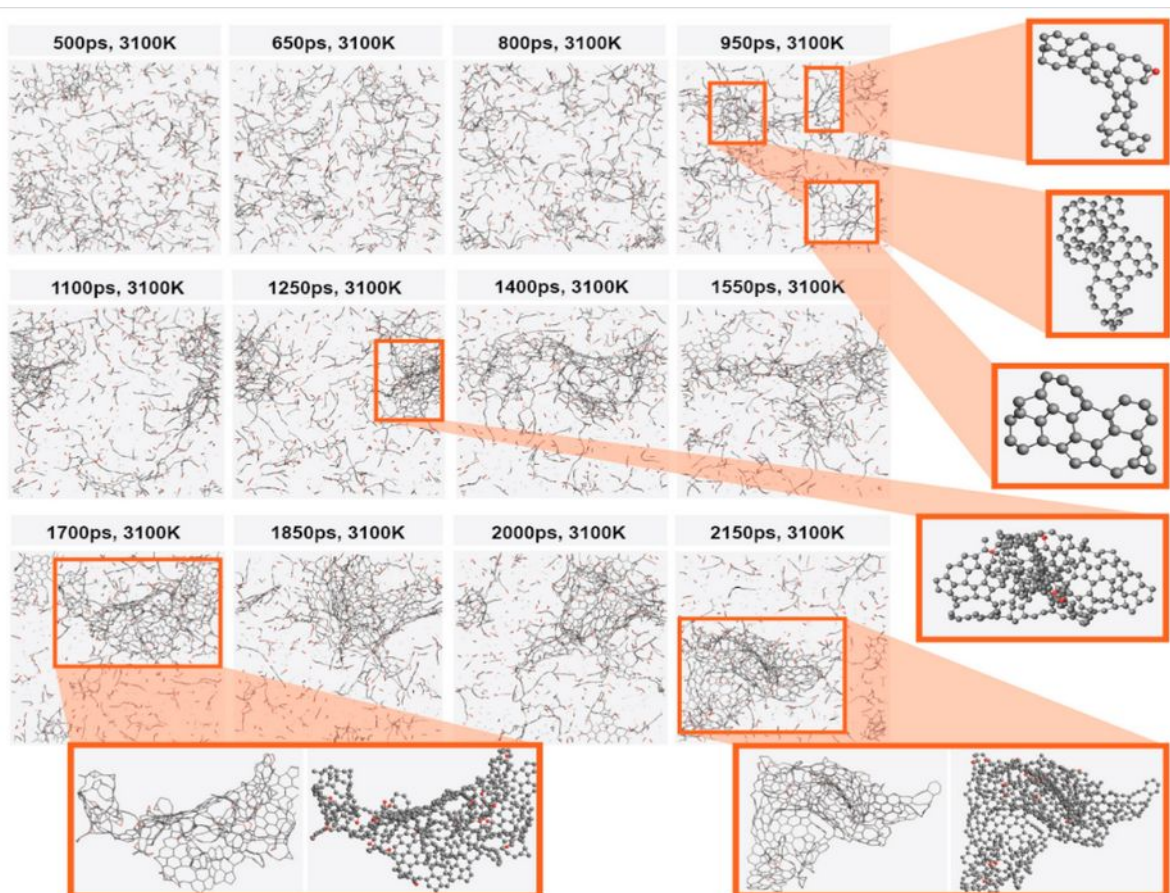


Figura 24: Geração de carbono vítreo durante a simulação reativa da pirólise do polímero SU-8.

Adaptado de Montgomery-Walsh *et al.* (2021).

No estudo de Hamm *et al.* (2017), além das observações experimentais de membranas de carbono, ainda foram feitas simulações de dinâmica molecular reativa para o melhor entendimento do processo de pirólise para a produção da membrana de carbono. Modelos atomísticos do polímero constituído por cadeias de PEI foram submetidos ao aquecimento em rampa com patamares a cada 200-500 K, permanecendo nestes por 0,5-1,0 ns, até a

temperatura de 2750 K, permanecendo nesta por 3-4 ns. As trajetórias atômicas forneceram informações sobre as reações que ocorrem durante o processo. Estas tem início em 1750 K, com reorganizações estruturais do material. Com o aumento da temperatura, são observadas quebras de ligações com mais frequência, que causam a degradação do polímero e o surgimento de espécies gasosas reativas ou estáveis.

A quebra de ligações C-N e C-O, levam ao surgimento de radicais contendo anéis aromáticos inicialmente presentes no polímero, que começam a se aglomerar formando domínios grafíticos que se reticulam em estruturas contínuas maiores. Esta estrutura formada apresenta átomos de carbono hibridizados em sp , sp^2 e sp^3 com a presença de átomos de oxigênio e nitrogênio na forma de heteroátomos nos anéis formados, ou como grupos funcionais aderidos à estrutura. Os domínios grafíticos são dispostos entre espaços vazios da dimensão de poros requeridos para separações por peneira molecular, apresentados na Figura 25. A análise da composição da estrutura apresenta valores próximos aos obtidos experimentalmente, com 80,9-84%, 1,7-2,2%, 10,1-12,7% e 3,8-4,2% para os elementos, respectivamente, C, H, N e O.

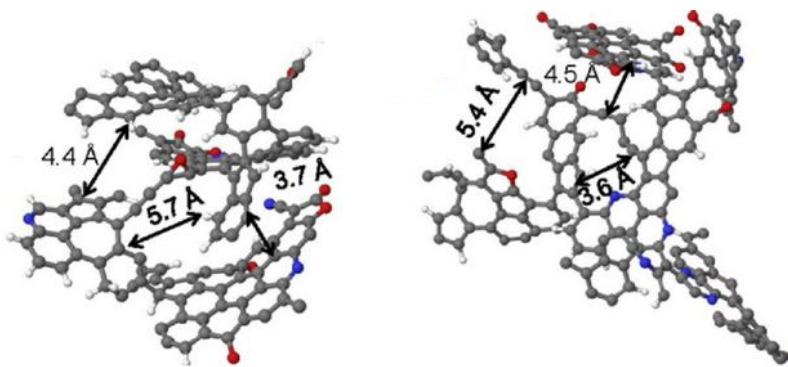


Figura 25: Parte da estrutura de carbono formada, caracterizada por domínios grafíticos interligados, contendo espaços vazios do tamanho de poros típicos de membranas de carbono. Adaptado de Hamm *et al.* (2017).

Vashisth *et al.* (2020) avaliaram a formação de grafeno induzido por laser com simulações reativas. Foram avaliados como precursores os polímeros comerciais PEEK (polieter-éter-cetona), PBM (polibenzomidazona), Kapton (poliimida), PEI (polieterimida) e PC (policarbonato), todos com anéis aromáticos em sua composição. Os modelos foram

criados com 1400 átomos e apresentando $0,8 \text{ g/cm}^3$ de densidade. O processo foi simulado com uma rampa de aquecimento de 200 K/ps partindo de 300 K até a temperatura de processo, que foram avaliados de 2000 a 4000 K mantidas por 1,25 ns. As melhores condições para obtenção de estruturas gráficas ordenadas foram as temperaturas de 2500 a 3000 K, sendo que em menores temperaturas não houve grande degradação do polímero e formação de uma estrutura de carbono, e em temperaturas mais altas, são obtidos apenas gases resultantes da desintegração dos polímeros. São obtidas estruturas ordenadas com anéis de 5, 6 e 7 átomos para todos os polímeros estudados. A estrutura obtida partindo do polímero Kapton em 3000 K é apresentada na Figura 26, evidenciando as características dos planos gráficas obtidos de acordo com grafeno induzido por laser obtidos experimentalmente.

Em uma contagem de anéis de 5, 6 e 7 átomos do sistema é observado um comportamento padrão para todos os polímeros. Observa-se uma queda do número de anéis de 6 átomos no início do processo acompanhada do surgimento de anéis de 5 e 7 átomos, mostrando uma transformação do polímero em uma estrutura amorfa. Após há a formação de uma estrutura cristalina ordenada, caracterizada pelo aumento de anéis de 6 átomos. No final da simulação os polímeros apresentam diferentes razões de anéis de 6 átomos por anéis de 5 e 7 átomos, evidenciando diferentes níveis de grafitação. Uma análise de RDF também mostra esta diferença, onde os picos em aproximadamente $1,4 \text{ \AA}$ e $2,3\text{-}2,8 \text{ \AA}$ são mais definidos e intensos para o polímero Kapton e menos para o policarbonato, que apresenta maior razão de anéis de 5 e 7 átomos.

A contagem de moléculas gasosas geradas mostrou que a taxa de geração é maior em maiores temperaturas. Quando simulações com os diferentes polímeros são comparadas, observa-se uma diferença na geração das espécies CO e H₂, sendo a produção proporcional à porcentagem dos átomos H e O no peso do polímero. A produção de gases é associada aos processos envolvidos; por exemplo, a geração de CO ocorre durante a formação de uma estrutura intermediária de carbono amorfo, seguida pela produção de H₂ no desenvolvimento de uma morfologia gráfica ordenada.

A desintegração por oxigênio atômico dos polímeros Kapton e Teflon e da mistura de Kapton com óxido de silício (SiO_{1.5}) foi analisada por Rahnamoun e van Duin (2014). Estes foram modelados da seguinte forma, em simulações independentes: (i) 30 monômeros de Kapton resultando em 1230 átomos e densidade de $1,3 \text{ g/cm}^3$, (ii) 5 cadeias de teflon resultando em 2200 átomos e densidade de $2,2 \text{ g/cm}^3$ e (iii) 20 monômeros do copolímero Kapton-SiO (cada monômero é composto por duas unidades de Kapton e uma de (SiO_{1.5})₈) resultando em 2120 átomos e densidade de $2,0 \text{ g/cm}^3$. Os testes basearam-se em expor os

sistemas iniciais a um fluxo de oxigênio atômico de alta energia (4,5 eV) a cada 200 fs simulados.

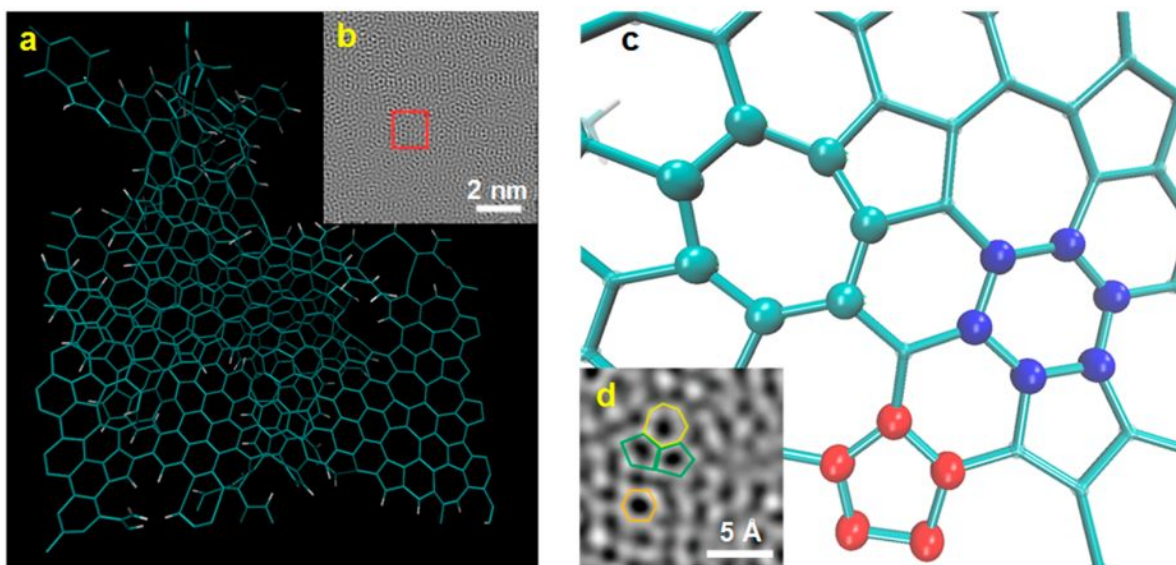


Figura 26: Estrutura obtida no final da simulação reativa para o polímero Kapton em 3000 K, comparando características estruturais do modelo obtido com imagens de microscopia eletrônica de transmissão. Adaptado de Vashisth *et al.* (2020).

De acordo com a porcentagem de átomos de oxigênio adicionados ao sistema e que reagem com o material, são observados diferentes níveis de desintegração. Os gases H_2O e O_2 são os primeiros produtos formados, e outras moléculas orgânicas são formadas posteriormente. Comparando os polímeros, o Teflon é o mais resistente à erosão de oxigênio, porém com a adição de óxido de silício o polímero Kapton ganha uma resistência muito maior do que os dois polímeros puros, pois o aditivo evita a ocorrência das primeiras reações de desintegração. Ainda é observado que uma maior transferência de calor no material, simulada pela constante de controle do termostato (T_{damp} de 100 a 5000 fs), aumenta a estabilidade do aditivo de sílica.

2.3.3 Simulações reativas da formação de aglomerados de carbono

Nos próximos parágrafos serão apresentados alguns trabalhos encontrados na literatura focados na geração de aglomerados e estruturas de carbono a partir de moléculas de baixo peso molecular ou carbono amorfo com simulações de dinâmica molecular reativa. A motivação desta parte da revisão é mostrar a capacidade do campo de força ReaxFF de prever

as diferentes etapas da formação de estruturas de carbono, sendo possível observar diferentes características estruturais de acordo com as condições de processo e precursor orgânico empregado.

Jian *et al.* (2019) avaliaram os produtos da pirólise de misturas de moléculas aromáticas de baixo peso molecular com o uso de simulações de dinâmica molecular reativa. O sistema simulado consistia em misturas de moléculas compostas de 1 a 4 anéis aromáticos com uma densidade ajustada de 1 g/cm³. A pirólise foi simulada expondo o material nas temperaturas de 3000 K, 3200 K e 4000 K por 750 ps em dois esquemas de simulação: um deles consiste em um sistema contínuo com as dimensões da caixa de simulação fixa, para simular um rápido tratamento térmico interno, enquanto o outro é caracterizado pela presença de espaços vazios ao longo de uma dimensão da caixa de simulação, criando superfícies no material, simulando assim um rápido aquecimento na superfície.

Durante a pirólise é observada a geração de espécies gasosas, principalmente H₂, CH₄, C₂H₂ e C₂H₄, com maior número de moléculas geradas em maiores temperaturas. A saída destes gases transforma as moléculas iniciais em radicais arila, sendo que a interação destes radicais leva a formação de aglomerados de carbono com maior número de anéis aromáticos do que as moléculas iniciais (Figura 27(a)). Um aumento da temperatura causa uma maior quantidade de cadeias poliacetilenicas (Figura 27(b)), formadas a partir da abertura dos anéis iniciais, que funcionam como elo entre regiões aromáticas. Estas cadeias de átomos de carbono podem ser visualizadas através das coordenadas atômicas obtidas da simulação e da contagem de átomos de carbono de acordo com a sua hibridização, onde é observado um aumento de átomos de carbono com hibridização *sp*. Esta contagem ainda evidencia que em 3000 K é obtida uma estrutura mais aromática do que em 4000 K, pois na maior temperatura é observada uma maior razão de átomos de carbono com hibridização *sp/sp*², especificamente 0,19 em 3000 K contra 0,41 em 4000 K no final da simulação. Uma contagem de anéis de 5 e 6 átomos mostra que todos os anéis presentes inicialmente são destruídos e os formados durante o processo são predominantes, mostrando que há a dissociação de muitas das ligações químicas iniciais e formação de novas.

As simulações com regiões de vácuo mostrou que o maior volume disponível resulta em menor pressão causada pelos gases gerados durante o processo. Nesta condição um maior número de moléculas gasosas é gerado pela decomposição das moléculas aromáticas iniciais. A produção de uma estrutura sólida não é observada, devido à instabilidade do modelo (da fase condensada) com superfícies durante o aquecimento, sendo observado uma grande distribuição em pequenas moléculas, caracterizando uma fase gasosa. Estes fatos demonstram

a importância da pressão durante os tratamentos térmicos nos produtos obtidos. É observado, porém, que a geração de gás hidrogênio e sua permanência no meio reativo inibe a condensação das moléculas e formação de anéis. Portanto, a remoção destes gases durante a simulação, ou a difusão destes para os arredores do sólido em maiores tempos de experimento, favorece a formação de um aglomerado de carbono rico em anéis aromáticos.

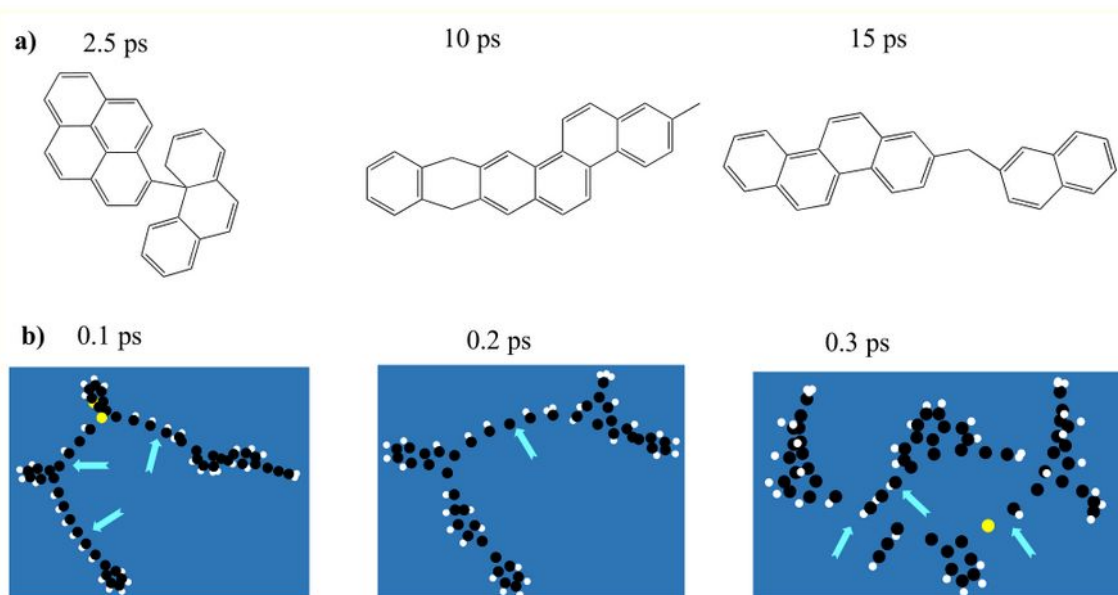


Figura 27: Aglomerados de carbono representativos da pirólise de moléculas aromáticas de baixo peso molecular nas temperaturas de (a) 3000 K e (b) 4000 K, com as setas evidenciando a presença de cadeias acetilênicas, com átomos de carbono, hidrogênio e enxofre nas cores preto, branco e amarelo, respectivamente. Adaptado de Jian *et al.* (2019).

A formação de partículas de fuligem a partir da pirólise de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos foi avaliada por Mao *et al.* (2017). Foram avaliadas espécies contendo de 2 (naftaleno) até 19 anéis conjugados (circumcoroneno), em sistemas com 50 moléculas em uma grande caixa de simulação ($100 \times 100 \times 100 \text{ \AA}^3$). Simulações sob temperatura constante (entre 400 e 2500 K) com duração de 2 ns foram conduzidas, e a formação de aglomerados de partículas ao longo do tempo foi monitorada. Em baixas temperaturas a aglomeração física prevaleceu, enquanto na maior temperatura foi observada a aglomeração química. Quanto maior a massa da partícula, maior é a interação e aglomeração destas. Para partículas menores, há um intervalo entre os dois extremos de temperatura no qual não se verifica aglomeração, sendo este intervalo menor quanto maior for a partícula.

O mecanismo químico inicia com a dissociação de átomos de hidrogênio das bordas da partícula causando a abertura dos anéis de 6 átomos com a geração de cadeias poliacetilenicas radicais, e a aglomeração ocorre então por dois mecanismos apresentados na Figura 28. O mecanismo A envolve a interação destas cadeias com radicais aril de outra molécula, sendo que a sequência destas interações leva a uma organização de aglomeração paralela (empilhamento de moléculas). O mecanismo B ocorre pela interação de partículas com abundância de cadeias poliacetilenicas, formando longas ramificações entre estas partículas, e o centro destas funciona como núcleos de reorganizações e condensação de anéis, formando estruturas de cela, típicas de fulerenos (Figura 28(B)). Ainda segundo Chung e Violi (2011) a aglomeração física destas moléculas é facilitada pela presença de cadeias alifáticas em sua composição.

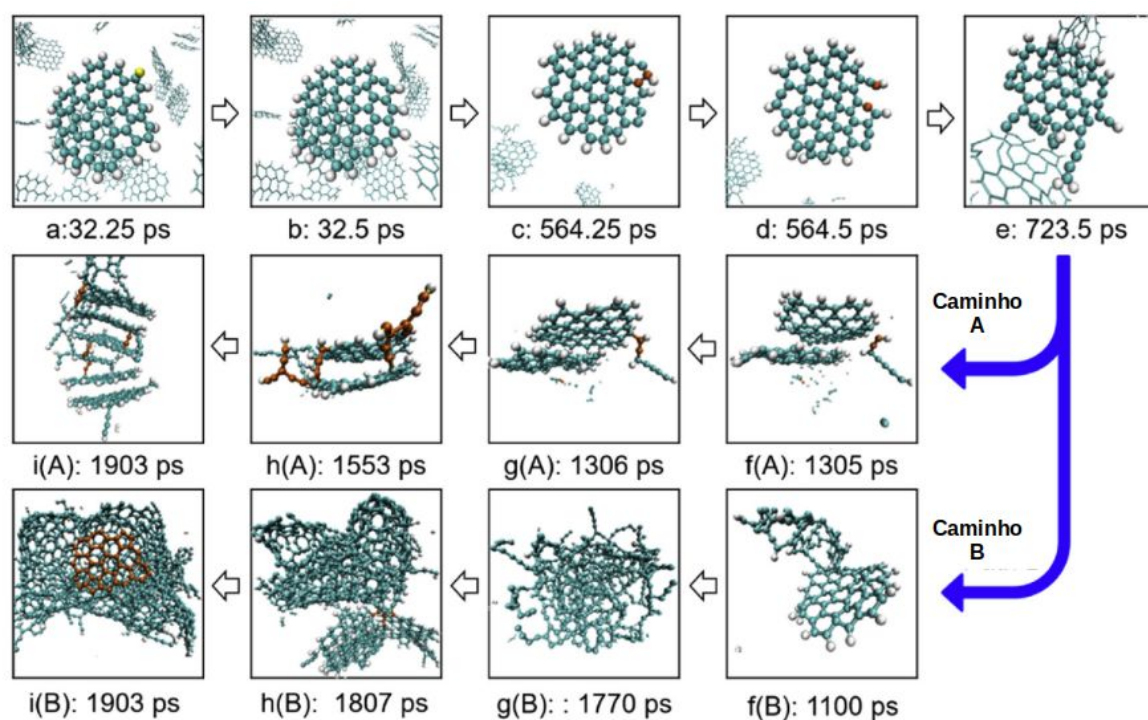


Figura 28: Formação inicial de fuligem através da interação de fragmentos do hidrocarboneto aromático policíclico circumcoronado por dois mecanismos diferentes. Átomos de carbono e hidrogênio estão coloridos em verde e branco, respectivamente. Adaptado de Mao *et al.* (2017).

A decomposição térmica de poli(dimetil-siloxane) (PDMS, fórmula $-O-Si(CH_3)_2-$) foi estudada por Chenoweth *et al.* (2005). Para isso foi desenvolvida uma parametrização do ReaxFF para a descrição das interações carbono-silício, para prever as fases gasosas e condensadas de materiais com silício em sua composição. As simulações de decomposição

foram feitas nas temperaturas de 2400 a 3500 K por 20 ps, e os sistemas iniciais foram construídos com 8 cadeias compostas por 12 monômeros com as densidades de 0,974, 1,022, 1,227, 1,534, 1,753 g/cm³. Os eventos iniciais de decomposição térmica das simulações são similares aos observados experimentalmente, que é a geração de radicais CH₃ e fragmentos de polímero reativo (com um radical resultante), para após ocorrer a formação de CH₄ e ligação entre cadeias (*cross-linking*), resultando no final das simulações em um grande fragmento rico em óxido de silício e espécies gasosas estáveis como CH₄, H₂ e C₂H₄.

As simulações ainda permitiram uma análise do efeito da temperatura, pressão (densidade do polímero) e aditivos durante o processo. Para maiores temperaturas as taxas de produção de gases foram maiores. Com os dados de produção de metano foram estimados parâmetros cinéticos, e a variação da constante cinética com a temperatura permitiu obter a energia de ativação para o processo de degradação, que foi de 53 kcal/mol, menor do que os 85 kcal/mol necessários para a dissociação da ligação Si-C. Quanto maior a densidade empregada, maior a pressão gerada durante o processo. Em baixas densidades, o estado final das simulações é caracterizado por vários fragmentos de baixo peso molecular, e com o aumento da densidade, observa-se a maior ocorrência de ligações entre cadeias, gerando um fragmento com grande peso molecular. Na Figura 29 é evidenciada esta diferença visualizando as estruturas obtidas em densidades diferentes e confirmada pela distribuição das massas das espécies na caixa de simulação. Ainda, em maiores densidades verificam-se menores taxas de degradação das ligações Si-C e produção de CH₃, sendo então necessárias maiores temperaturas para a degradação do polímero em maiores pressões. Por fim, é observado que diferentes aditivos (água, oxigênio atômico e óxido nítrico) alteram as taxas de decomposição e distribuição dos produtos.

Da mesma forma, Strachan *et al.* (2005) observaram efeito da temperatura e densidade do sistema nos produtos da decomposição térmica de RDX ([CH₂N(NO₂)]₃ – cíclico), variando dos valores de 1200 a 3000 K e 2,11 a 0,21 g/cm³. A distribuição das moléculas de CO e CO₂ é altamente dependente da densidade aplicada, sendo que em baixos valores há a formação de um grande número de moléculas de CO, enquanto em altas densidades há maior número de moléculas de CO₂ e uma maior tendência da formação de aglomerados de carbono, sendo possível estudar os eventos iniciais da formação destes. A formação de agrupamentos de carbono é vista também no aquecimento de outras moléculas explosivas conforme Wen *et al.* (2015). Estes eventos são de interesse por diminuírem a efetividade de explosivos. Foi analisada a formação de aglomerados de carbono a partir de diferentes moléculas de alta energia: TATB (C₆H₆O₆N₆), HMX (C₄H₈O₈N₈) e PETN (C₅H₈O₁₂N₄). Estas moléculas foram

expostas às temperaturas de 2000, 2500 e 3000 K por 50 ps. O aglomerado formado foi analisado de acordo com seu peso molecular e composição. Obteve-se que o processo de formação depende da molécula reagente e da temperatura aplicada, onde uma maior proporção de carbono inicial leva a uma maior aglomeração das moléculas, e uma maior temperatura leva a uma aceleração da aglomeração, retirada de heteroátomos do aglomerado e aumento da concentração de carbono. As maiores estruturas obtidas por Wen *et al.* (2015) foram para a molécula TATB que contém até 70% da massa do sistema, com peso atômico de até 52000 amu.

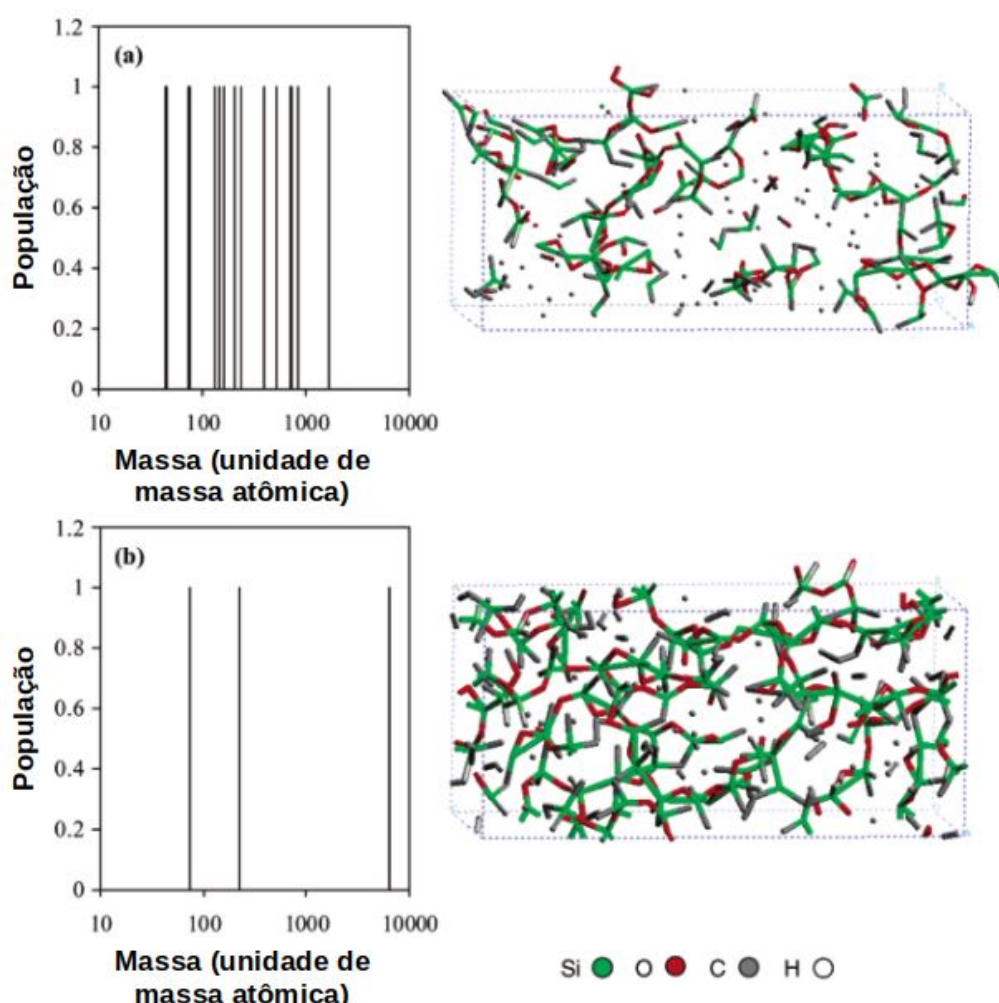


Figura 29: Massa das espécies e configurações obtidas no final das simulações de decomposição térmica de PDMS nas densidades de a) 0,973 e b) 1,753 g/cm³.

Adaptado de Chenoweth *et al.*(2005).

A formação de grandes estruturas gráficas é observada por Jensen *et al.* (2012) durante a reação de gases carbônicos reativos. Há diferença entre as previsões com as duas parametrizações do potencial ReaxFF empregadas, quando sistemas de puro carbono são expostos em 3000 K. Enquanto a parametrização de Nielson (NIELSON *et al.*, 2005), feita para o crescimento catalítico de estruturas de carbono resulta em longas cadeias lineares de carbono, a parametrização de Chenoweth (CHENOWETH *et al.*, 2008), parametrizada para a oxidação de hidrocarbonetos, resulta em grandes estruturas gráficas.

Uma parametrização do ReaxFF para descrição de fases condensadas de carbono foi proposto por Srinivasan *et al.* (2015). Este é estimado com características estruturais e energias de formação e de defeitos. Este descreve bem as fases condensadas (diamante, grafeno e fulereno) e a transição entre estas, podendo ser usado para modelar quimicamente a fragmentação térmica de fulereno ou a pirólise de carvão. Esta parametrização, porém, permite a modelagem de sistemas apenas com átomos de carbono, impossibilitando a sua aplicação na formação de estruturas carbônicas que partem de diferentes polímeros compostos por outros elementos.

A comparação das estruturas de carbono formadas a partir da combustão de moléculas de benzeno em simulações de dinâmica molecular com ReaxFF (parametrização de Chenoweth *et al.*, 2008) e com as interações descritas por DFTB foi feita por Qian *et al.* (2011). O processo foi avaliado nas temperaturas de 2500 e 3000 K por 700 ps, onde a relação H/C foi reduzida ao longo da simulação para conduzir a reação de combustão. Em ambos casos ocorreu a formação da estrutura carbônica, onde o crescimento desta levou à formação de estruturas fullerênicas. Inicialmente, ocorreu a quebra dos anéis iniciais, para após reaparecerem e serem formados um número maior, com o aparecimento também de anéis de cinco e sete átomos. A estrutura final apresenta átomos de carbono com hibridização sp^2 em 2500 K e sp e sp^2 em 3000 K. A temperatura diminui o tempo necessário para formação destas, com 265 ps em 3000 K e 520 ps em 2500 K. Os mecanismos de formação seguem as mesmas reações e intermediários nas duas metodologias com estruturas finais semelhantes, porém com as simulações de ReaxFF levando mais tempo simulado para observar a estabilização destas (50 contra 500 ps em 2500 K). Estes resultados mostram que o potencial ReaxFF é adequado para estudar a formação de estruturas de carbono, como fulerenos, sendo que seu custo computacional é 4-20 vezes menor em comparação a cálculos com DFTB.

A grafitação de carbonos amorfos com diferentes potenciais interatômicos foi avaliada por de Tomas *et al.* (2016). Foram avaliados seis potenciais comumente usados no

estudo de materiais de carbono: Tersoff, REBO, ReaxFF, EDIP, LCBOP-I e COMB3. Neste estudo, a grafitação de um sistema inicial de carbono amorfo foi induzida por uma temperatura inicial na temperatura de 6000 K por 5 ps, seguido por um rápido resfriamento para 300 K por 5 ps e uma etapa de tratamento térmico em temperaturas de 3000 a 5000 K por 400 ps. Foram avaliados sistemas com as densidades de 1,5 a 3,0 g/cm³.

A hibridização dos átomos de carbono foi monitorada, e espera-se que um aumento da densidade do sistema leve a uma maior fração de átomos de carbono com hibridização sp^3 após o processo de temperatura. Para o ReaxFF a fração observada foi de 1,0% na menor densidade e 9,7% na maior densidade, porém em uma menor porcentagem comparado aos dados experimentais e de acordo com os outros potenciais. Já os átomos com hibridização sp aparecem em maior número em menores densidades. Este efeito da densidade sobre as frações da hibridização dos átomos de carbono é confirmada em outros trabalhos teóricos com métodos mais acurados, como o de McCulloch *et al.* (2000) usando simulações *ab initio* de Car-Parrinello.

Durante a etapa de tratamento térmico é esperado um aumento da fração de átomos com hibridização sp^2 e com estrutura típica do grafite, principalmente em sistemas com a densidade inferior ao do grafite cristalino (2,27 g/cm³). A fração final de átomos sp^2 é de 97% para o potencial ReaxFF na menor densidade e 90% na maior, com pequenas frações de átomos sp e sp^3 . Estruturas grafíticas são obtidas, confirmadas por medidas de RDF destas, pois em distâncias interatômicas típicas de grafite (1,421 e 2,46 Å) a estrutura obtida com o ReaxFF apresenta picos estreitos e agudos. Este comportamento também é confirmado pela contagem de anéis de 6 membros por átomo da estrutura, sendo obtido o valor de 0,2-0,3 para o ReaxFF, próximo dos valores ideais do grafite de 0,5. Ainda há a presença de anéis de outros tamanhos (4-5, 7-12), porém em menor quantidade do que os hexágonos, indicando uma estrutura de grafite defeituoso. Por fim, medidas da intensidade de difração computadas usando a equação de espalhamento de Debye indicam distâncias interplanares de 3,35 Å para a estrutura obtida com o ReaxFF, indicando um ordenamento típico do grafite para folhas de carbono do material.

Em resumo, esta série de trabalhos apresentados e discutidos nesta seção demonstram que o potencial ReaxFF é adequado para o estudo da pirólise de polímeros, sendo possível identificar as diferentes etapas de degradação destes, e obter um comportamento cinético compatível com dados experimentais. A formação de estruturas de carbono também pode ser observada com este potencial reativo, possibilitando estudar o complexo mecanismo de formação destas, seja partindo de moléculas menores, como hidrocarbonetos aromáticos, ou

de cadeias poliméricas longas, destacando que esta formação ocorre de forma espontânea, apenas aplicando as condições necessárias ao sistema. Para estes, todas as etapas da produção de materiais de carbono (estabilização, carbonização e grafitação) podem ser modeladas, sendo possível estudar o efeito do precursor e condição de processo nos mecanismos reacionais durante o processo e nas propriedades do material obtido. Estas simulações permitem obter informações que não são possíveis de serem observadas experimentalmente, aumentando o entendimento destes processos e servindo como uma ferramenta complementar a experimentos na busca por novos materiais.

2.4 Modelos atomísticos de materiais de carbono nanoporoso

Nesta parte da revisão bibliográfica são apresentadas diferentes formas de se modelar membranas e estruturas de carbono nanoporosas em simulações moleculares presentes na literatura. A complexidade dos modelos acompanha a evolução do entendimento sobre materiais de carbono e da disponibilidade de recursos computacionais para a execução das simulações. Estes modelos são aplicados em diferentes tipos de simulações, que têm por finalidade avaliar as propriedades termodinâmicas ou de transporte do sistema construído.

Simulações de Monte Carlo (MC) no ensemble grande canônico são amplamente aplicadas no estudo da capacidade de adsorção de diferentes sólidos. Estas consistem em determinar as propriedades de um sistema com volume constante em equilíbrio com um reservatório fictício de partículas com um potencial químico e temperatura definidos (FRENKEL e SMIT, 2002). Com este método, pode ser obtida a média do número de moléculas adsorvidas para um grande número de microestados para um valor especificado de potencial químico e temperatura. Através de uma sequência de simulações deste tipo, empregando diferentes valores de potencial químico, é possível construir isotermas de adsorção de um sólido para um dado gás.

Propriedades de difusão de gases em sólidos podem ser obtidas através de simulações de dinâmica molecular. Estas podem ser conduzidas para sistemas em equilíbrio (EMD) e fora do equilíbrio (NEMD). Através das simulações de EMD são obtidas propriedades de equilíbrio do gás com o sólido, onde o coeficiente de autodifusão do gás pode ser obtido através da evolução do deslocamento médio quadrático com o tempo usando a relação de Einstein, ou através da integral da função de autocorrelação usando a fórmula de Green-Kubo

(CRACKNELL e GUBBINS (1995). Maiores informações e aplicações destas técnicas para a modelagem da separação de gases em sólidos, como membranas poliméricas, são apresentadas por Tocci et al. (2017).

Já em simulações NEMD, as propriedades de transporte são obtidas através da determinação do fluxo mássico de gás nos sistemas de interesse. Uma configuração de caixa de simulação típica para simulações NEMD é apresentada na Figura 30, onde são definidas três regiões: uma região de alta pressão de gás, uma região de baixa pressão de gás e uma região de membrana. Nas regiões de controle de pressão, a densidade do gás é normalmente controlada através da inserção e remoção de moléculas, com o uso de simulações de Monte Carlo no conjunto grande canônico (WU *et al.*, 2008; CRACKNELL, NICHOLSON e QUIRKE, 1995). Na região de membrana é colocado o sólido poroso no centro e as suas fronteiras são utilizadas como regiões de amortecimento da pressão dos gases. Nestas simulações deseja-se estudar a permeação de moléculas do gás da região de alta pressão para a região de baixa pressão através do sólido. Através do fluxo J_k (mol/s/m²) estabelecido durante a simulação, é possível calcular a permeabilidade p_k da membrana:

$$J_k = \frac{P_k}{L_{memb}} (P_{k,H} - P_{k,L}) \quad (7)$$

onde L_{memb} é a espessura da membrana e P_k é a pressão do gás nas regiões de alta (H) e baixa (L) pressão.

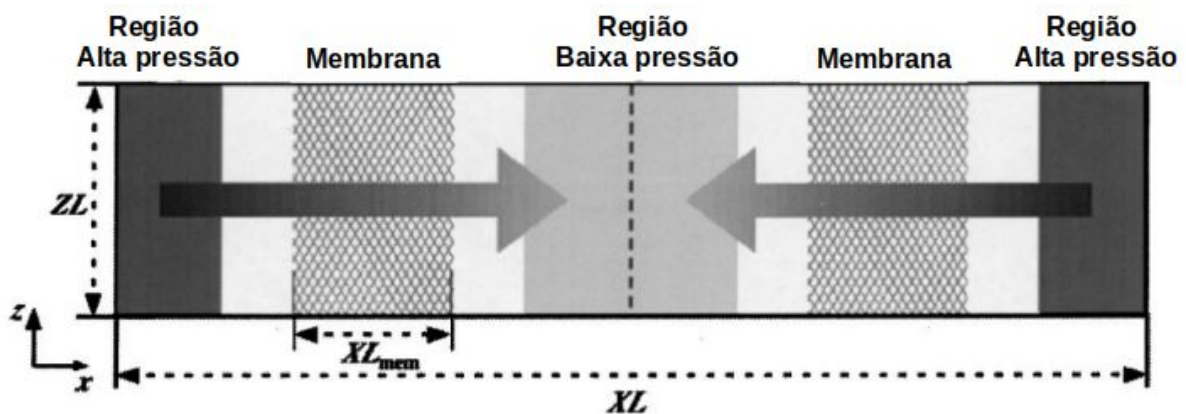


Figura 30: Diagrama esquemático da caixa de simulação do método de μ VT-NEMD. Adaptado de Furukawa e Nitta (2000).

Estes métodos de simulação são empregados no estudo das propriedades de transporte e termodinâmicas de materiais de carbono. Nestes estudos, diferentes modelos para estes materiais foram propostos. Os primeiros e mais simples modelos encontrados na literatura

para materiais nanoporosos de carbono são os modelos de poro de fenda (*slit pore*), onde os poros são representados por planos de grafeno paralelos, similarmente à estrutura conhecida do grafite. Neste modelo o sólido é representado por um ou mais destes planos. O tamanho dos poros nestes modelos de membrana é controlado diretamente pela distância entre os planos, facilitando a análise do tamanho dos poros na permeação de gases, sendo que o fluxo de gases normalmente é estudada na orientação paralela a estes.

A representação dos átomos destes planos pode ser feita de forma discreta, representando individualmente cada átomo e as interações destes com o gás. Se estes planos apresentam uma superfície homogênea, isto é, sem a presença de defeitos, a descrição das forças de interação também pode ser feita através de forma simplificada, dependendo apenas da distância entre os átomos do gás e os planos de carbono.

Na Figura 31 este modelos são ilustrados, mais especificamente na Figura 31(a), uma representação esquemática do modelo de superfície homogênea aplicado por Cracknell, Gordon e Gubbins (1993), tendo como características duas superfícies homogêneas de grafite com uma fenda de tamanho H . A interação do gás com o sólido é calculada pela equação de Lennard-Jones (12-6) (equação 8), integrada para a interação de um plano de grafite infinito com densidade de átomos de carbono ρ_s^{2D} e parâmetros de interação σ e ϵ , obtendo a equação 9. Neste caso, a energia de interação depende apenas da distância z da molécula de gás para o plano de grafite. Sobre os parâmetros de interação σ e ϵ , é interessante ressaltar que podem ser usados os mesmos valores em ambas formas de modelar o sólido, sendo normalmente definidos individualmente para o gás e para o sólido, e os parâmetros molécula-sólido σ_{sf} e ϵ_{sf} obtidos através de regras de mistura.

Outro exemplo de modelagem da interação de molécula e superfície de grafite é dado pela equação 10 aplicada por Cracknell, Nicholson e Gubbins (1995), chamada de potencial de Steele 10-4-3. Este modelo considera infinitos planos de grafite empilhados com distanciamento Δ . A energia de interação total destes modelos é dada pela soma da contribuição de uma camada superior e outra inferior, com a distância H entre estas caracterizando o poro do modelo estudado.

$$u(r_{ij}) = 4 \epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (8)$$

$$u_{sf}(z) = 8 \pi \rho_s^{2D} \epsilon_{sf} \left(\frac{\sigma_{sf}^{12}}{10 z^{10}} - \frac{\sigma_{sf}^6}{4 z^4} \right) \quad (9)$$

$$u_{sf}(z) = 2 \pi \rho_s^{2D} \epsilon_{sf} \sigma_{sf}^2 \Delta \left\{ \frac{2}{5} \left(\frac{\sigma_{sf}}{z} \right)^{10} - \left(\frac{\sigma_{sf}}{z} \right)^4 - \frac{\sigma_{sf}^4}{3 \Delta (0.61 \Delta + z)^3} \right\} \quad (10)$$

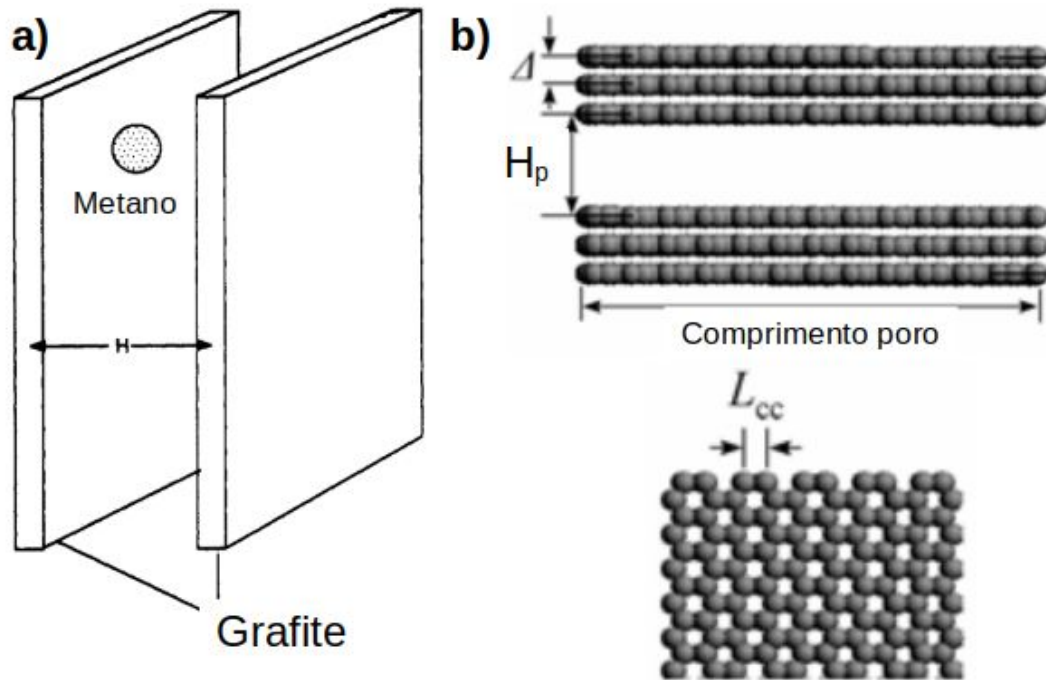


Figura 31: Modelos de poros de fenda para materiais de carbono: (a) modelo com superfície homogênea de Cracknell, Gordon e Gubbins (1993) ; (b) modelo atomístico de Wu *et al.* (2008).

Na Figura 31(b) é apresentada uma representação atomística para um modelo de fenda implementado por Wu *et al.* (2008). As principais características estruturais do modelo são a distância entre os planos Δ , a quantidade de planos adicionados, o tamanho da fenda H_p que caracteriza o tamanho do poro do modelado, o comprimento do poro, a distribuição dos átomos de carbono em seu plano (L_{cc}) e os parâmetros de interação do potencial de interação aplicado. No exemplo apresentado foi aplicado o potencial de Lennard-Jones, equação 8, sendo que os átomos do sólido são mantidos fixos durante a simulação e apenas a movimentação das moléculas de gás são estudadas. Devido ao modelo ser descrito em nível atomístico, cada átomo da membrana é tratado como um corpo isolado e a cada passo da simulação é feito o cálculo da energia de interação de cada molécula de gás com cada átomo

do sólido, dentro da distância de corte da interação, definida para cada potencial de interação e normalmente na ordem de distância de 3 a 5 vezes o tamanho de Lennard-Jones da molécula (σ).

Em busca de uma melhor representação do material com menores custos computacionais, pode-se combinar as estratégias de modelagem dos átomos do sólido apresentadas. Por exemplo, tem-se o modelo desenvolvido por Vieira-Linhares e Seaton (2003), que consiste em um modelo de fenda de grafite onde a primeira folha de carbono foi modelada por átomos de carbono individuais em uma estrutura hexagonal, e as demais modeladas por uma superfície homogênea interagindo de acordo com o potencial de Steele 10-4-3.

Diferentes estudos aplicaram este modelo no estudo de adsorção e propriedades de transporte em materiais de carbono. Cracknel, Gordon e Gubbins (1993) avaliaram o potencial de armazenamento de metano em materiais microporosos de carbono, sendo avaliado diferentes tamanhos de poro e pressões aplicadas na quantidade de gás adsorvido no sólido. Cracknell, Nicholson e Quirke (1995) obtiveram as taxas de transferência do gás metano para modelos com variados comprimentos e sob diferentes gradientes de pressão aplicados. Wu *et al.* (2008) obtiveram as taxas de transferência e a difusividade de transporte para os gases H₂, CO, N₂, O₂ e CH₄ em poros da dimensão de 0,4 a 2,0 nm, nas temperaturas de 273 a 360 K, com gradientes de pressão variando entre 1 a 5 MPa.

Uma outra forma de definir os poros em estruturas baseadas em planos empilhados/grafite é criando defeitos nos planos de carbono. Na Figura 32(a) é apresentado um modelo proposto por MacElroy, Seaton e Friedman (1997) para o carvão ativado, onde os defeitos nos planos de grafite são introduzidos ao retirar átomos de carbono aleatoriamente, causando vacâncias nesta estrutura. Na Figura 32(b) é ilustrado o efeito destas vacâncias na permeação e adsorção de moléculas gasosas, pois quanto mais átomos de carbono são retirados, maior são os poros criados, permitindo assim um controle do tamanho dos poros do modelo.

Esta versatilidade permite a formulação de um modelo de poros conectados, consistindo na incorporação da resposta de vários modelos com poros de vacâncias randômicas isolados. Desta forma é possível a representação de uma cadeia de poros real, que apresenta uma variedade de orientações, tamanhos e conectividades. O modelo de poros conectados também foi aplicado por Cai *et al.* (2008) para descrever carbono nanoporoso através de medidas experimentais de adsorção. Através da distribuição de tamanho de poros obtidos é possível calcular as propriedades de transporte de modelos simples de poro de fenda

com os tamanhos de poro específicos presentes no material. Após obter as difusidades para cada modelo de poro simplificado é aplicada uma relação de conservação de massa em cada junção destes poros, efetuando assim uma modelagem com topologia desordenada e mais realista do que os poros simplificados, obtendo no final um coeficiente de difusidade efetivo para o sólido estudado, baseado apenas em dados experimentais de adsorção em equilíbrio.

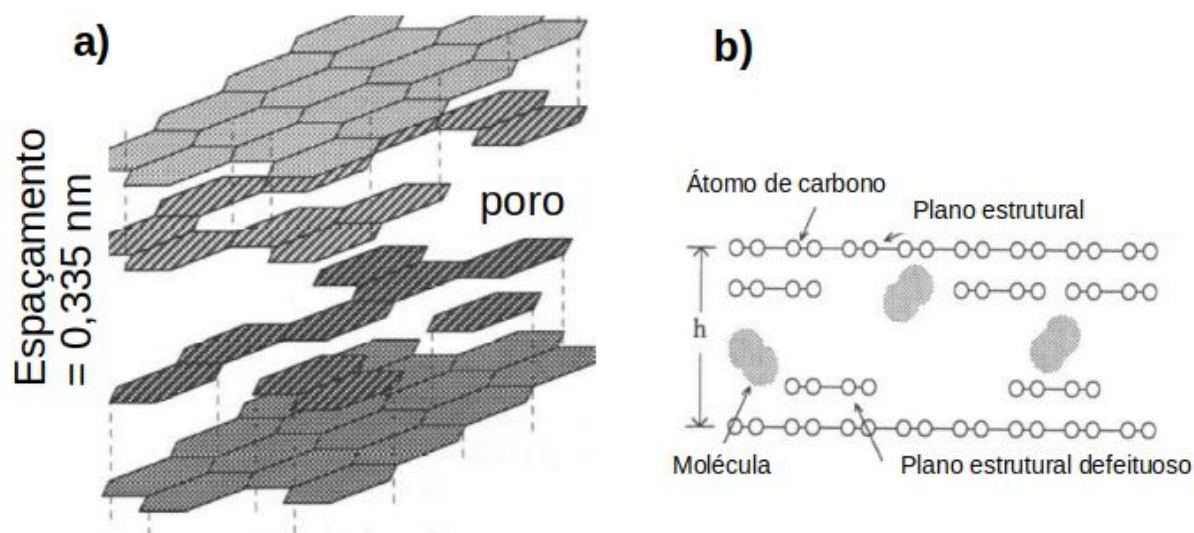


Figura 32: (a) Modelo de grafite poroso com defeitos criados pela retirada de átomos e (b) penetração hipotética de gases neste modelo, proposto por MacElroy, Seaton e Friedman (1997). Adaptado para o português.

O melhor entendimento da estrutura de materiais de carbono levou à criação de modelos com diferentes características para representar o sólido, como novos formatos de poro e defeitos gerais no plano grafítico, e principalmente, a representação das bordas dos planos, vacâncias e a inserção de novos elementos, na forma de grupos funcionais.

A adição de grupos funcionais foi explorada por Vishnyakov, Piotrovskaya e Brodskaya (1998) na modelagem de microporos de carvão. As superfícies do material são construídas com átomos de carbono aromático com grande quantidade de heteroátomos (de 14% a 40% em massa) dos elementos N, S, O e H. Na Figura 33(a) é apresentado o modelo construído com 14% de impurezas e diferentes grupos funcionais. Estas superfícies apresentam vacâncias de tamanho entre 0,52 a 0,75 do diâmetro cinético do metano. Estas características levam a uma modelagem mais complexa, pois são necessários os parâmetros de interação dos átomos de carbono do sólido que formam os grupos funcionais e defeitos, como os grupos C-H (aromático e das bordas), NH_2 , CH_3 , O-C-O, C(CO), OH.

De forma semelhante, na Figura 33(b) é apresentado o modelo para o carvão de superfície não homogênea de Tenney e Lastoskie (2006). Este apresenta uma porcentagem de carbono equivalente ao observado em amostras de carvão. A criação desta superfície heterogênea quimicamente e topologicamente é feita retirando átomos de carbono de uma folha de grafite inicial e inserindo parcialmente heteroátomos, formando diferentes grupos funcionais.

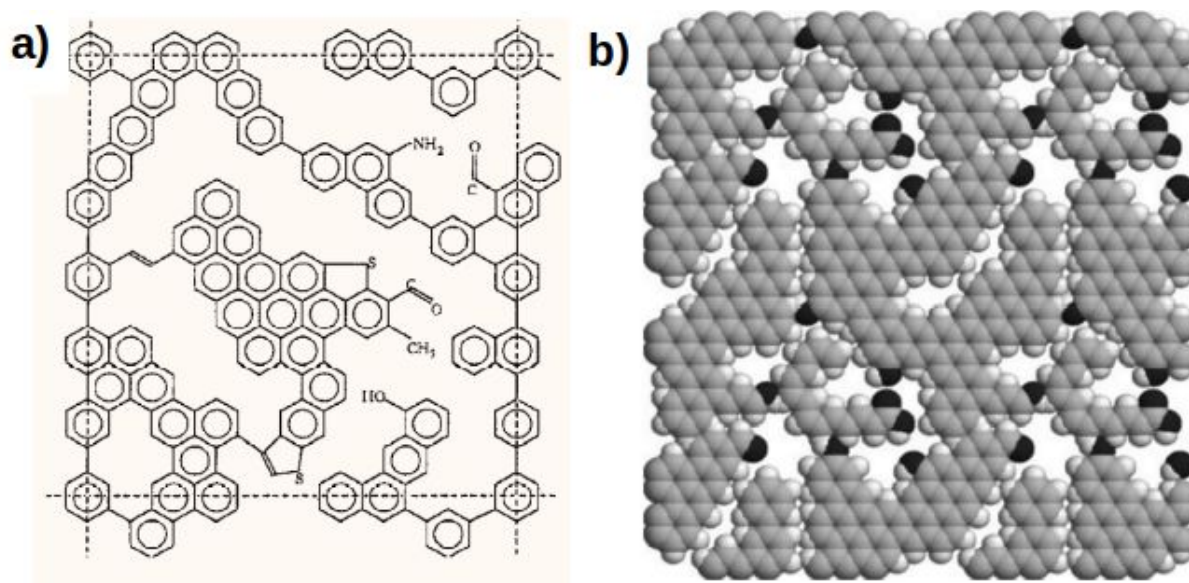


Figura 33: Modelos com superfícies de carbono não homogêneas: (a) modelo com 14% de impurezas de Vishnyakov, Piotrovskaya e Brodskaya (1998); (b) superfície com vacâncias e átomos de carbono (cinza claro), hidrogênio (branco) e oxigênio (cinza escuro) de Tenney e Lastoskie (2006).

A representação de poros com formatos diferentes do linear é feita para representar diferentes características do sólido. Furukawa e Nitta (2000) criaram modelos com poros em formato de losangos e em zigue-zague, apresentados na Figura 34. O primeiro caracteriza-se por apresentar dois poros de tamanhos distintos - um grande poro seguido de uma abertura pequena em linha reta, enquanto o segundo caracteriza-se por poros de mesmo tamanho, interligados em zigue-zague. Nota-se que estes poros resultam em superfícies não homogêneas de interação com os gases. No sólido estes poros ocorrem nas regiões das bordas dos planos de grafite, em defeitos decorrentes da quebra do material cristalino ou nas fronteiras de cristalitos de grafite formados.

He *et al.* (2020) propuseram o empilhamento de folhas de grafite no formato em zigue-zague para modelar uma estrutura de carbono de uma membrana de peneira molecular.

Esta apresenta orientação de curto alcance, dada pelo empilhamento de planos de grafite, e sem ordem em maiores dimensões, resultante da interação das bordas dos microcristais de carbono em uma estrutura amorfa. Os parâmetros estruturais do modelo são a distância entre os cristalitos (resultando no tamanho do poro), o ângulo de interação (resultando no ângulo dos canais do poro), e o comprimento entre cada quebra de direção (caracterizando o tamanho dos cristalitos). Baseado em isotermas de adsorção, foram avaliadas as características do modelo que melhor representam membranas de peneira molecular de carbono, sendo avaliado também o coeficiente de difusão para os gases CO_2 e CH_4 para diferentes tamanhos de poro.

O modelo de poro de zigue-zague ainda pode ter defeitos adicionais, como realizado por Pan et al (2018), que consideraram uma superfície heterogênea com 10% de defeitos nas folhas de grafite, que se apresentam de três formas: vacâncias aleatórias, vacâncias distribuídas uniformemente e um grande defeito localizado. Outro tipo de defeito estudado é a inclusão de grupos funcionais nas bordas dos cristalitos, Tenney e Lastoskie (2006) consideraram os grupos orgânicos hidrogênio (H), hidroxila (OH) e carboxila (COOH) presentes em variadas proporções e ligadas ao planos de grafite cortados em diferentes inclinações.

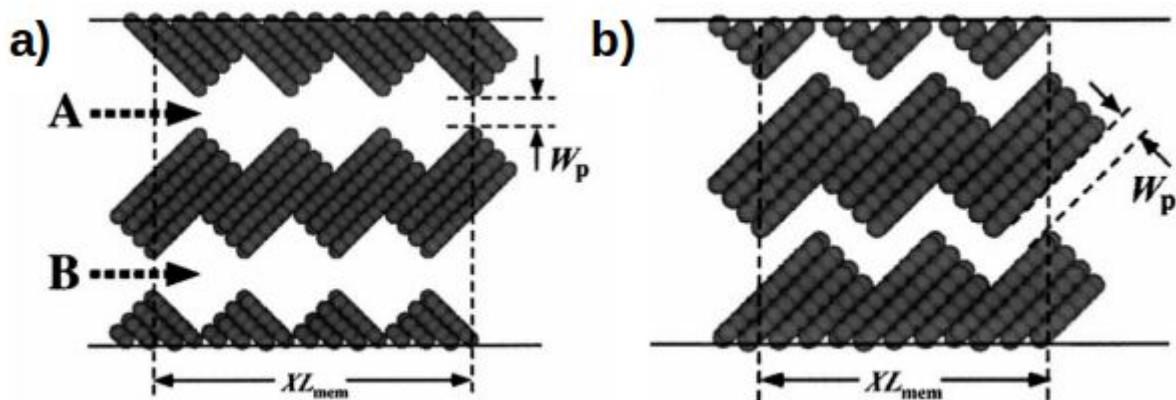


Figura 34: (a) Poros em formato de losango com tamanhos A e B e (b) poros em zigzag propostos por Furukawa e Nitta (2000), onde W_p é o tamanho de poro e XL_{mem} o comprimento da membrana.

A geometria triangular é uma alternativa ao modelo de fenda. Bojan, Slooten e Steele (1992) sugeriram esta geometria da seção do poro para representar materiais de carbono parcialmente grafetizados, assim como amostras que sofrem deformação/fratura mecânica que levem à formação de planos organizados de forma triangular. Este modelo tem como características a junção dos três planos que formam o poro e o ângulo entre estes, e é

possível manipular o tamanho do poro pela distância entre as junções, e o formato do poro pelos ângulos internos, porém estes ângulos são normalmente mantidos em 60°, formando triângulos equiláteros. Neste trabalho, o modelo de poro de fenda com diferentes tamanhos de poro e diferentes poros efetivos para o modelo de forma triangular foram aplicados para estudar o armazenamento de metano em microestruturas de carbono.

Matranga *et al.* (1993) encontraram que as regiões de interseção dos planos (os vértices do triângulo) são regiões de alta energia de interação com as moléculas de gás, alterando o perfil de interação e suas propriedades de separação. Azevedo *et al.* (2010) avaliaram a utilização de poros triangulares na caracterização de carbonos ativados. Particularmente, foi analisado um modelo constituído de uma mistura otimizada de poros de fenda e triangulares, que leva a uma distribuição de tamanho de poros mais realista, capturando melhor a morfologia e efeitos energéticos da adsorção em carbono ativado. Da mesma forma, Maia *et al.* (2011) avaliaram a aplicação deste modelo misto para a caracterização de distribuição de tamanho de poros para carvão ativado. Foi observado que o modelo misto leva a uma melhor concordância das isotermas de adsorção para os gases N₂ e CO₂ com as experimentais, sendo que a caracterização da distribuição de tamanho de poros é mais consistente para este modelo, pois a geometria consegue representar de forma mais realista as heterogeneidades das amostras experimentais.

Modelos tridimensionais também já foram propostos para representar materiais nanoporosos de carbono. O modelo de plaquetas tridimensionais distribuídos uniformemente em uma caixa cúbica foi proposto por Segarra e Glandt (1994). A desordem destas plaquetas resulta em diferentes ângulos entre os planos, formando superfícies heterogêneas pelo interior do sólido tridimensional. Três parâmetros das plaquetas são utilizados neste modelo: a espessura, definida pela quantidade de planos de grafite empilhados, o diâmetro, definindo o tamanho dos planos de cada cristalito modelado, e a densidade de átomos de carbono, definindo a distribuição dos átomos de carbono na superfície modelada. Estas características normalmente são variadas para adequar o modelo tridimensional construído a propriedades do sólido poroso sendo modelado, como densidade e porosidade, assim como para adequar a resposta do modelo às isotermas de adsorção para diferentes gases. A interação de cada plaqueta com moléculas gasosas é feita com potenciais médios, obtidos da integração do potencial de interação ao longo do raio da plaqueta, resultando assim em uma interação que depende da distância normal para a plaqueta e da localização em relação ao centro desta.

A presença de grupos funcionais pode ser modelada como grupos polares e adicionadas na descrição da energia de interação do sólido como momentos de dipolo. Estas

são localizadas principalmente nas bordas das plaquetas, pois estas são encontradas em maior número nas bordas das folhas de grafite. Desta forma, são consideradas distribuições uniformes nas bordas dos discos de grafite para representar as regiões polares, de forma a melhorar a descrição da interação do sólido com gases polares.

Di Biase e Sarkisov (2013) construíram um modelo tridimensional de plaquetas com uma modelagem atomística com diferentes moléculas ricas em carbono, apresentado na Figura 35. As propriedades do sólido construído foram avaliadas com grande variação de áreas superficiais (de 3000 a 6000 m²/g) alterando a densidade de plaquetas na caixa de simulação, resultando em maiores volumes de vazio e menores constantes de Henry para maiores áreas superficiais. O tamanho das moléculas (Figura 35(a-c) distribuídas na caixa de simulação foi variado para avaliar o efeito do diâmetro do disco na modelagem do carbono ativado comercial *Maxsorb* altamente poroso.

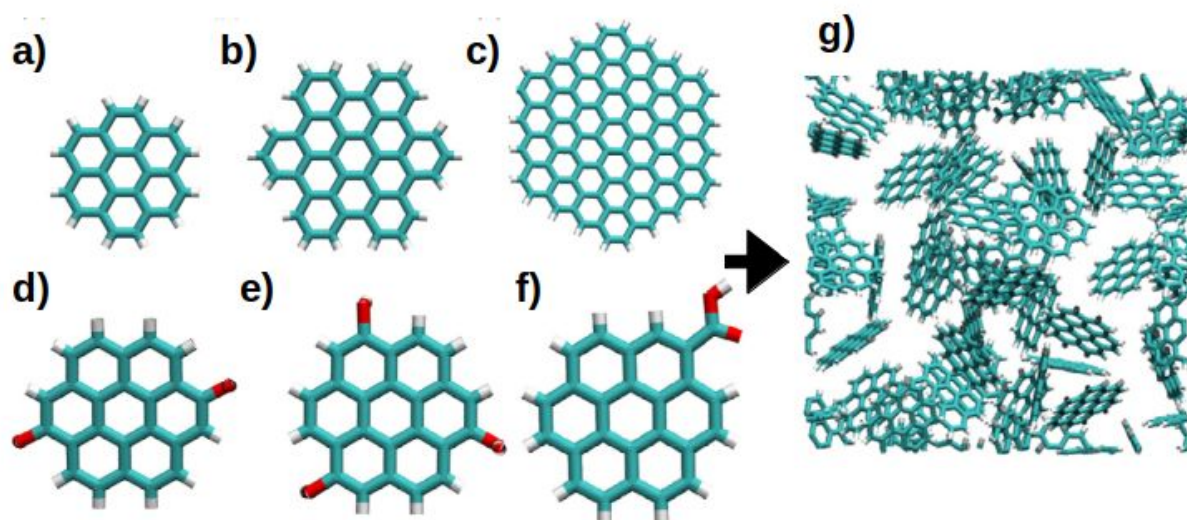


Figura 35: Modelos atomísticos de plaquetas de carbono na modelagem de carbono nanoporoso proposta por Di Biase e Sarkisov (2013), a partir de moléculas de (a) coroneno, (b) de hexabenzocoroneno, (c) circumcoroneno, coroneno funcionalizado com (d) duas hidroxilas, (e) três hidroxilas e (f) carboxila. Um exemplo de estrutura tridimensional construída é mostrada em (g). Átomos de carbono estão coloridos em ciano, hidrogênio em branco e oxigênio em vermelho.

As características buscadas por Di Biase e Sarkisov (2013) durante a modelagem do sólido foram área superficial de 3000 a 4000 m²/g e uma densidade de 0,5 g/cm³. Os diâmetros de plaqueta usados foram de 9,45, 13,44 e 19,15 Å (respectivamente para as moléculas a,b e c apresentadas) resultando em um volume de vazios da ordem de

1,4 - 1,5 cm³/g e maior capacidade de adsorção para as plaquetas maiores, com constante de Henry para o gás CH₄ de 0,71 mol/kg/bar para a maior plaqueta e 0,49 mol.kg⁻¹.bar⁻¹ para a menor. A inclusão de grupos funcionais oxigenados foram avaliados, na forma de hidroxilas em diferentes quantidades (Figura 35(d,e)) e carboxilas (Figura 35(f)). Como resultado, a razão C/O das plaquetas mostrou efeito nas propriedades de adsorção de CO₂, pois uma maior quantidade de grupos polares aumenta a interação do sólido com gases polares. Por exemplo, a constante de Henry para o gás CO₂ foi de 2,00 mol/kg/bar para a molécula de coroneno e de 2,41 mol.kg⁻¹.bar⁻¹ para a molécula de coroneno funcionalizada com três hidroxilas.

A modelagem de carbono ativado feita por Bahamon e Vega (2017) usou unidades estruturais de planos de grafeno curvados com defeitos (feitos através da retirada de átomos de carbono) e funções orgânicas oxigenadas em várias proporções, sendo distribuídas pela caixa de simulação de forma aleatória e desordenada. A posição na caixa de simulação e a composição química destas unidades é ajustada para que o sistema apresente parâmetros do material que influenciam na adsorção de gases. Essas são a área superficial, a porosidade e a fração molar de oxigênio, como apresentado na Figura 36(a). Estas propriedades são relacionadas, tal que maiores áreas superficiais resultam em maiores tamanhos médios de poro e maior quantidade de vazios na estrutura. Ainda a densidade do modelo é diminuída de acordo com a área superficial, com valores de 1,1 e 0,6 g/cm³ para 500 e 2500 m²/g, respectivamente.

Foram construídos dez modelos variando o número de defeitos e de composição de oxigênio das unidades estruturais. As distribuições de poros para estes modelos em função da área superficial do sólido obtido, apresentada na Figura 36(b), mostra a presença de microporos menores do que 2 nm, e em menores áreas superficiais, verifica-se a concentração de poros menores, com tamanho médio entre 1,4 para 0,8 nm. As curvas com distribuições mais estreitas de tamanho de poros e menores poros médios correspondem aos modelos com maior quantidade de funções oxigenadas ocupando os espaços vazios das unidades estruturais, sendo que vacâncias no planos de carbono aumentam a área superficial.

Quando é feito o estudo de adsorção de moléculas farmacêuticas isoladas e em solução aquosa, os modelos apresentaram boa concordância com resultados experimentais de carvão ativado comercial. Foi possível avaliar a adsorção de moléculas com diferentes tamanhos e composições nos diferentes modelos construídos. Em específico, foi avaliado o efeito da presença de grupos polares na membrana, que resulta em diferentes níveis de adsorção de acordo com a polaridade da molécula estudada. Ainda no estudo de adsorção de moléculas gasosas, são observados diferentes comportamentos de acordo com a espécie. Para moléculas

de N_2 , a adição de grupos oxigenados diminui a capacidade de adsorção do material, enquanto se observa o contrário para moléculas de H_2O , como esperado pela grande polaridade desta molécula.

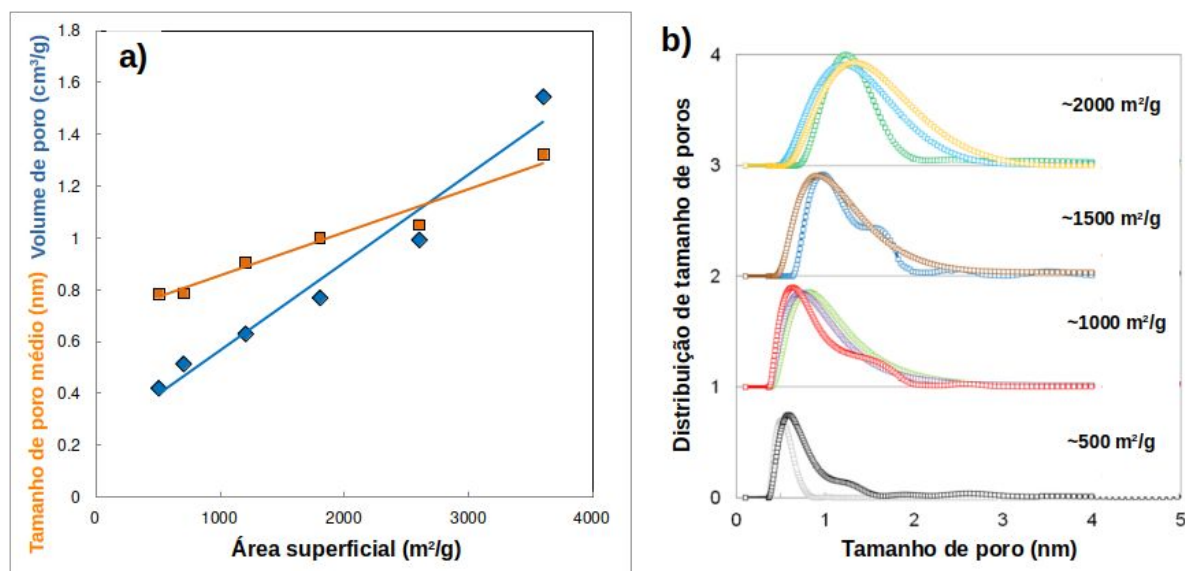


Figura 36: Propriedades do sólido poroso construído por Bahamon e Vega (2017). (a) tamanho de poro médio e volume de poros em função da área superficial do modelo. (b) distribuição de tamanho de poros em função da área superficial de modelos com diferentes unidades estruturais. Adaptado para o português.

Recentemente tem sido empregadas simulações moleculares com campos de força reativos na construção de modelos tridimensionais, como nos variados exemplos apresentados na Seção 2.3.2 desta tese, referente à revisão sobre simulações de pirólise de polímeros. Adicionalmente, como apresentado por Palmer e Gubbins (2012), têm-se aplicado simulações onde submete-se uma amostra de carbono amorfo a um processo de têmpera, caracterizado por uma alta temperatura inicial (aproximadamente 6600K, levando a um material líquido/desordenado) e um rápido resfriamento, onde a temperatura inicial e a taxa de resfriamento do processo podem ser controladas. Desta forma, são obtidos sólidos com diferentes propriedades de acordo com as condições de processo empregadas; por exemplo, a taxa de resfriamento apresenta um efeito significativo na formação dos nanocristais. Em uma taxa lenta, verifica-se a formação de grandes fragmentos de grafeno com muitos anéis aromáticos devido a agregação de fragmentos menores, enquanto que em taxas mais rápidas, observa-se a formação de uma estrutura altamente fragmentada formada por pequenos fragmentos de carbono contendo poucos anéis aromáticos.

Na busca por estruturas mais realistas, também foram propostos os chamados métodos de reconstrução. Thomson e Gubbins (2000) aplicaram a técnica de Monte Carlo Reversa (RMC) na construção de estruturas de carbono, baseada em comparação e validação com medidas experimentais. A técnica de RMC é um método de otimização estocástico proposto por McGreevy e Pusztai (1988), onde em vez de usar a energia do sistema calculada por um potencial interatômico no critério de avaliação do método de Monte Carlo tradicional, usa a comparação das propriedades do material modelado com medidas experimentais. O objetivo deste método é formar um modelo atômico com as mesmas características estruturais do que uma amostra experimental, sendo útil para sistemas com estrutura amorfa difícil de ser modelada e definida, como vidros e líquidos. Thomson e Gubbins (2000) aplicaram este método na tentativa de construir um modelo tridimensional para carbonos microporosos a partir da caracterização da estrutura por medidas da função de distribuição radial (RDF), sendo esta obtida através de medidas experimentais de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS), espalhamento de nêutrons (SANS) e difração de raios-X (XRD).

O modelo proposto para o material é composto por lâminas de carbono policíclicas de variados tamanhos distribuídas em uma caixa tridimensional, onde a cada iteração do método, estas são aleatoriamente movimentadas, modificadas (adição ou remoção de anéis de carbono) ou eliminadas na busca por diminuir a diferença do RDF do modelo para o experimental. Como resultado, são obtidos modelos tridimensionais complexos com grande variedade de tamanho de poro e superfícies não homogêneas, graças à grande variação de tamanhos de lâminas de carbono com média de 11,6 anéis por lâmina. Na Figura 37(a) é apresentada uma representação estrutural do modelo obtido, onde pode-se notar a distribuição de lâminas de carbono irregulares organizadas em um padrão planar.

Os vazios do sólido resultam na distribuição do tamanho de poro mostrada (Figura 37(b)), que apresenta um pico inicial em 4,5 Å e posteriormente em 7 e 8,2 Å, coincidindo com os três primeiros picos da RDF do material modelado.

Propriedades de interesse do sólido, como porosidade, densidade, área superficial e isotermas de adsorção de N₂, são próximas aos valores experimentais, com destaque para os valores de densidade de 0,973 g/cm³, porosidade de 0,579 e área superficial de 1070 m²/g. Observa-se uma limitação na representação de poros maiores (macroporos) presentes na estrutura experimental, diminuindo a adsorção de moléculas gasosas em altas pressões obtida pelo modelo. Esta limitação é principalmente decorrente da baixa sensibilidade das medidas de RDF em longo alcance.

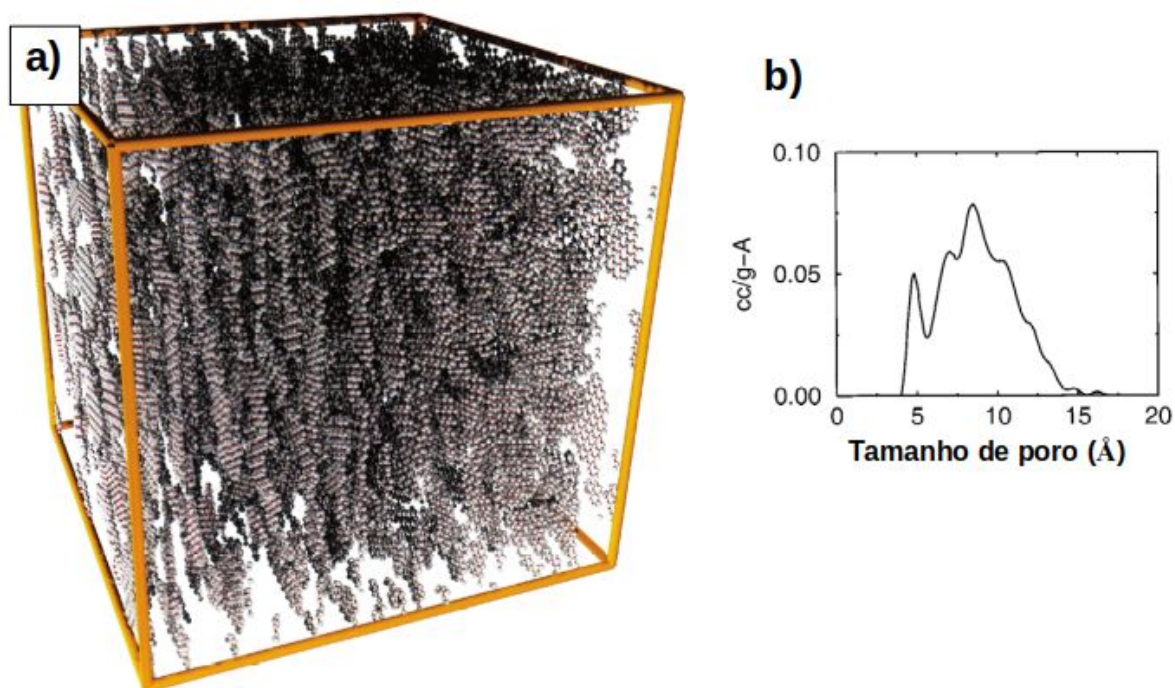


Figura 37: (a) Representação estrutural do modelo realista obtido por Thomson e Gubbins (2000) e (b) correspondente distribuição de tamanhos de poro . Adaptado para o português.

Um método alternativo de otimização, usando as coordenadas dos átomos em vez de manipular apenas os anéis de seis átomos de carbono (como no exemplo anterior), foi apresentado por Pikunic *et al.* (2001). Nesta implementação há a inclusão de duas restrições para o movimento dos átomos de carbono: a distribuição dos ângulos de ligação é centrada em 120° e a média de vizinhos dos átomos é de 3. Estas são duas características estruturais básicas do grafite, e este tratamento permite a ocorrência de defeitos locais nos planos de carbono, como vacâncias e anéis não hexagonais (principalmente de 5 e 7 átomos), levando o sólido a apresentar características presentes em materiais nanoporosos reais, como curvaturas e rugosidade. Este método é chamado de Monte Carlo Reverso Restrito (CRMC).

Coasne *et al.* (2003) aplicaram este método para construir modelos atomísticos de amostras experimentais de carbono poroso baseado em sacarose tratada termicamente em 400 e 1000 °C. As características destas amostras são: distribuição de tamanho de poros no intervalo de 0,7 a 1,03 nm e uma média de 0,8 nm; porosidades de 11,9% (400 °C) e 8,8% (1000 °C); densidades atômicas de 52,9 átomos/nm³ (1,05 g/cm³) (400 °C) e 74,2 átomos/nm³ (1,48 g/cm³) (1000 °C). A morfologia destas estruturas é mostrada na Figura 38(a). Foram obtidas isotermas de adsorção para os gases N₂, apresentada na Figura 38(b), e Ar através de simulações de Monte Carlo no ensemble Grand Canonico (GCMC), e comparadas com resultados experimentais e os obtidos por um modelo de poros de fenda conectados com a

mesma distribuição de tamanho de poros dos modelos realistas. É observado que o modelo com maior densidade de carbono apresenta maior interação adsorbato-adsorvente, com início da adsorção em pressões duas ordens de magnitude menores comparado ao modelo referente à 400 °C. Para o modelo de poros conectados verifica-se um rápido preenchimento do poro em baixas densidades, mostrando que, além da distribuição de tamanho de poros, o uso da densidade do sólido na construção do modelo pode melhorar a descrição do material.

Os autores ainda avaliaram medidas de calor isostérico de adsorção, resultando em uma queda monotônica deste em função do preenchimento do sólido para os modelos realistas de acordo com as amostras experimentais. Representando as propriedades do sólido de forma mais realista do que o modelo de poro de fenda, este apresenta comportamento irreal com um máximo de energia de adsorção em um preenchimento intermediário, devido à contribuição fluido/fluido ser sempre crescente e a contribuição fluido/substrato não ser bem modelada pela falta de descrição apropriada da conectividade dos poros. Enquanto que nos modelos realistas esta contribuição é menor e atinge um máximo em altos preenchimentos, seguido de uma ligeira queda devido a interações repulsivas (incompressibilidade de um fluido confinado).

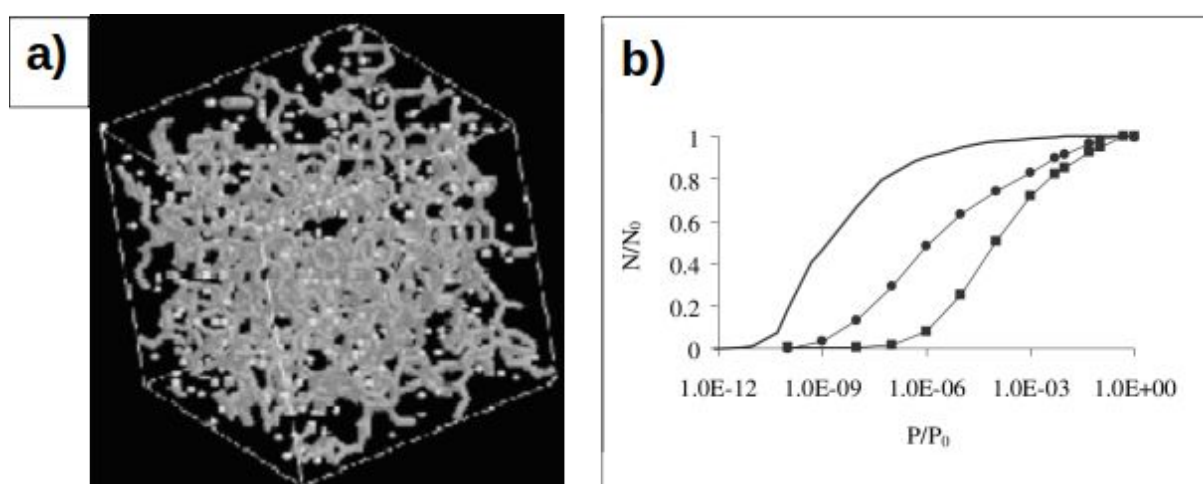


Figura 38: (a) Modelo realista de carbono poroso obtido em 400 °C (átomos de carbono e ligações em cinza e átomos de hidrogênio em branco) e (b) isotermas de adsorção para gás N_2 para os modelos realistas em 400 °C (■) e 1000 °C (●) e modelo de poro de fenda (linha contínua). Adaptado de Coasne *et al.* (2003).

Para os mesmos modelos de materiais de carbono, Pikunic e Gubbins (2003) estimaram propriedades dinâmicas de gases. Especificamente, foram obtidos através de

simulações de dinâmica molecular coeficientes de autodifusão do gás N_2 para as temperaturas de 77 e 190 K em cargas de gás de 28% a 100% (da capacidade total de adsorção de cada modelo na dada temperatura). Estes resultados são apresentados nos gráficos da Figura 39. O deslocamento quadrático médio apresenta um rápido crescimento em instantes iniciais e uma menor inclinação em longos tempos de simulação, relativo a uma combinação do deslocamento obtido em modelos de poro de fenda nas direções normal (onde o deslocamento é nulo para grandes tempos) e paralela (onde o deslocamento é linear ao tempo) aos planos. Porém são observados valores 15 vezes menores para o coeficiente de autodifusão devido aos poros fechados das estruturas realistas, que mantêm os gases em regiões localizadas.

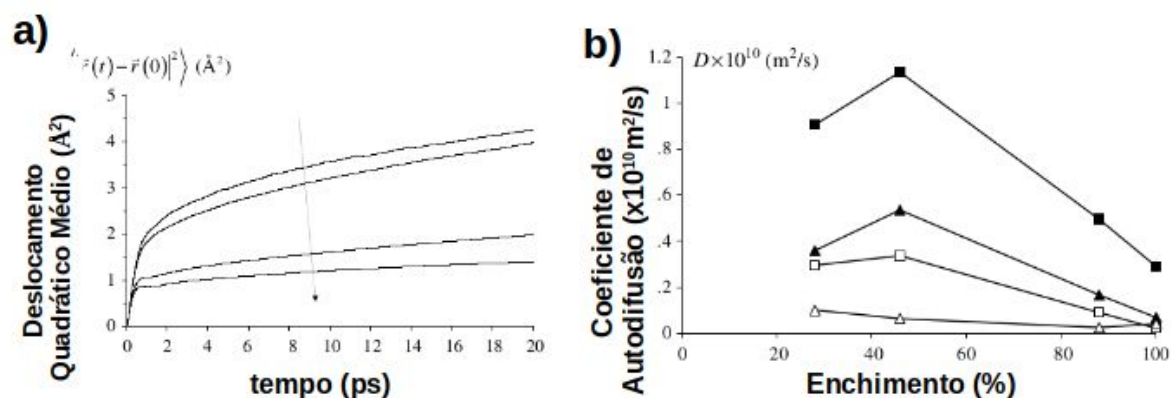


Figura 39: Propriedades dinâmicas para os modelos de membrana realista. (a) deslocamento quadrático médio para o modelo de 400 °C sob diferentes cargas de gás no sólido em simulações MD a 190 K. (b) Coeficientes de autodifusão para o gás N_2 para as estruturas de 1000 °C (triângulos) e 400 °C (quadrados) em simulações MD a 77 K (símbolos vazios) e 190 K (símbolos cheios).

Adaptado de Pikunic e Gubbins (2003).

A diferença de morfologia dos dois modelos realistas resulta em diferentes valores do coeficiente de autodifusão, mesmo com distribuição de tamanho de poros similares, onde a estrutura mais densa (1000 °C) apresenta menores taxas de difusão, devido à maior atração com as moléculas de gás. Maiores temperaturas levam a um aumento do coeficiente de autodifusão, enquanto maiores cargas tendem a diminuir esta propriedade, assim como a diferença observada entre os coeficientes nas duas estruturas.

Uma característica importante observada é a existência de um máximo na dependência do coeficiente de autodifusão com a carga em valores intermediários (aproximadamente 44% no gráfico apresentado), caracterizada pela heterogeneidade das superfícies e consequentemente das energias de interação. Para as menores cargas, os gases ocupam sítios

com energia atrativa (baixa difusão) e um acréscimo da carga leva a ocupação de sítios com menores energias de atração pelo sólido, resultando em um aumento da difusão medida. Por fim, em cargas mais altas, há o surgimento de efeitos estéricos e diminuição das taxas de difusão. Este máximo de difusão para cargas intermediárias está de acordo com medidas experimentais de difusão em sólidos nanoporosos, e uma modelagem de poro de fenda não capta este comportamento, pois a morfologia homogênea deste leva a uma queda monotônica da difusão com o aumento da carga de gás.

Devido ao processo de Monte Carlo Reverso muitas vezes resultar em uma estrutura com alta energia e não provável, Jain *et al.* (2006) incorporaram um termo de energia potencial ao processo de otimização, criando o método chamado de Monte Carlo Reverso Híbrido (HRMC). Neste método, foi adicionado uma contribuição energética do potencial reativo REBO, escolhido pela vasta aplicação em diferentes materiais de carbono, a fim de descrever de forma mais realista as interações atômicas levando a modelos mais realistas.

Os modelos gerados por este método foram construídos usando as mesmas amostras experimentais obtidas em 400 e 1000 °C dos exemplos anteriores, com a adição de um exemplar de carbono ativado obtido em atmosfera de CO₂ em 1000 °C. Estes apresentam respectivamente, uma razão H/C de 0,53, 0,15 e 0,091, razão O/C de 0,123, 0,041 e 0,0087 e densidades de 1,2, 1,5 e 0,9 g/cm³. Em comparação ao método CRMC, os modelos apresentam menores energias potenciais (estruturas mais estáveis segundo o potencial REBO), distribuição mais realista dos ângulos de ligação, e menores quantidades de anéis de 3 e 4 átomos de carbono. Em uma análise da quantidade de vizinhos de cada átomo de carbono foram identificadas as porcentagens de 51,1%, 33,7% e 39,4% para átomos de carbono com dois vizinhos e 42,4%, 62,8% e 55,8% para átomos de carbono com três vizinhos, respectivamente para os modelos de 400 °C, 1000 °C e 1000 °C/CO₂, evidenciando que a modelo de 1000 °C apresenta a maior quantidade de anéis. Estas características demonstram que se chega a uma modelagem mais realista do material, principalmente da estrutura atômica local dos materiais de carbono microporosos.

Um modelo estrutural de carbono microporoso de carvão betuminoso (BPL) foi desenvolvido por Palmer *et al.* (2009) aplicando a técnica de HRMC. É obtido um material de carbono com ordenação local, dado pelos picos 1,45 e 2,53 Å nas medidas de RDF, porém sem observação nos picos de 3,3-3,5 Å, típicos do espaçamento inter-camadas do grafite, concordando com a amostra experimental utilizada. A heterogeneidade do modelo é confirmada com a presença de anéis de 5 e 7 átomos, proporcionando formas não planares e curvadas, formando assim uma microestrutura altamente fragmentada, onde os átomos de

carbono que não formam microcristais de grafite são encontrados em pequenas cadeias que interligam anéis. A área superficial de $1027 \text{ m}^2/\text{g}$ do modelo mostrou-se de acordo com a amostra experimental, porém a distribuição de tamanho de poros no modelo ficou entre 4 a 12 \AA , enquanto que na amostra experimental é observada uma distribuição mais espaçada de 0 a 20 \AA .

Na isoterma de adsorção para o gás nitrogênio, é observada uma boa concordância da curvatura da curva para as regiões de baixa pressão ($P/P_0 < 10^{-2}$), associada à adsorção que ocorre nos microporos, porém em maiores pressões verifica-se uma discordância das isotermas, devido aos macroporos presentes na amostra experimental de BPL não serem bem descritos no modelo construído. Ainda, são obtidas isotermas de adsorção para os gases CH_4 e CO_2 em alta pressão, apresentadas na Figura 40, sendo comparados à medidas experimentais da literatura. Verifica-se que a forma das isotermas é bem predita em diferentes temperaturas para estes gases, mas há uma ligeira subestimação e superestimação em baixa e alta pressão, respectivamente, atribuída a uma necessidade de melhorar a descrição da interação dos gases. Entalpias de adsorção calculadas mostram que a distribuição de tamanho de poros mais estreita do modelo construído afeta o processo de adsorção de moléculas no sólido, pois após o preenchimento dos microporos do modelo em altas pressões, a falta de grandes microporos e mesoporos do modelo causa discrepâncias nas isotermas obtidas.

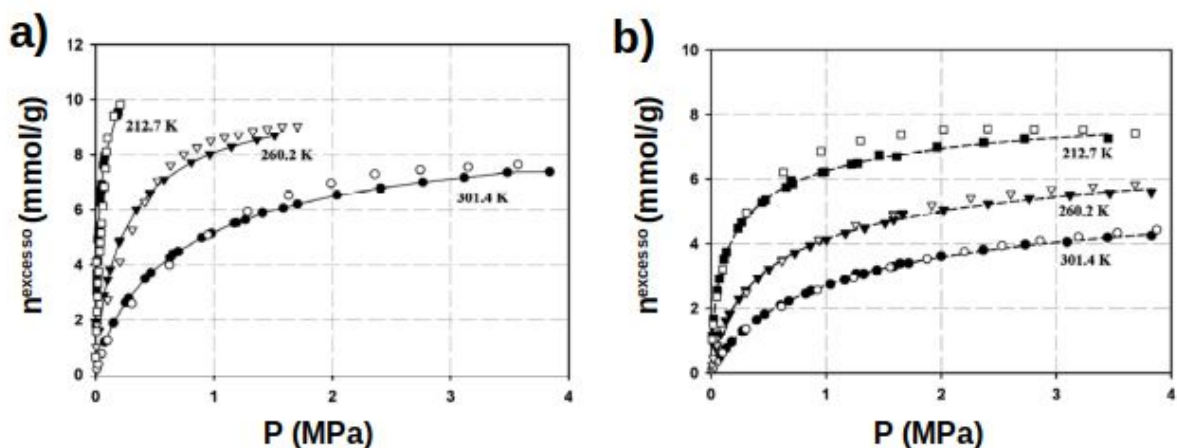


Figura 40: Isotermas de adsorção para os gases (a) CO_2 e (b) CH_4 para o modelo de microestrutura de carbono de Palmer *et al.* (2009). Símbolos cheios representam medidas experimentais e símbolos vazios as predições do modelo.

Ishida, Masaya e Ohba (2020) aplicaram o método de HRMC para a determinação de nanoestruturas de carbono três amostras de negro de fumo com diferentes cristalinidades. Foram obtidos tamanhos de planos grafíticos e sua proporção de defeitos de acordo com a cristalinidade do material para estruturas de densidade de 1,0 a 2,0 g/cm³, sendo que a amostra com maior cristalinidade resultou em maiores unidades de planos de grafeno (da ordem de 4 - 6 nm) com menor quantidade de defeitos (aproximadamente 25%). Observa-se que estas informações estruturais não são fornecidas na construção do modelo, sendo então esta técnica de caráter preditivo e útil para a análise estrutural de amostras de carbono em combinação com medidas experimentais.

CAPÍTULO III – Metodologia Computacional

As simulações de dinâmica molecular em geral envolvem três etapas: a preparação dos sistemas a serem simulados, a execução das simulações em si e, por último, a análise das trajetórias e propriedades calculadas ao longo da simulação.

A preparação dos sistemas simulados baseia-se na construção da estrutura atômica inicial (posições e velocidades de cada átomo do sistema) e definição do potencial interatômico que será usado para descrever as interações intra e intermoleculares no sistema. Para a construção das coordenadas atômicas iniciais, normalmente se parte de moléculas inteiras ou arranjos moleculares básicos e são feitas várias transformações para descrever os sistemas que se quer modelar. As transformações mais comuns são a replicação de um sistema menor (por exemplo, a célula unitária de um sólido ou a unidade monomérica de um polímero) e a mistura de diferentes moléculas em um dado domínio espacial (caixa de simulação), sendo tipicamente feitas através de alterações manuais simples nos arquivos de configuração, através de rotinas computacionais customizadas e desenvolvidas para esse fim, ou através de softwares específicos para a construção de coordenadas iniciais, como o Avogadro (<http://avogadro.cc/>, HANWELL *et al.*, 2012), Packmol (<https://m3g.github.io/packmol/>, MARTÍNEZ *et al.*, 2009), entre outros. A seleção do potencial interatômico impacta diretamente o formato dos arquivos de configuração da simulação, pois além das coordenadas atômicas, podem ser necessária a definição de cargas atômicas, e informações topológicas como ligações químicas, ângulos de ligação e de diedro entre os átomos.

Na etapa de execução das simulações é feita a integração numérica das equações do movimento de acordo com as forças resultantes da interação entre os átomos obtida pelo potencial interatômico. Há diferentes pacotes computacionais disponíveis para esse propósito, onde há opções de código aberto e gratuitas, e versões comerciais. Cada um destes é desenvolvido de modo a ser usado em aplicações gerais ou com objetivos específicos, como melhora de performance de grandes sistemas (usando paralelização) ou maior facilidade para configuração e execução de simulações para sistemas em particular (por exemplo, em biomoléculas). Há diferentes parâmetros de simulação a serem selecionados e definidos, que dependem da natureza do sistema simulado e das propriedades e dos fenômenos que se deseja estudar. Entre estes destacam-se a escolha do ensemble termodinâmico, passo de tempo da

integração numérica, parâmetros do controle de temperatura e pressão (propriedade especificada e fator de amortecimento), intervalos de tempo para cálculo de valores médios das propriedades e impressão de coordenadas atômicas e, por fim, a quantidade de passos de integração (definindo o tempo total simulado).

As simulações de dinâmica molecular deste trabalho foram conduzidas usando o pacote de código aberto LAMMPS (www.lammps.org; Plimpton, 1995; Thompson *et al.*, 2022). Este permite a fácil e eficiente execução de simulações em forma paralela, utilizando vários núcleos de processamento para a mesma simulação, permitindo aumentar a velocidade de simulação e/ou as dimensões do sistema simulado. Diversos potenciais interatômicos são disponibilizados no código, conferindo grande liberdade para a modelagem de sistemas variados ou condições de análise. Também disponibiliza uma série de ferramentas de análise avançada a serem aplicadas durante as simulações, e a possibilidade de simular sistemas em equilíbrio (em ensembles variados) e fora do equilíbrio de maneiras variadas.

A etapa de análise consiste em visualizar as trajetórias calculadas e impressas através de programas de visualização, sendo possível acompanhar a dinâmica do sistema visualmente, assim como computar diferentes propriedades físicas do sistema a partir destas através de rotinas computacionais, como será apresentado neste trabalho. Da mesma forma, propriedades calculadas durante a simulação, como temperatura, pressão e energia potencial do sistema, podem ser acompanhadas para verificar se a simulação ocorreu como o esperado.

3.1 Simulações de dinâmica molecular reativa

Para alcançar um dos objetivos deste trabalho, que é estudar o processo de pirólise de PEI e formação das estruturas de carbono resultantes deste processo em diferentes condições de processamento, foram conduzidas simulações de dinâmica molecular reativa com o potencial ReaxFF. As etapas para execução deste estudo são (i) preparação do sistema inicial, (ii) execução das simulações e (iii) análise dos resultados, que serão descritas a seguir. Como mencionado anteriormente, estas simulações foram conduzidas com o pacote computacional LAMMPS, e alguns detalhes apresentados podem ser específicos para preparação e execução das simulações com este pacote.

3.1.1 Preparação do sistema inicial (Polímero PEI)

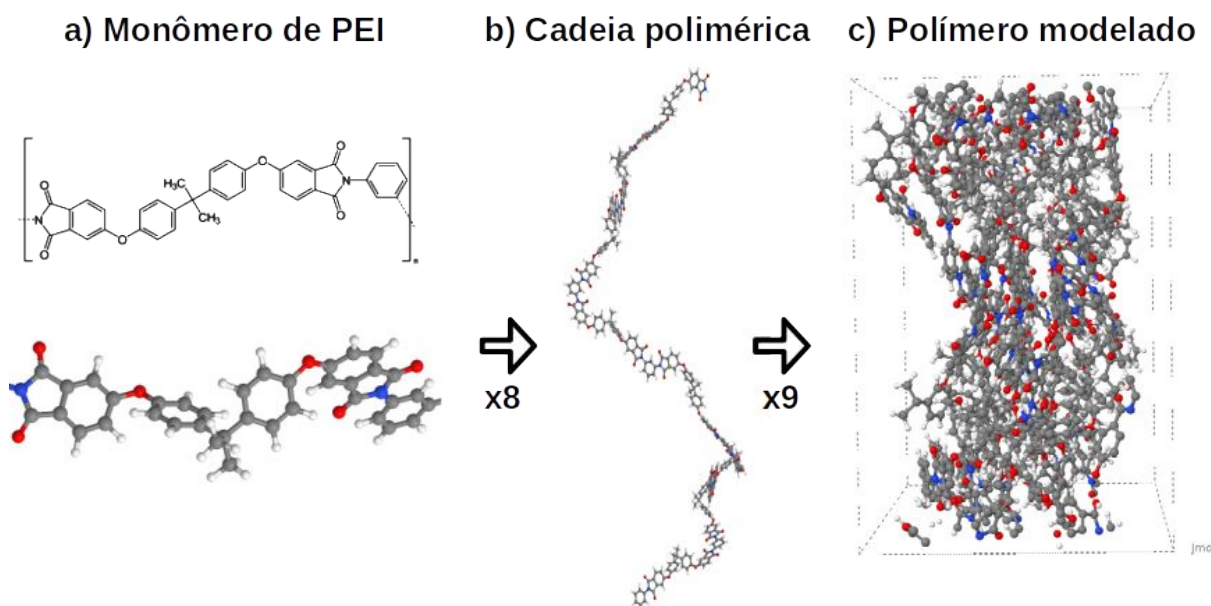
Na construção do sistema inicial do polímero PEI (introduzido na Seção 2.2), partiu-se do monômero conhecido de fórmula $C_{37}H_{24}O_6N_2$, apresentado na Figura 41(a). Este contém anéis aromáticos interligados por funções imida (caracterizado por duas carbonilas ligadas a um nitrogênio) e éter. Este monômero foi replicado por 8 vezes formando uma cadeia polimérica contendo 554 átomos. Na Figura 41(b) é apresentada a configuração resultante já simulada por 20 ps em temperatura de 1 K para uma inicial relaxação da cadeia.

Para a construção do modelo de polímero, a cadeia polimérica foi replicada 9 vezes, sendo feito nas direções normais ao maior comprimento da cadeia para maximizar a interação entre cadeias e manter a caixa de simulação com aspecto cúbico. Este sistema replicado resultou em 4986 átomos no total com a composição de 2664, 1746, 432 e 144 átomos de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, respectivamente (equivalente a uma fração mássica de 75,0%, 4,1%, 16,2% e 4,7% para C, H, O e N respectivamente). A caixa de simulação gerada apresentou um grande volume, e foi feita então uma etapa de ajuste da densidade do sistema em um tempo simulado de 100 ps na temperatura de 300 K, alterando-se as dimensões laterais da caixa de simulação com o comando *fix deform* do LAMMPS. Após ajustada a densidade ao valor desejado, o sistema foi mantido sob volume constante por outros 200 ps na temperatura de 300 K para relaxação das cadeias poliméricas. Na Figura 41,c é apresentado o polímero já relaxado na densidade de 0,45 g/cm³.

O potencial interatômico escolhido para descrever as interações dos átomos do polímero foi o potencial reativo ReaxFF. Este potencial tem uma boa capacidade de modelar as interações internas das cadeias poliméricas, assim como as interações entre cadeias, porém o principal diferencial deste potencial é a possibilidade de modelar a quebra e formação de ligações químicas, permitindo estudar a pirólise das cadeias poliméricas e subsequente formação de uma estrutura de carbono.

Os parâmetros do potencial aplicados foram os propostos por Liu *et al.* (2011). Chamado de reaxFF-lg, este apresenta uma melhora de interações intermoleculares através da adição de um termo de interação de longo alcance representada por uma função de baixo gradiente (lg = *low-gradient*), o que leva a uma melhora da obtenção de parâmetros da rede cristalina de diferentes moléculas. Ainda, nos dados desta parametrização são mantidas todas as reações, estruturas e propriedades representadas por Strachan *et al.* (2005), sendo possível modelar estruturas moleculares com os átomos C, H, O e N, em condições que causem a

degradação térmica destes e reações subsequentes a esta. Esta parametrização se mostra promissora para o estudo da pirólise de polímeros, dado as adições de Strachan *et al.* (2005) para representar degradações, assim como a representação de formação de gases, de hidrocarbonetos de diferentes tamanhos compostos por diferentes grupos e sólido cristalinos presentes na parametrização original de van Duin *et al.* (2001).



3.1.2 Ajuste das condições de processo

O efeito de duas condições de processo na pirólise e nas propriedades do material formado foram avaliadas nesta etapa: a temperatura de pirólise e a massa específica do polímero. A temperatura altera a velocidade de reações químicas e pode alterar significativamente os produtos obtidos, como discutido na Seção 2.3. Neste trabalho, foram avaliados os valores de 2500, 2750 e 3000 K, requeridos para se observar reações relevantes na escala de tempo simulado (ordem de nanosegundos), e consistentes com estudos anteriores na área. A massa específica é fixa durante a simulação, pois o volume e a massa do sistema são mantidos fixos. Esta tem efeito na proximidade entre as cadeias poliméricas, que pode afetar todas as etapas do processo, e da mesma forma as pressões geradas durante o processo são alteradas. Por exemplo, em densidades menores há mais volume para que os gases gerados durante o processo se distribuam, resultando em pressões menores. Os valores

avaliados foram de 0,45, 0,85 e 1,27 g/cm³, sendo a maior densidade coincidindo com a densidade experimental do polímero puro, e as menores considerando uma possível diluição com solvente, como é feito experimentalmente.

A combinação destas condições resultou em 12 simulações independentes que foram executadas com o seguinte protocolo: após ajuste da densidade e relaxação estrutural do polímero em 300 K é feito um lento aquecimento em rampa do sistema de 300 K até a temperatura final desejada a uma taxa de 4,5 K/ps (sendo necessário 600 ps para chegar na temperatura de 3000 K, por exemplo), e na sequência, o sistema é mantido na temperatura de pirólise até a simulação completar 10 ns. A simulação do processo de pirólise foi feita com o número de átomos, volume da caixa de simulação e temperatura constantes (*ensemble* NVT).

3.1.3 Parâmetros de execução

Para controle da temperatura do sistema foi utilizado o termostato de Nosé-Hoover (comando *fix nvt temp* no LAMMPS), com um fator de amortecimento térmico de 100 femtosegundos (1 fs = 10⁻¹⁵ s). As coordenadas atômicas foram impressas em arquivos nos formatos tradicionais *xyz* e *cfg* a cada 1 ps, e informações do potencial ReaxFF contendo as ordens de ligação entre os átomos (comando *fix reaxff/bonds*) e espécies presentes (comando *fix reaxff/species*) foram impressos a cada 1 e 0,01 ps, respectivamente.

Nestas simulações foi usado um passo de tempo de 0,1 fs na integração das equações do movimento, valor baixo devido à presença de átomos leves (H) e as altas temperaturas simuladas. Foram necessários então 10⁸ passos de simulação para esta etapa de 10 ns (aquecimento e alta temperatura). A velocidade computacional de simulação variou conforme a densidade do sistema e número de processadores empregados, mas pode ser considerada uma média de 10 passos de simulação por segundo para 24 processadores, resultando em aproximadamente 110 dias de tempo computacional (2780 h).

3.1.4 Execução das simulações reativas

As simulações desta etapa do trabalho foram conduzidas usando a infraestrutura do supercomputador SDumont do Laboratório Nacional de Computação Científica (LNCC) (<https://sdumont.lncc.br/>). Foram disponibilizados diferentes hardwares para a execução das simulações ao longo deste trabalho, que impactaram nas velocidades de simulação conforme discutido a seguir.

Inicialmente foram utilizados os atuais Nós Sdumont Base, que contam com processadores Intel Xeon E5-2695v2, e neste foi utilizada a versão 17Nov2016 do LAMMPS compilada com gcc-opemmpi. Como já dito, a densidade do sistema afetou a velocidade de execução das simulações e utilizando 24 núcleos de processamento foram obtidas as seguintes velocidades médias de execução: 11,86, 9,30 e 7,04 passos de simulação por segundo (ts/s) para as densidades de 0,45, 0,85 e 1,27 g/cm³, respectivamente. Observou-se uma variação das velocidades de execução causada por características do sistema. inicialmente apresenta moléculas espalhadas com baixa interação resultando em maiores velocidades, já no final há um aglomerado com maior densidade atômica e mais interações para serem computadas, resultando em menores velocidades.

Após foi disponibilizado o uso do atual Nós Sdumont Expansão (Sequana), que contam com processadores Intel Xeon Cascade Lake Gold 6252. Neste foi utilizada a versão 29Oct2020 do LAMMPS compilada com os compiladores gcc-opemmpi e icc-opemmpi, resultando nas velocidades de 11,9 e 15,25 ts/s utilizando 16 e 24 núcleos de processamento, respectivamente, para a densidade de 1,27 g/cm³. Por último, foi disponibilizado o uso das unidades de processamento gráfico (GPU) NVIDIA Volta V100, onde foi utilizada a versão 29Oct2020 do LAMMPS com uso do pacote KOKKOS e compilada com os compiladores gcc-opemmpi/nvida-CUDA. Para a densidade de 0,45 g/cm³ com o uso de 1 GPU foram obtidas velocidades de 90 ts/s no início da simulação e 61,75 ts/s no final.

3.1.5 Análise dos resultados

Após a execução das simulações, são obtidas as trajetórias atômicas e as médias temporais das propriedades termodinâmicas do sistema a cada tempo estipulado. Estas são analisadas para acompanhar se a simulação foi desenvolvida como o esperado, identificar e visualizar mudanças estruturais e reações químicas, como também computar propriedades estruturais e químicas do material ao longo do processo.

As propriedades termodinâmicas acompanhadas para uma rápida avaliação do decorrer da simulação foram a temperatura, pressão e energias potencial e cinética. A temperatura e energia cinética é de interesse para acompanhar se o termostato está mantendo a temperatura especificada para o sistema; a energia potencial permite acompanhar a evolução do processo, pois mudanças decorrentes da quebra e formação de ligações tendem a levar a variações significativas nesta propriedade. A pressão permite acompanhar a criação de novas

espécies (gasosas), pois o volume da caixa é mantido constante enquanto há surgimento de mais moléculas presentes.

As coordenadas atômicas foram visualizadas usando os programas Jmol (<http://jmol.sourceforge.net/>) e OVITO (<https://www.ovito.org/>), ambos gratuitos e com diferentes funcionalidades para uma análise visual dos resultados obtidos. Esta permite o acompanhamento da evolução geral do processo e de mudanças visualmente fáceis de identificar. Com o auxílio de outras análises (discutidas mais adiante), é possível acompanhar as reações específicas que ocorrem ao longo do processo. Variadas imagens geradas nestes programas com as coordenadas atômicas obtidas de simulações são apresentadas neste trabalho.

Para quantificar e acompanhar as mudanças das propriedades estruturais do sólido formado e composição do sistema (matriz sólida e gases formados) foram desenvolvidas diferentes rotinas computacionais nos programas Matlab (<https://www.mathworks.com/products/matlab.html>) e Scilab (<https://www.scilab.org/>). Estas rotinas partem das coordenadas atômicas e quantificam diferentes propriedades, sendo possível acompanhar a evolução destas ao longo do tempo de simulação.

O desenvolvimento e estrutura destas rotinas já foi apresentado em um trabalho anterior de nosso grupo de pesquisa (CHRISTMANN, 2018), sendo aprimorado e incrementado durante a execução deste trabalho. A sequência de trabalho típica destas rotinas é: ler as coordenadas atômicas de um arquivo correspondente a um específico passo de tempo, identificar as ligações químicas e os vizinhos de cada átomo, e então calcular as propriedades de interesse baseado nestas informações. Estas rotinas permitiram a análise da formação de moléculas gasosas e da matriz sólida de carbono, identificação da hibridização dos átomos e da presença de grupos funcionais no sólido formado, contagem de anéis de 5 a 8 átomos, acompanhamento da composição do sólido obtido e obtenção de um relatório de reações.

Para a análise de hibridização é feita a contagem e classificação de cada vizinho de determinado átomo de carbono, sendo possível acompanhar as quantidades e frações de átomos com hibridização sp , sp^2 e sp^3 . Ainda é possível fazer a classificação de forma mais específica, como a presença de átomos sp^2 ligados apenas a átomos de carbono, fator importante no monitoramento do processo de grafitação.

Para a contagem de anéis, são determinadas cadeias sequenciais de vizinhos para cada átomo; por exemplo se após percorrer 5 ligações químicas a partir de um átomo específico e encontrar este mesmo átomo, está definido um anel de 5 átomos. São necessários alguns cuidados com duplicidade de anéis e com anéis maiores serem contidos por menores, por

exemplo dois anéis conjugados de 5 átomos serem contabilizados como um anel de 8 átomos. O algoritmo foi exaustivamente testado e mostrou-se efetivo na avaliação correta no número de anéis de uma estrutura de carbono.

Para a contagem de moléculas, são formadas cadeias com todas os átomos conectados por ligações químicas (definidas pela distância entre os átomos e seus elementos) e então pode-se definir a composição e qual molécula é formada. Tomando estas informações para todo o sistema, define-se a espécie com maior peso molecular como a representante do aglomerado de carbono.

Para o monitoramento de reações, é feita uma análise da mudança de vizinhos (formação ou quebra de uma ligação química) entre cada configuração salva durante a simulação, gerando um relatório de cada troca de vizinho ao longo da simulação para cada átomo. Esta análise permite de forma rápida observar todas as reações em que cada átomo participa ao longo do processo, como também o momento exato de cada reação, facilitando o monitoramento de mudanças específicas no sistema, tarefa quase impossível com apenas uma análise visual da simulação.

Para auxiliar a quantificar o efeito das condições aplicadas nas propriedades medidas com as diferentes análises desenvolvidas, foram também estimados parâmetros de modelos cinéticos simples de primeira ordem para as curvas dinâmicas obtidas, nas formas:

$$y(t) = y_0 e^{-kt} \quad (11)$$

$$y(t) = y_0 (1 - e^{-kt}) \quad (12)$$

para variáveis que cresçam ou decresçam com o tempo, respectivamente. A Figura 42 mostra exemplos das curvas estimadas para as frações molares de C e H da LS em $\rho = 1,27 \text{ g/cm}^3$ nas três temperaturas estudadas (variáveis apresentadas na Seção 4.2.1).

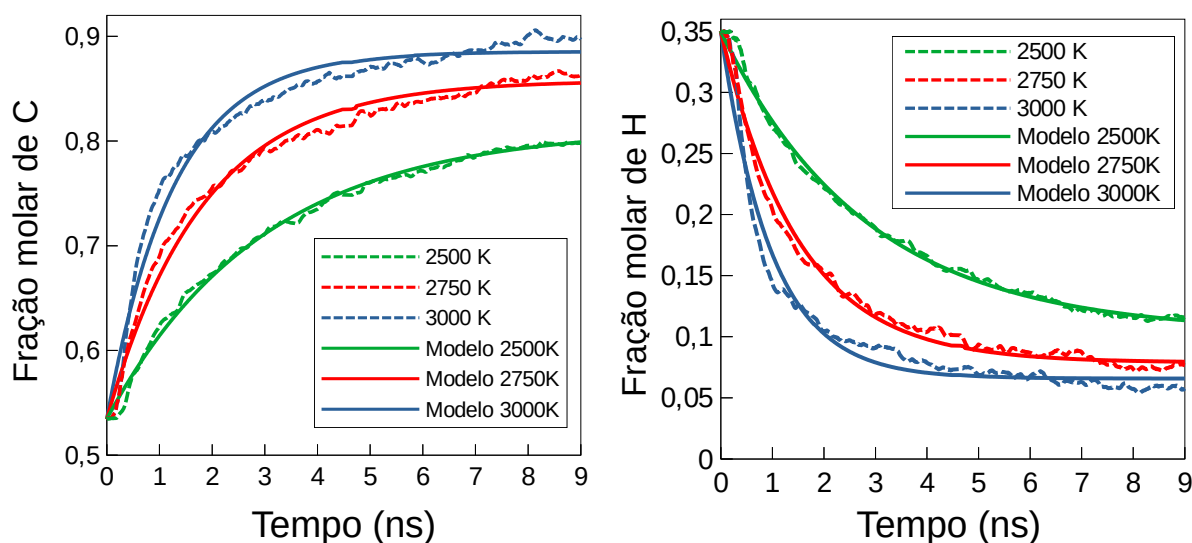


Figura 42: Exemplo de ajuste de curva para estimação de parâmetros de modelos cinéticos de primeira ordem (fração de C e H na LS ao longo do tempo).

3.2 Construção de modelos de membranas de carbono

Nesta seção serão apresentadas as etapas da metodologia desenvolvida para a construção de modelos atomísticos de membranas de carbono partindo-se dos sistemas obtidos no final das simulações reativas (aglomerados de carbono). Um maior detalhamento destas etapas e modelos construídos são apresentados no Capítulo 5 deste trabalho, incluindo detalhes da construção de cada modelo em particular. Estas são descritas genericamente a seguir.

O resfriamento do sistema é a primeira etapa, usando simulações com o mesmo potencial reativo aplicado nas simulações de pirólise. Estas são feitas em volume constante (conjunto NVT) com uma rampa linear de resfriamento. Após é feita a relaxação do sistema na temperatura de 300 K e pressão ambiente (conjunto NPT), para eliminar as tensões mecânicas no sólido e a permitir a distribuição dos gases nesta condição de pressão e temperatura amena.

A separação dos fragmentos de sólido dos gases do sistema é feita a partir da seleção dos índices dos átomos que compõem o sólido, que são obtidos através de uma rotina computacional desenvolvida para fornecer os índices dos átomos de cada molécula identificada no sistema. Para se obter o arquivo de coordenadas composto apenas com os

átomos do sólido, é utilizada uma rotina computacional que faz a leitura do arquivo de coordenadas do sistema inteiro e escreve um novo arquivo de coordenadas apenas com os átomos de índices fornecidos. Este novo arquivo de coordenadas pode ser convertido para o formato especificado pelo Lammmps e usado como condição inicial nas simulações de preparação do sólido.

A relaxação estrutural do sólido isolado é feita em simulações de pressão e temperatura constantes (conjunto NPT) com o mesmo potencial reativo, para observar o comportamento do sólido sem a interação de moléculas gasosas no seu entorno, sendo obtido um sólido periódico com volume/densidade especificado, e sem tensões residuais e interações com outras espécies. Quando necessário o ajuste da densidade do sólido, conduziram-se simulações em temperatura constante, tal que as paredes da caixa de simulação são lentamente alteradas em rampa (usando o comando *fix deform* do LAMMPS), até obter a densidade desejada.

A replicação dos fragmentos foi feita de forma interativa no software OVITO, sendo avaliadas as dimensões obtidas e a periodicidade do sólido após o processo. Geram-se assim os arquivos de coordenadas atômicas para o sólido de maior extensão. Este é relaxado em simulações de volume e temperatura constante (conjunto NVT) com o potencial reativo, para que reorganizações internas sejam possibilitadas de modo a remover qualquer tensão residual.

A criação de superfícies em um sólido periódico gerado é feita usando simulações reativas em temperatura constante, no qual a periodicidade do sólido é interrompida com o aumento da caixa de simulação na direção desejada. Para evitar a expansão do sólido não periódico é utilizada uma parede artificial nos limites do sólido.

O modelo com o fragmento, tamanho, densidade e direção (orientação da superfície) desejados é então aplicado nas simulações de permeação, conforme discutidos nas próximas seções.

3.3 Simulações de testes de permeação de gases

Para o estudo da permeação de gases nos modelos de membrana construídos, foi desenvolvida uma metodologia de simulação de dinâmica molecular fora do equilíbrio. Esta consiste em estabelecer gradientes de pressão/concentração de gases na membrana sob condições desejadas e avaliar as taxas de transferência de massa resultantes, assim como

acompanhar as trajetórias dos gases ao atravessar a membrana. Estes gradientes podem decrescer ou se manter constantes com o tempo, como discutido a seguir.

Conforme discutido na Seção 3.1, o potencial ReaxFF foi usado nas simulações de pirólise da PEI, gerando os fragmentos usados na criação das membranas usadas nesta seção. Para a construção dos modelos de membrana, as estruturas foram também relaxadas com o uso do potencial ReaxFF. Porém, nas simulações de permeação utilizou-se uma diferente forma de descrever as interações entre os gases e a membrana de carbono. Detalhes dos potenciais de interação e seus parâmetros são apresentados na Seção 3.3.4. Nas Seções 3.3.1, 3.3.2, 3.3.3 serão apresentadas informações sobre a implementação e desenvolvimento destas simulações de permeação.

3.3.1 Criação da caixa de simulação e propriedades mensuradas

Nesta metodologia de dinâmica molecular fora do equilíbrio, parte-se de um sistema formado por três regiões: (1) uma caixa inicialmente contendo uma quantidade determinada de gás (puro ou mistura), chamada de região de alta pressão ou alimentação, (3) uma caixa inicialmente vazia, chamada de região de baixa pressão ou permeado, separadas pela membrana criada, chamada de região da membrana (2), estas regiões são ilustradas na Figura 43.

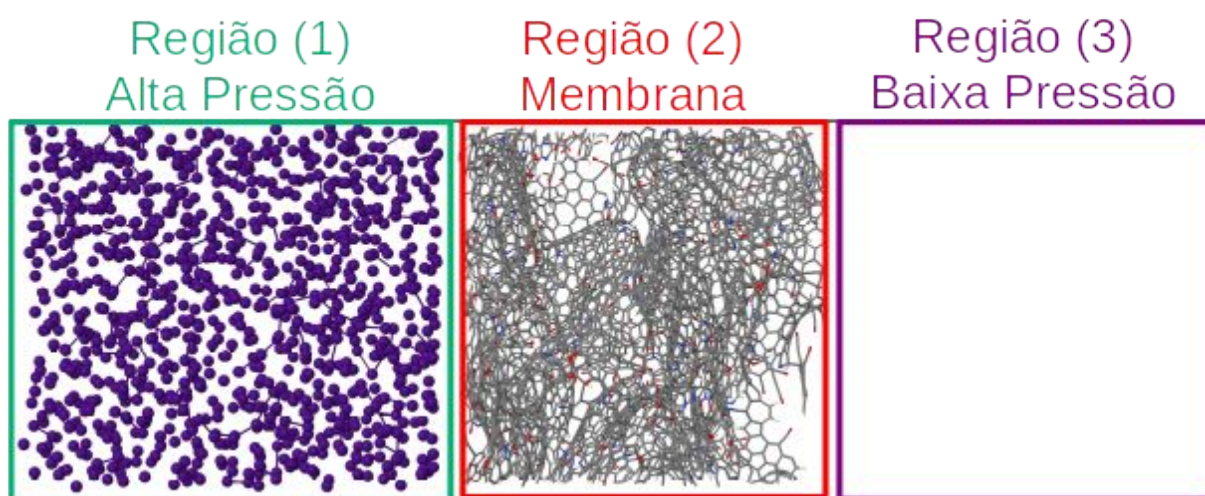


Figura 43: Configuração das três regiões definidas nas simulações de permeação de gases.

As moléculas dos gases são colocadas inicialmente na região de alta pressão (1) e o sistema é equilibrado, para somente após ser liberado o acesso à região da membrana (2), para que então o gás permeie em direção à região de baixa pressão (3). Pode-se controlar diferentes condições de processo, como a temperatura de operação (que pode ser controlada através da energia cinética das moléculas), a diferença de pressão entre as seções (controlada pela variação do volume físico das regiões), e a quantidade de moléculas adicionadas. Para estimar as taxas de transferência de massa sob condições determinadas, é feita a contagem contínua de moléculas do gás presentes na região do permeado ao longo do tempo simulado.

Baseado nesta estrutura proposta, foram aplicados e desenvolvidos dois protocolos de simulação. Em um deles a região de alimentação tem volume constante, portanto, a diferença de pressão e a taxa de transporte variam com o tempo conforme as moléculas do gás migram da região da alimentação para a membrana e permeado. Já no outro protocolo em pressão constante a região de alimentação tem volume variável, tal que a diferença de pressão é mantida constante, controlada por um pistão artificial, levando assim a uma taxa de transporte constante ao longo do tempo de simulação.

A vantagem do método em volume constante é sua simplicidade de implementação e aplicação, porém a avaliação das taxas de transporte como função da diferença da pressão é dificultada, visto que esta não é controlada no processo. O método em pressão constante é um pouco mais complexo de implementar e usar, pois requer um ajuste preciso do sistema de controle de pressão, porém uma vez otimizado, permite simular o processo sob um gradiente de pressão constante, mais próximo do protocolo tipicamente utilizado em testes reais (experimentais) de permeação de gases, e facilitando o cálculo de permeabilidades e seletividades.

Os dois métodos têm o objetivo de obter a relação da passagem de moléculas pelo tempo para uma dada espécie e modelo de membrana. Detalhes da obtenção destas taxas são apresentados nas próximas seções para cada método, porém para os dois métodos obtêm-se uma taxa de transporte W_i :

$$W_i = \frac{d N_i}{d t} \quad (13)$$

sendo N_i o número de moléculas do gás i no lado do permeado e t o tempo de simulação. Nas simulações será contabilizado o número de moléculas que passam pela membrana ao longo do tempo de simulação, com estes dados será possível calcular as taxas de transporte em unidades de moléculas por tempo de simulação = [moléculas.ps⁻¹]. Estas

taxas podem ser usadas para estimar as permeabilidades e permeâncias dos modelos de membrana de carbono para cada gás estudado nas simulações de permeação, que são propriedades de grande importância para o estudo das aplicações de membranas e úteis para a comparação com resultados experimentais de membranas de carbono.

A permeância P_i é calculada com a equação 14:

$$P_i = \frac{W_i}{A_m \Delta P} \quad (14)$$

onde A_m é a área transversal da membrana e ΔP é diferença de pressão imposta. A unidade para permeância no SI é $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$, porém, por razões práticas os valores de permeância são reportados na unidade GPU, sendo $1 \text{ GPU} = 3,35 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$. Esta medida fornece o desempenho de transporte da membrana e permite a comparação com diferentes gases para uma mesma membrana ou membranas com espessuras aproximadas. Já a permeabilidade Pe_i é calculada da seguinte forma:

$$Pe_i = P_i L_m \quad (15)$$

onde L_m é a espessura da membrana. A permeabilidade é expressa em $\text{mol} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ em unidades do SI, porém a unidade mais usada para permeabilidade é o Barrer, sendo $1 \text{ Barrer} = 3,35 \times 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$. Esta medida permite uma comparação geral entre membranas, independente de sua espessura, porém muitas vezes não é possível de ser obtida experimentalmente, devido as dificuldades de medição/estimação da espessura das membranas obtidas, normalmente da ordem de ~ 1 a $2 \mu\text{m}$.

Seletividades ideais de uma membrana podem ser estimadas a partir das taxas de transporte obtidas em testes independentes com gases puros, definida pelas razões entre as permeabilidades ou taxas de dois gases i e j selecionados:

$$S_{ij(\text{ideal})} = \frac{W_i}{W_j} = \frac{Pe_i}{Pe_j} \quad (16)$$

onde W_i e W_j são as taxas de transporte obtidas para os gases i e j . Normalmente i é escolhido como o gás com maiores permeabilidades/taxas, para que se tenha seletividades com valores maiores do que a unidade. Pode-se também obter as chamadas seletividades reais, calculadas pela mesma relação, mas usando dados de transferência de massa obtidas em simulações com misturas de gases, ou seja, com valores de W_i e W_j correlacionados e obtidos na mesma simulação.

3.3.2 Detalhes de implementação do método em volume constante

O método de simulação de permeação em volume constante é ilustrado com imagens de um sistema simulado de acordo com este método na Figura 44, referentes ao estado inicial e estados distintos do sistema ao longo do tempo de simulação.

Neste método, as paredes que limitam as regiões foram colocadas de forma perpendicular à direção de permeação estudada. Para delimitar a região de alta pressão (1) foi colocada uma parede no final desta (no lado esquerdo da região (1) no exemplo da Figura 44), assim como outra para delimitar a região de baixa pressão (no lado direito da região (3) mostrada no exemplo da Figura 44). As paredes têm caráter repulsivo e foram configuradas usando o comando *fix wall* do LAMMPS, usando a opção de parede *harmonic*.

De acordo com a localização destas paredes limitantes, pode-se definir o volume da região e conseqüentemente a pressão que os gases vão exercer (para um determinado número de moléculas). Na região da alimentação (1) esta distância determina a pressão inicial (ou a pressão de alimentação). Já na região de permeado esta distância determina quanto os gases que permeiam aumentarão a pressão desta, pois quanto maior esta distância, maior será o volume desta região, e conseqüentemente menor será o impacto de cada nova molécula na pressão gerada, mantendo uma (praticamente) mesma diferença de pressão inicial entre os lados da membrana por mais tempo.

A primeira etapa da simulação partindo da condição inicial é a equilibração da temperatura do gás na temperatura de operação desejada. O tempo necessário para atingir este equilíbrio depende da condição inicial dos gases. Foi usado em geral um tempo de 200 ps, que se mostrou suficiente para os gases estudados. Nesta etapa inicial, o gás permanece apenas na região de alta pressão, com a criação de duas paredes, uma já mencionada, para delimitar o volume da região, e outra temporária localizada próxima à superfície da membrana, para impedir que os gases permeiem para dentro da membrana nesta etapa inicial.

A primeira condição apresentada na Figura 44 (para o tempo $t = 0$) corresponde a um estado obtido após o equilíbrio da temperatura do gás e no exato momento da retirada da parede temporária na superfície da membrana, permitindo então a permeação do gás pela membrana em direção à região de baixa pressão (como visto na Figura 44 para $t > 0$).

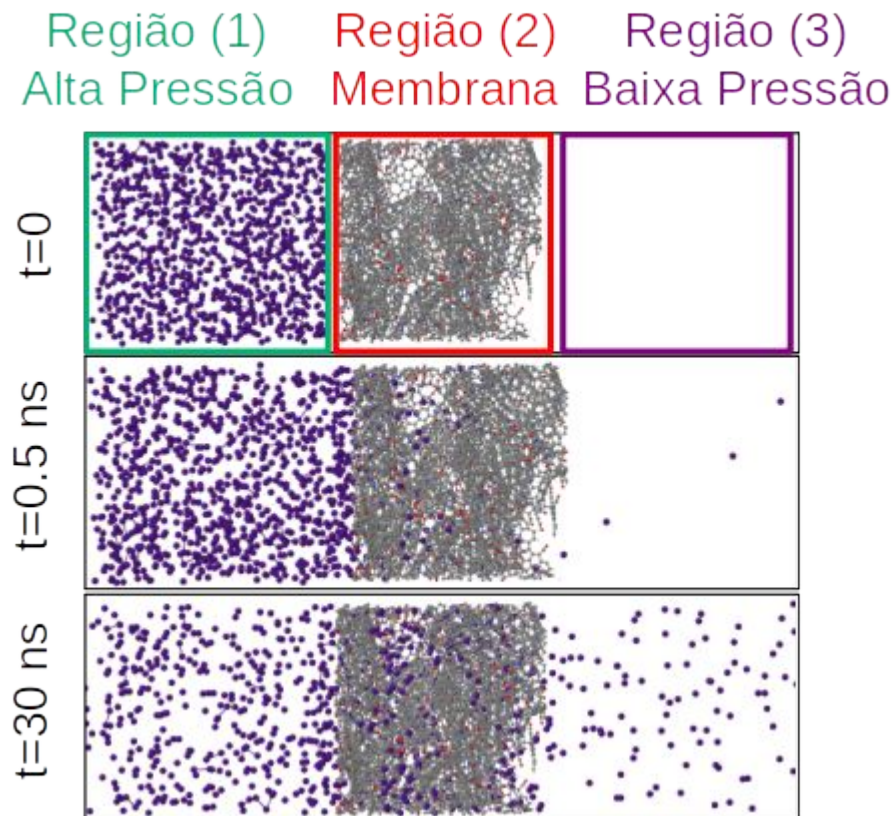


Figura 44: Descrição do sistema ao aplicar o método de permeação de gases com volume constante, evidenciando as regiões características e a evolução do sistema com o tempo de simulação. Esta simulação foi realizada com o gás CH_4 usando uma membrana com densidade de $1,0 \text{ g/cm}^3$.

Monitora-se então o número de partículas em cada compartimento em função do tempo, até que se atinja o equilíbrio, ou seja, tal que não haja variações significativas nesta medida. A Figura 45 mostra um exemplo de curvas geradas na simulação, representando o número de moléculas presentes no interior da membrana e no lado do permeado em função do tempo de simulação ($N_i(t)$). Observa-se então o preenchimento do lado do permeado, que conseqüentemente leva a um aumento da pressão desta região, sendo que ao mesmo tempo que há uma perda da pressão da região de alimentação, fazendo com que a taxa de transporte seja decrescente até o momento que as duas regiões apresentem a mesma pressão causada pelas moléculas do gás.

De posse destas curvas, podemos estimar as taxas de transporte iniciais para um gás i (quando o gradiente de pressão é maior) através da relação $W_i = dN_i/dt$, apresentada na seção anterior. São selecionados os dados iniciais, pois o comportamento da curva obtida é linear

nesta região, permitindo o ajuste de uma reta para estimar a taxa inicial, como ilustrado pela reta tracejada na Figura 45.

O processo de transferência, tal que haja uma equiparação das pressões nas duas regiões em um longo tempo e conseqüentemente uma estabilização no número de moléculas em cada compartimento, pode ser descrito usando um modelo dinâmico de primeira ordem, conforme aplicado em trabalhos anteriores do nosso grupo (SILVEIRA e MUNIZ, 2019). Esta modelagem alternativa permite também calcular as propriedades de transporte dos modelos de membrana com os dados obtidos das simulações de permeação ao longo de todo o intervalo, não sendo necessário escolher arbitrariamente um intervalo inicial onde o comportamento seja linear, conforme descrito no parágrafo anterior.

A contagem de moléculas no permeado para o modelo dinâmico de primeira ordem é dada pela função:

$$N_{\text{permeado},i}(t) = N_{f,i}(1 - e^{-k_i t}) \quad (17)$$

Onde $N_{f,i}$ é a contagem de moléculas no permeado para o gás i para um longo tempo e k_i é a constante cinética associada a transferência de massa para o gás i . A $N_{f,i}$ é obtida quando as regiões de alimentação e permeado resultam na mesma pressão, sendo que a quantidade de moléculas é dependente do tamanho de cada região e da quantidade de moléculas que ficam adsorvidas na membrana. Este modelo é então ajustado às curvas, obtendo-se assim os parâmetros k_i e $N_{f,i}$.

A taxa de transferência de massa é dada pela variação da contagem de moléculas com o tempo:

$$W_i(t) = \frac{dN_{\text{permeado},i}}{dt} = N_{f,i}k_i(e^{-k_i t}) \quad (18)$$

A taxa de transferência de massa inicial resultante da diferença de pressão inicial e comparável à taxa obtida pela estimação direta da taxa inicial é dado por:

$$W_i(t=0) = N_{f,i}k_i \quad (19)$$

Com estas taxas de transferência de massa estimadas é possível calcular a permeabilidade e permeância de cada gás estudado em cada modelo de membrana, permitindo comparar a permeação nos diferentes modelos construídos e com experimentais de permeação de gases. Ainda, através das taxas obtidas para diferentes gases, pode-se estimar as seletividades ideais do modelo de membrana para diferentes pares de gases.

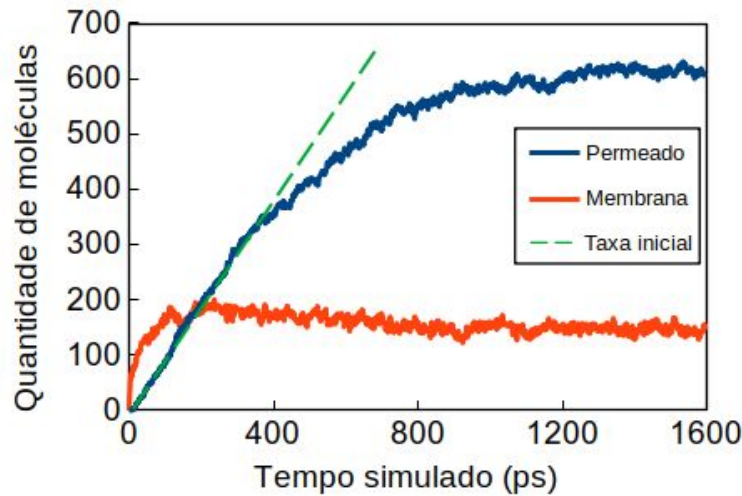


Figura 45: Contagem de moléculas em diferentes regiões (dentro da membrana e no lado do permeado) ao longo do tempo de simulação. A reta tracejada permite obter a taxa de transferência nos instantes iniciais para o método de permeação com volume constante. Esta simulação foi realizada usando um modelo de membrana com densidade de $1,0 \text{ g/cm}^3$ e gás H_2 (com 1000 moléculas inicialmente na região de alta pressão).

3.3.3 Detalhes de implementação do método em pressão constante

Neste método de simulação de permeação a pressão do lado da alimentação é controlada através da variação de seu volume, conforme ilustrado na Figura 46. Nesta figura, imagens do sistema nas duas etapas principais são mostradas, a primeira ($t < 2\text{ns}$) consistindo na etapa de equilíbrio do sistema sob pressão e temperatura do gás especificadas, e a segunda ($t > 2 \text{ ns}$) correspondendo à permeação sob uma diferença de pressão constante.

As regiões são delimitadas por paredes de repulsão, analogamente ao método apresentado anteriormente, porém para controlar a pressão, a parede que delimita a região de alta pressão é movimentada, variando assim o volume da região e alterando a pressão do gás presente. A parede que limita a região (3) é mantida fixa em uma longa distância, para haver uma baixa influência das moléculas que permeiam na pressão desta região, contudo o aumento de pressão causado por estas moléculas é compensado fazendo o controle da variável diferença de pressão entre os dois lados na membrana, sendo assim necessário movimentar apenas a parede que limita a região de alta pressão.

Esta movimentação é feita simulando um pistão artificial, aplicando o comando *fix controller* do LAMMPS para controlar a localização da parede delimitante desta região de alta pressão, que por sua vez é definida pelo comando *fix wall*. O comando *fix controller* simula um controlador PID, onde a variável manipulada foi a localização da parede da região de alimentação e a variável controlada foi a diferença de pressão entre as regiões de alta e baixa pressão. Os parâmetros de controle foram determinados a partir de testes iniciais, chegando-se aos valores adimensionais de K_p , K_i e K_d em 1, 0,01 e 0,01, respectivamente, e do parâmetro α com valores no intervalo de -1 a -0,2 $\text{\AA}\cdot\text{bar}^{-1}\cdot\text{ps}^{-1}$ para as pressões de 10 a 100 bar, respectivamente.

Para monitorar a pressão das duas regiões contendo gás (1 e 3), duas formas de cálculo foram testadas. A primeira se dá através da soma total das tensões atômicas para os átomos da região calculada pelo comando *compute reduce sum*, usando assim o tensor de tensões calculado com o comando *compute stress/atom*. A segunda forma é baseada no cálculo da força exercida pelos gases na parede que limita as regiões, fornecida pelo comando *fix wall*, que em conjunto com a área transversal da caixa de simulação, permite obter a pressão do gás naquela região. As duas formas de cálculo resultam nos mesmos valores de pressão quando há um sistema com alta densidade (líquido e gases em alta pressão). Porém, verificou-se que na segunda forma de cálculo apresentada, ou seja, quando são consideradas apenas as forças dos átomos localizados mais próximos da superfície (presentes dentro do raio de corte de interação de 12 \AA usado na simulação), que em baixas pressões (menor interação gás-parede), este método não é adequado para estimar com precisão a pressão de toda a região. Portanto, para o controle da pressão em cada região, foi utilizada a pressão calculada de acordo com o primeiro procedimento apresentado, pois está associada à pressão do gás distribuído por toda região.

Uma ilustração do método em pressão constante é apresentada na Figura 46. As primeiras três configurações (tempo de 0 a 2 ns) ilustram a etapa de equilíbrio da pressão e temperatura do gás. A primeira configuração corresponde à condição inicial da simulação, onde as moléculas estão dispostas de forma ordenada e próximas umas às outras, condição que resulta em uma alta pressão e elevada energia potencial, sendo necessária uma etapa inicial de equilíbrio para adequar o sistema às condições desejadas de pressão e temperatura.

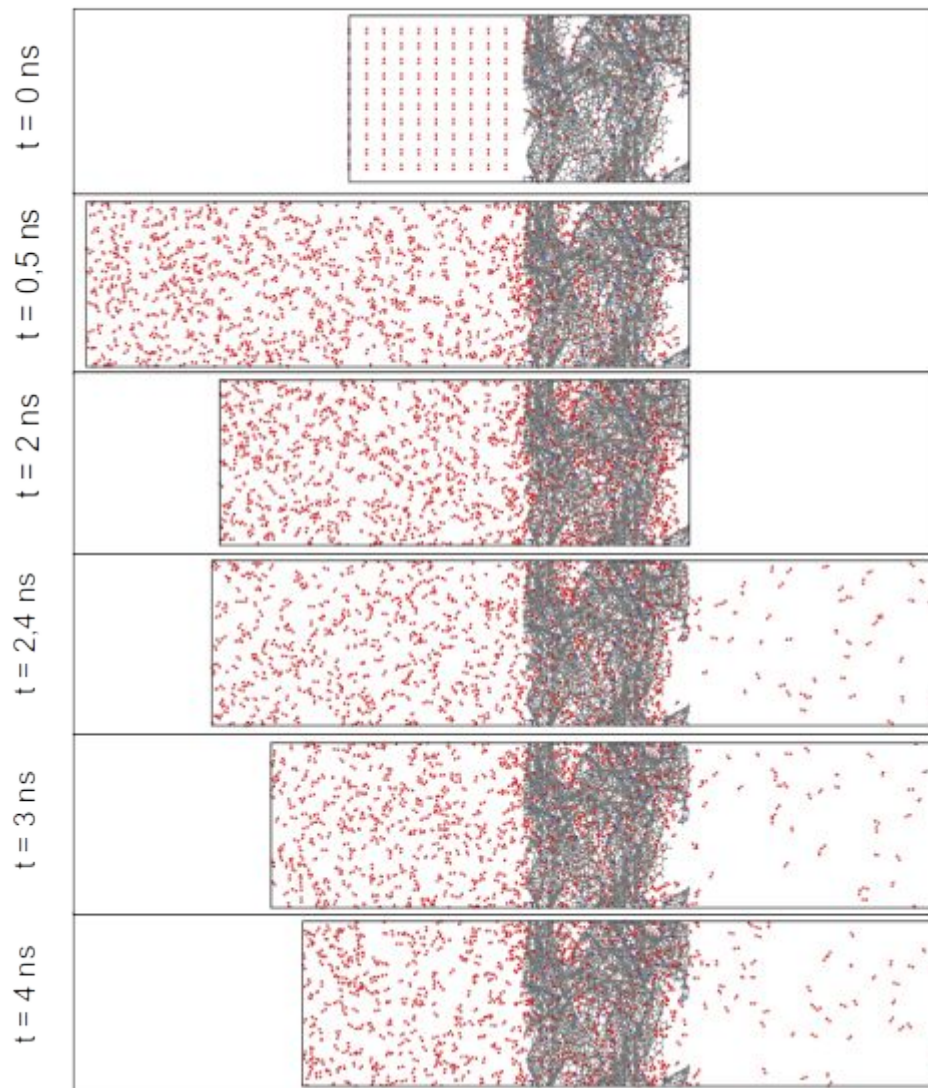


Figura 46: Sequência de configurações atômicas obtidas com a aplicação do método de permeação de gases com diferença de pressão constante para tempos de simulação entre 0 a 4 ns. Nesta simulação, utiliza-se o gás O_2 com uma diferença de pressão de 100 bar e uma membrana com densidade de $1,0 \text{ g/cm}^3$.

Para acompanhar o andamento da simulação nesta etapa, são monitorados os dados apresentados na Figura 47(a), que consistem na pressão dos gases no lado da alimentação e na localização da parede que atua como pistão artificial para controle da pressão. No exemplo apresentado na Figura 46, é observada a movimentação da parede para obter uma pressão especificada de 100 bar no lado esquerdo.

Neste método, diferentemente do anterior, optou-se por colocar a parede que impede o fluxo para a região inicialmente vazia nos instantes iniciais logo após a membrana (ou seja, próximo à superfície vizinha à região a ser preenchida), permitindo que nesta etapa inicial os

gases já penetrem e adsorvam na membrana. Notou-se que este processo é lento, devido à natureza porosa e tridimensional do modelo de membrana, impactando assim nas taxas observadas na etapa posterior. Desta forma, é acompanhado o número de moléculas adsorvida na membrana ao longo do tempo de simulação, como apresentado na Figura 47(b). A dinâmica deste processo de adsorção é considerado no tempo de equilíbrio necessário, previamente à liberação da passagem de gases para a outra região, e afeta a pressão do lado da alimentação, que é ajustada conforme o gás é adsorvido na membrana, como apresentado na Figura 47(a).

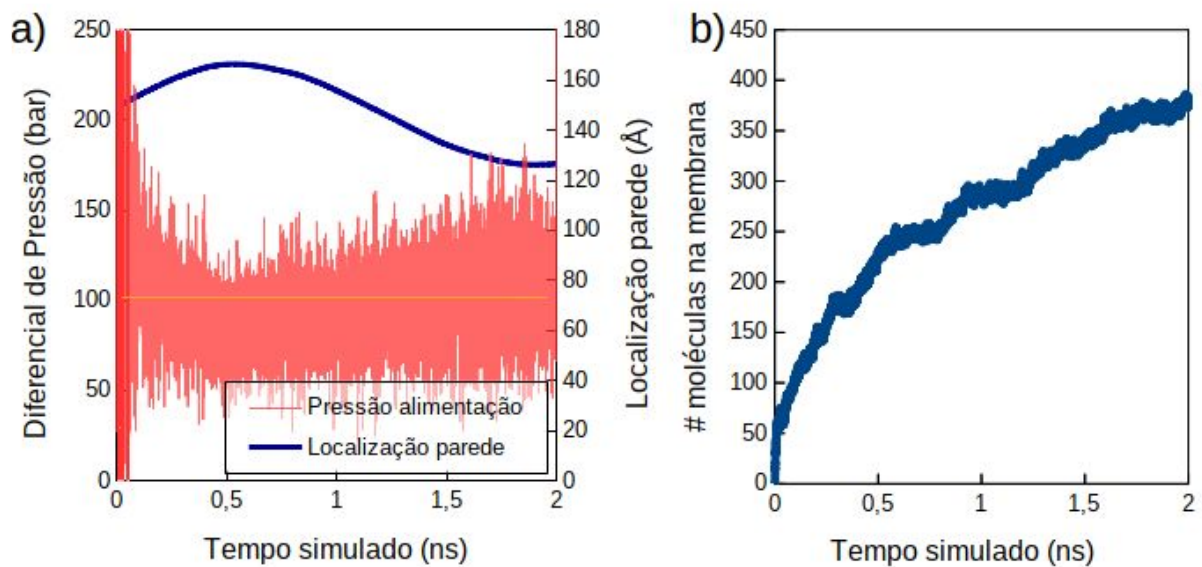


Figura 47: Exemplos de curvas para (a) as variáveis monitoradas visando o controle de pressão do lado da alimentação (pressão e localização do pistão) e (b) o número de moléculas na membrana, obtidas durante a etapa inicial de equilíbrio de pressão e temperatura em uma simulação típica usando método de pressão constante (gás O_2 sob pressão de 100 bar e uma membrana com densidade de $1,0 \text{ g/cm}^3$).

A etapa de permeação dos gases é ilustrada na Figura 46 para tempos acima de 2 ns, onde observa-se a permeação dos gases pela membrana e a movimentação da parede de controle da pressão ao longo do tempo, diminuindo o volume da região de alta pressão. Estas mudanças são quantificadas através da análise das curvas mostradas na Figura 48(a). Com o início da passagem dos gases, há uma queda da pressão da região de alimentação, que é compensada com a movimentação da parede; no exemplo apresentado no início da etapa (tempo = 2 ns) a parede se encontra na posição de 130 Å e na última configuração

apresentada já se encontra na posição de 100 Å. A pressão flutua, mas se mantém na média do valor especificado de 100 bar.

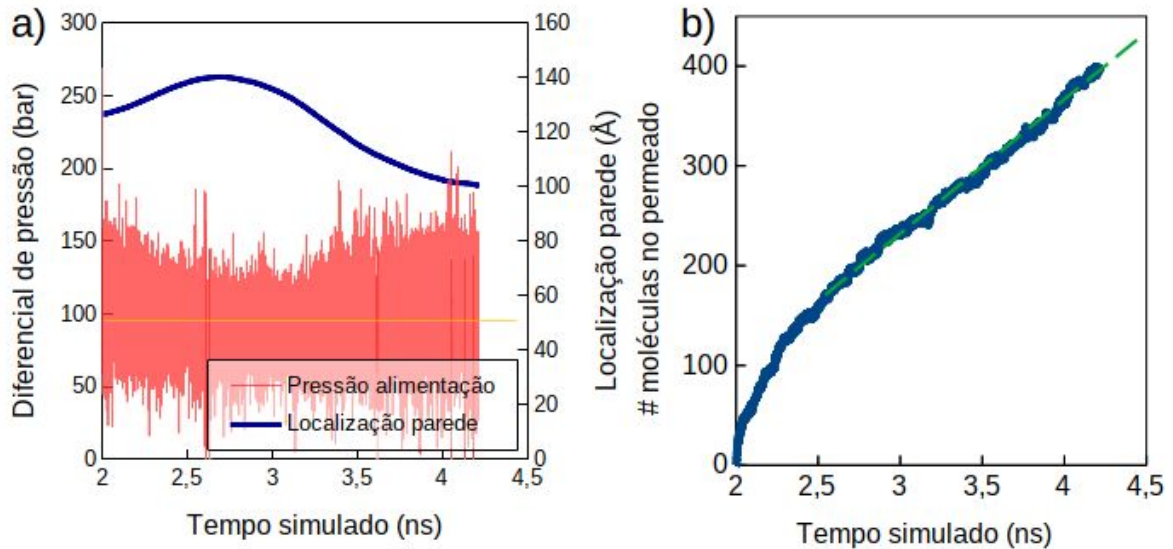


Figura 48: Exemplos de curvas obtidas durante a etapa de permeação, para (a) as variáveis de controle de pressão (diferença de pressão e localização do pistão) e (b) o número de moléculas na região do permeado. Os dados foram obtidos da simulação com o gás O_2 em pressão de 100 bar e uma membrana com densidade de $1,0 \text{ g/cm}^3$.

É feita então a contagem de moléculas de gás que permeiam pela membrana e chegam à região de baixa pressão, conforme ilustrado na Figura 48(b), representando o comportamento típico das curvas obtidas com este método. Observa-se nestas curvas duas regiões características; primeiramente, tem-se uma alta taxa de transferência variando com o tempo (um estado transiente), que após certo tempo estabiliza, levando a uma dependência linear do número de moléculas que chegam ao sistema 3 em função do tempo de simulação (estado estacionário), graças à diferença de pressão constante aplicada. Uma estimativa da inclinação da reta é ilustrada, ignorando os dados iniciais (transiente). Esta inclinação permite inferir a taxa de transferência de massa em [moléculas de gás/tempo simulado]. Este comportamento linear é observado para longos tempos de simulação, permitindo uma medição apropriada das taxas para um dado gradiente de pressão aplicado, sem apresentar grandes desvios. Este tempo é limitado apenas pela quantidade inicial de gases na região de alimentação, que define então o tempo total no qual a permeação pode ser estudada.

Com informações da membrana e as taxas de transporte W_i para os gases sob diferentes temperaturas e gradientes de pressão pode-se estimar a permeabilidade e permeância do modelo de membrana construído, como apresentado no início da Seção 3.3, para diferentes condições de alimentação e operação, sendo possível comparar com medidas obtidas para diferentes membranas de carbono deste trabalho ou de membranas experimentais.

3.3.4 Descrição das interações interatômicas

Os parâmetros e configurações descritos a seguir foram aplicados nos dois métodos de simulação de permeação, tanto nas simulações com volume constante como nas simulações em pressão constante.

A membrana (após previamente relaxada) foi mantida imóvel durante essas simulações, ou seja, apenas os átomos das moléculas de gás tiveram a sua dinâmica calculada, e os átomos da membrana foram mantidos fixos. Esta simplificação não deve trazer grandes impactos nos resultados obtidos, pois as membranas de carbono são sólidos rígidos e seus mecanismos de transporte não são associados ao movimento da membrana. O custo computacional resultante é bem menor, pois não são necessárias calcular as interações entre os átomos da membrana e integrar o seu movimento a cada passo de tempo da simulação. Também, não é necessário um potencial interatômico complexo (de muito corpos) para descrever as interações intramoleculares no sólido, sendo necessário apenas parâmetros de interação intermoleculares do sólido com as moléculas de gás.

O potencial utilizado para representar as interações interatômicas dos átomos do sólido foi o OPLS (JORGENSEN *et al.* 1996), neste potencial as interações entre átomos não ligados é descrito pelas contribuições de curto alcance, contabilizadas pelo potencial de Lennard-Jones e as interações de longa alcance (Coulomb), com a energia entre duas partículas i e j dada pela expressão:

$$E_{ij} = \frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}} + 4 \epsilon_{ij} \left(\frac{\sigma_{ij}^{12}}{r_{ij}^{12}} - \frac{\sigma_{ij}^6}{r_{ij}^6} \right) \quad (20)$$

onde q_i é a carga parcial do átomo, r_{ij} a distância entre o par de átomos i e j , σ um parâmetro de tamanho e ϵ um parâmetro de energia. Os parâmetros σ e ϵ são definidos para cada tipo de

átomo de acordo com o potencial OPLS. Para descrição da interação entre diferentes tipos de átomos, foi aplicada a regra de combinação de Lorentz-Berthelot para a interação das espécies gasosas entre si e com o sólido:

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}, \epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad (21)$$

Desta forma, é necessário definir os parâmetros q , σ e ϵ para cada átomo do modelo da membrana de acordo com o potencial OPLS. Estes parâmetros são associados a cada “tipo” de átomo classificado de acordo com o seu elemento, hibridização (quantidade de vizinhos) e natureza de seus ligantes (elementos ou grupos funcionais vizinhos). Os átomos da estrutura foram então classificados e foram obtidos os parâmetros de acordo com os seus ligantes apresentados na Tabela 1.

Estas contribuições são aplicadas no LAMMPS com o comando *pair_style lj/cut/coul/long* para definir a contribuição de Lennard-Jones e Coulomb, sendo a contribuição eletrostática de longo alcance definida pelo comando *kpace_style ppm*. Já as regras de mistura são configuradas com os comandos *pair_modify mix arithmetic*.

As espécies gasosas modelados e aplicados nas simulações de permeação foram He, H₂, CO₂, O₂, Ar, N₂, CO, CH₄, C₂H₄ e C₂H₆. Estas espécies foram escolhidas por serem normalmente usadas em testes de permeação experimentais para estudar a permeação de membranas de carbono (FUERTES e CENTENO, 1998; HAMM *et al.* 2017). Estas espécies são normalmente empregadas devido a sua grande importância em diversas aplicações industriais (como por exemplo, separação de O₂/N₂ do ar, remoção de hidrogênio no gás natural H₂/CH₄, ajuste da composição do gás de síntese H₂/CO, separação de olefinas C₂H₄/C₂H₆, entre outros). Também apresentam tamanhos (diâmetros cinéticos) de ordem escalonada e permitem caracterizar a capacidade de separação pelo mecanismo de peneira molecular das membranas obtidas. O tamanho (diâmetros cinéticos) das espécies gasosas empregadas neste trabalhos são apresentadas na Tabela 2. Os valores abrangem um intervalo de tamanhos desde 2,6 Å (do gás He) até 3,80 Å (do gás CH₄).

Tabela 1: Cargas aparentes e parâmetros de interação LJ dos átomos constituintes da membrana de carbono, classificados de acordo com seus ligantes (número e elemento). Ligantes de cada tipo são classificados na forma $n_C C n_H H n_N N n_O O$, onde n_i é o número de átomos de um dado elemento i ligado; por exemplo o carbono grafítico sp^2 tem seu ligante classificado como 3C (3 átomos de carbono vizinhos). Parâmetros retirados de Jorgensen *et al.* (1996).

Elemento	Quantidade			
	vizinhos	q (e-)	ϵ / k_b (K)	σ (Å)
C	3C	0,000	38,27	3,55
C	2C	0,000	38,27	3,55
C	2C 1H	-0,115	38,27	3,55
C	2C 1O	0,470	52,88	3,75
C	2C 1N	0,40	52,88	3,75
C	1C 1H 1N	0,385	35,25	3,55
C	1C 1H 1O	0,450	52,88	3,75
C	1C 1N 1O	0,500	52,88	3,75
C	1C 2H	0,300	38,27	3,55
C	1C 1N	0,450	52,88	3,75
C	1C 1O	0,150	38,27	3,55
H	1C	0,115	15,11	2,42
H	1O	0,435	0,00	0,00
H	1N	0,300	0,00	0,00
N	1C	-0,394	85,62	3,25
N	2C	-0,570	85,62	3,25
N	3C	-0,140	85,62	3,25
N	1C 2H	-0,760	85,62	3,25
N	1C 1H	-0,620	85,62	3,25
N	2C 1H	-0,500	85,62	3,25
O	1C	-0,470	105,76	2,96
O	2C	-0,400	70,51	2,90
O	1C 1H	-0,585	85,62	3,07

Tabela 2: Diâmetros cinéticos dos gases modelados e empregados em simulações de permeação neste trabalho. Diâmetros cinéticos retirados de Rugta *et al.* (2017).

Espécie gasosa	He	H ₂	CO ₂	O ₂	Ar	N ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆
Diâmetro cinético (Å)	2,60	2,89	3,30	3,46	3,50	3,64	3,75	3,80	3,75	2,60

Na modelagem das espécies He, H₂, CO₂, O₂, N₂, CO e CH₄ foram aplicados os modelos e parâmetros apresentados por Jiao e Xu (2015) em estudos de simulações de transporte, apresentados na Tabela 3. Enquanto que o modelo para a espécie Ar é apresentado na Seção 6.3 .

Há diferentes números de sítios de interação para os modelos de gases empregados. Os gases He e CH₄, foram descritos por um único sítio, sendo que para este último se utiliza uma representação de átomos unidos, tal que os átomos de C e H são incorporados em apenas uma

esfera de interação. Para descrição dos gases CO₂, H₂, N₂ e O₂, utilizou-se um modelo de três sítios, sendo que os três gases diatômicos foram representados por um modelo com um sítio extra, localizado no centro de massa da molécula, permitindo uma representação da polarização eletrônica da molécula. As ligações químicas entre os átomos destas moléculas foram mantidas rígidas, com o comprimento destas especificado na Tabela 3. Nesta metodologia as moléculas são corpos rígidos compostos pelos átomos com as ligações químicas rígidas, sendo que a força resultante no corpo rígido é a soma das forças atuando nas partículas que o compõem, e, a cada passo de tempo, as coordenadas, velocidades e orientações das partículas são atualizadas de acordo com o movimento do corpo rígido.

Para a integração das equações do movimento e controle de temperatura dos gases sem ligações rígidas foi utilizado o comando *fix nvt*, enquanto que para as moléculas rígidas foi utilizado o comando *fix rigid/nvt* (que emprega o algoritmo para corpos rígidos apresentado por Kamberaj, Low e Neal (2005)). Para ambos algoritmos de integração e todas as simulações de permeação de gases foi utilizada uma constante de amortecimento para controle da temperatura (T_{damp}) de 100 fs e um passo de tempo de integração (*timestep*) de 1 fs.

Tabela 3: Parâmetros de interação (cargas e parâmetros LJ) aplicados na modelagem das moléculas de gás. CM = centro de massa. Parâmetros retirados de Jiao e Xu (2015).

Molécula de Gás	Sítio	q (e-)	ϵ / k_b (K)	σ (Å)	Massa molar	Ligação interna (Å)
He	He	0,000	10,22	2,280	4,0026	
H ₂	H	+ 0,468	0,00	0,000	1,0079	H-H
	CM*	- 0,936	36,70	2,958	0,0000	0,740
CH ₄	CH ₄	0,000	147,90	3,730	16,0425	
CO ₂	C	+ 0,700	27,00	2,800	12,0107	C=O
	O	- 0,350	79,00	3,050	15,9994	1,160
CO	C	+ 0,107	52,88	3,430	12,0107	C=O
	O	- 0,107	30,21	3,120	15,9994	1,14
N ₂	N	- 0,482	36,00	3,310	14,0067	N=N
	CM*	+ 0,964	0,00	0,000	0,0000	1,110
O ₂	O	- 0,123	49,05	3,013	15,9994	O=O
	CM*	+ 0,246	0,00	0,000	0,0000	1,410

Para a modelagem dos gases etano e eteno foi aplicado um modelo mais complexo, incluindo as contribuições intramoleculares para modelagem de moléculas orgânicas, segundo

o potencial OPLS. Para a modelagem destas duas espécies foram aplicadas as contribuições intermoleculares de Coulomb e Lennard-Jones, já apresentadas, e contribuições intramoleculares de ligação química descrevendo ângulo entre três átomos, torsão de diedro de quatro átomos e torsão de diedro impróprio. As equações destas contribuições são apresentadas a seguir:

$$E_{OPLS} = E_{LJ} + E_{coulumb} + E_{ligação} + E_{angulo} + E_{torsão\ diedro} + E_{diedro\ impróprio} \quad (22)$$

$$E_{ligação} = \sum K_e (r - r_{eq})^2 \quad (23)$$

$$E_{angulo} = \sum K_\theta (\theta - \theta_{eq})^2 \quad (24)$$

$$E_{torsao\ diedro} = \sum \frac{V_1^i}{2} [1 + \cos(\phi_i)] + \frac{V_2^i}{2} [1 - \cos(2\phi_i)] + \frac{V_3^i}{2} [1 + \cos(3\phi_i)] \quad (25)$$

$$E_{diedro\ impróprio} = \sum K_{impróprio} [1 + d \cos(n\phi)] \quad (26)$$

Os parâmetros aplicados no LAMMPS para estas contribuições são apresentados na Tabela 4, obtidos da publicação original do OPLS. Quando não foram fornecidos neste, foram aplicados os parâmetros do campo de força CHARMM (MACKERELL *et al.*, 1998), como indicado por Jorgensen *et al.* (1996). Estas foram calculadas com os seguintes comandos: *bond_style harmonic*, *angle_style harmonic*, *dihedral_style opls* e *improper_style cvff*, respectivamente às contribuições apresentadas.

Tabela 4: Parâmetros de interação aplicados na modelagem dos gases etano e eteno. Obtidos de Jorgensen *et al.* (1996) e Mackerell *et al.*(1998).

Parâmetros não ligantes				
Molécula	Átomo	q (e-)	ϵ / k_b (K)	σ (Å)
Etano	C	-0,180	33,21	3,50
	H	0,060	15,10	2,50
Eteno	C	-0,230	38,25	3,55
	H	0,115	15,10	2,42
Ligações químicas				
Molécula	Par de átomo	K_e (eV)	R_{eq} (Å)	
Etano	C-C	11,606	1,529	
	C-H	14,744	1,090	
Eteno	C=C	23,800	1,330	
	C-H	14,700	1,100	
Ângulos internos				
Molécula	Composição	K_θ (eV)	Θ_{eq} (°)	
Etano	H-C-C	1,626	107,7	
	H-C-H	1,431	107,8	
Eteno	H-C=C	1,520	120,5	
	H-C-H	1,520	119,0	
Diedros				
Molécula	Componentes	V1	V2	V3
Etano	H-C-C-H	0	0,0000	0,0138
Eteno	H-C=C-H	0	0,6071	0,0000
Diedros Impróprios				
Molécula	Componentes	K (eV)	d	n
Eteno	H-C=C(-H)	0,65	-1	2

CAPÍTULO IV – Simulações reativas da pirólise de polieterimida

Neste capítulo serão apresentados os resultados da análise do processo de pirólise de PEI usando simulações de dinâmica molecular reativa. Estas foram conduzidas sob variadas temperaturas e densidades iniciais, e analisadas em detalhes para entender melhor o processo de transformação PEI → CMSM e a dependência das propriedades finais do material formado com as condições de processamento.

Detalhes das simulações desenvolvidas e das análises quantitativas e qualitativas realizadas para interpretação dos resultados foram apresentados na seção de metodologia (especificamente Seção 3.1). Os resultados são apresentados inicialmente com uma visão geral do processo de transformação e das características estruturais do material carbonáceo formado (Seção 4.1). Análises quantitativas são apresentadas na Seção 4.2, buscando fornecer informações detalhadas sobre as características composicionais e estruturais dos materiais formados ao longo do tempo de processamento e avaliar como estas são afetadas pela temperatura de pirólise e densidade inicial. Parâmetros associados à porosidade do material final são apresentados e discutidos na Seção 4.3. Uma análise das trajetórias buscando identificar os principais mecanismos de reação envolvidos no processo é feita na Seção 4.4. Por fim, uma discussão coletiva dos resultados obtidos e sua relação com trabalhos experimentais reportados na literatura é feita na Seção 4.5, validando nossas observações e fornecendo um maior entendimento sobre as tendências geralmente reportadas nestes trabalhos.

4.1 Acompanhamento geral do processo, formação da estrutura e principais características

A Figura 49(a-d) mostra imagens instantâneas de uma simulação MD representativa ($T_p = 2750$ K, $\rho_i = 0,85$ g/cm³) nos estágios inicial, intermediário e posterior. Mudanças significativas podem ser observadas no sistema, partindo de uma distribuição homogênea de cadeias poliméricas e evoluindo a coexistência de fragmentos menores, moléculas de gás e

uma matriz sólida contínua dentro da caixa de simulação. A Figura 49(e) mostra o número de átomos de cada elemento na maior espécie presente no sistema (relacionado ao tamanho e composição da matriz sólida emergente) em função do tempo, no qual o tempo de ocorrência dos sistemas representados na Figura 49(a-d) são indicados.

O estágio inicial (de 0,0 a 0,5 ns, conforme ilustrado na Figura 49(a)) é caracterizado por cadeias poliméricas emaranhadas de mesmo tamanho. À medida que o sistema é aquecido, as cadeias poliméricas começam a se quebrar (começando em 0,5 ns) e radicais menores são formados, como pode ser visto pela diminuição repentina do tamanho das maiores espécies do sistema mostradas neste momento na Figura 49(e) (que correspondem ao tamanho de uma cadeia polimérica inicial). Esse efeito também pode ser visualizado na Figura 49(g), que mostra o número total de espécies contendo de 4 a 60 átomos de C em função do tempo (as cadeias poliméricas iniciais com 8 monômeros contêm 296 átomos de C). Esta é a faixa de tamanho típica para os radicais gerados, como também mostrado na análise de espectroscopia de massa da pirólise de PEI (CARROCCIO, PUGLISI e MONTAUDO, 1999), que observou predominância de espécies de 18-830 amu nas temperaturas de 520-620 °C (faixa tipicamente utilizada em pirólise). Exemplos de radicais representativos de vários tamanhos (de 77 a 923 amu) formados neste estágio são apresentados na Figura 50. Este número de radicais começa de zero até um valor máximo após o aumento da temperatura (em torno de 0,7 ns), após começa a cair lentamente, ao mesmo tempo que moléculas de gás estáveis também começam a se formar. Um exemplo representando este estágio é apresentado na Figura 49(b).

À medida que a temperatura se estabiliza na T_p , uma estrutura maior começa a emergir, crescendo continuamente através da coalescência de radicais formados a partir da degradação das cadeias poliméricas e adição de fragmentos menores (como será explicado em mais detalhes adiante). A partir daqui, referimo-nos a esta estrutura como a "maior espécie" ou "maior estrutura" - "LS". A Figura 49(c) mostra uma configuração representativa neste estágio. Como visto na Figura 49(e), o tamanho do maior fragmento aumenta monotonicamente com o tempo e se estabiliza em um alto valor, acompanhado por uma diminuição no número de radicais reativos apresentados na Figura 49(g). Nos últimos estágios (próximo a 10 ns), há uma coexistência de uma matriz sólida estável (a LS) e moléculas menores, como pode ser visto no instantâneo da Figura 49(d).

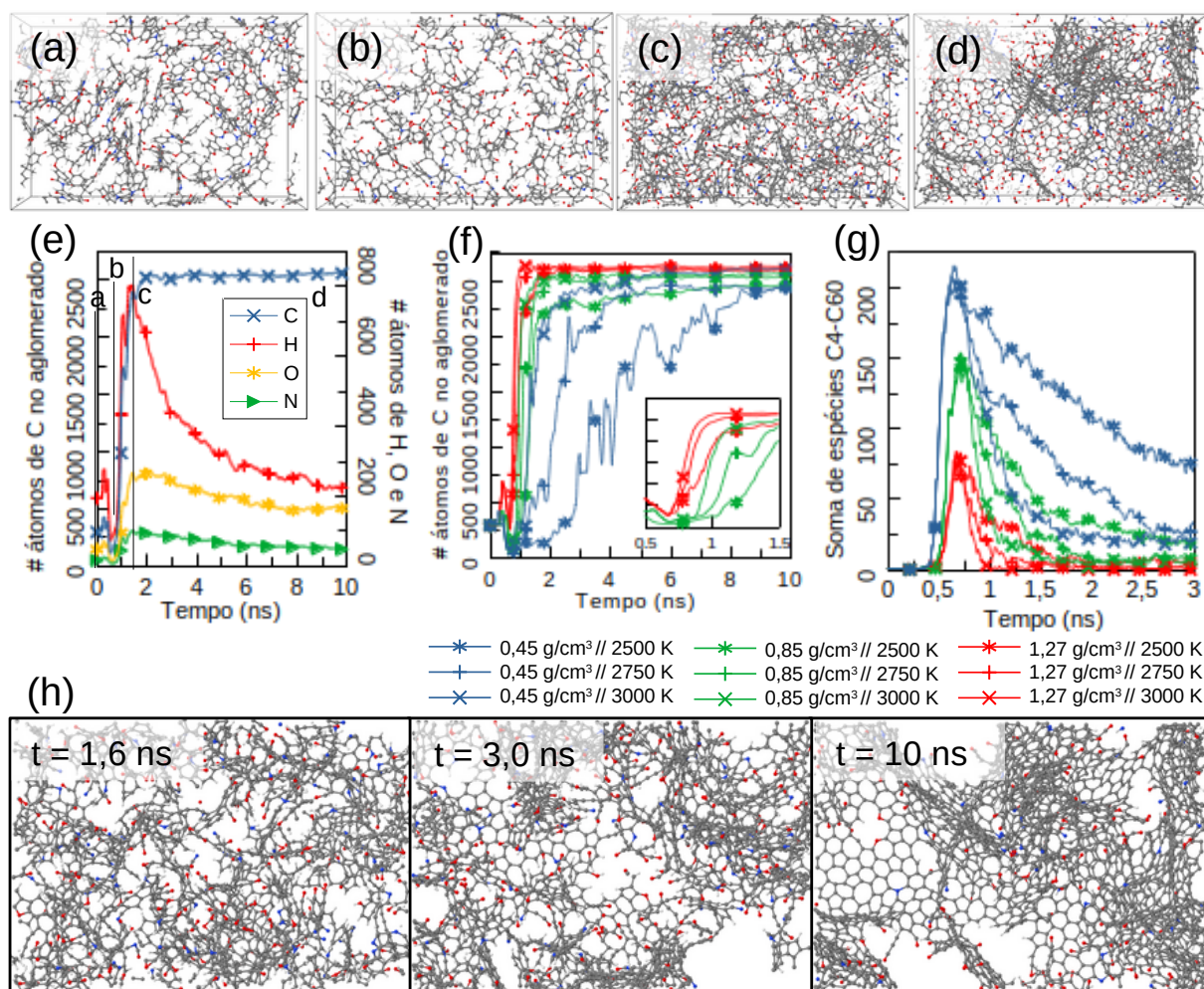


Figura 49: Configurações típicas do sistema em diferentes estágios - (a) inicial, (b,c) intermediário e (d) final (temperatura de pirólise de 2750 K e densidade inicial de 0,85 g/cm³). (e) Número de átomos de cada elemento na maior espécie em função do tempo para a mesma condição. (f) Número de átomos de C na maior espécie (inserção em (f) correspondem a uma visão ampliada da parte superior das curvas para as duas maiores densidades) e (g) número de espécies intermediárias contendo de 4 a 60 átomos de C em função do tempo para condições variadas ($\rho_i // T_p$) (conforme descrito na legenda inferior). (h) Sequência de imagens da maior espécie (as demais espécies foram retiradas) em 1,6, 3,0 e 10 ns, ilustrando o crescimento e organização da estrutura. As esferas cinza, azul, vermelha e branca denotam átomos de carbono, nitrogênio, oxigênio e hidrogênio.

A evolução estrutural da LS é vista mais claramente na Figura 49(h) (moléculas de gás e radicais reativos menores foram removidas para maior clareza). Inicialmente a interação entre os radicais leva à formação de aglomerados desordenados com ramificações. Com o passar do tempo, estes se conectam e mais radicais gerados se ligam às suas bordas aumentando o tamanho da espécie; uma série de rearranjos atômicos induz uma organização

no material, formando pequenos domínios gráfiticos. Esses planos gráfiticos contêm alguns defeitos e podem se curvar dentro da caixa de simulação, formando domínios (planos de pequena dimensão) localmente empilhados, típicos do grafite turboestrático; a curvatura desses planos é induzida pela presença de anéis com 5, 7 e 8 membros.

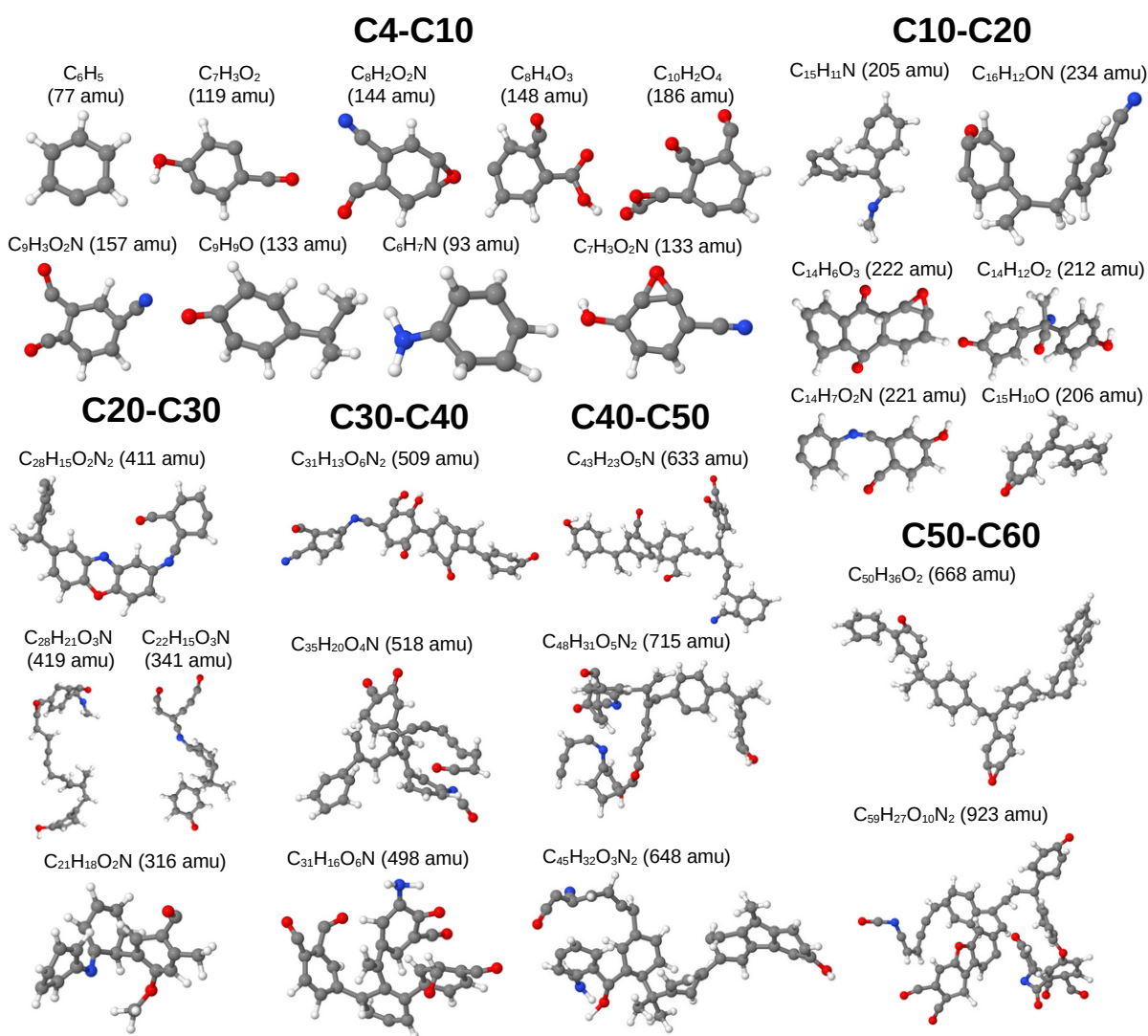


Figura 50: Exemplos de radicais representativos formados na primeira etapa da pirólise (na condição de 2750 K e 0,85 g/cm³ no instante 0,75 ns), contendo um número variado de átomos de C (representando as faixas utilizadas no histograma da Figura 49).

Moléculas de gás são liberadas continuamente, interagindo constantemente com a LS, adicionando e removendo heteroátomos a ela. Os fragmentos gerados no início também contêm tais átomos, introduzindo-os na LS em sua formação inicial. Como resultado desse equilíbrio, o número de heteroátomos (O, N, H) aumenta nos estágios iniciais e diminui em

direção a um valor constante no final, como visto na Figura 49(e). A presença dos átomos de hidrogênio são típicos de bordas e são liberados como resultado do crescimento contínuo dos domínios grafíticos, sofrendo as mudanças mais significativas ao longo do processo. Nitrogênio e oxigênio estão presentes como grupos funcionais nas bordas ou dentro dos planos como defeitos nos domínios grafíticos. É importante notar também que, à medida que a pirólise evolui, o sistema torna-se mais heterogêneo (matriz sólida cercada por regiões contendo moléculas de gás e espécies reagentes menores); portanto, a densidade inicial ρ_i representa uma densidade média sobre toda a caixa de simulação nas etapas posteriores, considerando que os átomos de C estão concentrados em regiões específicas do sistema.

A discussão acima corresponde a um cenário genérico e típico das simulações, mas mudanças quantitativas são vistas de acordo com a temperatura de pirólise e densidades iniciais. Por exemplo, as Figuras 49(f) e (g) mostram o número de átomos de C na LS e o número de radicais C4-C60 em função do tempo para todas as condições estudadas. Além disso, histogramas mostrando a distribuição de tamanho de radicais reativos dentro dessa faixa são apresentados na Figura 51. Observa-se o mesmo comportamento qualitativo discutido nos parágrafos anteriores, mas a taxa de crescimento da LS e os tamanhos finais diferem para cada condição aplicada. O uso de temperaturas mais altas e densidades iniciais mais altas levam a taxas de crescimento mais rápidas (tempos mais curtos para atingir o tamanho final). Como visto nas Figuras 49(g) e 51, T_p e ρ_i também afetam o número total e distribuição de tamanho relativo de espécies reativas geradas em estágios anteriores. Um número menor de radicais é formado em densidades maiores, mas muitos deles têm tamanhos maiores (provavelmente devido ao contato mais frequente entre essas espécies, favorecendo a coalescência em vez de uma maior degradação); em baixas densidades, a degradação contínua é favorecida, levando à produção de mais radicais com tamanhos menores. Temperaturas mais altas aceleram o desaparecimento desses radicais por meio da aglomeração, aumentando a taxa de crescimento do LS conforme mencionado acima. Essas diferenças na distribuição de tamanho e dinâmica de formação e agrupamento de radicais resultam em mudanças no tamanho e extensão dos planos grafíticos formados sob diferentes condições de processo, conforme discutido nos próximos parágrafos. Diferenças significativas nas características estruturais e composicionais também foram observadas, conforme discutido na próxima seção.

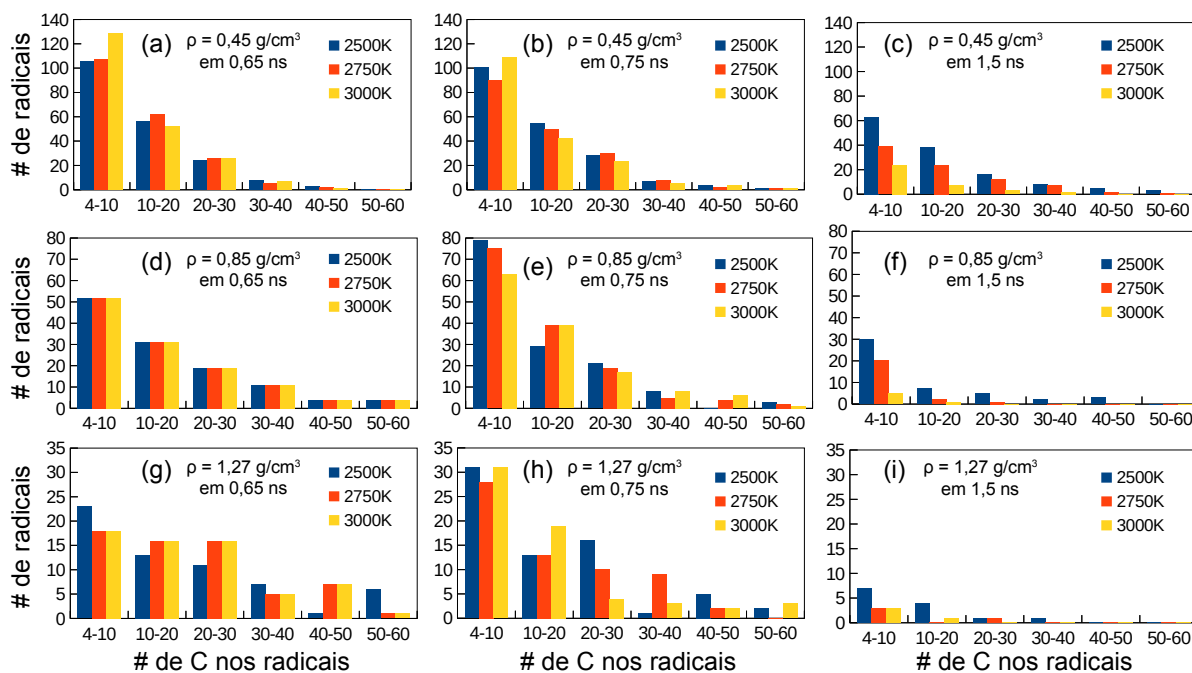


Figura 51: Histogramas mostrando o número instantâneo de radicais reativos com tamanhos dentro de faixas específicas (expresso pelo número de átomos de C: de 4 a 10 C, 10 a 20 C, etc.) para simulações em todas as condições de pirólise (T_p , ρ_i), medidas a 0,65 ns, 0,75 ns (antes e próximo ao pico observado na Figura 49(g) e 1,5 ns (após o número de espécies reativas diminuir do máximo).

Nas Tabelas 5 e 6 são apresentados os parâmetros cinéticos estimados para diferentes variáveis em simulações em variadas condições (ρ_i // T_p) com modelos apresentados na Seção 3.1.5 e Figura 42. Estes modelos foram estimados para as seguintes variáveis: tamanho da LS, frações molares de C e H da LS, número total de moléculas gasosas formadas, fração relativa de sítios C específicos 3C0X e 2C1X e total de anéis formados.

Para a quantidade de átomos de C na LS pode-se confirmar com os valores da constante cinética que maiores temperaturas e densidades aceleram a aglomeração dos intermediários em uma maior espécie. Assim como, confirma o efeito em outras variáveis apresentadas, que serão discutidos mais adiante no texto.

Configurações de estruturas obtidas da pirólise de PEI em condições selecionadas (T_p , ρ_i) são apresentadas na Figura 52(a-c). A configuração dos sistemas completos (sem retiradas das moléculas e com tamanho original da caixa de simulação) obtidos no final da pirólise (10 ns) para todas as condições testadas são apresentados na Figura 53. A estrutura representada na Figura 52(a) é típica daquelas obtidas em densidades e temperaturas iniciais mais baixas (2500 K e $0,45 \text{ g/cm}^3$ neste caso), caracterizada como um aglomerado de carbono

com muitas ramificações e altamente poroso; os planos formados com ordenamento gráfico local são relativamente menores em comparação aos formados em condições opostas. Quando a temperatura aumenta, os planos tornam-se maiores e mais ordenados como visto na Figura 52(b) (obtido a 3000 K e 0,45 g/cm, diminuindo os defeitos destes e tornando-se mais fechados (menor porosidade). Em maior T_p e maior ρ_i , as estruturas formadas apresentam planos contínuos interconectados ainda maiores, ocupando uma extensão maior da caixa de simulação, como visto na Figura 52(c).

Tabela 5: Parâmetros cinéticos estimados para curvas dinâmicas referentes à evolução do tamanho e composição da LS e do total de espécies gasosas formadas em simulações em variadas condições ($\rho_i // T_p$).

ρ_i (g/cm ³)	T_p (K)	# átomos de C na LS		Formação total de moléculas gasosas		Fração molar de C na LS		Fração molar de H na LS	
		k (ps) *10 ³	y ₀	k (ps) *10 ³	y ₀	k (ps) *10 ⁴	y ₀	k (ps) *10 ⁴	y ₀
1,27	2500	3,02	2610	0,62	680,28	3,40	0,81	4,62	0,71
1,27	2750	5,57	2604	1,20	737,41	5,50	0,86	6,92	0,81
1,27	3000	8,16	2591	2,10	787,66	7,90	0,89	9,74	0,85
0,85	2500	1,59	2556	0,42	711,70	3,40	0,78	2,16	0,71
0,85	2750	2,87	2544	0,71	837,68	5,30	0,85	3,88	0,81
0,85	3000	4,67	2516	1,20	865,95	7,90	0,87	5,84	0,84
0,45	2500	0,36	2567	0,32	680,13	3,40	0,75	1,06	0,74
0,45	2750	0,71	2474	0,53	890,63	4,00	0,86	2,90	1,01
0,45	3000	1,90	2399	0,95	912,87	7,00	0,87	4,00	0,84

Tabela 6: Parâmetros cinéticos estimados para curvas dinâmicas referentes à evolução da fração de sítios de carbono 3C0X e 2C1X e do total de anéis formados em simulações em variadas condições ($\rho_i // T_p$).

ρ_i (g/cm ³)	T_p (K)	C-3C0X		C-2C1X		Formação total de anéis de 5, 6, 7 e 8 átomos	
		k (ps) *10 ⁴	y ₀	k (ps) *10 ⁴	y ₀	k (ps) *10 ⁴	y ₀
1,27	2500	4,62	0,71	4,60	0,21	5,76	833,87
1,27	2750	6,92	0,81	8,20	0,14	7,08	974,43
1,27	3000	9,74	0,85	13,00	0,10	9,43	1040,31
0,85	2500	2,16	0,71	4,50	0,23	3,93	741,3
0,85	2750	3,88	0,81	7,50	0,14	4,67	943,31
0,85	3000	5,84	0,84	13,00	0,11	6,51	982,58
0,45	2500	1,06	0,74	4,00	0,26	1,18	847
0,45	2750	2,90	1,01	7,10	0,14	1,98	1094,34
0,45	3000	4,00	0,84	14,00	0,12	3,46	1002,48

As diferenças no tamanho e ordenação dos planos de acordo com as condições de pirólise aplicadas podem ser observadas mais detalhadamente nas configurações de simulação apresentadas na Figura 53. Densidades e temperaturas iniciais mais altas geraram sólidos mais uniformes distribuídos continuamente pela caixa, apresentando planos gráficos maiores, enquanto as condições opostas favoreceram a formação de aglomerados gráficos de tamanho médio, interligados por domínios e cadeias de carbono mais estreitos. Essas diferenças podem estar diretamente relacionadas ao efeito de T_p e ρ_i na dinâmica de formação e agrupamento de

radicais discutida no parágrafo anterior, e melhor compreendida pela análise quantitativa apresentada na Seção 4.2 e mecanismos de reação discutidos na Seção 4.4. Densidades maiores favorecem a presença de radicais reativos maiores (já contendo anéis aromáticos), e o contato mais frequente entre os radicais e entre o sólido formado e as espécies reativas nesta condição favorece o crescimento de planos grafíticos maiores.

Um destaque de partes das estruturas da Figura 52(a-c) são dados logo abaixo de cada estrutura (como indicado por setas coloridas e quadros) e mostram detalhes típicos da morfologia e composição dos materiais carbonáceos. Eles são caracterizados principalmente pela presença de planos grafíticos desenvolvidos, como já mencionado, que são planares em algumas regiões, mas podem se dobrar para formar bifurcações ou planos localmente empilhados com orientação turboestrática (que podem ser caracterizados como poros, com tamanho associado ao espaçamento interplanar). Esses planos contêm defeitos em seu interior, como poros adicionais de formas variadas e grupos funcionais oxigenados e nitrogenados. Esses grupos funcionais também estão presentes (e principalmente concentrados) nas bordas destes planos. Além disso, pequenos domínios lineares de C-C são vistos em alguns casos (principalmente em baixas densidades), consistindo em estruturas intermediárias que geralmente são convertidas em anéis (como discutido posteriormente), mas podem estar presentes no material final devido à reação incompleta. A Figura 52(d) mostra uma visão mais próxima de um dos domínios, exemplificando e rotulando todas as características estruturais e composicionais que serão discutidas nas próximas seções do ponto de vista quantitativo (como anéis de tamanhos variados, sítios de carbono com hibridização variada e grupos funcionais típicos).

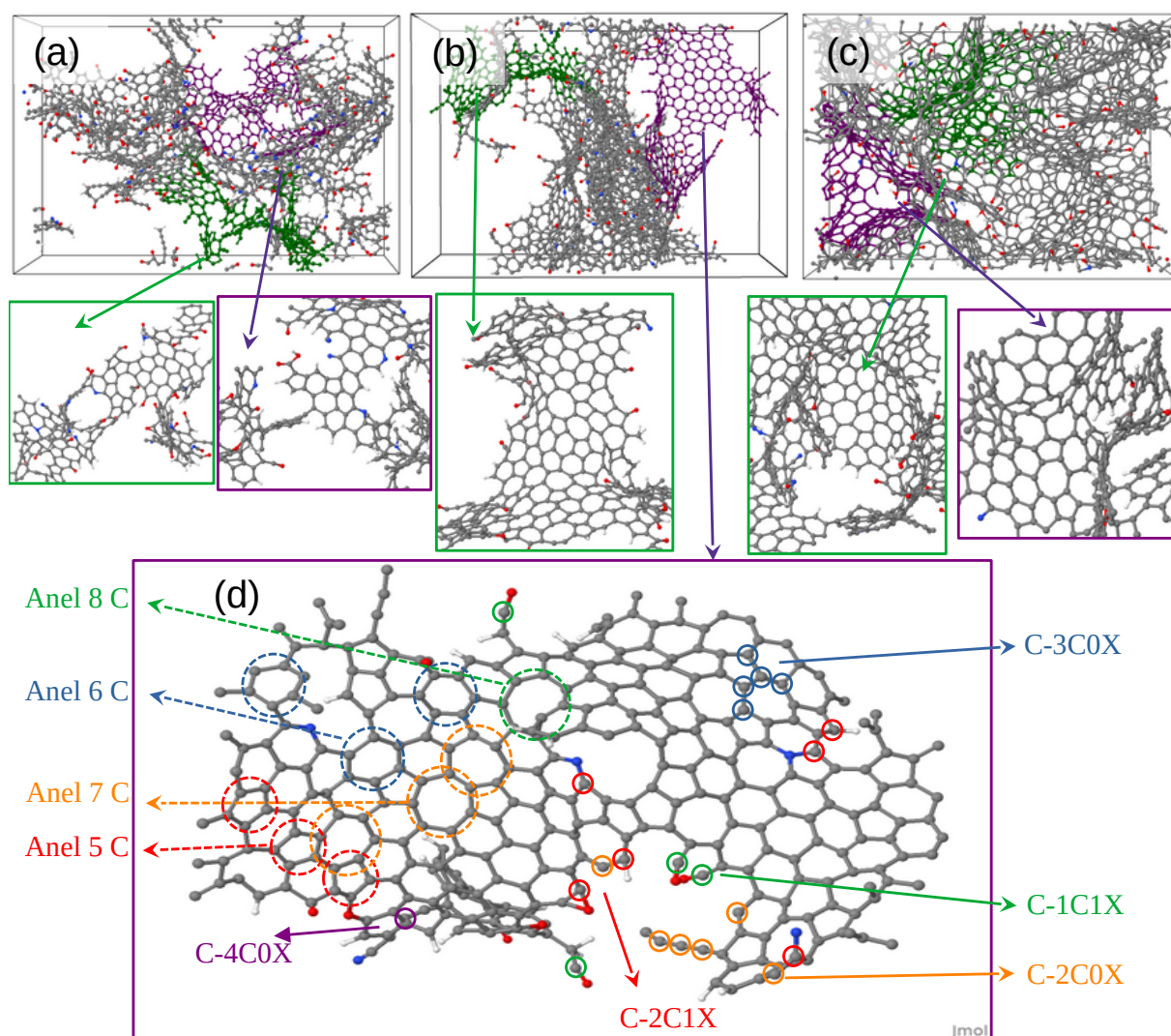


Figura 52: Estrutura atômica de estruturas carbonáceas formadas ao final das simulações (após 10 ns) em (a) $T_p = 2500 \text{ K} / \rho = 0,45 \text{ g/cm}^3$, (b) $T_p = 3000 \text{ K} / \rho = 0,45 \text{ g/cm}^3$, (c) $T_p = 3000 \text{ K} / \rho = 1,27 \text{ g/cm}^3$, ilustrando suas características estruturais mais comuns. Os quadros abaixo correspondem a visualizações ampliadas dos átomos coloridos em (a-c), conforme indicado pelas setas das mesmas cores. Os rótulos em (d) estão associados à classificação dos átomos e anéis de C utilizados na análise quantitativa (definida na Seção 4.2.3).

Uma análise quantitativa detalhada das características mencionadas ao longo da simulação ajuda a entender as principais diferenças entre os materiais formados nas diversas condições do processo, bem como a evolução da estrutura da LS ao longo do processo. A próxima seção apresentará uma série de parâmetros associados a esses recursos e fornecerá uma análise abrangente de sua dependência com as condições de pirólise.

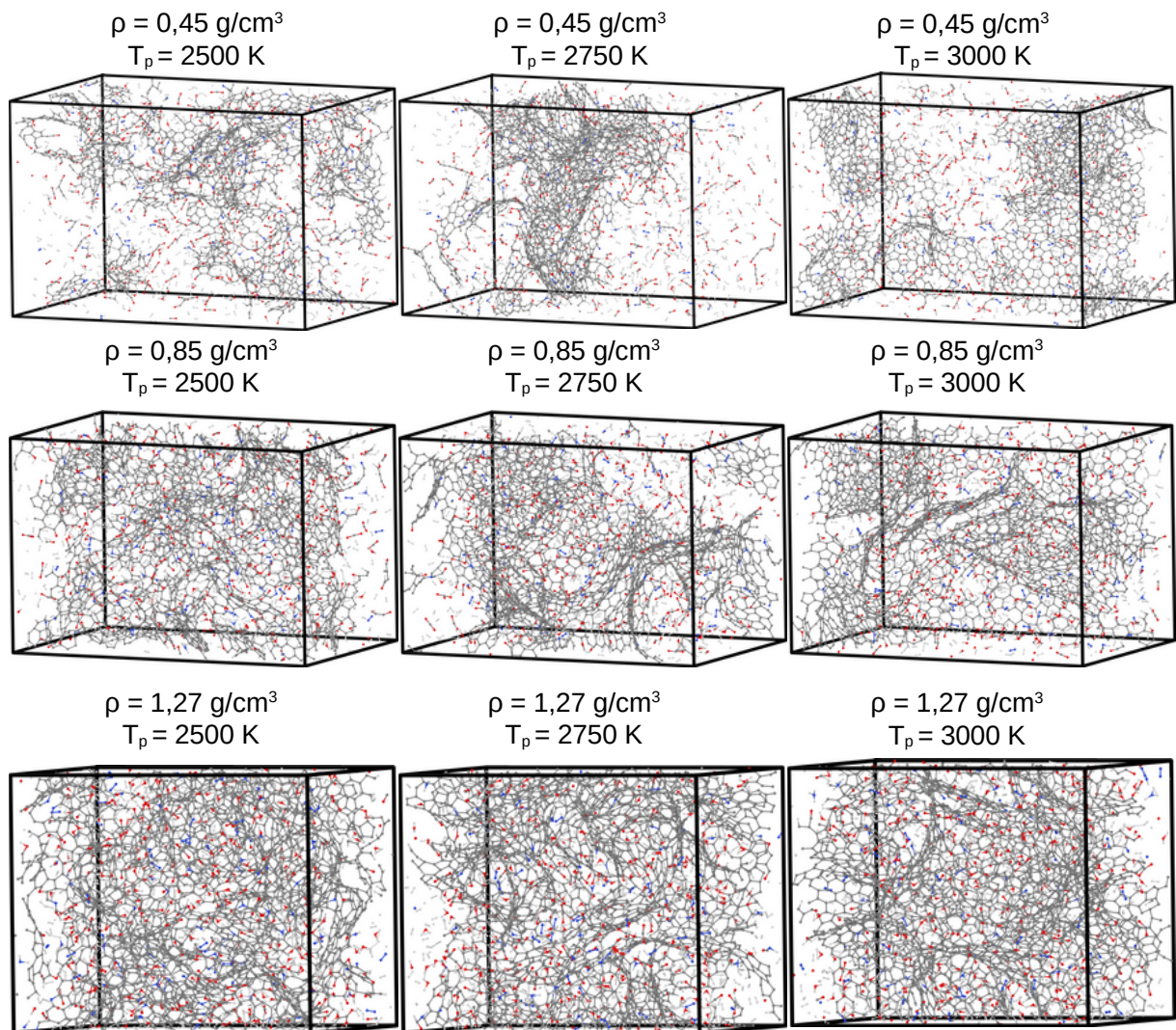


Figura 53: Configurações dos sistemas completos obtidos no final da pirólise (10 ns) para todas as condições avaliadas.

4.2 Análise quantitativa da formação da estrutura

Uma análise quantitativa detalhada das características estruturais e composicionais do material formado (como discutido na seção anterior) foi realizada ao longo das simulações para todas as condições de pirólise (T_p , ρ_i), com o objetivo de ajudar a entender as principais diferenças entre materiais formados em condições de processo variadas, bem como a evolução da estrutura da LS ao longo do processo. As próximas subseções apresentam uma série de parâmetros quantitativos associados a esses recursos (a maioria deles ilustrados na

Figura 52(d)) calculados conforme explicado na Seção 3.1.5, e buscam fornecer uma análise abrangente de sua dependência com as condições de pirólise.

4.2.1 Análise composicional

A evolução do tamanho da LS (expresso pela quantidade de átomos de C) já foi mostrada na Figura 49(f) e discutida na Seção 4.1. Uma métrica complementar é a fração molar (porcentagem atômica) de cada elemento na LS, que são apresentadas para todas as condições estudadas na Figura 54(a-d). Vale ressaltar que não apenas o tamanho da LS aumenta com o tempo, mas também a fração de C, atingindo valores entre 0,74-0,90 (em comparação com 0,535 do polímero precursor PEI), dependendo das condições de processamento. Consequentemente, a fração de heteroátomos diminui com o tempo; esta diminuição é mais significativa para o H (começando de 0,35 no polímero original até 0,05 - 0,17, ao final da simulação).

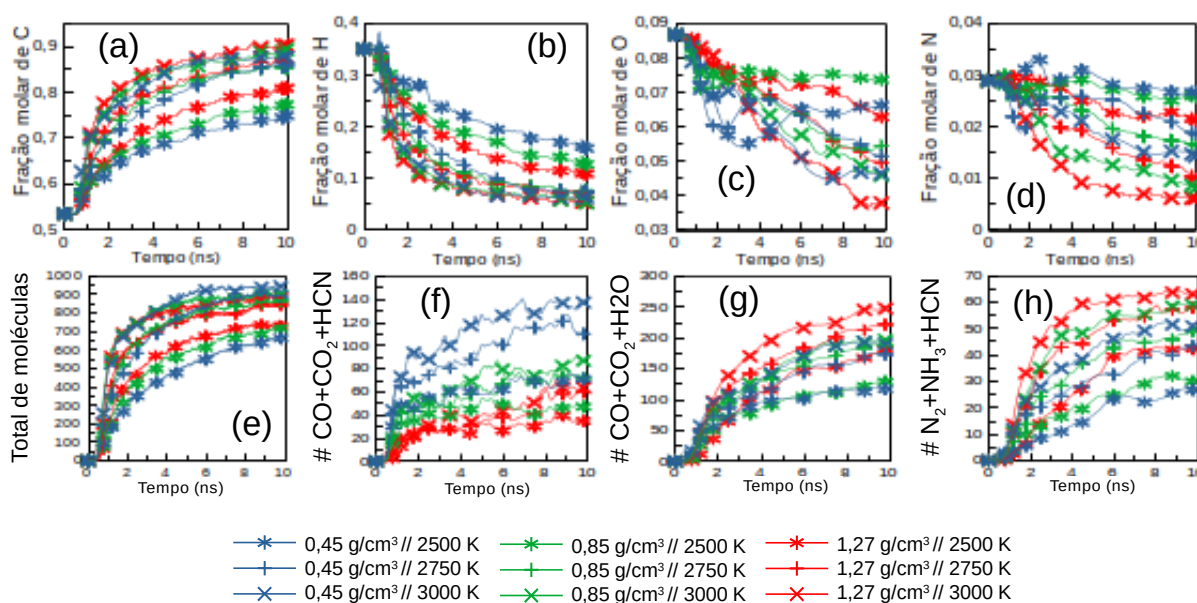


Figura 54: Evolução temporal de diversas variáveis relevantes, para simulações em diferentes densidades e temperaturas (ρ_i // T_p): (a-d) fração atômica de C, H, O e N na LS; (e) número total de moléculas de gás formadas; (f-h) soma das moléculas de gás formadas contendo C, O e N, respectivamente.

As frações mais altas de C na LS estão fortemente relacionadas com as frações mais baixas de H como visto na Figura 54(a-b). A fração de C (H) na LS é maior (menor) quando a pirólise é realizada em maior T_p . O efeito de ρ_i não é tão forte, mas para o mesmo T_p , quanto

maior a densidade inicial, maior (menor) a quantidade de C (H). Essas tendências estão relacionadas ao maior grau de grafitação e maior tamanho da LS nessas condições (como as vistas na Figura 52), porque os átomos de H precisam ser removidos das bordas da estrutura para permitir o crescimento contínuo do aglomerado.

Para O e N (Figura 54(c-d)), ocorrem mudanças na composição, mas não tão significativas quanto em H (de 0,086 e 0,029 no PEI para 0,075-0,020 e 0,030-0,005 na LS, respectivamente), e em menor T_p , as frações molares finais são próximas àquelas do polímero precursor. Gráficos análogos para essas simulações expressos em fração mássica são apresentados na Figura 55, mostrando que o material final contém 84-94% de carbono, 5-11% de oxigênio e menos de 4% e 2% de N e H, respectivamente. As faixas de composição observadas para cada elemento estão de acordo com as medições experimentais de CMSMs baseados em PEI pirolisada (SEDIGH *et al.*, 1999; HAMM *et al.*, 2017) (estas comparações serão melhor discutidas na Seção 4.5).

4.2.2 Formação de moléculas de gás

A conversão do polímero precursor para a nova matriz carbonácea é acompanhada da formação de moléculas de gás estáveis, formadas da liberação de átomos do material sólido. As moléculas de gás mais comuns observadas nas simulações são H_2 , H_2O , CO, CO_2 , N_2 , HCN e NH_3 . A liberação dessas espécies durante a pirólise foi relatada em vários estudos experimentais com PEI (BARBOSA-COUTINHO *et al.*, 2003; CARROCCIO, PUGLISI e MONTAUDO, 1999) e outras poliimididas (HOU *et al.*, 2022). As curvas para o número de moléculas formadas de cada espécie individual ao longo do processo são apresentadas na Figura 56.

O número total de moléculas de gás formadas ao longo do processo é apresentado na Figura 54(e). Há um aumento monotônico, aproximando-se de um valor constante, com taxas de formação mais altas logo após o início da pirólise, indicando uma grande formação de espécies na degradação do polímero. Um maior número de moléculas é formado em maiores T_p para a mesma densidade inicial, seguindo a tendência observada para fração de C na LS, discutido na seção anterior. O mesmo pode ser inferido a partir das constantes cinéticas aparentes para a formação de moléculas de gás vistas na Tabela 5. O efeito da densidade em um mesmo T_p não é tão forte, porém em T_p variados há mudanças no efeito da aplicação de densidades maiores, como exemplificado a seguir.

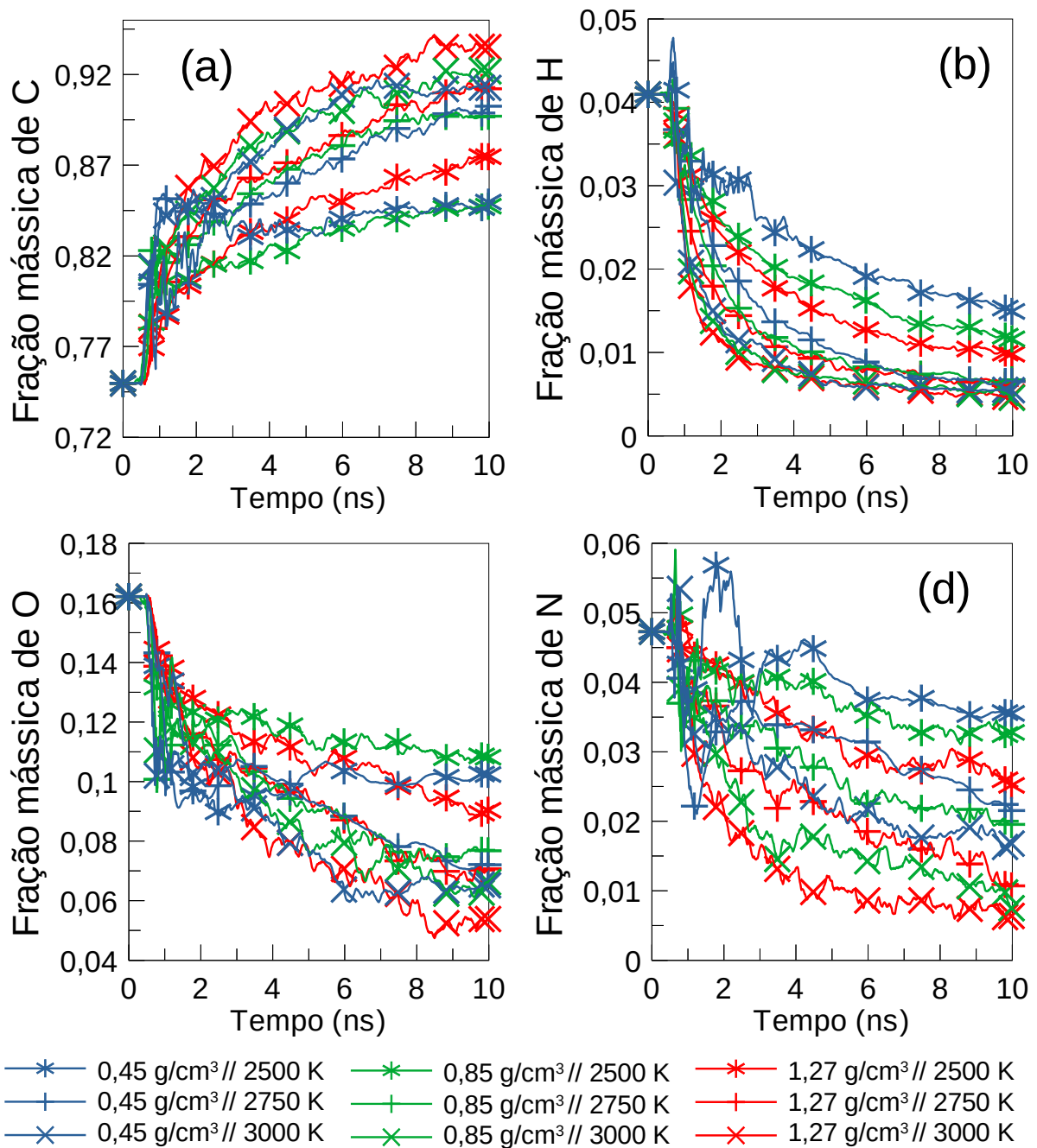


Figura 55: Evolução temporal da fração mássica de C, H, O e N na LS para simulações em diferentes densidades e temperaturas (ρ_i // T_p).

Em $T_p = 2500$ K, uma maior densidade de polímero leva a um maior número de moléculas formadas, enquanto em temperaturas mais altas, a tendência é oposta. Isso sugere que em baixas T_p , a maior densidade promove um contato mais frequente entre as moléculas do gás e a superfície sólida, induzindo um maior número de reações que resultam na liberação

de heteroátomos. Porém, quando T_p é maior, as taxas de reação em geral são aceleradas e mais moléculas são geradas, mas densidades maiores podem dificultar a formação de gases, devido ao confinamento e menor espaço disponível para as moléculas de gás ocuparem, semelhante ao observado na pirólise de outros materiais carbonáceos sob altas pressões (DA SILVA *et al.*, 2018). Portanto, um equilíbrio entre o efeito da temperatura (cinética) e o confinamento (equilíbrio, devido ao menor volume disponível para os gases) definem o número de moléculas liberadas. O número de moléculas liberadas afeta diretamente a quantidade de O e N na LS, bem como seu tamanho, conforme discutido a seguir.

A dinâmica de formação das moléculas de gás é ditada principalmente pelo número de moléculas de H_2 liberadas, como visto na Figura 56 (que corresponde a ~70% do total de moléculas formadas, e é diretamente relacionado à porcentagem de H na LS, discutida na Seção 4.2.1). Átomos de H são liberados especialmente das bordas do sólido durante seu crescimento, o que permite que ele incorpore novos fragmentos ou sofra reconstrução da borda. Além da quantidade, a composição das moléculas de gás liberado muda de acordo com as condições empregadas. Embora a densidade inicial afete moderadamente o número total de moléculas formadas em determinado T_p (em comparação ao efeito de T_p na formação destas), ela desempenha um papel importante na taxa de formação de cada espécie.

Átomos de carbono são liberados dos fragmentos reativos e sólidos como as moléculas estáveis CO, CO₂ e HCN; quanto maior a sua quantidade, menor a quantidade de C incorporado na LS. A Figura 54(f) mostra a soma dessas moléculas liberadas em função do tempo. Sua formação é maior em baixas densidades e altas temperaturas, de acordo com os resultados da Figura 49(f), ou seja, um menor número dessas moléculas no sistema está associado a maiores LS's. Densidades menores favorecem a lenta degradação dos fragmentos em espécies menores, devido ao contato menos frequente entre eles e com o sólido, dificultando sua coalescência para a formação da LS. Densidades mais altas favorecem as colisões entre os radicais reativos, promovendo a formação de ligações covalentes interligadas e o crescimento da estrutura. Portanto, uma competição entre a degradação de pequenas cadeias e seu agrupamento e crescimento define o tamanho (bem como a composição) do material sólido, sendo este último favorecido por ρ_i mais altas, conforme discutido na Seção 4.1.

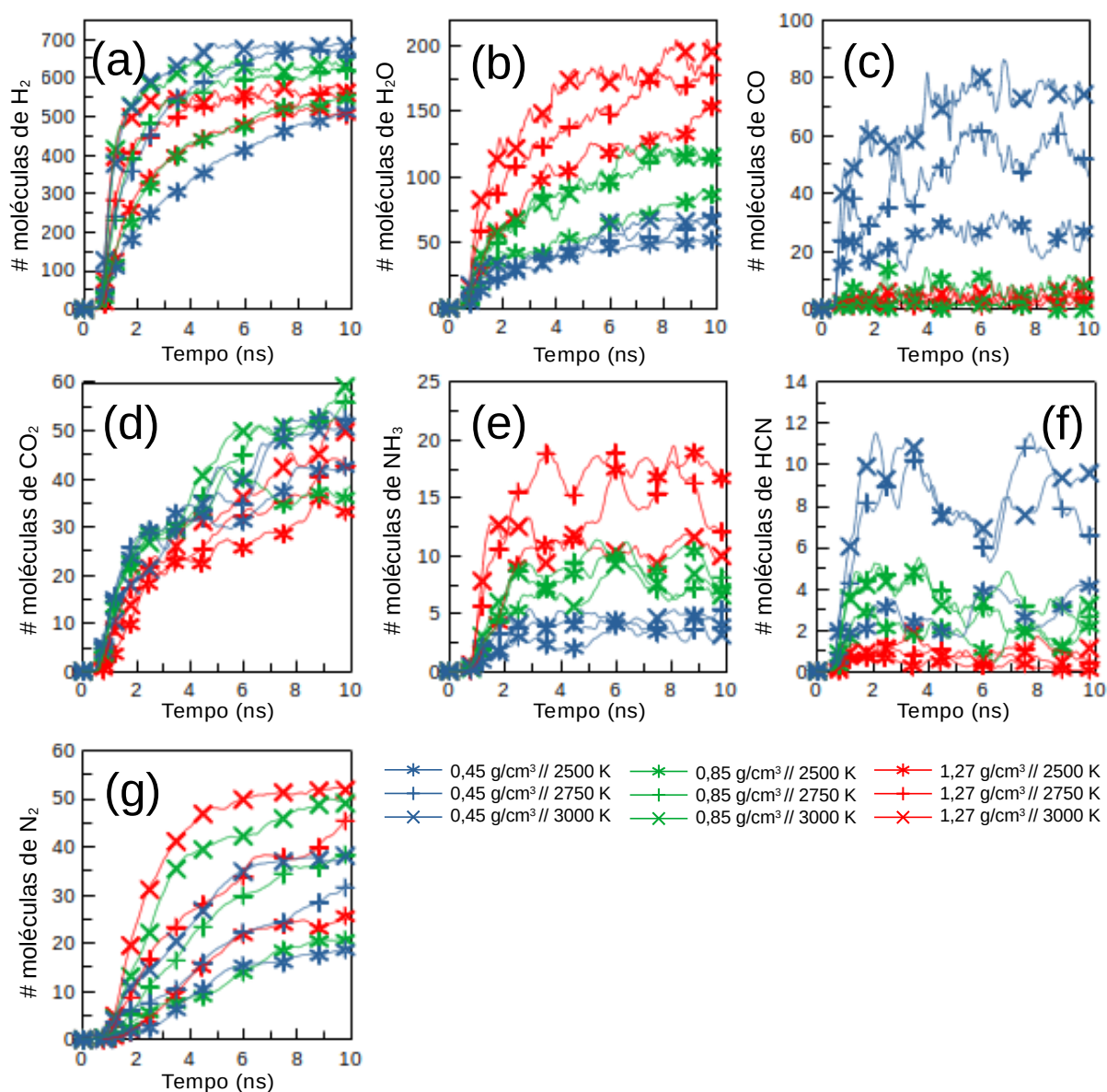


Figura 56: Evolução temporal do número das principais espécies gasosas formadas no sistema em simulações a variados $\rho_i // T_p$; (a) H₂, (b) H₂O, (c) CO, (d) CO₂, (e) NH₃, (f) HCN e (g) N₂.

O papel de CO, CO₂ e HCN no crescimento da estrutura também é importante, além das reações envolvendo pequenos fragmentos reativos; depois de liberados, podem ser incorporados de volta ao LS, eventualmente liberando o oxigênio/nitrogênio ou mantendo-o como um grupo funcional dentro da estrutura, conforme discutido mais adiante na Seção 4.4. Como discutido acima, densidades mais altas favorecem as reações entre a LS e espécies menores, resultando em quantidades menores de moléculas de gás contendo C liberadas, como visto na Figura 54(f).

A Figura 54(g) mostra a soma de CO, CO₂ e H₂O liberados ao longo do processo. As frações mais baixas de O no material, observadas para condições particulares de T_p/ρ_i (como visto na Figura 54(c)) estão associadas a um maior número de moléculas oxigenadas liberadas, como esperado. Densidades mais altas favorecem a formação de moléculas de gás oxigenado. Em ρ_i mais altos, H₂O é a principal molécula oxigenada formada, enquanto CO praticamente não é liberado, como ilustrado na contagem individual de cada espécie na Figura 56(b) e (c). Uma diminuição em ρ_i diminui a produção de H₂O e aumenta a formação de CO.

Conforme mencionado no parágrafo anterior, densidades mais baixas favorecem a formação de CO devido à maior degradação das cadeias e geração de radicais nesta condição (conforme visto na Figura 49(g)), e a menor frequência de contato entre as moléculas de CO e a LS (que promoveria sua reincorporação à estrutura); em densidades mais altas, é mais provável que essas moléculas interajam com a LS (e permaneçam na estrutura após as reações subsequentes, conforme discutido na Seção 4.4), assim como, os fragmentos formados reagem mais rapidamente para gerar a LS, conforme mencionado antes (Figura 49(f,g)), reduzindo a degradação destes em direção a espécies menores. Nesse caso, o principal mecanismo de liberação de O é a formação de H₂O, como resultado de reações entre gás e o sólido da LS. A quantidade de CO₂ formada é semelhante para todos os casos (aumenta com T_p, mas as diferenças ao comparar diferentes condições não são tão pronunciadas como nos casos anteriores) e praticamente equivalente à de CO na menor densidade inicial (ρ_i = 0,45 g/cm³), que apresentou formação máxima de CO, como apresentado na Figura 56(c).

O nitrogênio é o elemento em menor quantidade no polímero, e sua fração molar na LS é relativamente semelhante à do polímero (particularmente em baixo T_p e/ou baixa ρ_i). Conseqüentemente, formam-se menos moléculas nitrogenadas (HCN, NH₃ e N₂) em relação às demais, como visto na Figura 54(h). Como visto para as moléculas oxigenadas, maiores quantidades de moléculas nitrogenadas está associado às menores frações de N observadas no material sólido. Moléculas de N₂ são predominantemente formadas em altas T_p e altas ρ_i (Figura 56(g)). Em densidades mais altas, a formação de NH₃ é favorecida em relação a HCN, e um comportamento inverso é visto em densidades mais baixas (ver Figuras 56(e) e (f)). Esta observação é análoga ao caso de O; densidades baixas favorecem a formação de moléculas contendo carbono (CO e HCN), enquanto densidades altas favorecem a remoção de O e N, como H₂O e NH₃.

4.2.3 Caracterização de sítios de carbono na estrutura

Os resultados apresentados nas subseções anteriores mostraram que T_p altos favorecem materiais com maior teor de C, e densidades iniciais maiores favorecem o crescimento de matrizes sólidas maiores. É de fundamental importância saber como os átomos de C estão predominantemente arranjados no material nesses casos. A hibridização de cada átomo de C no LS e sua conectividade (ligada a outros átomos de C ou a átomos $X = H, O, N$ foram avaliadas e rotuladas como “ $nCmX$ ”, onde n é o número de átomos de C e m o número de átomos de H, O ou N ligados a um determinado átomo. Por exemplo, $3C0X$ denota um átomo sp^2 C típico de anéis grafiticos (ligado apenas a outros $n = 3$ átomos de carbono); $2C1X$ correspondem a átomos de C ligados a outros 2 átomos de C e um átomo de $X = H, O, N$ (por exemplo, como em moléculas de benzeno ou derivados de benzeno), típico de átomos de C hibridizados em sp^2 nas bordas de domínios grafiticos e defeitos funcionalizados. Os átomos sp^3 são rotulados como $4C0X$ ou $3C1X$, já $1C1X$ e $2C0X$ correspondem a átomos de C em cadeias de carbono lineares curtas formadas durante a pirólise ou a sítios de C não passivados nas bordas dos anéis aromáticos, que são intermediários para a formação de átomos mais estáveis em hibridização sp^2 . A Figura 52(d) representa alguns desses sítios em uma estrutura carbonácea típica. Os sítios C são caracterizados principalmente como $3C0X$, $2C1X$, $1C1X$ e $2C0X$, correspondendo a 99,5% do C no material formado. Os demais tipos aparecem em menor quantidade (menos de 0,5%).

A evolução do número de sítios $nCmX$ ajudam a acompanhar o grau de grafitização ($3C0X$, $2C0X$) e a presença de grupos funcionais ($2C1X$, $1C1X$). O comportamento dinâmico do número absoluto e da fração relativa de sítios na LS varia para cada tipo de sítio, conforme apresentado nas Figuras 57(a-d) e 58. Os sítios $3C0X$ são os mais abundantes como visto nas estruturas representadas na Figura 52, aumentando suas frações continuamente com o tempo e atingindo valores finais dentro de 0,55-0,88 do número total de sítios C (para o intervalo de tempo de simulação apresentado).

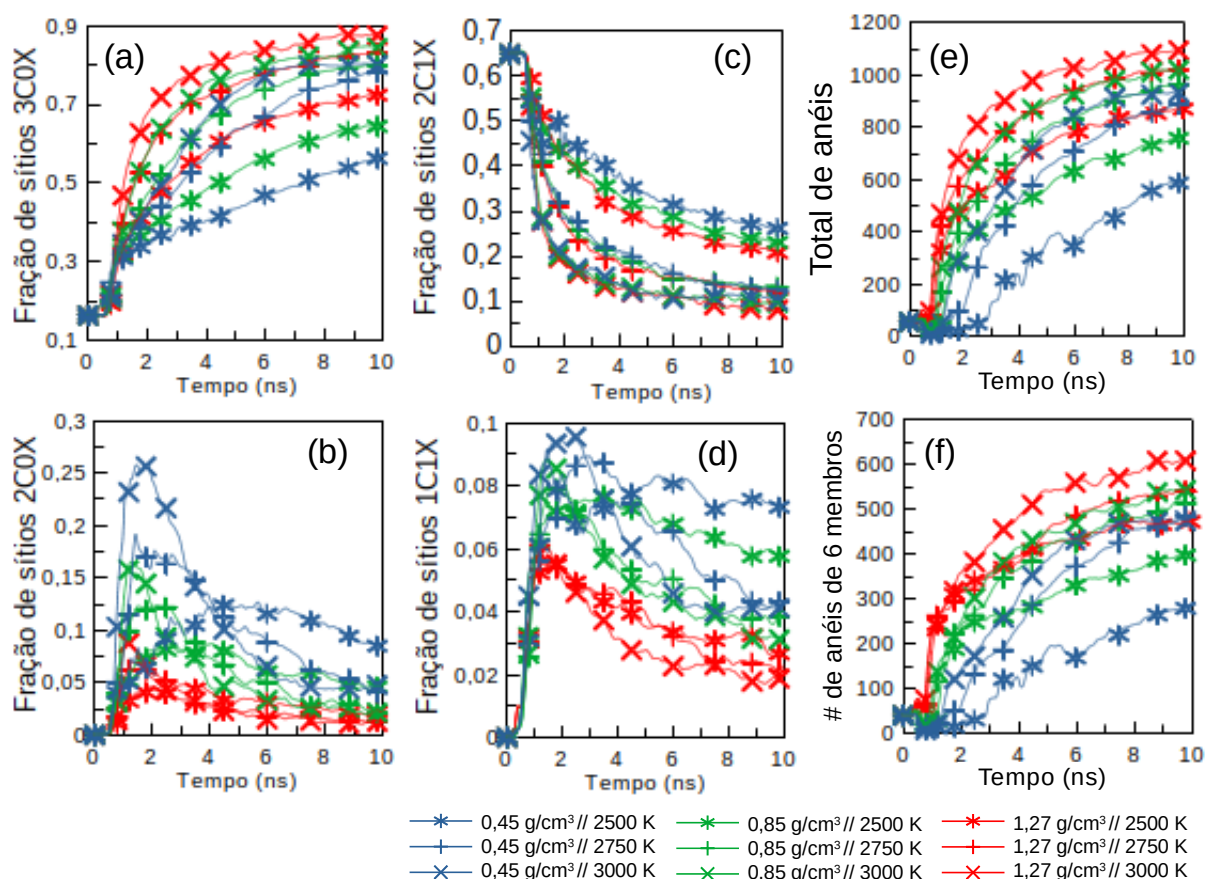


Figura 57: Evolução temporal de diversas variáveis relevantes para simulações em variadas densidades e temperaturas (ρ_i // T_p): (a-d) fração dos sítios de carbono 3C0X, 2C0X, 2C1X e 1C1X na LS (fração atômica); (e) Número total de anéis (5 a 8 membros, com e sem heteroátomos) na LS; (f) quantidade de anéis de seis membros na LS.

Maiores frações de átomos de C sp^2 - 3C0X estão associadas a maiores T_p e maiores ρ_i , que estão relacionados a um maior grau de grafitação (ver também Seção 4.2.4). Conforme discutido nas Seções 4.2.1 e 4.1, temperaturas mais altas aceleram a cinética, favorecendo o crescimento da estrutura e aumentando a fração de C devido à maior taxa de formação de moléculas de gás contendo H/O/N. Os sítios 3C0X na LS podem ser originados diretamente dos fragmentos aglomerados, gerados na degradação do polímero (aqueles que contêm anéis inicialmente), ou formados durante a grafitação da LS, devido a rearranjos atômicos envolvendo sítios 2C0X associados à eliminação de heteroátomos de sítios 2C1X ou não (veja a Seção 4.4 para mais detalhes).

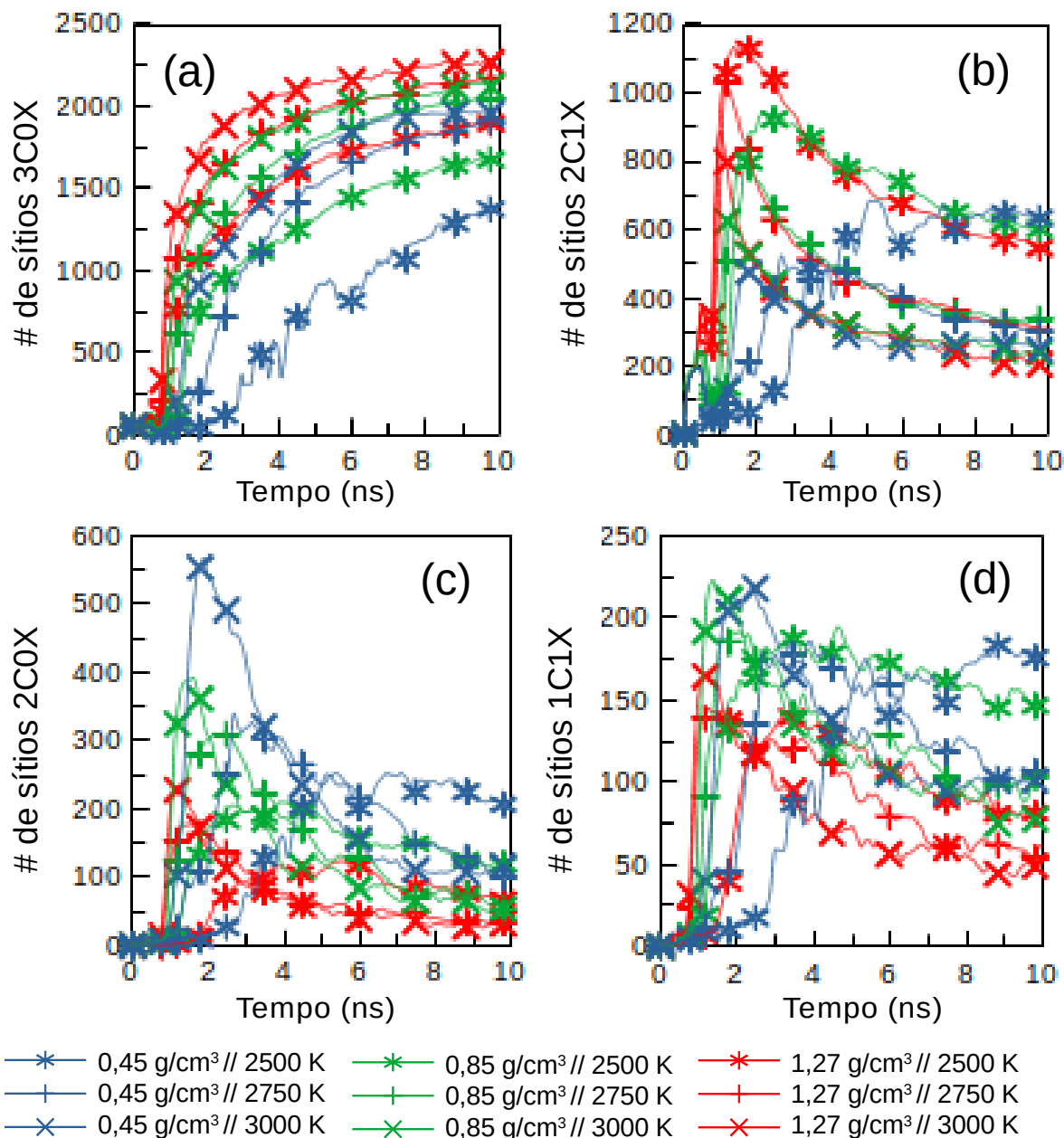


Figura 58: Evolução temporal do número de sítios de átomos de carbono 3C0X, 2C0X, 2C1X e 1C1X na LS para simulações em variadas densidades e temperaturas $\rho_i // T_p$.

Esses dois tipos de sítios geralmente vêm de fragmentos adicionados e/ou por eliminação de grupos (térmicos ou induzidos por contato com gases e fragmentos menores), contendo ligações pendentes e/ou grupos funcionais. Há também interconversão entre 2C1X e 2C0X, devido à reação com gases e fragmentos reativos. A Figura 58(c) e (d) mostra que o número de sítios 2C1X e 2C0X aumenta após o início do aquecimento, um máximo e depois diminui (seguindo uma tendência semelhante à do número de radicais apresentados na Figura 49(g)), enquanto o número de sítios 3C0X aumenta monotonicamente. Os máximos

das curvas 2C1X são maiores para temperaturas mais baixas e densidades iniciais mais altas, enquanto o oposto é visto para 2C0X, mostrando que o uso de ρ_i baixos favorece a degradação e eliminação de heteroátomos.

As frações relativas mais altas de sítios sp^2 - 3C0X na LS em T_p mais altos e ρ_i mais altos estão associadas a uma menor fração de sítios funcionalizados 2C1X e sítios instáveis 2C0X e 1C1X, como visto na Figura 57; a fração final dos últimos também é maior em baixa T_p , devido à menor taxa de conversão para sítios 3C0X. Alguns sítios 2C0X e 1C1X também são encontrados como cadeias estendidas conectadas na LS (como visto na Figura 52), que são subprodutos finais devido a reações incompletas.

Curiosamente, a fração relativa de 2C1X é fracamente (se não afetada) pela densidade para o mesmo T_p , enquanto a fração de 3C0X aumenta com ela. O motivo é a maior conversão de 2C0X em 3C0X, durante a grafitação, cuja fração diminui significativamente com o aumento da densidade. Isso sugere que sua formação é catalisada pelo confinamento, resultando em um aumento local da pressão; os gases interagem com mais frequência com o sólido, ajudando a remover átomos e defeitos de recozimento, conforme mencionado anteriormente e discutido na Seção 4.4 .

4.2.4 Grau de grafitação

Outra métrica útil para acompanhar o processo de grafitação (além da fração de sítios 3C0X) é o número de anéis (arranjos cíclicos) na LS, que são formados por 5, 6, 7 ou 8 átomos. A evolução temporal do número total de anéis na LS é mostrada na Figura 57(e), seguindo as tendências observadas para o número/fração de sítios 3C0X conforme discutido na seção anterior. A Figura 59 mostra gráficos equivalentes individuais para todos os tipos de anéis analisados. Como esperado, há aumento com o tempo, aproximando-se de um valor estável no final da simulação (limitado pela quantidade de C no sistema). Para a maioria das condições, o valor de estado estacionário não é atingido dentro do intervalo de tempo de simulação, mostrando que o processo de grafitação é lento e contínuo. Quanto maior o número de anéis na LS, mais ordenado é o material e mais estendidos são os planos formados, como visto na Figura 52(c) em comparação com a Figura 52(a), por exemplo. As taxas constantes aparentes da Tabela 6 também mostram o efeito de T_p e ρ_i na cinética de formação de anéis, onde condições mais severas levam a taxas mais rápidas.

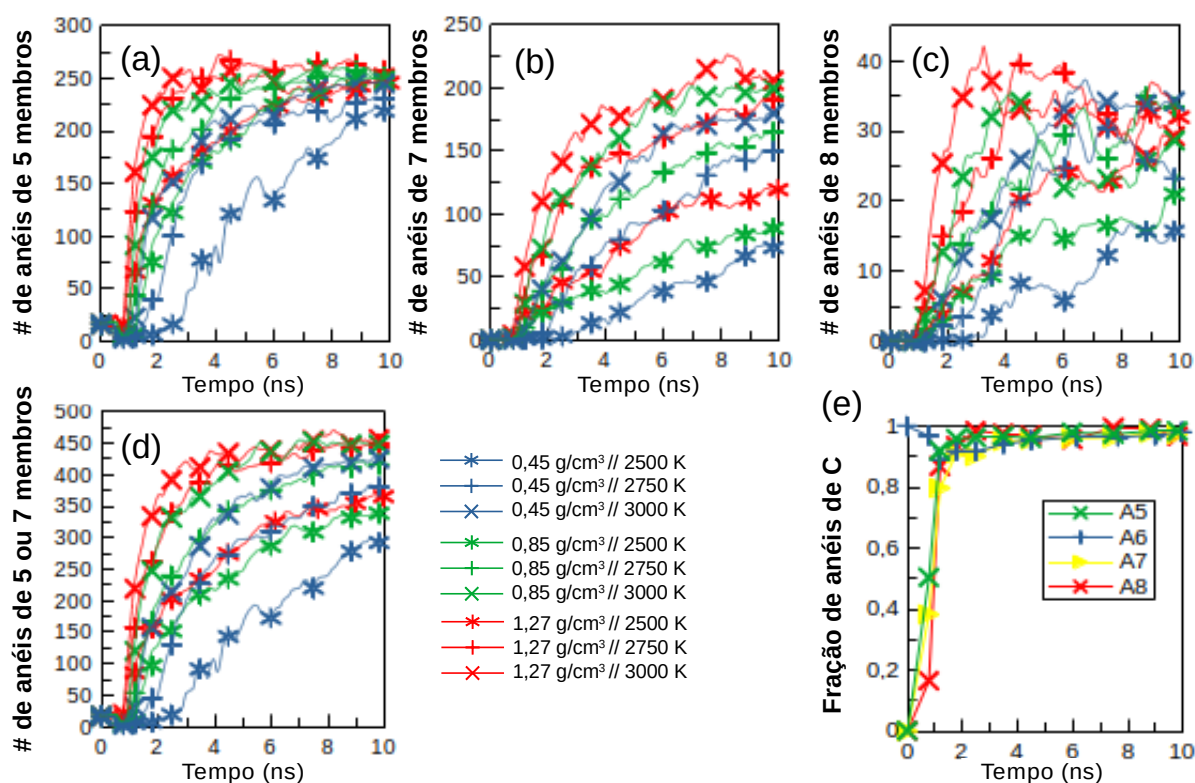


Figura 59: Evolução temporal do número de anéis de (a-d) 5, 7 e 8 membros na LS para variadas condições de $\sigma_i // T_p$ e (e) fração relativa de anéis de carbono puro (sem heteroátomos) na LS para simulações em $\sigma_i = 1,27 \text{ g/cm}^3$ e $T_p = 3000 \text{ K}$.

Esses anéis podem ser formados exclusivamente por átomos de carbono, tipicamente mais de 89% do número total de anéis, conforme exemplificado na Figura 59(e), sendo essa fração maior em T_p mais altos e não afetada pela densidade inicial, ou conter um heteroátomo (O ou N, tal como em anéis do tipo furano e pirrólicos ou piridínicos). Os anéis de seis membros (típicos dos planos grafeno/grafite) são os mais comuns, atingindo frações maiores em T_p e ρ_i maiores (sendo o efeito de T_p o mais significativo). Os anéis de oito membros são os menos comuns, e os anéis de 5 ou 7 membros aparecem comumente como defeitos (como nos pares Stone-Wales), o que pode ajudar a induzir curvaturas em certos subdomínios, resultando em planos dobrados, como os apresentados na imagem completa e ampliada das estruturas na Figura 52 (particularmente os quadros (b) e (c)).

Altas temperaturas podem induzir a reestruturação dessas redes de anéis aromáticos em direção a arranjos mais estáveis (alterando a quantidade relativa de anéis com um número específico de sítios) e até mesmo sua fusão, potencialmente levando a transições para outras

fases semelhantes ao grafeno como resultado da rotação da ligação ou formação/dissociação, como as relatadas por Fu *et al.* (2022). O efeito do tratamento térmico na morfologia e extensão dos planos pode ser analisado em trabalhos futuros, visando investigar como isso afetaria as propriedades do material pirolisado.

O grau de ordem/cristalinidade dos materiais também foi avaliado por sua função de distribuição radial (RDF), para confirmar que o aumento do número de anéis em condições específicas está de fato relacionado a um maior ordenamento estrutural. O RDF calculado para grafite puro é apresentado na Figura 60, servindo como referência. Ele apresenta dois picos bem definidos no raio mais curto r , correspondendo às distâncias interatômicas do primeiro e do segundo vizinho, ou seja, o típico comprimento de ligação C-C sp^2 do grafite de tamanho médio de 1,42 Å) e do segundo vizinho de distância interatômica C-C de 2,5 Å. Os picos dentro de 3-4 Å são relativos a vizinhos C-C 1-4 no plano, e à distância entre camadas vizinhas de planos de C empilhados.

Outros picos bem definidos também aparecem em intervalos mais longos. O RDF do material obtido a 3000 K e 1,27 g/cm³ para diferentes tempos de pirólise (próximo ao inicial e nos estágios intermediários e final conforme indicado na Figura 49(a-d) é plotado ao longo do RDF de grafite na Figura 60(a-d). Além disso, o RDF dos materiais obtidos no final (10 ns) para as três T_p e 1,27 g/cm³ e para todas as densidades iniciais a 3000 K são respectivamente plotados nas Figuras 60(b) e 61.

As curvas RDF das estruturas também apresentam picos em torno dos mesmos valores r típicos do grafite, porém são mais dispersas e de menor amplitude devido à presença de defeitos na rede cristalina, finitude dos domínios e desordem em maior escala. De acordo com a Figura 60(a), as curvas RDF mudam com o passar do tempo, e seus picos característicos ficam mais estreitos e sua amplitude aumenta como resultado do processo de grafitação. Da mesma forma, as Figuras 60(b) e 61 mostram que materiais gerados em temperaturas mais altas e/ou partindo de densidades iniciais mais altas também são mais ordenados (sendo o efeito T_p o mais significativo). Esses resultados estão em perfeita concordância com os discutidos nesta e nas seções anteriores, confirmando os efeitos de cada variável no grau de grafitação. Portanto, a exposição do polímero precursor a tempos mais longos e o uso de temperaturas e densidades iniciais mais altas levam a materiais com caráter mais gráfico, apresentando planos finitos (subdomínios gráficos) com maior extensão, conforme visto qualitativamente nas Figuras 52 e 53, e discutidos na Seção 4.1. Essas conclusões estão em excelente concordância com as observações experimentais de membranas de carbono (através

de análises de difração de raios-X e espectroscopia Raman), conforme discutido na Seção 4.5

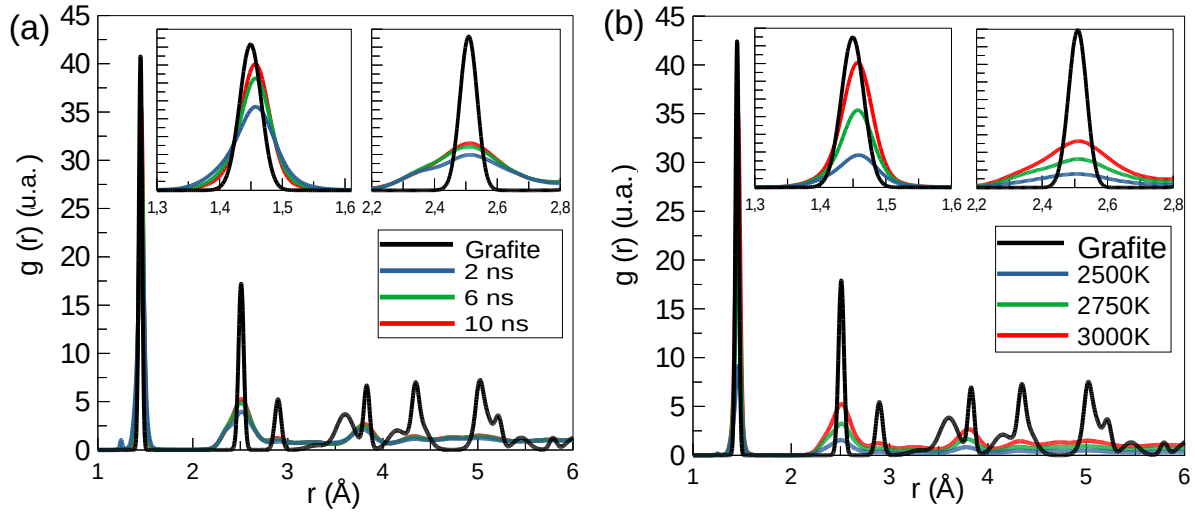


Figura 60: Função de distribuição radial (RDF) para grafite e para as LS gerados em (a) $T_p = 3000$ K // $\rho_i = 1,27$ g/cm³ em vários estágios (2, 6 e 10 ns) e (b) em $\rho_i = 1,27$ g/cm³ usando diferentes T_p (após 10 ns). Os gráficos menores inseridos apresentam visualizações ampliadas dos dois primeiros picos.

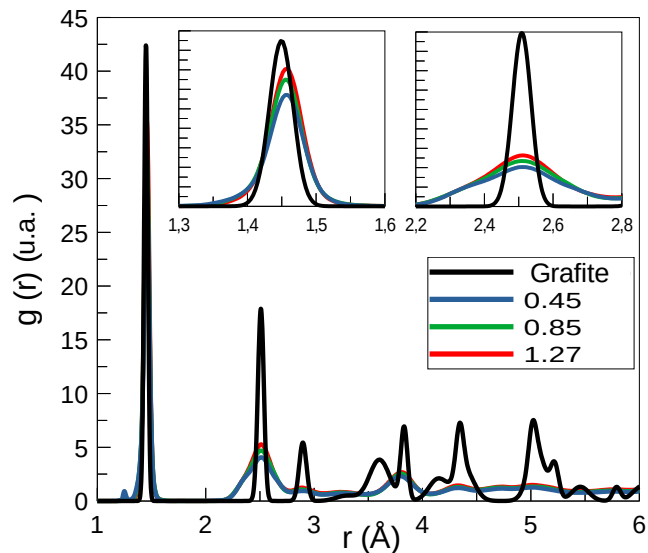


Figura 61: Função de distribuição radial para grafite e as LS's geradas em $T_p = 3000$ K e de ρ_i variados, após 10 ns. Os gráficos menores inseridos apresentam visualizações ampliadas dos dois primeiros picos.

4.2.5 Grupos funcionais

O número de grupos funcionais (principalmente relacionados a sítios de C do tipo 2C1X) também foi monitorado e os resultados estão resumidos na Figura 62. A Figura 52 mostra exemplos da ocorrência de tais grupos na LS. Grupos funcionais contendo oxigênio são encontrados principalmente como carbonilas (C=O), éteres (C-O-C, tipicamente dentro de anéis tipo furano/éteres cíclicos) e hidroxilas (-OH). Grupos carbonilas são os mais comuns (> 65%), principalmente para materiais obtidos em densidades menores. Éteres (< 25%) e hidroxilas (< 14%) estão em menor quantidade, sendo suas frações máximas obtidas em densidades maiores.

O nitrogênio (Figura 62(d-f)) aparece como aminas (-NH_x, principalmente primárias), nitrilas (C ≡ N), grafíticas (substituição de C dentro de anéis, N ligado a três C) e piridínicas ou pirrólicas (C-N-C dentro de anéis de 6 ou 5 membros, respectivamente). Grupos pirrólicos/piridínicos são os mais comuns (> 50%, N permanece em um anel após a quebra de uma das ligações do grupo imida do polímero precursor, ou participa da formação do anel durante a grafitização), e seu número diminui com T_p (provavelmente devido à maior degradação dos anéis no polímero). Nitrilas (< 30%) estão presentes no final das cadeias (provavelmente liberados como HCN ou N₂ com o passar do tempo), especialmente em densidades mais baixas. Em T_p maiores, os grupos em menor quantidade (N grafítico e amina primária nas bordas) estão presentes em maior quantidade, como resultado do grande grau de grafitização.

A presença dos grupos funcionais acima mencionados em PEI pirolisado foi relatada em estudos experimentais (ITTA e TSENG, 2011; HAMM *et al.*, 2017) usando técnicas espectroscópicas (FTIR), conforme discutido em mais detalhes na Seção 4.5. A maioria desses grupos também foi relatada em simulações MD de pirólise de outros polímeros nitrogenados (como poliimidas, PAN e PBO), apoiadas por experimentos (KATO *et al.*, 2021; KOWALIK *et al.*, 2019; MAO *et al.*, 2020; RAJABPOUR *et al.*, 2021).

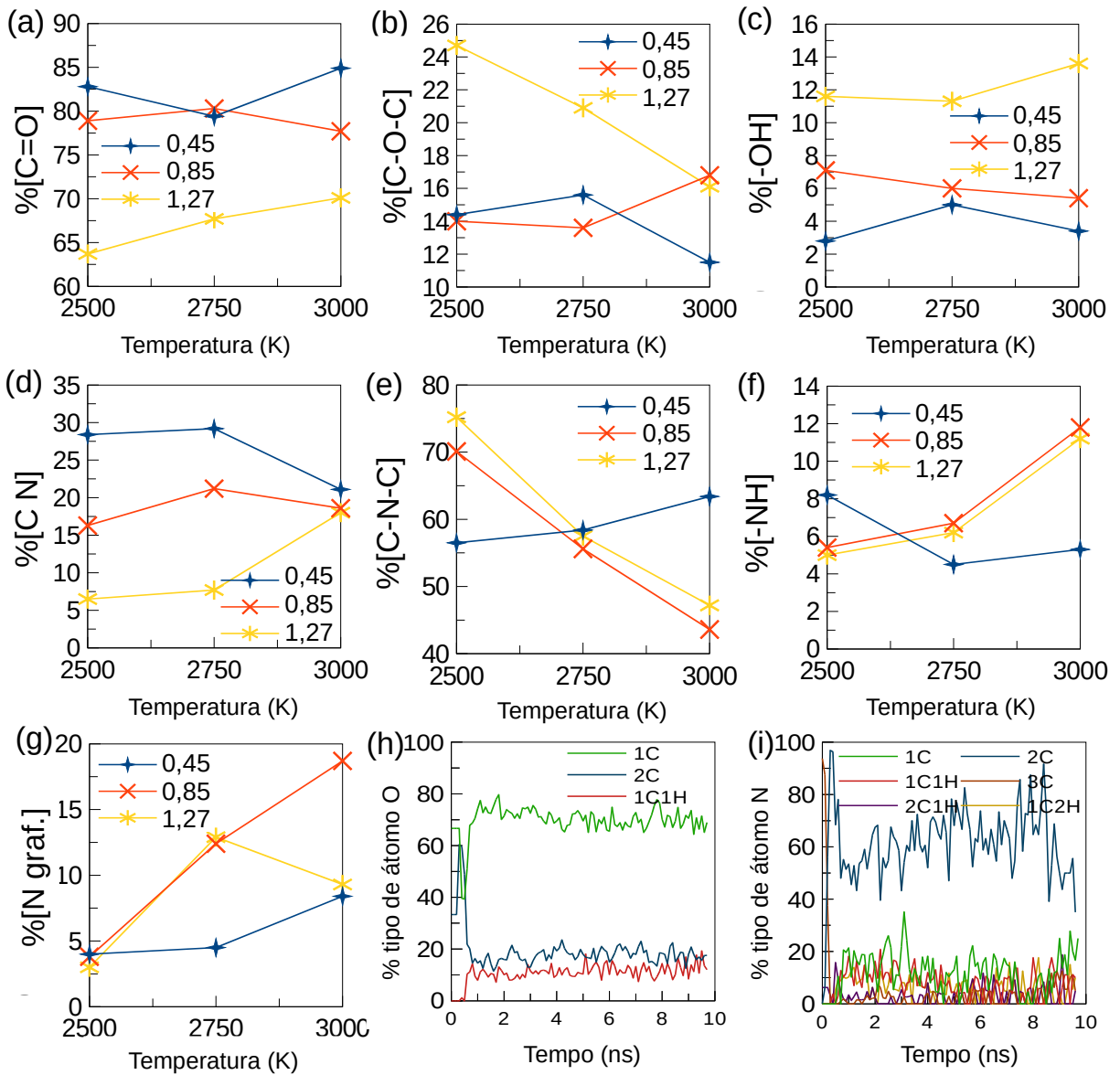


Figura 62: Fração de grupos funcionais (a-c) oxigenados e (d-g) nitrogenados no material final obtido em várias temperaturas e densidades iniciais. As frações foram calculadas em relação ao número total de grupos funcionais oxigenados ou nitrogenados em uma determinada LS. (h-i) Exemplos da evolução temporal das frações de grupos funcionais contendo O e N (para uma simulação em $\rho_i = 1,27 \text{ g/cm}^3$ e $T_p = 3000 \text{ K}$).

4.3 Distribuição de tamanho dos poros e parâmetros relacionados

Alguns parâmetros estruturais e morfológicos relacionados à nanoporosidade (área superficial, distribuição de tamanho de poros e fração de vazios) foram avaliados para os

materiais obtidos ao final das simulações. Comparações diretas com materiais pirolisados reais devem ser feitas com cautela, considerando que as simulações foram feitas para supercélulas relativamente pequenas a volume constante, com dimensões da caixa de simulação de $46 \times 37 \times 33 \text{ \AA}^3$ para $\rho_i = 1,27 \text{ g/cm}^3$ por exemplo, limitado pelo tamanho do sistema simulado por razões práticas de custo computacional, dificultando eventual empacotamento tridimensional e surgimento de ordenamento atômico em longa alcance. O sistema é fechado, e o material final coexiste com os gases liberados durante a pirólise (que foram removidos para a presente análise das estruturas). No entanto, algumas tendências gerais com relação à dependência dos parâmetros mencionados nas condições de processamento e sua relação com as métricas das seções anteriores podem ser estabelecidas.

Na menor densidade inicial ($0,45 \text{ g/cm}^3$), devido ao grande volume disponível, o material formado ocupa uma parte reduzida da supercélula, dificultando a quantificação das propriedades da estrutura em relação à nanoporosidade (como claramente visto na Figura 52(a,b) e nos sistemas nesta densidade da Figura 53). Nas outras densidades, os sólidos se estendem ao longo de toda a caixa formando um sistema infinito contendo poros internos devido a condições periódicas de contorno, particularmente aquelas obtidas em $\rho_i = 1,27 \text{ g/cm}^3$ (por exemplo, Figura 52(c) e sistemas nesta densidade da Figura 53); para a densidade intermediária ($0,85 \text{ g/cm}^3$), os sólidos são periódicos, mas apresentam superfícies expostas mais amplas devido aos grandes vazios presentes no sistema, conforme visto na Figura 49(h) e nos sistemas nesta densidade da Figura 53 (associado ao maior volume disponível para uma mesma quantidade de material).

A distribuição de tamanho de poros (PSD) calculada para essas estruturas é mostrada na Figura 63. Em geral, um pico mais proeminente aparece entre $3,0\text{-}8,0 \text{ \AA}$, relativo a poros internos como os típicos de defeitos e bifurcações apresentados na Figura 52 e aqueles associados a distâncias entre planos localmente empilhados turbostraticamente. Este pico é mais estreito para os materiais obtidos na maior densidade inicial. Os poros nesta faixa de tamanho estão associados aos ultramicroporos típicos de polímeros pirolisados (com poros efetivos menores do que 7 \AA), que são responsáveis pelo mecanismo de peneiramento molecular quando o material é aplicado como membrana de separação de gases (SALLEH e ISMAIL, 2015; HAMM *et al.*, 2017b; RUNGTA, XU e KOROS, 2015; RUNGTA *et al.*, 2017).

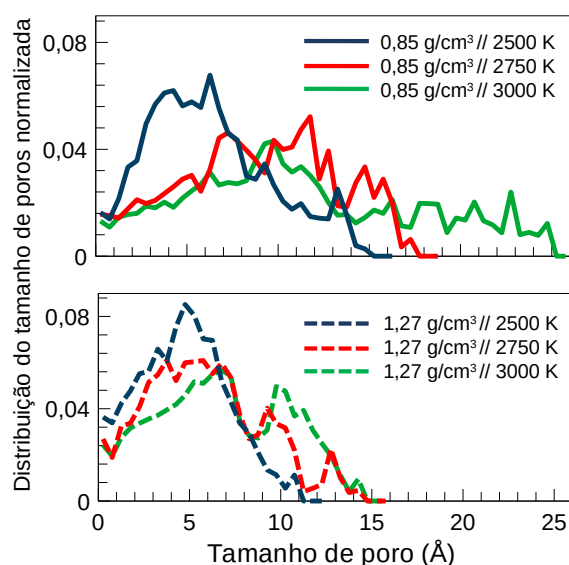


Figura 63: Distribuição do tamanho de poros para as estruturas finais obtidas em variadas densidades e temperaturas $\rho_i // T_p$.

Um pico principal mais pronunciado em torno do intervalo mencionado é visto para materiais obtidos em $\rho_i = 1,27 \text{ g/cm}^3$; o uso de T_p mais alta leva ao aparecimento de um segundo pico menor (associado a uma diminuição do primeiro), que é potencializado pelo aumento de T_p . O segundo pico (de 8 para 16 Å) está associado a poros maiores, resultantes da formação de planos gráfiticos maiores (e, portanto, materiais mais organizados) sob alta T , conforme discutido nas Seções 4.2.3 e 4.2.4. Esses poros maiores podem ser pensados como os microporos típicos de CMSMs, responsáveis pelo transporte de gás ao longo do material tridimensional (mas não promovendo a separação com base no tamanho). Particularmente no caso das simulações deste trabalho, eles são formados por grandes vazios preenchidos pelos gases liberados durante a pirólise. Estes vazios são ilustrados usando uma visão transversal do sistema final a 3000 K e $1,27 \text{ g/cm}^3$ apresentado na Figura 64; o maior número de moléculas liberadas em maiores T_p requer um maior volume interno para armazená-las (considerando também o volume reduzido devido ao aumento da densidade neste caso). Os planos têm que se deformar para acomodar tais moléculas com o material, gerando poros maiores.

Se a simulação fosse realizada permitindo que os gases saíssem da caixa de simulação e/ou o volume fosse alterado, os planos estendidos provavelmente se acumulariam gerando poros menores, de acordo com experimentos, que geralmente mostram que o uso de T_p maior leva a um aumento na fração de poros menores (associados a distâncias interplanares)

(SEDIGH *et al.*, 1999; SEDIGH *et al.*, 2000; FU *et al.*, 2017; BAKERI *et al.*, 2010; RUNGTA, XU e KOROS, 2015; STEEL e KOROS, 2005; HOU *et al.*, 2022; FU *et al.*, 2011; MA *et al.*, 2013). Estas possibilidades de simulação não foram implementadas pois fugiam do escopo do trabalho atual (ainda assim sendo interessantes para futuras análises) e também incluíam graus liberdade adicionais a ser definidos para análise, como taxa de remoção de gases e taxa de variação de volume.

No entanto, é interessante ressaltar que tais bolhas de gás confinadas, se em grande quantidade e não liberadas adequadamente durante o processo experimental de tratamento térmico devido à presença de uma espessa camada de polímero, às condições atmosféricas ou condições muito agressivas de processo, podem levar a meso/microporos permanentes em membranas, estes atuam como defeitos, aumentando a sua permeabilidade mas reduzindo a seletividade, conforme relatado em alguns estudos (ITTA e TSENG, 2011; ZAINAL, TAN e AHMAD, 2017; LIN *et al.*, 2021).

Para o caso de $\rho_i = 0,85 \text{ g/cm}^3$, observa-se um efeito mais significativo de T_p na PSD. Um aumento em T_p não só permite a criação de poros maiores como também alarga significativamente a PSD, devido à formação de regiões internas com tamanhos característicos maiores. A maior aglomeração de anéis e organização de planos grafíticos em altas T_p permitem a formação de vazios ainda maiores em relação ao caso anterior, devido ao maior volume disponível em densidades mais baixas, como ilustrado nas visões transversais da estrutura obtida nestas condições, apresentada na Figura 65. Como mencionado acima, o uso de simulações em um sistema aberto com volume variável provavelmente criaria materiais com uma estrutura de poros mais consistente com os reais, principalmente para essas simulações em densidades mais baixas.

Portanto, as estruturas geradas a partir de $\rho_i = 1,27 \text{ g/cm}^3$ em todas as temperaturas e $\rho_i = 0,85 \text{ g/cm}^3$ a 2500 K são as mais semelhantes às medidas em experimentos (tipicamente usando técnicas de sorção) para CMSMs de variadas precursores, como os relatados em diversos estudos da literatura (SEDIGH *et al.*, 1999; SEDIGH *et al.*, 2000; FU *et al.*, 2017; MA *et al.*, 2013; FU *et al.*, 2011; RUNGTA, XU e KOROS, 2015; STEEL e KOROS, 2005). A fração de vazios foi estimada para as estruturas usando uma sonda de teste de 1 Å, e a área superficial foi estimada usando o diâmetro cinético de N_2 como sonda, conforme relatado na Tabela 7. A fração de vazios é maior para a densidade mais baixa e aumenta com T_p . O efeito de ρ_i é óbvio; densidades iniciais mais baixas oferecem mais espaço vazio disponível para o material. Conforme discutido anteriormente, o sistema fica mais organizado em T_p mais altos, permitindo a formação de mais vazios nessas condições, na mesma linha das alterações já

mencionadas na PSD. A área superficial é maior para o sistema de menor densidade e mesmo T_p , devido às maiores superfícies expostas aos vazios. Um aumento em T_p leva a um aumento na área de superfície, devido à organização e formação de planos gráfiticos mais extensos, como mencionado anteriormente.

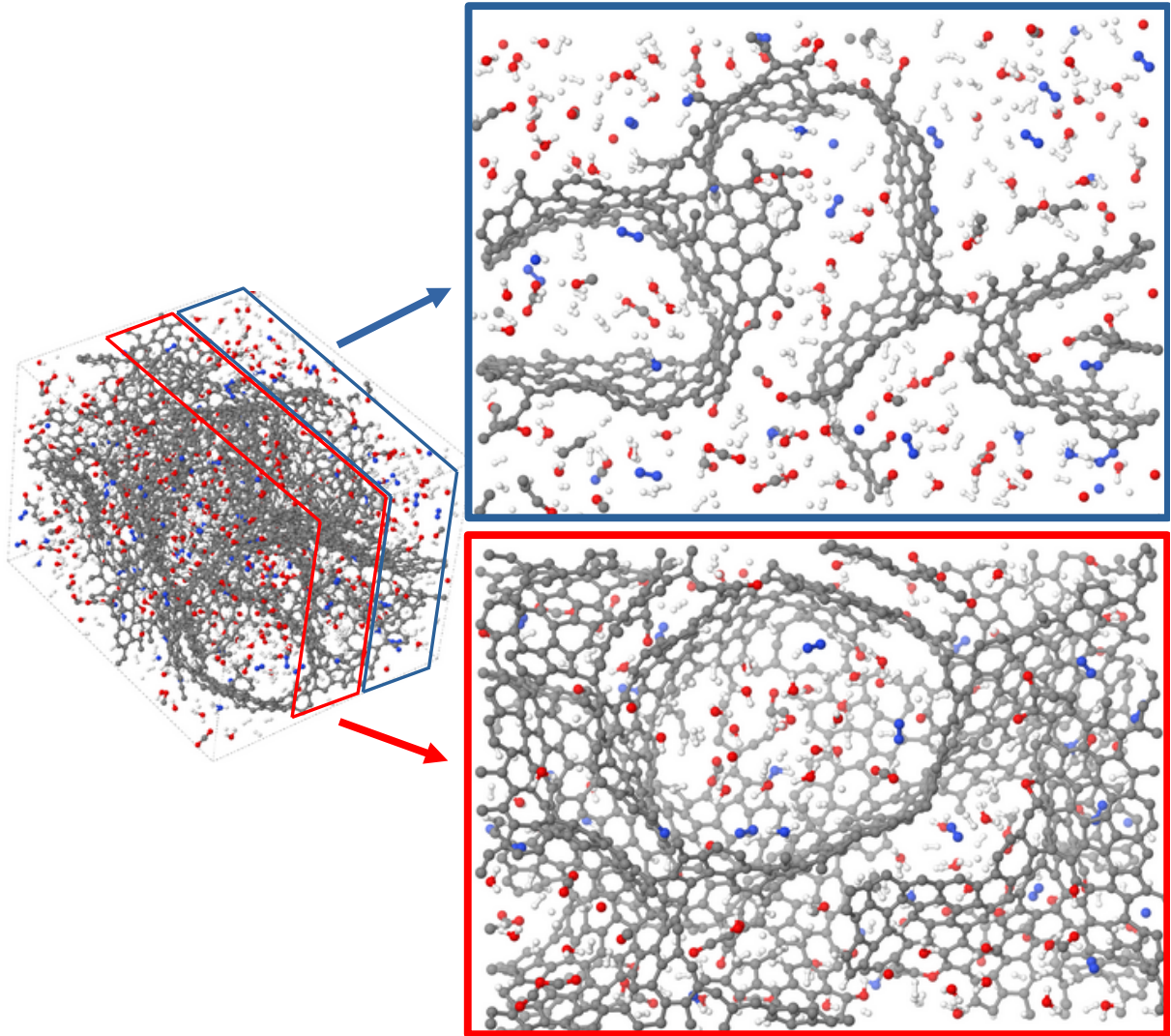


Figura 64: Visão transversal da matriz de carbono formada a 3000 K e 1,27 g/cm³, mostrando os poros e gases liberados durante a pirólise.

Tabela 7: Área superficial (A_s) e fração de vazios (φ) para materiais obtidos ao final das simulações em condições variadas

T_p (K) // ρ_i (g/cm ³)	φ	A_s (m ² /g)	A_s (m ² /cm ³)
2500 // 0,85	500	2091	1532
2500 // 1,27	340	1031	1095
2750 // 1,27	387	1223	1228
3000 // 1,27	432	1262	1236

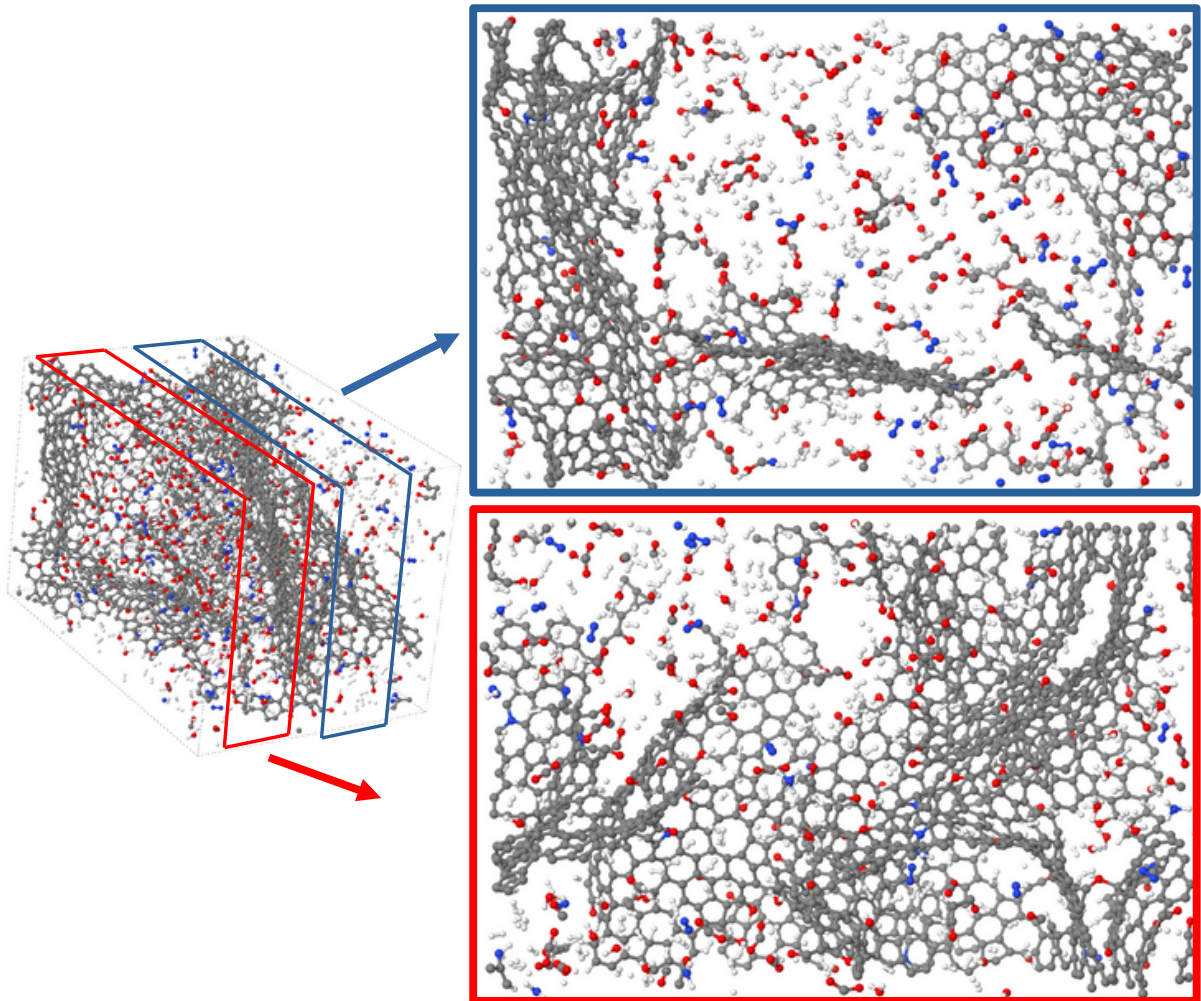


Figura 65: Visão transversal da matriz de carbono formada a 3000 K e $0,85 \text{ g/cm}^3$, mostrando os poros e gases liberados durante a pirólise.

4.4 Análise qualitativa de trajetórias - mecanismos reacionais fundamentais

A análise quantitativa apresentada nas seções anteriores permitiu identificar as tendências seguidas por diversas variáveis relevantes em relação a T_p e ρ_i , bem como correlações entre essas tendências para algumas variáveis. Essas relações podem ser melhor compreendidas analisando as trajetórias atômicas e visualizando alguns dos caminhos de reação mais comuns que ocorrem durante a pirólise. Esta seção visa trazer mais informações sobre tais transformações, e relacioná-las com as variáveis discutidas na seção anterior. A ideia não é fazer uma busca exaustiva (apresentando uma listagem completa de todas as

reações possíveis), mas exemplificar e ilustrar alguns dos caminhos mais comuns responsáveis pelas principais transformações. O número de possibilidades de eventos reativos é vasto nestes sistemas, mas eles acabam seguindo alguns padrões regulares comuns.

No primeiro estágio de transformação (como apresentado na Figura 49(a-b)), as cadeias são degradadas em fragmentos menores. De acordo com a análise de espectrometria de massa da pirólise de PEI relatada por Carroccio, Puglisi e Montaudo (1999) inicialmente são formados oligômeros, que posteriormente se degradam em espécies menores através da clivagem de ligações em locais variados (quebra de pontes éter C-O-C e de ligações de N-imida entre sítios C(CH₃)₂ e anéis aromáticos, como visto na composição inicial do polímero), levando à cisão da cadeia, seguida pela abertura do anel de imida.

Um exemplo de tal evento em nossas simulações é apresentado na Figura 66(a). Nem todos os caminhos iniciais apontados pelo referido estudo (CARROCCIO, PUGLISI e MONTAUDO, 1999) foram observados em nossas simulações, mas os que foram vistos estão de acordo com ele. Uma das vias iniciais mais comuns foi o rearranjo de grupos funcionais dentro dos anéis de imida, seguido de sua abertura, conforme apresentado na Figura 66(b). Reações semelhantes a essa também foram relatadas na análise experimental/computacional da degradação de poliimidadas de Kato *et al.* (2021).

A maioria dos fragmentos formados observados após a degradação por Carroccio, Puglisi e Montaudo (1999) (em torno de 520-620 °C) possuem massa variando de 18 - 830 amu, de acordo com o intervalo observado nas simulações (Figura 49(g), contendo 4 a 60 átomos de C; exemplos de radicais típicos com tamanhos de 77 a 923 amu são fornecidos na Figura 50). A degradação dos anéis de imida ao longo do processo também foi observada em experimentos comparando a análise FTIR de PEI puro e CMSMs formados (ITTA e TSENG, 2011; HAMM *et al.*, 2017).

Esses radicais reativos colidem e estabelecem novas ligações C-C, levando à aglomeração como visto na Figura 66(b-c) e expresso quantitativamente pela Figura 49(f-g). Alguns desses eventos são ilustrados na Figura 66(c-e). A maioria dos fragmentos iniciais preserva anéis aromáticos, que são adicionados às bordas da LS durante o seu crescimento, levando ao aumento do seu número de anéis como apresentado na Figura 59. A aglomeração também ocorre devido à formação de ligações entre cadeias lineares ou abertas com ligações pendentes, que são geradas com a degradação e abertura do anel, como visto na Figura 66(e). Este tipo de contato entre cadeias lineares dentro de um mesmo aglomerado em crescimento também forma grandes poros (apresentado na Figura 66(f)), que são precursores para a formação de anéis.

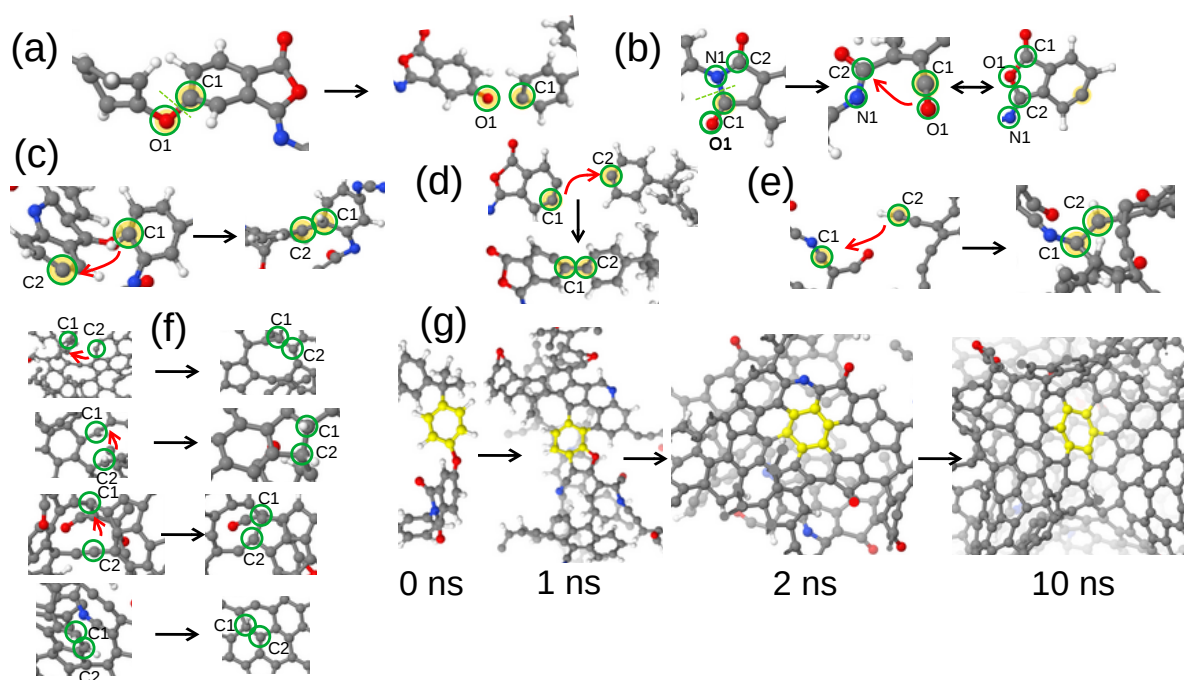


Figura 66: Exemplos dos principais mecanismos de reação observados nas simulações, responsáveis pelas transformações relacionadas nas seções anteriores ((a-b) degradação inicial, (c-e) agrupamento/crescimento e (f-g) grafitação). As setas pretas indicam etapas consecutivas em um caminho, enquanto as setas coloridas indicam pares de átomos que interagem diretamente em uma determinada etapa. Átomos específicos são destacados e rotulados (C_n , H_n , O_n , N_n) para facilitar a identificação de sítios antes e depois de uma determinada reação. Em (g), os vizinhos dos sítios C marcados em amarelo (um anel aromático) são apresentadas desde sua posição inicial até a estrutura final.

Após esse agrupamento inicial de radicais reativos, o tamanho da estrutura aumenta, mas apresenta uma rede reticulada de cadeias menores, a maioria contendo anéis aromáticos, mas não conectados entre si em maior extensão, como visto na Figura 49(h) a 1,6 ns, por exemplo. Com o passar do tempo, o número de anéis aumenta, como apresentado na Figura 49(h) a 3 e 10 ns e Figura 57(e,f), devido a rearranjos atômicos e fechamento de anéis de átomos de C em cadeias anexadas (uma conversão de sítios de C $2C_0X$ e $2C_1X$ em $3C_0X$, conforme apresentado e discutido na Seção 4.2.3 e Figuras 57 e 58).

Exemplos de tais reações são descritos na Figura 66(f); estes podem conectar duas extremidades C livres ou locais opostos de poros/anéis maiores e também envolver a liberação de moléculas. A Figura 66(g) mostra um anel inicial selecionado aleatoriamente e seus vizinhos em tempos variados; as referidas transformações ocorrem no seu entorno,

promovendo o crescimento dos domínios grafíticos, contendo anéis de número variado de átomos, conforme já discutido na Seção 4.2.4. Durante esse crescimento, os grupos funcionais podem permanecer no interior dos planos como defeitos, mas temperaturas e densidades mais altas geralmente induzem sua remoção, como já discutido anteriormente.

Conforme amplamente discutido nas seções anteriores (principalmente Seção 4.2.2), a degradação do polímero e as etapas subsequentes (crescimento e grafitização) também levam à formação de espécies estáveis (moléculas de gás). Exemplos de tais reações são apresentados na Figura 67, que levam à liberação de H₂, H₂O, CO, CO₂, N₂ e NH₃. Esses mecanismos são semelhantes a alguns dos relatados pela análise de simulações de MD de pirólise de outros polímeros nitrogenados (KOWALIK *et al.*, 2019; MAO *et al.*, 2020) e ocorrem por degradação térmica simples (quebra de ligações e rearranjos) ou são avaliados por colisões entre gás e sólido ou entre radicais livres. Também há a ocorrência de reações na fase gasosa.

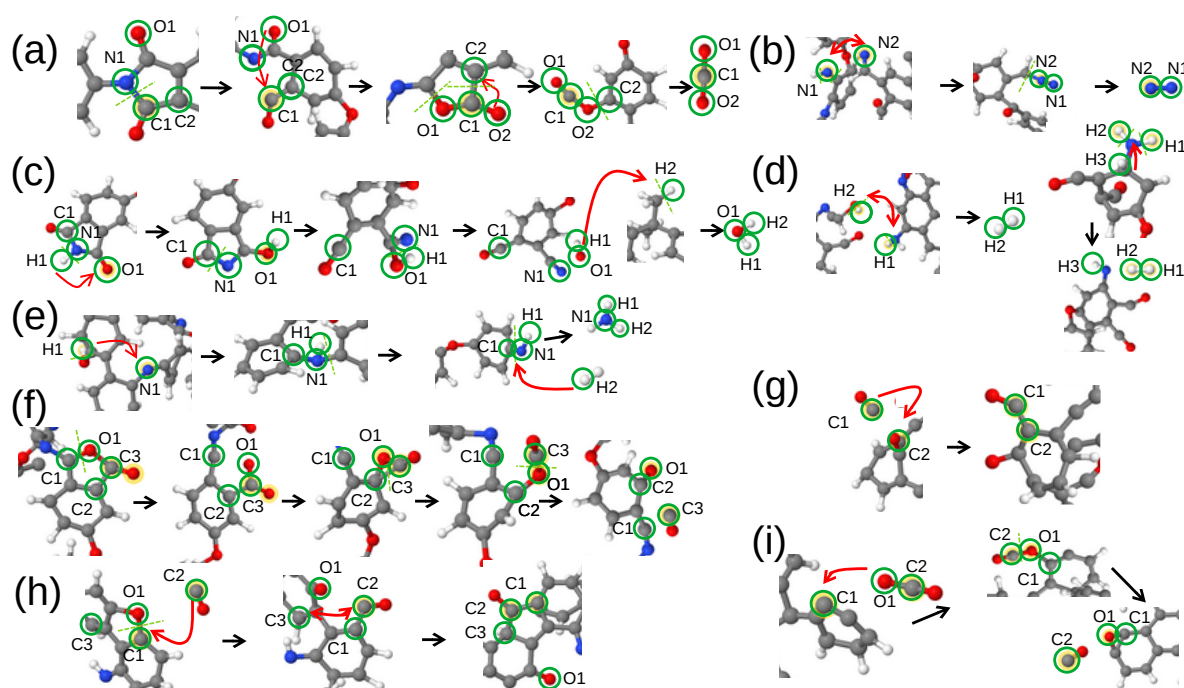


Figura 67: Exemplos dos principais mecanismos de reação observados nas simulações, relacionados à formação de moléculas de gás e reações gás-sólido. As setas pretas indicam etapas consecutivas em um caminho, enquanto as setas coloridas indicam pares de átomos que interagem diretamente em uma determinada etapa. Átomos específicos são destacados e rotulados (Cn, Hn, On, Nn) para facilitar a identificação de sítios antes e depois de uma determinada reação.

Por exemplo, CO₂ pode ser liberado por uma sequência de quebra de ligação dentro de um anel de imida e migração de O para a nova ligação pendente, seguida por um rearranjo dos átomos de O, resultando na liberação da molécula conforme apresentado na Figura 67(a). CO também é comumente formado como resultado da degradação de cadeias abertas, seguindo caminhos semelhantes aos anteriores, exemplificados na Figura 67(f).

Moléculas de H₂ e N₂ são liberadas da estrutura como resultado da interação entre sítios C-H ou C-N vizinhos dentro de um anel (como exemplificado na Figura 67(b)), ou devido ao ataque de radicais contendo tais átomos em sítios C-H ou C-N nas bordas da LS, como visto na Figura 67(d).

A formação de moléculas de H₂O e NH₃ compartilham algumas características em comum, como a transferência de hidrogênio de sítios vizinhos para sítios O ou N nas bordas da matriz sólida ou fragmentos crescentes, seguida por rearranjos envolvendo o novo sítio e a interação com outra espécie (gás ou radical), que fornece os átomos de H adicionais necessários para a formação de H₂O e NH₃. Exemplos que descrevem essas reações são apresentados na Figura 67(c,e). Essa observação explica a formação significativa dessas duas espécies em densidades mais altas; o contato gás-sólido é mais intenso, fornecendo mais facilmente o H adicional necessário para a formação da molécula. Além disso, é importante ressaltar que a liberação de tais átomos de H nas bordas ou saltos para locais vizinhos relatados nos parágrafos anteriores criam ligações pendentes nas bordas do aglomerado sólido, que permitem a ligação de espécies ou crescimento por meio de rearranjos de cadeias lineares -C-C- conforme discutido acima e apresentado na Figura 66(e).

Conforme discutido anteriormente, CO e CO₂ são formados como resultado da degradação apresentado na Figura 67(a,f), e quanto maior o seu número ao final da simulação, menor o tamanho da estrutura formada. No entanto, se há mais frequência de interação com a estrutura, eles trazem C de volta à estrutura, conforme discutido na Seção 4.2.2. Exemplos de tais reações são apresentados na Figura 67(g,h). Por exemplo, CO se liga a uma ligação pendente C na borda e se torna parte da cadeia, após rearranjos podem induzir o fechamento do anel como mencionado acima, mantendo O como grupo funcional, ou fornecer sítios para posterior incorporação de novos fragmentos reativos. Moléculas de CO₂ também podem interagir com as bordas dos fragmentos, perdendo O e retornando como CO, conforme ilustrado na Figura 67(i); na verdade, há um equilíbrio nessa transformação (incorporação ou liberação de O nas bordas em decorrência do contato com tais espécies). Portanto, esses eventos explicam a maior formação de CO em baixas densidades discutidas na Seção 4.2.2; devido ao contato menos frequente com o sólido, ele permanece na fase gasosa. Em altas

densidades, o contato é intensificado, e a liberação de O ocorre principalmente pela formação H₂O em vez de gases contendo C (CO_x), como discutido no parágrafo anterior.

Esses resultados mostram que as reações gás-sólido são uma parte importante do processo, ajudando a remover os heteroátomos e induzir o crescimento da estrutura. Estas são favorecidas em densidades maiores, promovendo uma espécie de "efeito autocatalítico", ou seja, devido ao confinamento, as moléculas geradas interagem com maior frequência com o sólido, induzindo a ocorrência de novas reações com o mesmo efeito, levando ao material obtido.

4.5 Discussão e comparação com experimentos e outras simulações

Um resumo do efeito de T_p e ρ_i em cada variável medida conforme relatado na seção anterior é apresentado na Tabela 8. Essas variáveis geralmente são influenciadas por T_p e ρ_i , mas para algumas delas o efeito de um desses parâmetros é mais forte do que do outro (diferenciado pelo símbolo na tabela). Conforme mencionado nas referências bibliográficas (Seção 2.1), a pirólise de PEI e polímeros semelhantes para a produção de CMSMs em condições variadas têm sido relatada em vários estudos (ZAINAL, TAN e AHMAD, 2017; HOU *et al.*, 2022; HAMM *et al.*, 2017; FU *et al.*, 2017; LIN *et al.*, 2021). As descobertas apresentadas nas seções anteriores e as tendências resumidas na Tabela 8 concordam perfeitamente com a maioria das observações desses resultados experimentais e ajudam a entender as razões para estes efeitos, conforme discutido em detalhes nos próximos parágrafos.

Grande parte dos trabalhos experimentais sobre a preparação de CMSMs a partir de PEI (e também de outros polímeros) citados ao longo do texto não fornece uma caracterização completa da membrana por razões práticas óbvias; a abordagem mais comum é apresentar alguma caracterização básica (imagens de microscopia e/ou padrões de difração de raios-X) e avaliação de desempenho por meio de testes de permeação de gás puro. Alguns estudos selecionados fornece alguma caracterização relevante adicional (FTIR, espectroscopia Raman ou de fotoelétrons de raios-X, análise de distribuição de microporos baseada em sorção, etc.), conforme discutido abaixo. Portanto, uma avaliação completa do efeito dos detalhes da microestrutura do CMSM nas propriedades de transporte resultantes dificilmente é alcançada; Rungta e colaboradores (RUNGTA, XU e KOROS, 2015; RUNGTA *et al.*, 2017) apontaram as dificuldades em usar técnicas de caracterização convencionais para analisar tais membranas

devido à sua natureza amorfa, considerando que sua aplicação é geralmente inconclusiva em relacionar o desempenho do CMS à sua morfologia de poros.

Tabela 8: Resumo do efeito de T_p e ρ_i em cada variável medida.

Variável medida	↓ T_p	↑ T_p	↓ ρ_i	↑ ρ_i
Tamanho da LS e dos planos		M		F
Fração de C na LS		F		M
Fração de H na LS	F		M	
Fração de O na LS	F		M	
Fração de N na LS	F		M	
Quantidade total de anéis		F		F
Fração de sítios 3C0X		F		F
Fração de sítios 2C1X	F		M	
Fração de sítios 2C0X	F		F	
Quantidade total de moléculas gaosas		F	M	
Quantidade de moléculas de H ₂		F	F	
Quantidade de moléculas contendo C (CO + CO ₂ + HCN)		F	F	
Quantidade de moléculas contendo O (CO + CO ₂ + H ₂ O)		F		F
Quantidade de moléculas contendo N (HCN + N ₂ + NH ₃)		F		F
Área superficial		F	F	
Fração de vazios		F	F	

*F e M referem-se, respectivamente, a um efeito forte ou moderado de uma determinada condição em cada variável. Por exemplo, uma fração de C na LS mais alta é favorecida em T_p altas (efeito forte) e ρ_i altas (efeito moderado).

A composição do material muda ao longo da pirólise, evoluindo para um maior teor de C e menor quantidade dos demais elementos (H, O e N) com o passar do tempo, conforme discutido na Seção 4.2.1. As composições finais relatadas por Sedigh *et al.* (1999) (valores finais de C/H/O/N de 89,5/2,0/3,2/4,3% em peso, a partir de 75/4,1/16,2/4,7 % em peso na PEI) e por Hamm *et al.* (2017) (82/0,4/X/4,2 % em peso, X= não relatado) estão dentro do intervalo relatado nas Figura 54 e 55. Interessante notar que as mudanças no conteúdo de N são mínimas em comparação com as mudanças em O e H, conforme previsto em nossas simulações. Além disso, a temperatura de pirólise foi de 600 °C em ambas as referências citadas acima, mas os tempos de processamento foram de 4 h e de 30 min, respectivamente, sendo o motivo do maior teor de C na primeira; como visto em nossos resultados, o uso de tempos mais longos leva a um aumento contínuo na fração de C.

Esses heteroátomos permanecem na matriz sólida como grupos funcionais variados, conforme discutido na Seção 4.2.5 (Figura 62). Os grupos funcionais relatados foram observados em amostras típicas pirolisadas com PEI por FTIR (ITTA e TSENG, 2011; HAMM *et al.*, 2017; HOU *et al.*, 2022), bem como para poliimididas (KATO *et al.*, 2021), que mostraram claramente bandas para modos de alongamento e flexão relacionados a anéis aromáticos, éteres cíclicos, carbonilas e grupos nitrogenados. O aumento da temperatura de pirólise diminuiu a intensidade dos picos característicos dos grupos funcionais (ITTA e TSENG, 2011) nos espectros, e ainda levou ao desaparecimento de alguns deles, confirmando o efeito de T_p , visto em nossas simulações (seu aumento levou a uma fração inferior de heteroátomos). Os picos correspondentes aos anéis de imida também desaparecem ou diminuem significativamente dependendo da temperatura (ITTA e TSENG, 2011; HAMM *et al.*, 2017; HOU *et al.*, 2022), devido à sua quebra durante a degradação conforme relatado na Seção 4.4.

Além disso, as moléculas de gás liberadas vistas nas simulações também foram observadas em experimentos (BARBOSA-COUTINHO *et al.*, 2003; HOU *et al.*, 2022; CARROCCIO, PUGLISI e MONTAUDO, 1999) analisando os fluxos de gases efluentes: estes indicam a presença das espécies H_2O , CO_2 , H_2 , CO , N_2 e HCN (este último em menor quantidade como visto nas simulações). H_2O , CO e CO_2 parecem ser liberados mesmo em temperaturas moderadas, e H_2 é liberado em temperaturas mais altas ou tempos tardios, confirmando o processo de desidrogenação em direção ao crescimento de domínios grafíticos, isso acontece nos estágios intermediários e posteriores dos processos, conforme discutido nas Seções 4.2.2 e 4.4.

O uso de T_p e ρ_i mais altos e tempos de pirólise mais longos não apenas aumentam a quantidade de C no sólido, mas também resultam em estruturas carbonáceas maiores e domínios grafíticos mais estendidos, conforme visto visualmente na Figura 52 e medidos pela contagem de anéis e quantidade dos sítios C hibridizados em sp^2 - $3COX$ (Figuras 57 e 58), bem como pela avaliação de sua função de distribuição radial (Figuras 60 e 61).

Essas observações são suportadas por uma série de estudos com PEI e também com outras poliimididas; estes mostram que o uso de temperaturas mais altas e/ou tempos de exposição mais longos levam a uma diminuição no espaçamento d médio dos planos grafíticos, tipicamente medidos por difração de raios-X, o que é resultado da maior compactação de superfícies mais extensas e organizadas (SALLEH e ISMAIL, 2011; ZAINAL, TAN e AHMAD, 2017; LIN *et al.*, 2021; HOU *et al.*, 2022). Este espaçamento interplanar está associado aos menores ultramicroporos responsáveis pelo peneiramento

molecular; portanto, sua diminuição geralmente é observada também indiretamente por uma diminuição nas permeabilidades para CMSMs gerados em T_p mais altos (SALLEH e ISMAIL, 2011; ITTA e TSENG, 2011; BAKERI *et al.*, 2010; RUNGTA, XU e KOROS, 2015; ZAINAL, TAN e AHMAD, 2017; HOU *et al.*, 2022), que em alguns casos também levam a um aumento nas seletividades ideais, devido à presença de mais poros com características de peneiramento molecular. Mudanças diretas nas distribuições de tamanho de poros em temperaturas mais altas também foram relatadas, confirmando a tendência acima. O pico na PSD em torno da menor distância (cerca de 3-4 Å) geralmente fica mais intenso e seu tamanho médio característico diminui quando a pirólise é realizada em T_p mais alto (SEDIGH *et al.*, 1999; BAKERI *et al.*, 2010; HOU *et al.*, 2022; SEDIGH *et al.*, 2000; STEEL e KOROS, 2005; FU *et al.*, 2011; RUNGTA, XU e KOROS, 2015; FU *et al.*, 2017; MA *et al.*, 2013).

O efeito da densidade inicial nestas características não foi exaustivamente investigado quanto à temperatura. Quando soluções iniciais com concentrações mais altas foram usadas (mas não tão concentradas) (BAKERI *et al.*, 2010; LIN *et al.*, 2021), o espaçamento d e o tamanho dos poros também diminuem, com um efeito análogo ao da temperatura discutido acima, conforme previsto nas simulações. A fração de vazios das membranas diminuiu com o aumento da concentração/densidade (BAKERI *et al.*, 2010), também de acordo com os resultados das simulações deste trabalho (ver Tabela 7).

Lin *et al.* (2021) obtiveram CMSMs a partir de soluções de PEI com concentrações variadas (de 15% a 30% em peso). As soluções mais concentradas não permitiram a cobertura adequada e adesão da membrana ao suporte, mas as menos concentradas sim. Medidas de espectroscopia Raman mostraram picos de banda G mais intensos (associados aos domínios grafíticos) para membranas obtidas de soluções mais concentradas, com razões I_G/I_D passando de 0,88 para 0,97 quando a concentração de polímero aumentou de 15 para 25%. Como mencionado acima, o uso de maiores concentrações também levou a menores espaçamentos interplanares d , refletidos também em menores permeabilidades de gás puro. A concentração ótima foi de 25%, proporcionando um bom equilíbrio entre seletividade e permeabilidade, visto que as CMSMs de soluções mais diluídas não proporcionaram diferenças significativas na permeação para moléculas de tamanhos variados, também de acordo com os resultados das simulações, que mostram a presença de poros e vazios maiores dentro das estruturas obtidas em densidades mais baixas.

Mesmo que as simulações concordem com a dependência de T_p e ρ_i de grafitação presente na literatura, não foi possível visualizar o mesmo efeito diretamente nas PSDs

calculadas (Figura 63), embora as curvas individuais são bastante semelhantes às vistas em medições experimentais. Essa aparente contradição foi discutida na Seção 4.3 e ilustrado nas Figuras 64 e 65; devido ao uso de simulações NVT usando pequenas supercélulas, os gases liberados são armazenados dentro dos poros, dificultando o empacotamento esperado de planos mais desenvolvidos. No entanto, esses resultados apontam outra característica conhecida na síntese de CMSMs: se os gases não são liberados adequadamente (devido à presença de camadas espessas de pirólise rápida que impedem a saída dos gases), ou se de alguma forma um excesso de gases é formado (devido à presença de outras espécies que degradam sob temperaturas diferentes daquelas do polímero, como aditivos ou em misturas), grandes vazios podem aparecer na membrana (na verdade, ainda maiores do que aqueles vistos em nossas supercélulas de simulação), interrompendo a estreita distribuição de poros de dimensões de ultramicroporos e microporos e criando grandes canais de transporte de gás. Alguns desses efeitos foram relatados na literatura (ITTA e TSENG, 2011; ZAINAL, TAN e AHMAD, 2017; LIN *et al.*, 2021).

Além da validação com estudos experimentais de diversos autores, devemos ressaltar que nossos achados também concordam com resultados obtidos em simulações de MD reativa com outros polímeros, principalmente no que diz respeito a detalhes estruturais, composicionais e mecanismos reacionais que não podem ser facilmente medidos em técnicas experimentais.

Van Duin e colaboradores (KOWALIK *et al.*, 2019; MAO *et al.*, 2020; RAJABPOUR *et al.*, 2021) relataram uma série de estudos abordando a pirólise de PAN e PBO (ambos contendo os elementos CHON) para a formação de fibras de carbono. Apesar de usar uma parametrização distinta do ReaxFF (da usada neste trabalho), foram encontradas características estruturais semelhantes às nossas, como a formação de domínios com anéis de 5, 6 e 7 membros (em proporções relativas bastante semelhantes às apresentadas neste estudo, contendo também apenas C ou C + heteroátomos) e presença de grupos funcionais específicos, que estavam de acordo com relatos experimentais anteriores de formação de fibra de carbono. A natureza das moléculas liberadas também é a mesma (considerando a composição similar dos polímeros), e mecanismos de formação de H₂ e N₂ semelhantes aos apresentados na Seção 4.4 foram reportados.

Kato *et al.* (2021) apresentaram uma análise experimental abrangente da carbonização de poliimida complementada com simulações de MD reativas aplicando o ReaxFF (usando a mesma parametrização que deste trabalho). As simulações mostraram a formação de anéis de 5, 6, 7 membros e presença de éteres cíclicos, N grafítico, aminas, N piridínico e nitrilas,

conforme também demonstrado em nosso estudo (Seção 4.2.5), todos verificados em amostras experimentais por uma combinação de análises FTIR, Raman, XPS e NMR. Essa notável concordância encontrada pelos autores reforça a adequação da parametrização ReaxFF utilizada em ambos os trabalhos e fortalece a validação dos achados neste trabalho. Montgomery-walsh *et al.* (2021) também relatou recentemente simulações de MD reativa (aplicando a mesma parametrização ReaxFF) da conversão do polímero SU-8 (contendo apenas CHO) em carbono vítreo (NIMBALKAR *et al.*, 2022); eles encontraram morfologias e características estruturais do material pirolisado semelhantes aos observados em nossas simulações em densidades mais baixas, apresentando arranjo análogo de anéis e defeitos. Os grupos funcionais presentes no material também estavam de acordo com experimentos anteriores relatados por sua equipe de pesquisa.

O efeito da densidade inicial do polímero também foi avaliado em alguns estudos de MD reativa. Foi demonstrado que um aumento na densidade acelera a decomposição térmica de polilactídeos amorfos (MLYNIEC *et al.*, 2016), promovido por um efeito autocatalítico de moléculas liberadas (confinadas) atuando no polímero, de maneira semelhante às interações gás-sólido vistas nas simulações deste trabalho em densidades maiores (Seções 4.1 e 4.4), o que levou a estruturas com menos grupos funcionais e mais domínios gráficos. Densidades mais altas foram necessárias para reproduzir os resultados de um estudo experimental de Dong *et al.* (2016) do aquecimento a laser de poliimidas para a formação de camadas de grafeno. A conversão só foi observada em altas pressões devido a efeitos de confinamento; em pressões e densidades mais baixas, a degradação para espécies menores foi privilegiada.

CAPÍTULO V – Construção e caracterização de modelos de membrana de carbono

Neste capítulo serão apresentadas e desenvolvidas as etapas para a construção de modelos atomísticos de membranas de carbono partindo-se dos sistemas obtidos ao final das simulações reativas (aglomerados de carbono). Desta forma, deseja-se construir modelos de membranas de carbono mais realistas e com melhor descrição das propriedades estruturais do que os modelos já apresentados na literatura (ver Seção 2.4). As etapas desenvolvidas e apresentadas na Seção 5.1 tem por objetivo a construção de modelos tridimensionais que possam ser aplicados na metodologia de simulações de permeação de gases (descritas na Seção 3.3). Estes modelos construídos serão caracterizados na Seção 5.2.

5.1 Metodologia para construção de modelos de membranas de carbono

Diferentes etapas de preparação na construção destes modelos foram necessárias devido às características das estruturas obtidas nas simulações reativas, associadas à dimensão do sistema simulado e da natureza das simulações (volume constante durante todo o processo, sendo que inicialmente temos somente o polímero, e ao final, a estrutura gerada e os gases formados). Desta forma, foi considerado que as estruturas de carbono obtidas representam apenas um fragmento da membrana de carbono, e não o material compacto e denso característico de uma membrana em si; logo estas são inadequadas para testes de separação de gases devido ao seu tamanho e formato irregular. Porém, estas trazem representações realistas da estrutura intrínseca da membrana em termos de composição química, presença de grupos funcionais típicos, configuração dos planos de carbono desenvolvidos, presença de defeitos internos e bordas, e da interligação entre estes.

A representação das propriedades estruturais em maior escala, como a distribuição do tamanho de poros e interconectividade destes dependem de representações maiores da membrana, pois os fragmentos obtidos são da ordem de 40 Å de tamanho. Também, modelos atomísticos de membranas a serem usados em simulações de permeação de gases necessitam ter maiores dimensões para um estudo mais apropriado da interação entre gases e estrutura. Os próximos parágrafos descreverão os procedimentos aplicados para criação de sistemas de

maior dimensão (representando membranas de carbono) a partir das estruturas obtidas nas simulações descritas no capítulo de resultados anterior, conforme a metodologia sumarizada na Seção 3.2 .

A primeira tentativa de construção de um modelo de membrana foi usando o sistema final da simulação reativa em temperatura de 2750 K e densidade de 0,45 g/cm³, no qual foram desenvolvidas as etapas de preparação do modelo que serão aplicadas nos modelos apresentados posteriormente. Este sistema é composto por um aglomerado de carbono de fórmula química C₂₄₂₂H₁₈₆N₅₁O₁₂₀ e diversas espécies gasosas, estando em maior quantidade os gases H₂, CO₂, H₂O, CO, N₂ e NH₃, respectivamente com 680, 69, 65, 56, 36 e 6 moléculas. Este sistema é apresentado na Figura 68.

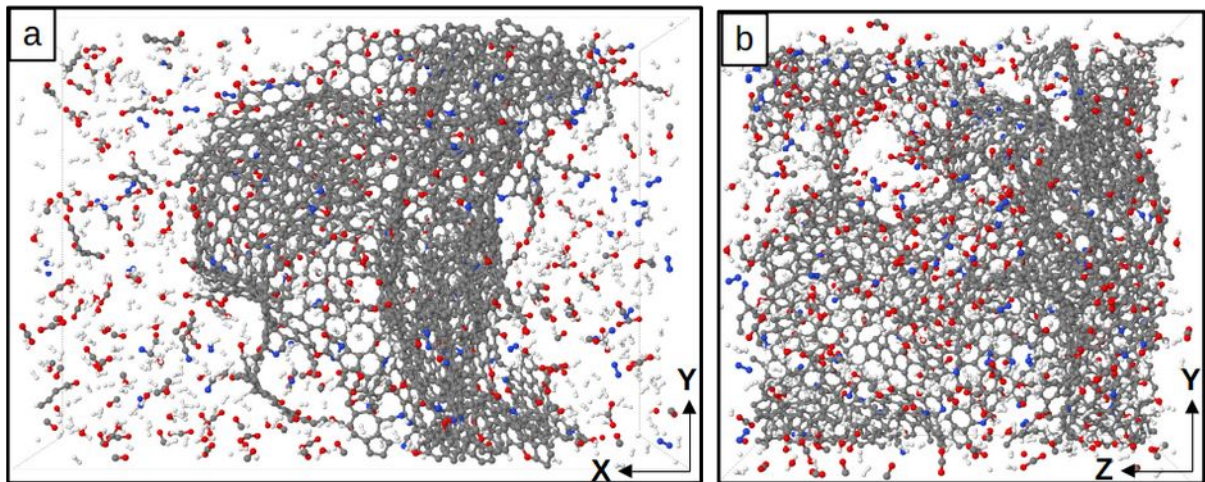


Figura 68: Vista (a) frontal e (b) lateral do sistema obtido ao final da simulação reativa na condição de densidade de 0,45 g/cm³ e temperatura de 2750 K. Átomos de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio representados na cor cinza, branco, vermelho e azul, respectivamente.

Inicialmente foram feitas simulações com o potencial reativo para resfriar e relaxar o sistema e a estrutura. O resfriamento do sistema foi feito até a temperatura de 300 K em uma rampa de 10 ps e mantido nesta temperatura por 10 ps.

Na Figura 69 é apresentado o sistema após a etapa de resfriamento. As principais mudanças observadas são (i) a distribuição espacial de gases, que na menor temperatura estão mais adsorvidos no aglomerado de carbono, (ii) a organização dos planos de carbono, cujo empilhamento torna-se mais destacado, e (iii) uma maior planaridade destes, devido à menor perturbação térmica dos átomos de carbono dos anéis do interior dos planos e dos

heteroátomos das bordas que formam grupos funcionais. A composição do aglomerado continuou a mesma e não houve mudanças nos grupos funcionais presentes.

A estrutura contínua de carbono em baixa temperatura é então separada das demais espécies (gases e espécies menores), como se o sistema fosse submetido a uma “limpeza/purga” de gases e subprodutos, que ocorreria naturalmente no processo real, permanecendo apenas a estrutura sólida. Esta etapa é feita artificialmente selecionando apenas os átomos pertencentes à estrutura e criando um arquivo de coordenadas atômicas contendo apenas estes.

Desta forma é obtido o sistema apresentado na Figura 70, com o aglomerado de carbono contendo 2779 átomos. Devido à densidade inicial deste sistema, o sólido obtido é contínuo ao longo de duas direções (devido à condições de contorno periódicas), evidenciado pela visão lateral dos planos de carbono formados (Figura 70(b)). Porém, na visão frontal (Figura 70(a)) pode-se ver que esta estrutura é finita em uma direção (na direção X da vista frontal), resultando em maiores vazios na caixa de simulação. Nesta direção também há a formação de planos de carbono, fora da parte mais densa da estrutura e que estão projetados na direção normal aos planos contínuos, evidenciados na vista frontal apresentada (do meio para a esquerda na direção X). Esta parte da estrutura apresenta maior liberdade de movimento e interação com moléculas gasosas, resultando em superfícies com maiores curvaturas levando à formação de estruturas ocas, típicas de fullerenos.

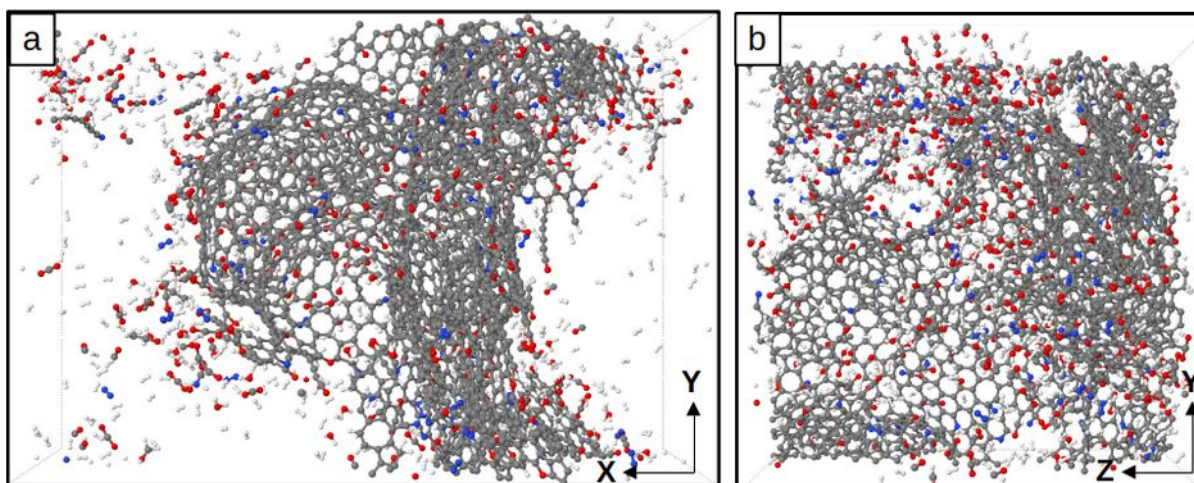


Figura 69: Vista (a) frontal e (b) lateral do sistema obtido da simulação reativa em temperatura de 2750 K e densidade de $0,45 \text{ g/cm}^3$, após resfriamento para 300 K.

Para as simulações de relaxação desta estrutura, foi construído um sistema com a caixa de simulação respeitando os limites do sólido obtido, de modo a manter periódicos os planos formados e reduzir a distância na direção não periódica do sólido, aumentando a interação dos planos curvos. O tamanho da caixa de simulação inicial foi de 70,3, 46,8 e 47,2 Å nas direções X, Y e Z, respectivamente, resultando em uma densidade inicial de 0,35 g/cm³, sendo então esta a densidade da estrutura resultante da simulação reativa.

Para se obter uma estrutura sólida em equilíbrio com menor energia e sem tensões residuais de sua formação, o aglomerado isolado foi submetido a uma simulação no conjunto isotérmico-isobárico com temperatura de 300 K e pressão nula por 500 ps. Para o controle de temperatura e pressão foram usados o termostato e barostato de Nosé-Hoover, utilizando o comando *fix npt* (com constante de amortecimento da pressão de 1000 fs e de temperatura de 10 fs) do LAMMPS com a opção *aniso* para que as componentes normais do tensor pressão fossem controladas de forma independente.

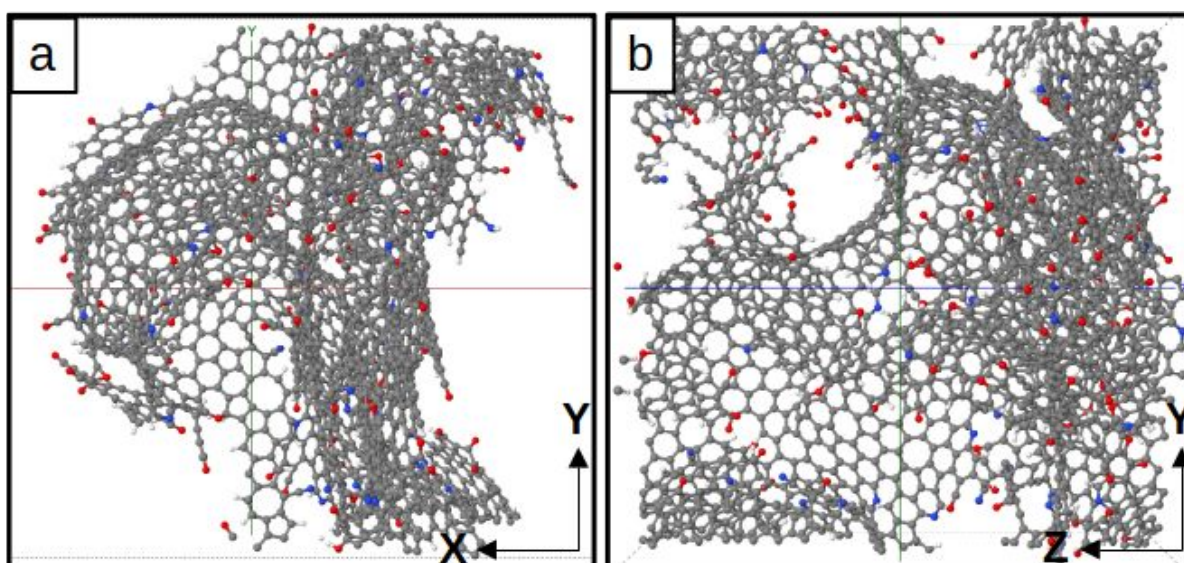


Figura 70: Aglomerado de carbono isolado do sistema obtido da simulação reativa em temperatura de 2750 K e densidade de 0,45 g/cm³, em vista (a) frontal e (b) lateral mantendo as mesmas perspectivas de visualização da Figura 68.

Durante a relaxação estrutural, foi observada uma diminuição da dimensão da caixa de simulação ao longo da direção X, devido a uma maior interação entre os planos de carbono, causando a aproximação de partes da estrutura. O sistema obtido é apresentado na Figura 71, cujas dimensões obtidas foram de 45,8, 47,1 e 47,3 Å nas direções X, Y e Z, respectivamente, resultando em uma densidade de 0,585 g/cm³ para o sólido. Mesmo nesta maior densidade

(comparado ao estado anterior), ainda verifica-se a presença de grandes vazios no sólido, o que não é interessante para a construção de modelos de membranas de carbono, pois estes grandes poros descaracterizam a membrana como uma peneira molecular e possivelmente reduzem a capacidade de separação da mesma.

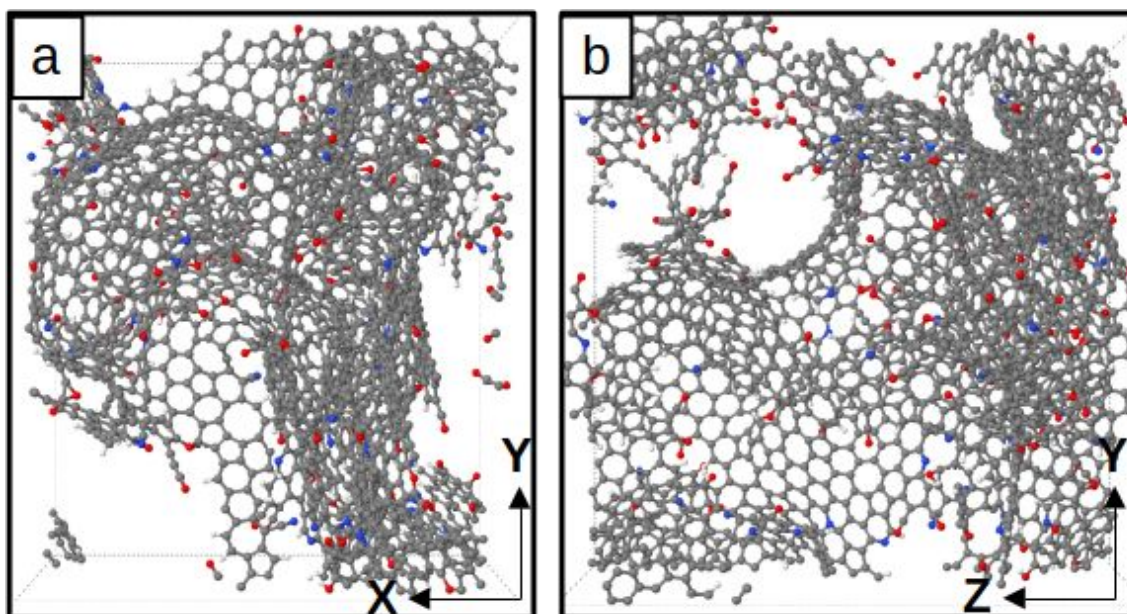


Figura 71: Estrutura de carbono obtida após relaxação estrutural nas três direções da caixa de simulação, em vista (a) frontal e (b) lateral, mantendo as mesmas perspectivas de visualização da Figura 68.

Por se tratar de um sólido poroso, há diferentes formas de se avaliar a densidade experimentalmente, sendo as mais utilizadas a densidade volumar ou aparente (*bulk density*) e densidade real (*true density*); a primeira é calculada utilizando o volume total da amostra, e a segunda utilizando apenas o volume ocupado efetivamente pelo sólido, subtraindo o volume ocupado pelos vazios internos do sólido (normalmente medido experimentalmente de forma indireta através do volume de diferentes espécies adsorvidas no sólido; o método mais comum de medida é a picnometria com He ou Hg). Neste trabalho a densidade medida é a resultante de toda a caixa de simulação que engloba o sólido, se enquadrando na classificação de densidade aparente.

A densidade de materiais de carbono obtidos por pirólise, segundo Koresh (1983), varia de 1,3 a 1,8 g/cm³, sendo menor do que os 2,2 g/cm³ do grafite devido ao volume ocupado pelos ultramicroporos (menores do que 7 Å) e microporos (7-20 Å) que variam de

30% a 70% do volume do sólido. Liu *et al.* (1994) obteve as densidades de fibras de carbono obtidas da pirólise de poliacrilonitrila em função da temperatura aplicada ao material, sendo obtida uma relação linear de aumento da densidade entre as temperaturas de 300 °C (1,45 g/cm³) e 900 °C (1,80 g/cm³), mostrando que quanto maior a temperatura de operação maior é a compactação e consolidação do sólido obtido. Para fibras de carbono do mesmo polímero, Ko (1991) obteve as densidades de 1,407, 1,463 e 1,458 g/cm³ para as temperaturas máximas de tratamento de 230, 275 e 300 °C, respectivamente. O comportamento linear também foi observado no intervalo de 400 °C (1,5 g/cm³) até 1000 °C (1,8 g/cm³). Jenkins e Kawamura (1976) apresentaram a densidade real para uma série de carbonos porosos obtidos da pirólise de polímeros, com destaque para os sólidos obtidos dos polímeros poliacrilonitrila, fenol-formaldeído e celulose que apresentaram valores de 1,52-1,57 g/cm³ para o tratamento em 2700 °C. Para carbonos não grafitizáveis dos mesmos polímeros, Kipling *et al.* (1964) apresenta as densidades reais de 1,4 a 1,7 g/cm³ no intervalo de temperaturas de 1500 a 3000 °C.

Para membranas de carbono obtidas da pirólise de políimidas, Fu *et al.* (2011) obtiveram densidades aparentes de 1,52-1,54 g/cm³ para a temperatura de pirólise de 700 °C e 1,26-1,32 g/cm³ para 550 °C. Esta diferença resulta em variações na permeabilidade da membrana, sendo que para membranas mais densas se observa menores permeabilidades, com valores de 79,4-89,9 Barrer e 20,7-24,1 Barrer para o gás nitrogênio nas membranas mencionadas acima. He e Hagg (2012) observaram uma densidade aparente entre 1,24 e 1,12 g/cm³ para membranas de fibra oca obtidas de acetato de celulose na temperatura de 550 °C. Membranas de carbono de peneira molecular comerciais foram analisadas por Lagorsse *et al.* (2004), que apresentaram densidade aparente entre 1,1-1,3 g/cm³ de acordo com o processo de ativação da membrana.

Para conferir um maior realismo ao modelo de membrana, foi feito um ajuste da densidade do sólido para valores próximos aos tipicamente observados para membranas de carbono em experimentos conforme discutido acima. Para chegar a estas densidades, a caixa de simulação foi alterada na direção X (normal aos planos contínuos) com o comando *fix deform* do LAMMPS até o tamanho desejado em 10 ps, e após, foi mantida fixa por mais 10 ps na temperatura de 300 K. No primeiro modelo construído, com a evolução do sólido após a redução da caixa em X apresentada na Figura 72(c), a densidade alcançada foi de 1,56 g/cm³, valor próximo aos de membranas de carbono de políimida obtidas à 700 °C (Fu *et al.*, 2011) e diversas fibras de carbono proveniente de polímeros. As dimensões da caixa resultante foram de 15,2, 47,1 e 47,3 Å nas direções X, Y e Z, respectivamente. Na visão frontal da

Figura 72(c), verifica-se que os planos de carbono se aproximam e há um melhor empilhamento destes, inclusive para os planos curvos que se desenvolviam em outra direção. Já na visão lateral, é observado que há uma maior distribuição dos planos curvados, devido ao melhor empilhamento, e os vazios existentes no sistema de menor densidade (causados por defeitos e bordas dos planos formados) são preenchidos, reduzindo assim a porosidade do sólido. Entretanto, ainda é possível identificar alguns vazios no sistema na densidade final.

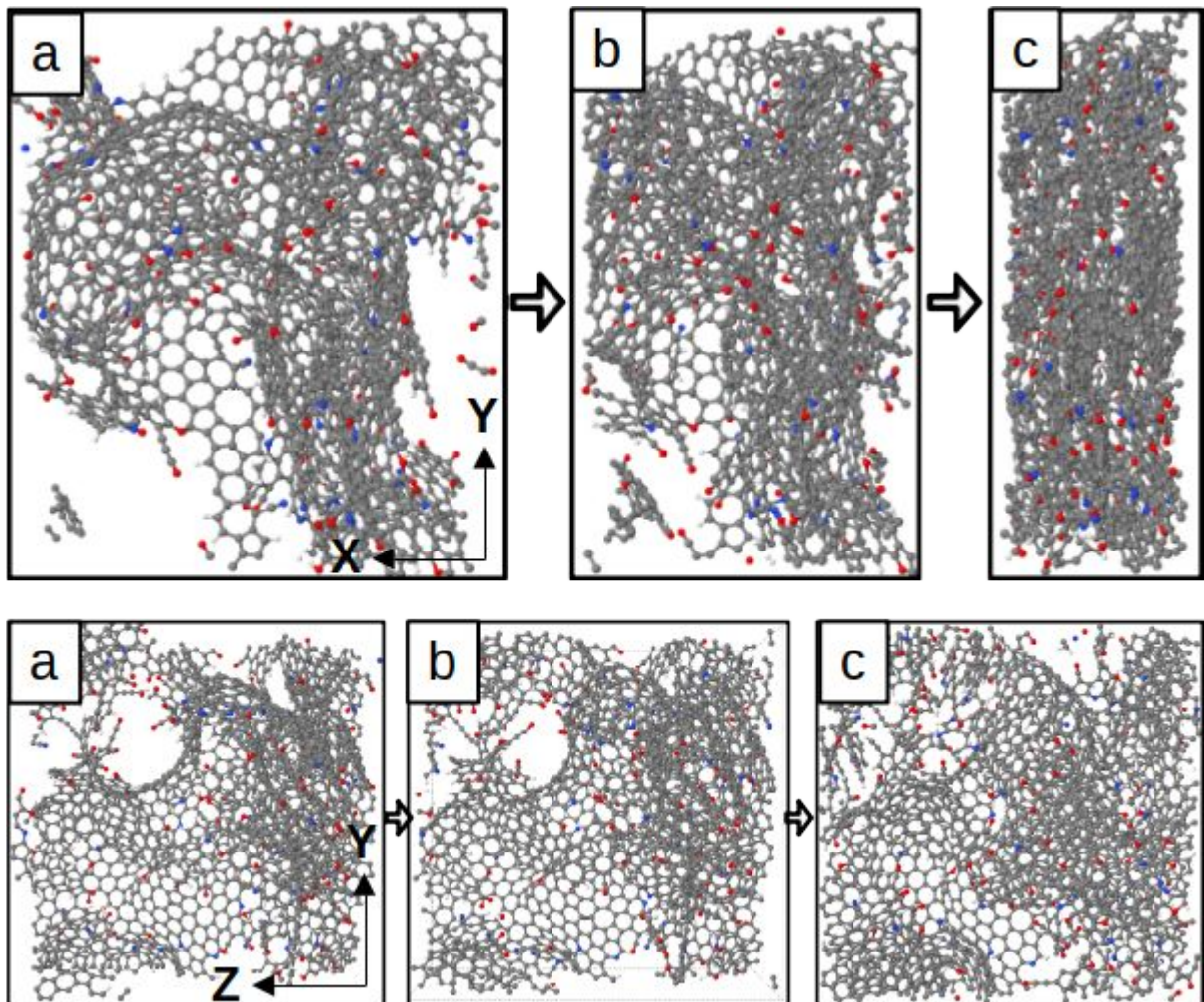


Figura 72: Evolução da estrutura de carbono durante a compactação da caixa de simulação para aumento da densidade, com visão normal ao eixo/frontal da caixa deformada (seqüência de quadros superiores) e aos eixos não deformados/lateral (seqüência de quadros inferiores), sendo as figuras identificadas (a) na densidade inicial, (b) em um estado intermediário e (c) na densidade final.

A próxima etapa de construção do modelo foi a replicação do sólido para se obter uma caixa de simulação aproximadamente cúbica. Para este fim, a caixa de simulação foi replicada

3 vezes na direção do eixo X, obtendo um modelo de membrana com dimensões de 45,8, 47,1 e 47,3 Å nas direções X, Y e Z, respectivamente, resultando em um sistema com 8377 átomos. Para relaxar a estrutura e observar sua estabilidade, esta foi submetida a uma simulação com caixa de simulação fixa e temperatura de 300 K por 50 ps, e a configuração obtida é apresentada na Figura 73, onde ficam evidenciados os planos empilhados e a presença de vazios entre os planos e defeitos destes.

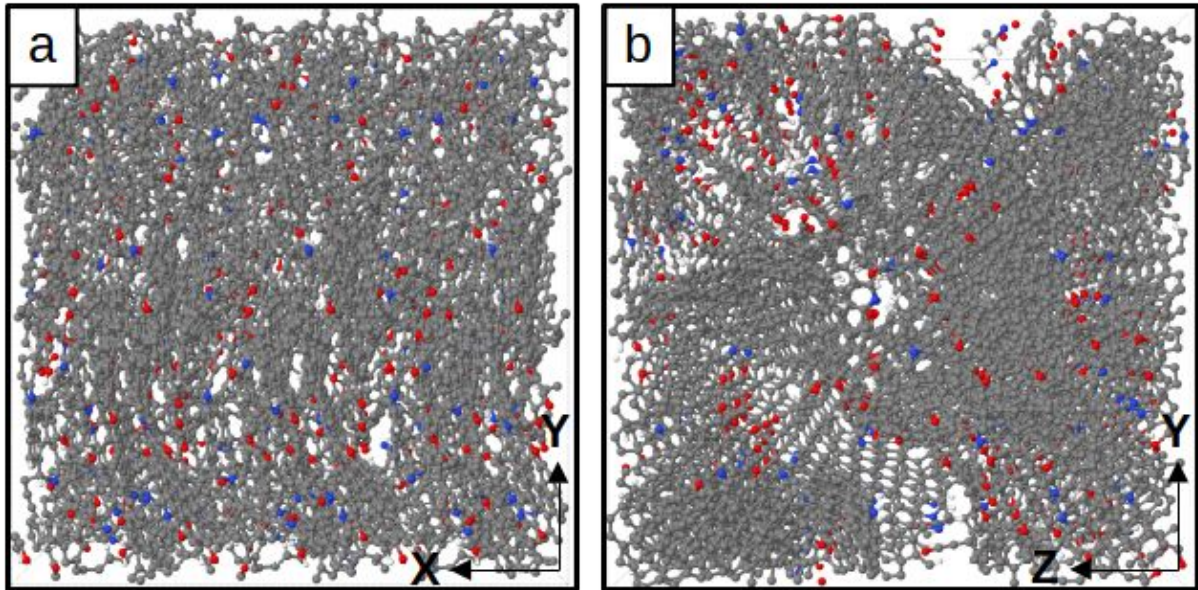


Figura 73: Modelo de membrana de carbono em formato aproximadamente cúbico e com densidade de 1,56 g/cm³, construído com fragmento de simulações reativas, em dois planos de visão da caixa de simulação .

A última etapa na criação do modelo, para posteriormente ser usado nas simulações de permeação de gases, consistiu na criação de superfícies no sólido, às quais os gases são expostos durante os testes apresentados na próxima seção deste trabalho. Nesta etapa foram gerados dois modelos, cada qual obtido a partir do corte do material em uma dada direção do sólido, formando superfícies nos planos (Y,Z) e (X,Y). Neste caso, os gases permearão preferencialmente na direção perpendicular ao planos de carbono em um dos modelos e na direção paralela a estes planos no outro. Após ser feito o corte do sólido, cada estrutura obtida foi relaxada por 10 ps em 300 K, em um sistema onde o limite da caixa de simulação foi artificialmente aumentado em uma das direções criando então uma superfície, se mantendo periódico nas direções perpendiculares. Para evitar a expansão exagerada do sólido e manter a densidade ajustada nas etapas anteriores, foi utilizada uma parede artificial com repulsão no limite da caixa de simulação anterior, e para esta tarefa foi usado o comando

fix wall/harmonic do LAMMPS. Na Figura 74 são apresentadas as configurações iniciais e finais desta relaxação para cada superfície criada, onde são apresentados os átomos para os primeiros 10 Å do sólido a partir de cada superfície. Na direção paralela aos planos há maior mudança da superfície após a relaxação, causada por uma curvatura dos planos cortados, assim como pela criação de ligações químicas entre átomos de carbono sub-coordenados e grupos funcionais destruídos após o corte. Entretanto, ligações entre planos vizinhos não foram observadas, pois na temperatura de relaxação aplicada, a distância interplanar não permitiu a aproximação entre os planos e formação de ligações que poderiam causar o fechamento dos poros na superfície da membrana.

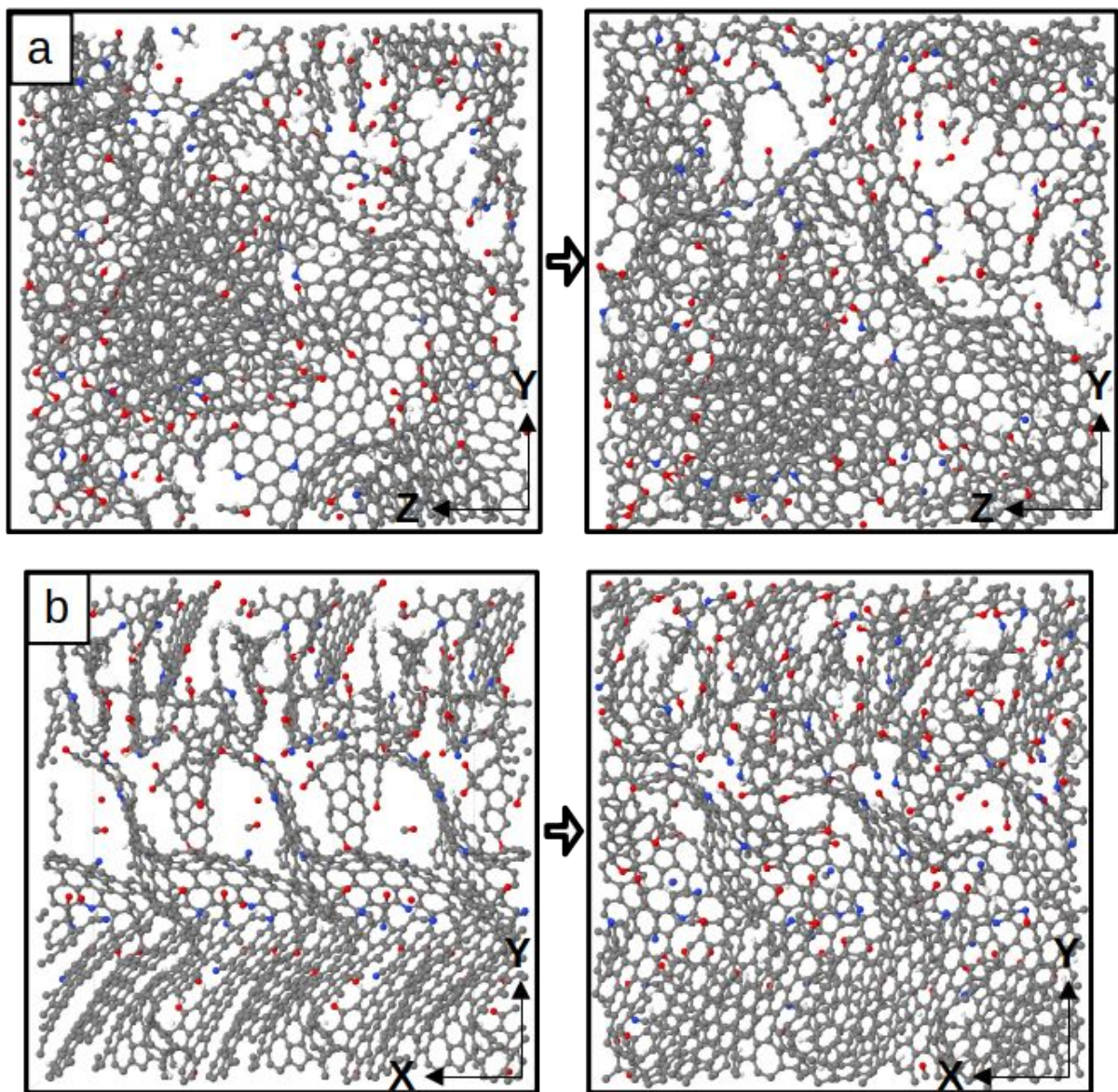


Figura 74: Superfícies destacadas dos dois modelos de membrana na direção (a) normal (YZ) e (b) paralela (XY) aos planos de carbono, antes e depois da relaxação das superfícies.

Posteriormente, baseado nos primeiros resultados da caracterização das estruturas e das simulações de permeação de gases, foram construídos modelos com densidades menores, pois observou-se que o modelo com densidade de $1,56 \text{ g/cm}^3$ apresentava uma estrutura com uma porosidade muito baixa e com poros que não permitiam a permeação de moléculas gasosas. Foram construídos três novos modelos para membranas com diferentes densidades, que foram de $1,20$, $1,00$ e $0,80 \text{ g/cm}^3$.

Para construir os modelos com menores densidades, foram feitas simulações com o potencial reativo ReaxFF e partiu-se da estrutura em $1,56 \text{ g/cm}^3$, apresentada na Figura 72(c), sendo reduzido o tamanho da caixa de simulação em uma direção específica (normal aos planos, direção X nas imagens apresentadas) com o comando *fix deform* do LAMMPS. Partiu-se de um sistema com espessura de $15,2 \text{ \AA}$, e com a aplicação de uma rampa linear de deformação por 10 ps , chegou-se às espessuras de $19,78$, $23,74$, $30,62 \text{ \AA}$ para as densidades de $1,20$, $1,00$ e $0,80 \text{ g/cm}^3$, respectivamente. Após obter a espessura desejada, o sistema foi relaxado por mais 10 ps na temperatura de 300 K .

Analogamente ao processo aplicado no primeiro modelo, o fragmento foi replicado para gerar um sistema de dimensões maiores. Para a densidade de $1,20 \text{ g/cm}^3$, o sistema foi replicado 3 vezes obtendo uma caixa de simulação de tamanho $59,30 \times 47,1 \times 47,3 \text{ \AA}$ conforme apresentado na Figura 75, resultando no mesmo número de átomos do modelo anterior (8377 átomos). Já para as densidades de $1,00$ e $0,80 \text{ g/cm}^3$, foi necessário replicar o sistema apenas 2 vezes para se obter uma caixa de simulação em formato quase cúbico, nas dimensões de $47,48 \times 47,1 \times 47,3 \text{ \AA}$ para $1,0 \text{ g/cm}^3$ e $61,24 \times 47,16 \times 46,75$ para $0,8 \text{ g/cm}^3$, resultando em um sistema contendo 5558 átomos. Os modelos resultantes para as densidades de $1,0$ e $0,8 \text{ g/cm}^3$ são apresentados nas Figuras 76 e 77, respectivamente, usando duas perspectivas de visualização.

Estes modelos de membrana foram então relaxados sob volume e temperatura (300 K) constantes por 10 ps . Para criação das superfícies da membrana (visando as simulações de permeação de gases), foram aplicados os mesmos procedimentos do primeiro modelo apresentado, discutido nos parágrafos anteriores.

Estes modelos obtidos podem ser considerados como representações iniciais/preliminares de membranas de carbono, pois nas próximas etapas do trabalho serão avaliadas propriedades destes modelos. Será também avaliada a melhor forma fazer o acoplamento entre diferentes fragmentos para criação de membranas para testes de permeação, que estejam consistentes com as propriedades obtidas das caracterizações de

membranas sintetizadas experimentalmente (distribuição do tamanho de poros, área superficial e volume de vazios).

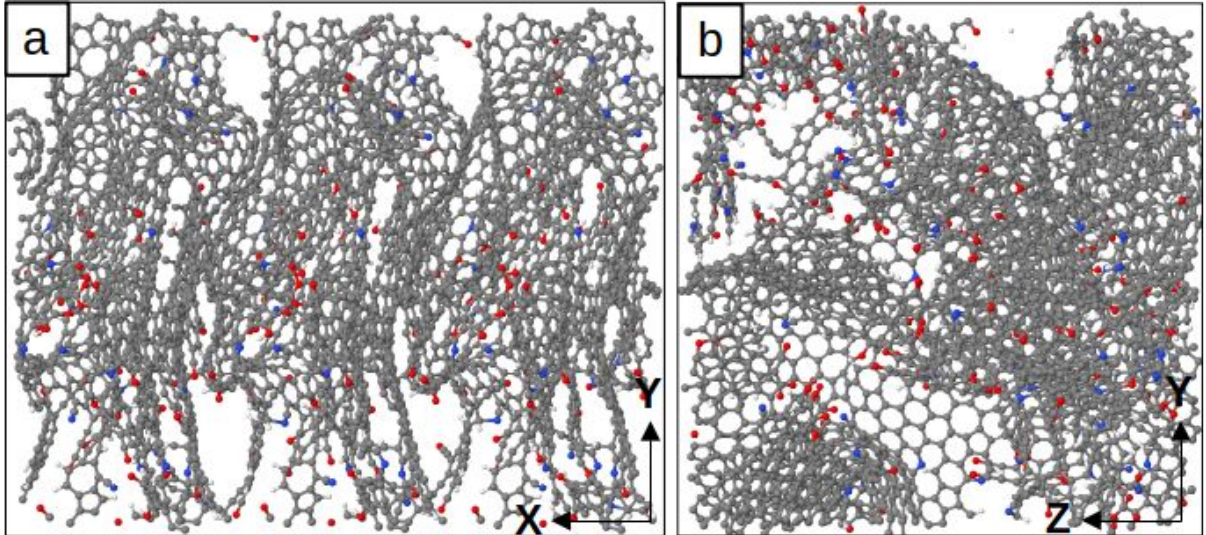


Figura 75: Modelo de membrana de carbono em formato cúbico e densidade de $1,2 \text{ g/cm}^3$, mostrados em dois planos ortogonais - (a) XY e (b) YZ. Vista com corte na metade da profundidade da caixa de simulação em cada direção, para melhor visualização.

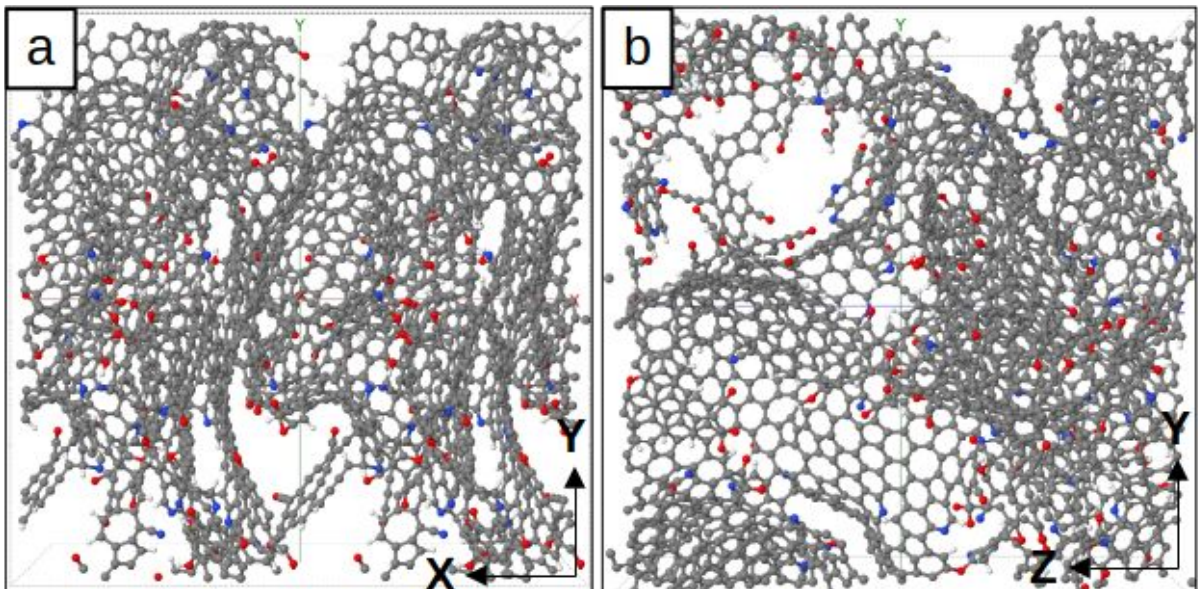


Figura 76: Modelo de membrana de carbono em formato cúbico e densidade de $1,0 \text{ g/cm}^3$, mostrados em dois planos ortogonais - (a) XY e (b) YZ. Vista com corte na metade da profundidade da caixa de simulação em cada direção, para melhor visualização.

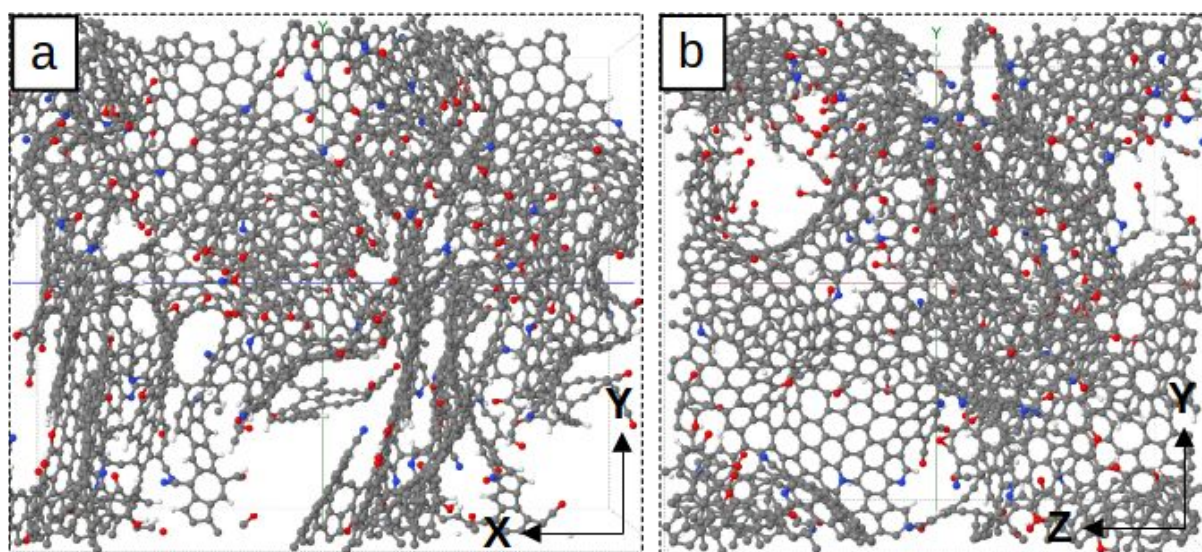


Figura 77: Modelo de membrana de carbono de densidade $0,8 \text{ g/cm}^3$, projetado nas duas direções avaliadas em simulações de permeação. Vista com corte na metade da profundidade da caixa de simulação em cada direção, para melhor visualização.

Foram construídos também modelos de membrana baseados em resultados de simulações reativas em outras condições de processo. Serão apresentados a seguir os modelos construídos a partir dos resultados de duas simulações reativas na temperatura de 3000 K, partindo de densidades iniciais de PEI de $0,85$ e $1,27 \text{ g/cm}^3$. Estas duas condições resultam nos sistemas que serão descritos a seguir. Uma importante característica dos sólidos obtidos nestes casos é sua periodicidade nas três dimensões da caixa de simulação, formando um sólido contínuo que, após relaxação de tensões mecânicas residuais, leva a um modelo de membrana com densidade já definida.

As etapas de construção do modelo foram parecidas com as do modelo anterior, porém de forma mais simplificada, pois não foi necessário o ajuste da densidade do sólido. Diversas destas etapas foram equivalentes para os dois modelos. Partindo do sistema completo ao final da simulação, foi feito o resfriamento da temperatura de pirólise (3000 K nos dois casos) até 300 K em uma rampa linear por 0,5 ns e então foi mantido em 300 K por 1 ns. Com o sistema estabilizado em 300 K, os átomos da maior espécie foram selecionados e separados, criando uma caixa de simulação apenas com a estrutura de carbono. Estas estruturas foram então submetidas a simulações de relaxação das tensões mecânicas nas três dimensões em pressão nula e temperatura de 300 K por 0,5 ns, e após o sistema foi equilibrado sob volume constante e na temperatura de 300 K por 1 ns.

Estas estruturas relaxadas foram então usadas na construção dos modelos de membrana, sendo observado que devido as suas dimensões e porosidade, foi necessária a replicação do sólido apenas uma vez em cada direção para sua aplicação em simulações de permeação (nas direções X, Y e Z), resultando em um modelo oito vezes maior do que o sólido inicial obtido das simulações reativas. As características dos sistemas para criação dos dois modelos é apresentada a seguir.

O sistema obtido da simulação reativa em temperatura de 3000 K e densidade de 0,85 g/cm³ é composto por um aglomerado de carbono de fórmula química C₂₅₁₂H₁₄₉N₂₀O₁₃₂ e diversas espécies gasosas, sendo em maior quantidade os gases H₂, H₂O, CO₂, N₂, CO e H₃N, respectivamente com 651, 106, 60, 51, 31, 8 moléculas. O sistema obtido após o resfriamento em 300 K é apresentado na Figura 78, onde pode-se observar a grande quantidade de gases adsorvidos nas superfícies e defeitos dos planos de carbono.

O sólido isolado e já relaxado é apresentado na Figura 79 em diferentes vistas. Este apresenta grande planos de carbono contínuos, de grande extensão e sem grande interação entre si. Observa-se ainda uma baixa densidade e grandes vazios na caixa de simulação, resultando em um sólido com grande porosidade, porém com poros menores formados nos defeitos internos das superfícies ou na interseção entre estas. O sólido resultante têm dimensões de 57,3 x 38,4 x 37,7 Å e densidade de 0,654 g/cm³.

O modelo de membrana obtido replicando este sólido é apresentado Figura 80. Nas vistas apresentadas, pode-se observar a presença de vazios no sólido, porém não há regiões onde possa ocorrer a permeação facilitada de gases, sendo necessário atravessar poros de pequena dimensão (menores do que 8 Å), que podem fazer com que o modelo apresente o mecanismo de separação de peneira molecular. As dimensões finais do modelo foram de 114,9 x 76,7 x 75,4 Å e 22504 átomos em sua composição.

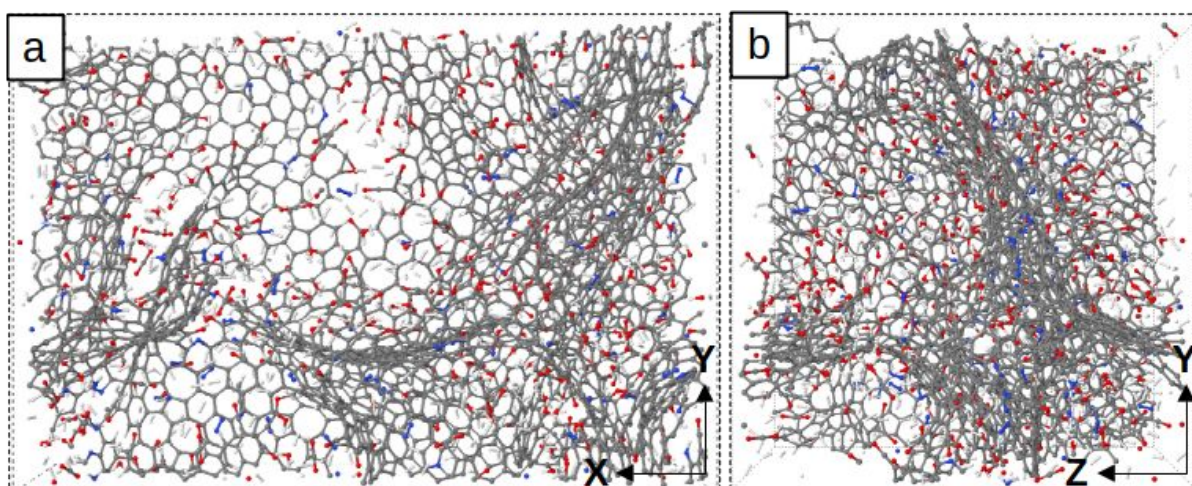


Figura 78: Vista (a) frontal e (b) lateral do sistema obtido da simulação reativa em temperatura de 3000 K e densidade de $0,85 \text{ g/cm}^3$, após resfriamento para 300 K.

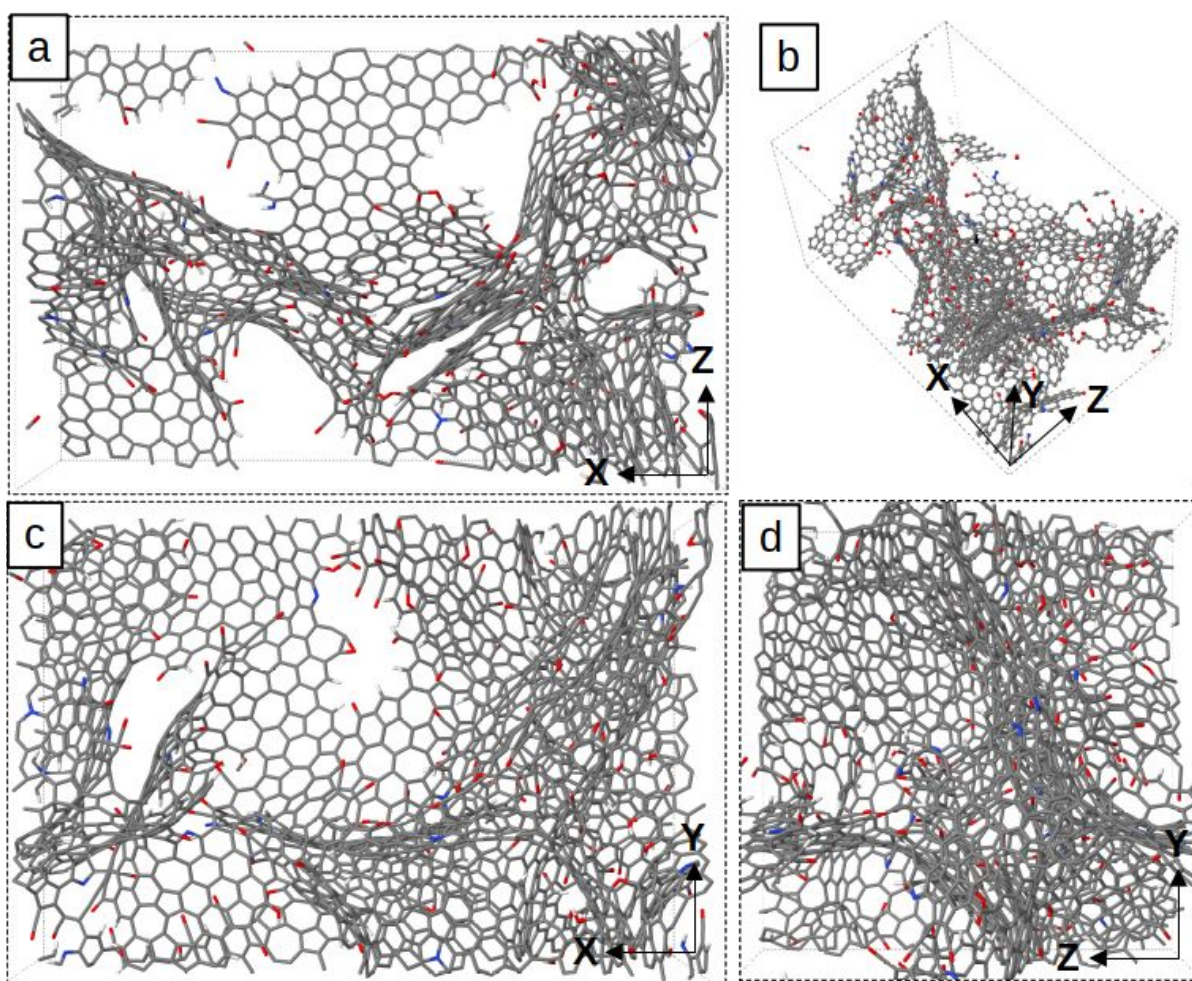


Figura 79: Estrutura de carbono obtida da simulação reativa em temperatura de 3000 K e densidade de $0,85 \text{ g/cm}^3$ em (b) visão tridimensional e (a,c,d) em diferentes perspectivas, após relaxação estrutural nas três direções da caixa de simulação.

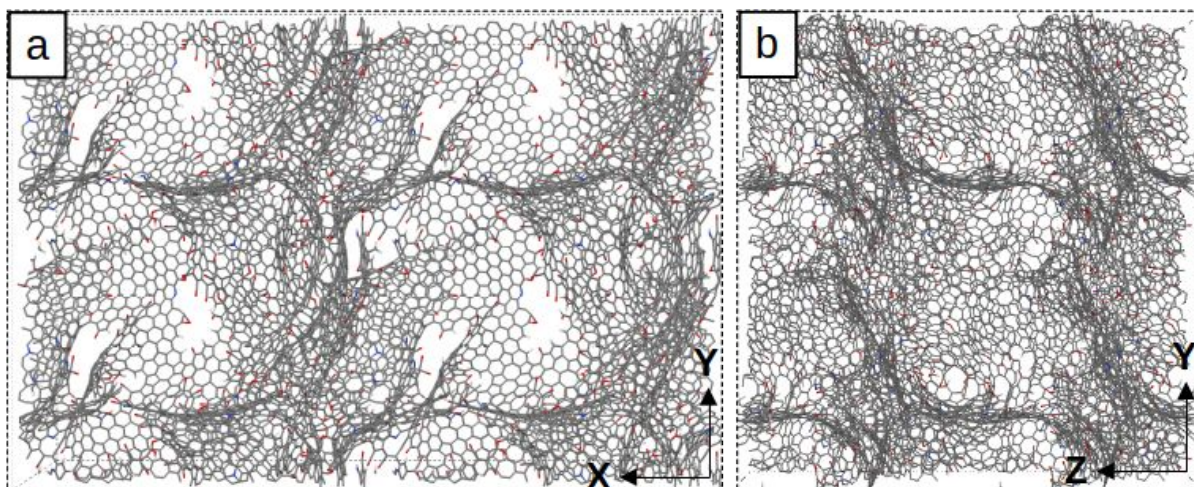


Figura 80: Modelo de membrana de carbono construído a partir da estrutura obtida da simulação reativa em temperatura de 3000 K e densidade de $0,85 \text{ g/cm}^3$, apresentado em planos orientados nas duas direções avaliadas em simulações de permeação. Vista com corte na metade da profundidade da caixa de simulação em cada direção, para melhor visualização.

O sistema obtido da simulação reativa em temperatura de 3000 K e densidade de $1,27 \text{ g/cm}^3$ é composto por um aglomerado de carbono de fórmula química $\text{C}_{2585}\text{H}_{161}\text{N}_{14}\text{O}_{107}$ e diversas espécies gasosas, sendo em maior quantidade os gases H_2 , H_2O , N_2 , CO_2 , NH_3 , respectivamente com 552, 206, 50, 47, 8 moléculas. O sistema obtido após o resfriamento em 300 K é apresentado na Figura 81, onde pode-se observar que os gases são distribuídos em diversas pequenas regiões delimitadas pelas superfícies dos planos de carbono.

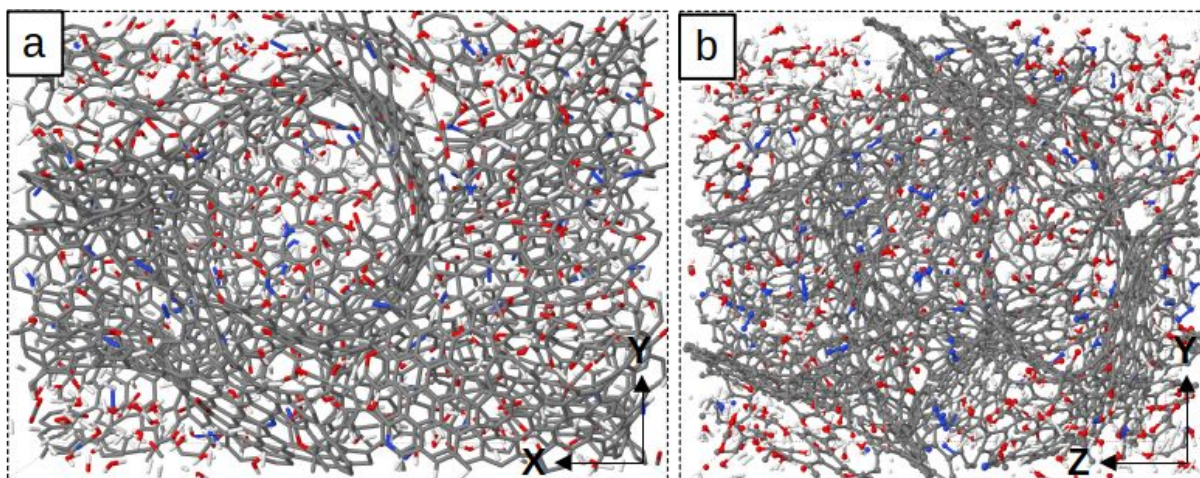


Figura 81: Vista (a) frontal e (b) lateral do sistema obtido da simulação reativa em temperatura de 3000 K e densidade de $1,27 \text{ g/cm}^3$, após resfriamento para 300 K.

O sólido isolado e já relaxado de tensões mecânicas é apresentado na Figura 82 em diferentes vistas. Este apresenta diversos planos de carbono bem desenvolvidos formando um sólido contínuo, porém estes planos aparentam ter menor dimensão comparados aos do modelo anterior, apresentando maiores curvaturas e várias interseções entre planos. Estes formam um sólido com grande densidade de planos de carbono, porém há regiões ocas de dimensão entre 10 e 20 Å delimitadas por estes, como também poros de menor dimensão (menores do que 10 Å), presentes principalmente na interseção entre os planos de carbono, ambas caracterizando os poros no interior do sólido. O sólido resultante têm dimensões de 46,3 x 32,6 x 37,6 Å e densidade de 0,968 g/cm³.

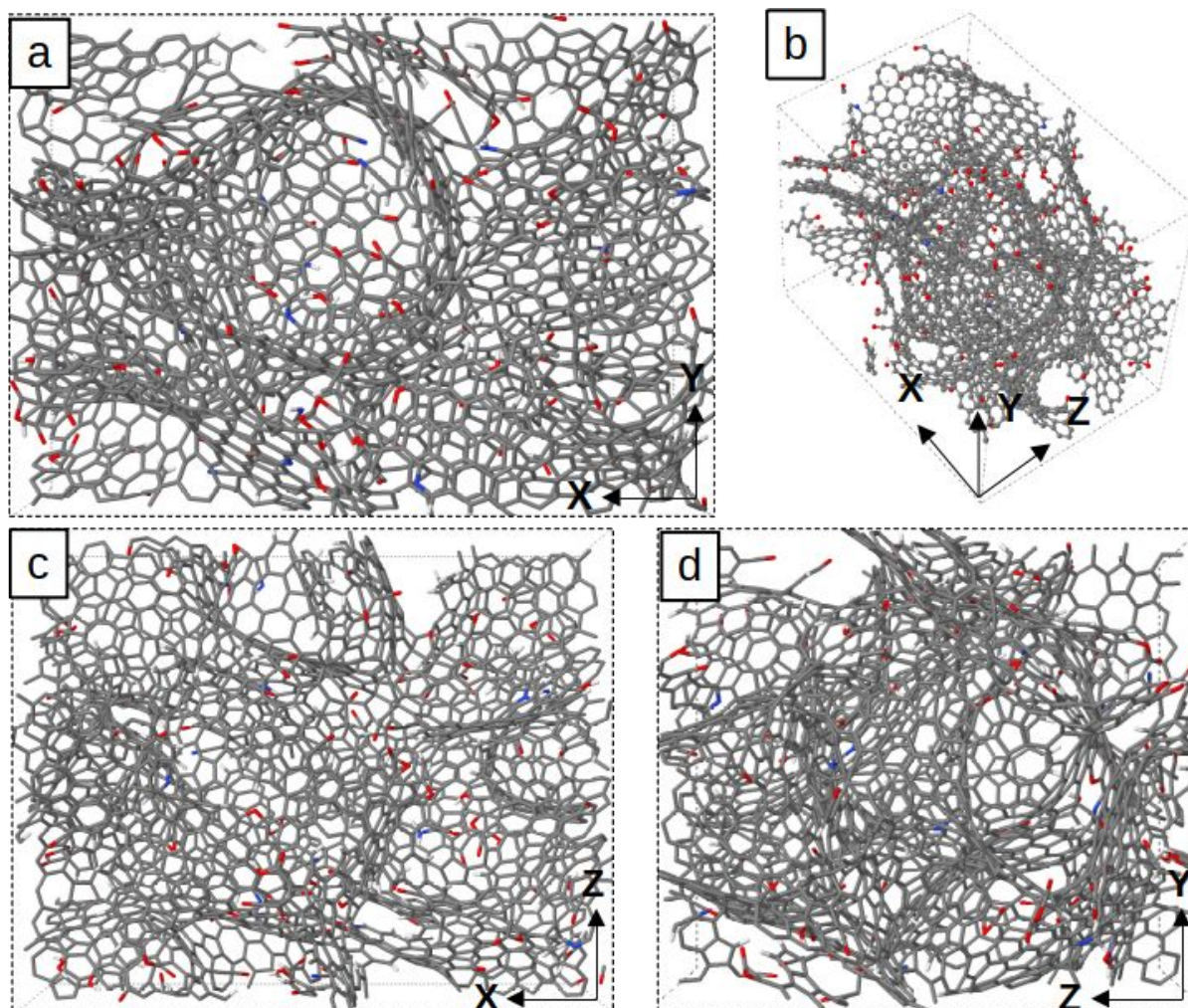


Figura 82: Estrutura de carbono obtida da simulação reativa em temperatura de 3000 K e densidade de 1,27 g/cm³ em (b) visão tridimensional e (a,c,d) em diferentes perspectivas, após relaxação estrutural nas três direções da caixa de simulação.

O modelo de membrana obtido replicando este sólido é apresentado Figura 83. Pelas vistas apresentadas, observa-se uma grande densidade de planos de carbono, porém com poros nas regiões ocas entre estes e defeitos de maior dimensão em algumas regiões, que possivelmente permita a permeação de diferentes gases de forma seletiva, devidos às dimensões de ultramicroporos de alguns dos defeitos observados. As dimensões finais do modelo foram de 92,7 x 65,3 x 75,2 Å e 22936 átomos em sua composição.

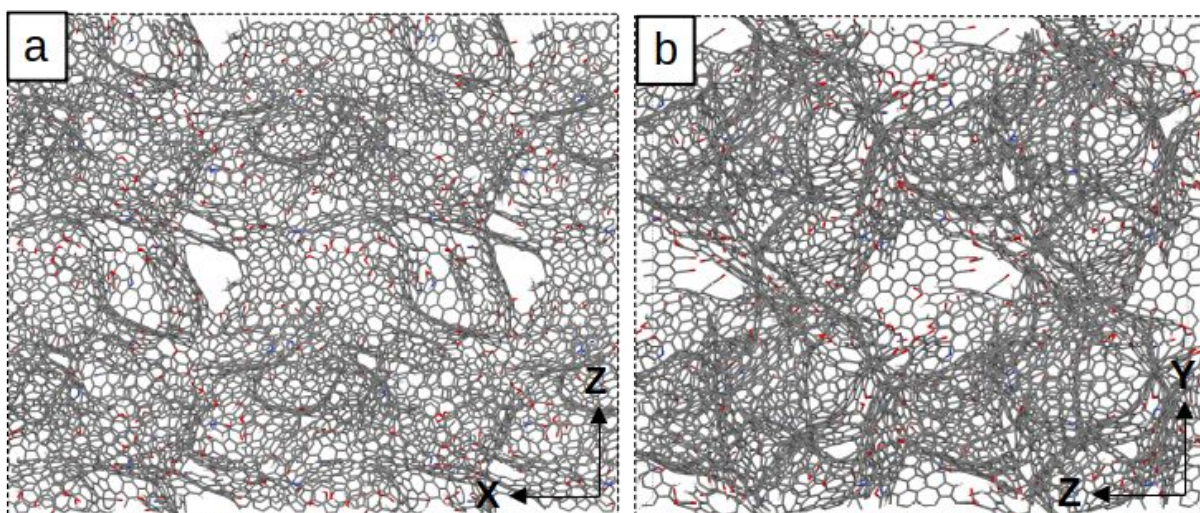


Figura 83: Modelo de membrana de carbono construído a partir da estrutura obtida da simulação reativa em temperatura de 3000 K e densidade de 1,27 g/cm³, apresentado em planos orientados nas duas direções avaliadas em simulações de permeação. Vista com corte na metade da profundidade da caixa de simulação em cada direção para melhor visualização.

5.2 Caracterização dos modelos de membrana de carbono

Os modelos de membrana construídos tiveram algumas de suas propriedades estruturais estimadas e comparadas com outros modelos teóricos e membranas obtidas experimentalmente. Foram avaliadas propriedades do sólido que normalmente são consideradas na caracterização de sólidos aplicados como membranas ou adsorventes: a densidade, a fração de vazios, a área superficial e a distribuição de tamanho de poros.

Na Tabela 9 são apresentados os rótulos que serão empregados ao longo do trabalho para diferenciar os modelos de membrana construídos, enquanto que na Figura 84 são reunidas de cada modelo uma representação tridimensional e de um plano de corte. Os

modelos CM1, CM2, CM3, CM4 são originados do mesmo fragmento de membrana, tendo sido manipulado o tamanho da caixa de simulação para ser obtidas as densidades desejadas, como apresentado na Seção 3.2. Este fragmento foi obtido de uma simulação reativa em menor densidade e é contínuo apenas em duas direções da caixa de simulação, formando uma estrutura neste plano composta por planos de carbono. Já na direção perpendicular a estes planos, há maior volume de vazios e a distância entre estes planos pode ser manipulada para obter a densidade desejada, variando desta forma diversas características que caracterizam o material.

Nos modelos CM5 e CM6 são empregados dois fragmentos de simulações reativas distintas, obtidas em condições de maior densidade inicial de PEI comparado ao fragmento utilizado na construção dos modelos mencionados acima. Uma diferença importante destes fragmentos quando comparados ao fragmento anterior é que estes são contínuos nas três dimensões da caixa de simulação, e uma relaxação estrutural destes novos fragmentos define a densidade do sólido. Desta forma, é gerado um modelo tridimensional e contínuo naturalmente a partir destes fragmentos.

As propriedades de construção dos modelos também é apresentada na Tabela 9. As densidades dos modelos (que foram ajustadas nos modelos CM1-4 e definidas pelo fragmento nos modelos CM5-6) apresentam um grande intervalo de valores de 0,65 a 1,56 g/cm³, representando uma variedade de membranas de carbono, como as apresentadas por He e Hagg (2012) e Fu *et al.* (2011). As densidades escolhidas também representam diferentes regiões de uma mesma membrana que apresenta heterogeneidade na distribuição de átomos resultando em densidades locais variadas. As composições obtidas são em função dos fragmentos utilizados e representam membranas em diferentes níveis de carbonização, como observado experimentalmente para membranas obtidas em diferentes condições de processo por Hamm *et al.* (2017) e Sedigh *et al.* (1999).

Tabela 9: Nome dos modelos de membrana de acordo com condições do fragmento utilizado e da densidade do modelo construído e suas propriedades de construção: dimensões, número de átomos e composição.

Nome do modelo	Condição de pirólise		Densidade do modelo (g/cm ³)	Dimensões (Å)	Nº átomos	Composição molar			
	T (K)	ρ (g/cm ³)				C	H	O	N
CM1			1,56	45,8x47,1x47,3	8377				
CM2	2750	0,45	1,20	59,3x47,1x47,3					
CM3			1,00	47,5x47,1x47,3					
CM4			0,80	61,2x47,2x46,8					
CM5	3000	0,85	0,65	114,9x76,7x75,4	22504	89,76%	5,02%	4,60%	0,62%
CM6	3000	1,27	0,97	92,7x65,3x75,2	22936	90,14%	5,58%	3,79%	0,50%

Estes modelos foram caracterizados com auxílio da ferramenta *MOF explorer* (<https://mausdin.github.io/MOFsite/mofPage.html>). Os detalhes de cada medida serão apresentados em conjunto com os resultados obtidos.

As medidas de fração de vazios são apresentadas na Tabela 10 para os modelos construídos. São apresentados três diâmetros de sonda (0,1, 1,0 e 2,0 Å), que afetam a propriedade medida. A estimativa do volume livre é feita através da inserção aleatória de esferas no interior do sólido, sendo calculada então a distância entre cada átomo e a esfera para definir se a esfera está em uma região que sobrepõe o sólido, considerando o diâmetro definido para as esferas de prova e os raios de Van der Waals para cada átomo. A fração de vazios no sólido é obtida então pela razão entre a quantidade de esferas que não sobrepõem a estrutura pelo número total de esferas de prova. Observa-se então que quanto maior o diâmetro da esfera de prova, menores serão os vazios registrados devido à maior chance da esfera sobrepôr a estrutura, assim como, em diâmetros muito pequenos são computados vazios que dificilmente seriam acessados e computados em uma medida experimental do volume de vazios.

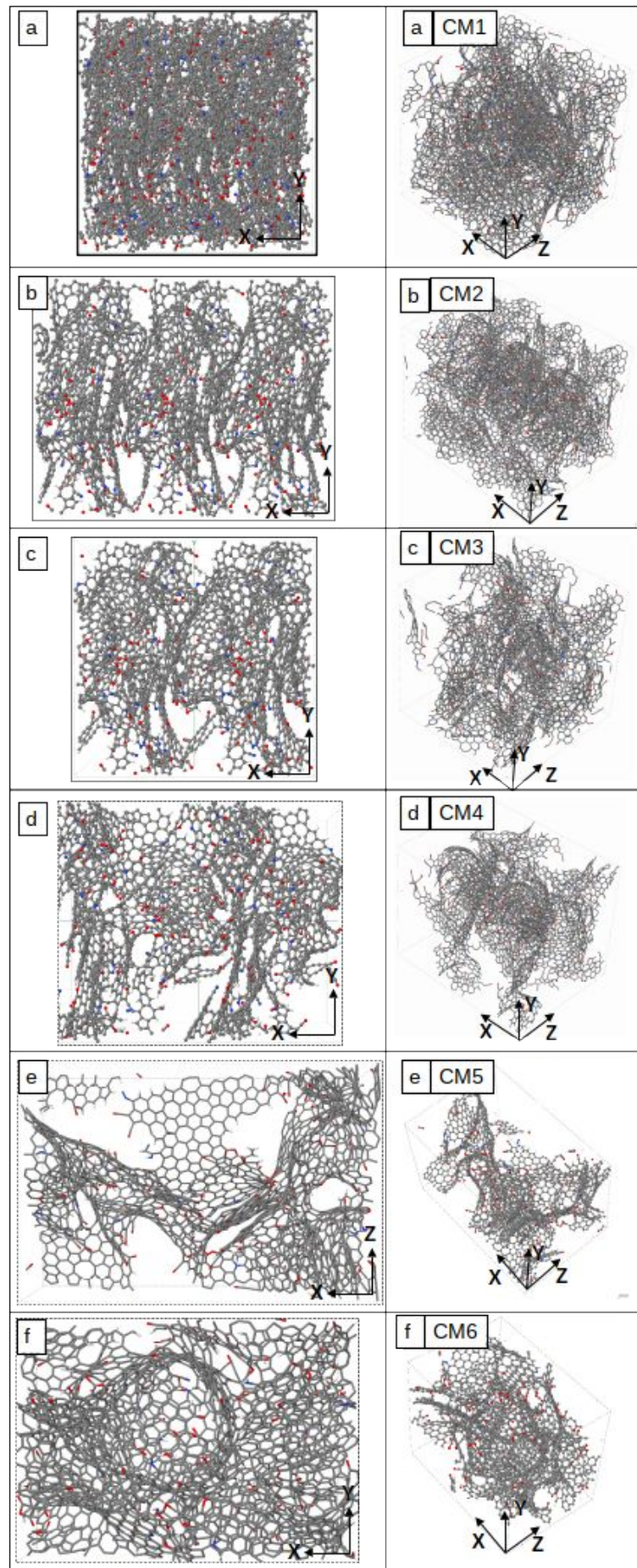


Figura 84: Representação plana e tridimensional dos modelos de membrana construídos.

Tabela 10: Fração de vazios calculadas para os modelos de membrana construídos, usando diferentes diâmetros de sonda.

Modelo	Diâmetro de sonda (Å)		
	0,1	1	2
	Fração de vazios – ϵ		
CM1	0,274	0,135	0,065
CM2	0,433	0,293	0,204
CM3	0,517	0,397	0,299
CM4	0,616	0,502	0,396
CM5	0,691	0,601	0,512
CM6	0,555	0,427	0,318

As medidas de fração de vazios para os modelos CM1 a CM4 mostram que o controle da densidade do modelo que foi aplicada é uma forma efetiva de variar o volume de vazios no sólido, onde o aumento da densidade do sólido diminui os vazios existentes. Os valores para a fração de vazios obtidos na faixa de 0,274 a 0,691, para todos modelos para o diâmetro de prova de 0,1 Å, resultam nos valores de 0,17 a 1,06 cm³/g de volume de poros e estão na faixa dos valores obtidos na literatura para sólidos porosos de carbono. Como exemplo, temos o modelo de Thomson e Gubbins (2000), apresentado na Figura 37, que apresenta uma fração de vazios de 0,579 para um sólido com densidade de 0,973 g/cm³, como também os modelos de carbono poroso de Bahamon e Vega (2017), apresentados na Figura 36, que apresentam volume específico de poros (vazios) na faixa de 0,4 a 1,6 cm³/g.

Os modelos que visualmente aparentam ter maior a fração de vazios (CM4 e CM5) foram os que apresentaram maiores valores para esta propriedade, já o modelo com maior densidade e que aparenta ter menor quantidade de vazios (CM1), apresentou os menores valores. É importante notar que aumentando o diâmetro da sonda, houve um decréscimo do volume de poros medido, como esperado. Porém, esta diminuição foi diferente para cada modelo, a maior variação ocorreu para o modelo CM1 sendo computado apenas 24% do volume de vazios para um diâmetro de prova de 2 Å do que foi computado para um diâmetro de prova de 0,1 Å, mostrando que a maior parte dos vazios do sólido se encontram em regiões com menos do que 2 Å de diâmetro. Enquanto que para o modelo CM5 houve a menor queda de volume de vazios com a variação do diâmetro de prova, sendo computado 74% do volume de poros para um diâmetro de prova de 2 Å do que foi computado para um diâmetro de prova de 0,1 Å, mostrando que nesta estrutura as regiões de vazios apresentam maiores diâmetros.

A Tabela 11 apresenta os valores de área superficial obtida para os modelos construídos, são apresentadas medidas para três gases (H_2 , CO_2 e N_2) de diferentes tamanhos, resultando em diferentes valores de área acessível na estrutura para cada gás. Os diâmetros utilizados para representar cada gás foram de 2,89, 3,30 e 3,72 Å para os gases H_2 , CO_2 e N_2 , respectivamente, como sugerido no manual da ferramenta MOFexplorer. A medida desta propriedade é feita separadamente para cada átomo da estrutura, onde uma quantidade definida de esferas de teste é definida para cada átomo e são distribuídas aleatoriamente ao redor do mesmo em uma distância definida (contando o raio de Van der Waals e o diâmetro da molécula dado); após é analisado se cada uma das esferas está presente apenas na superfície do átomo testado ou está sobrepondo o volume ou superfície de outros átomos. Para obter a área superficial de cada átomo é feita a razão da quantidade de esferas não sobreposta sobre o total de esferas multiplicada pela área da superfície de Van der Waals do átomo isolado, obtendo assim a área superficial de cada átomo individualmente.

Por fim, a área superficial da estrutura é obtida pela soma das medidas dos átomos individuais e normalizado pelo volume ou massa total da estrutura. Importante notar que esta técnica faz a medida por todo o volume do sólido, sem levar em conta a dificuldade de acesso das moléculas adsorventes, sendo assim a medida é naturalmente maior do que as obtidas experimentalmente, onde parte do sólido possivelmente não é acessível pelas moléculas adsorventes.

Tabela 11: Área superficial e faixa de distribuição de poros para os modelos de membrana construídos.

Modelo	Área superficial (m^2/g)			Distribuição de poros (Å)	Tamanho médio de poros (Å)
	Gás de teste				
	H_2	CO_2	N_2		
CM1	322	222	155	0-8	2,61
CM2	965	808	676	0-15	5,42
CM3	1472	1304	1147	0-18	7,33
CM4	1920	1772	1652	0-18	8,88
CM5	2111	2009	1924	0-25	12,65
CM6	1539	1388	1247	0-15	7,31

Os valores de área superficial mostram uma grande intervalo de variação para os diferentes modelos (155 a 1924 m^2/g nas medidas com o gás N_2 , por exemplo). O modelo de maior densidade (CM1) apresentou os menores valores de área superficial, enquanto o modelo

com menor densidade (CM5) apresentou os maiores, assim como os modelos CM3 e CM6 que apresentam densidades próximas, resultaram em valores próximos para esta propriedade. Esta relação de densidade e área específica mostra-se de acordo com a apresentada por Bahamon e Vega (2017), apresentada na Figura 36. Também, a amostra de Thomson e Gubbins (2000) ilustrada na Figura 37, apresenta área superficial de $1070 \text{ m}^2/\text{g}$, proporcional aos modelos deste trabalho que apresentam densidade equivalente (CM3 e CM6).

A variação das medidas de acordo com o gás de prova ocorreu para todos os modelos, porém, da mesma forma que na propriedade anterior, há modelos com maior variação nesta propriedade. O modelo CM1 apresenta a maior variação de acordo com o gás utilizado, mostrando que muitas partes da superfície do material são acessíveis apenas por moléculas menores. Já o modelo CM5 apresentou a menor variação desta propriedade de acordo com o gás utilizado, mostrando que grande parte da superfície acessível do material está em regiões de maior volume.

As distribuições de tamanho de poro são apresentadas na Figura 85, onde observam-se poros de até 25 \AA nos modelos construídos. Esta distribuição é obtida através da inclusão de pontos distribuídos aleatoriamente pelo volume vazio do sólido, nos quais é analisado o raio máximo que uma esfera poderia ter para não sobrepor a estrutura; é feita então uma análise na vizinhança do ponto inicial para verificar se é possível acomodar uma esfera de maior diâmetro, e este procedimento é repetido até obter o diâmetro máximo possível. Esta análise é feita ao longo de toda estrutura e as quantidades de pontos com cada diâmetro obtido é normalizada, gerando assim uma distribuição de tamanho de poros.

Diferentes distribuições de tamanho de poro foram obtidas para os modelos. Para os modelos CM1, CM2 e CM3, verifica-se uma queda monotônica das curvas com o diâmetro do poro, sendo que o modelo com maior densidade (CM1) apresenta os menores poros, de no máximo 8 \AA , enquanto o modelo CM3 contém poros de até 18 \AA . Já os modelos CM4 e CM6 apresentam distribuições mais uniformes com um pico na região próxima a 8 \AA , enquanto que o modelo CM5 apresenta uma distribuição bimodal com picos em poros de $9\text{-}11 \text{ \AA}$ e em $22\text{-}24 \text{ \AA}$.

Estas distribuições evidenciam as diferenças visuais observadas nas imagens de cada modelo na Figura 84, como os modelos CM1, CM2 e CM3, sem grande presença de poros de maior volume. Já os modelos CM4 a CM6 apresentam maior porcentagem do volume livre em poros maiores. No modelo CM5, têm-se os maiores poros medidos, visíveis nas imagens da Figura 79 como poros de maiores dimensões e separados por planos de carbono bem desenvolvidos. No modelo CM6 foram obtidos poros de menor dimensão, formados pelas

regiões entre os planos intercalados, característicos deste modelo conforme visualizado na Figura 82. No modelo CM4 os maiores poros medidos são relacionados às grandes regiões de vazios criadas entre os planos de carbono ao aumentar a extensão do modelo, conforme observado na Figura 77.

As propriedades medidas mostram que os modelos apresentam características similares às amostras experimentais de membranas de carbono e materiais porosos de carbono reportados na literatura. Cada modelo construído apresentou características distintas, em função do fragmento utilizado ou do processo de construção do modelo, sendo que abrangem um grande intervalo de propriedades e espera-se que estes representem diferentes sólidos de carbono. Estes modelos terão suas propriedades de separação e permeação de gases avaliados no próximo capítulo de resultados.

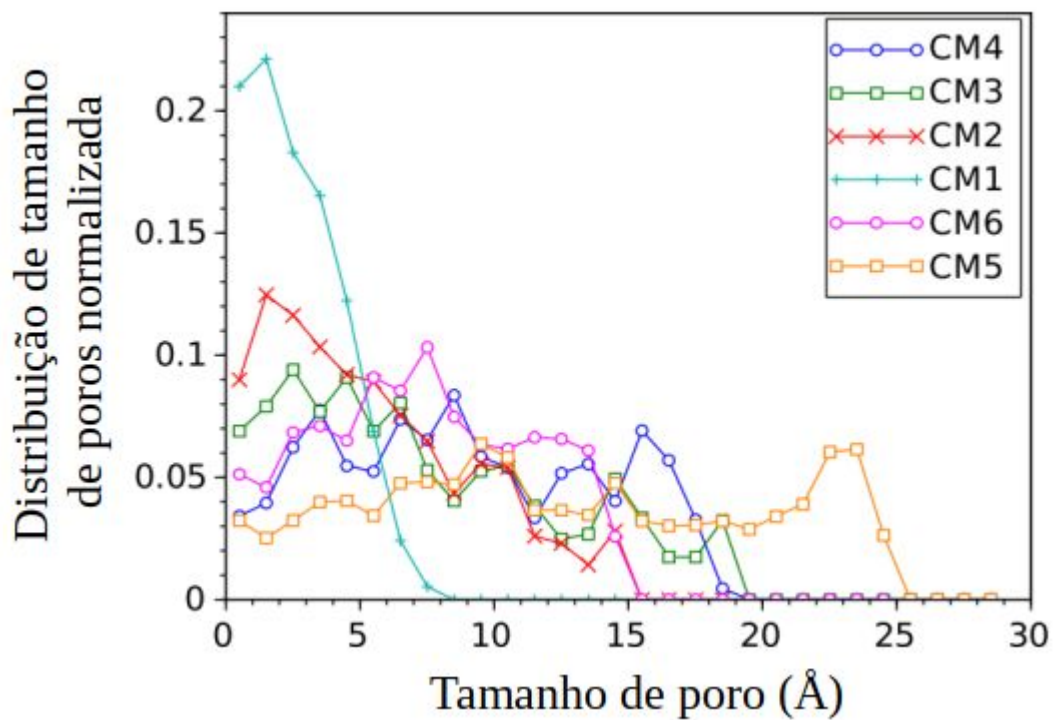


Figura 85: Distribuição de tamanhos de poros dos modelos de membrana construídos.

CAPÍTULO VI – Simulação da permeação de gases em modelos de membrana

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos nas simulações de permeação de gases com os modelos de membranas de carbono construídos e caracterizados na Seção 5, com os dois métodos apresentados na seção de metodologia (Seção 3.3.2 e 3.3.3). Inicialmente serão apresentados resultados das simulações com o método de volume constante (Seção 3.3.2), e na sequência, das simulações com o método de pressão constante (Seção 3.3.3), seguindo a ordem na qual as metodologias e modelos foram desenvolvidos e apresentados nas seções 3.3 e 5.1 , respectivamente.

Os modelos CM1-6 desenvolvidos no capítulo anterior foram avaliados nas simulações de permeação. As simulações foram empregadas impondo fluxos de massa em duas direções ortogonais do material, conforme apresentadas na seção que descreve a construção destes modelos (Seção 5.1). Desta forma, a direção de transporte no modelo CMi-A é sempre perpendicular à direção no modelo CMi-B, ou seja, apesar de ser o mesmo sólido, os modelos A e B diferem na morfologia da superfície criada e nos caminhos que as moléculas percorrerão para atravessar a membrana. É importante salientar que, independente da orientação original dos sólidos construídos e da superfície formada no sólido poroso, a direção do fluxo imposto pelo gradiente de pressão nas simulações de permeação foi padronizada para o eixo Z, ou seja, o modelo original rotacionado de modo que a direção normal à superfície de contato com os gases dos modelos esteja orientada ao longo desse eixo. Sendo assim, todas as imagens dos sistemas referentes a estas simulações estão com a permeação orientada no eixo Z, independentes da orientação inicial do modelo.

O número de espécies gasosas na região de alimentação no início das simulações é definido de acordo com a espessura e área de contato dos modelos. Para os modelos CM1-4 os sistemas foram construídos com 1000 moléculas de gás no lado da alimentação, enquanto que para os modelos CM5-6 os sistemas foram construídos com 5000 moléculas. Em simulações que foram aplicadas outras configurações, a quantidade de moléculas é especificada na seção que apresenta os resultados.

Os resultados das simulações serão apresentados de diversas formas alternativas e complementares, usando imagens do caminho de permeação dos gases através do sólido, gráficos da contagem de moléculas de gás na região do permeado, e taxas de transporte

estimadas a partir desta contagem. Estas análises permitem comparar e analisar quantitativamente e qualitativamente a permeação de variados gases nos diferentes modelos de membrana criados.

Para ilustrar o caminho de permeação de gases, são apresentadas imagens contendo os átomos da estrutura e várias moléculas de gás. Estas imagens são feitas a partir das coordenadas obtidas ao longo das simulações, mais especificamente sobrepondo a localização das moléculas de gás durante toda a simulação em apenas uma imagem, permitindo observar quais regiões internas da estrutura foram acessadas pelas moléculas de gás durante o teste de permeação, conforme esquematizado na Figura 86. Desta forma, é possível avaliar os caminhos que as moléculas de gás percorrem para permear a membrana usando apenas uma imagem.

Outra forma de apresentação das trajetórias dos gases ao permear pela membrana foi a análise da trajetória das moléculas de forma individualizada. Esta análise é feita coletando as coordenadas obtidas para certa molécula durante a permeação pelo interior da membrana, sendo obtido então o caminho percorrido. Para melhorar a interpretação e entendimento do caminho percorrido foi desenvolvido um esquema de coloração das coordenadas em função do tempo no interior da membrana, facilitando assim a identificação do caminho percorrido pela molécula ao longo do tempo usando apenas uma imagem. Um exemplo desta análise é apresentada na Figura 87.

Esta análise permite identificar características dos principais canais de transporte e do caminho percorrido desde a entrada do gás no interior da membrana até atravessá-la por completo; este caminho tipicamente não é simples e linear, sendo que a molécula pode passar mais tempo procurando o canal necessário do que cruzando-o. Pode-se assim comparar os caminhos de permeação de diferentes espécies em um mesmo modelo, ou comparar os caminhos de um determinado gás em modelos com diferentes características.

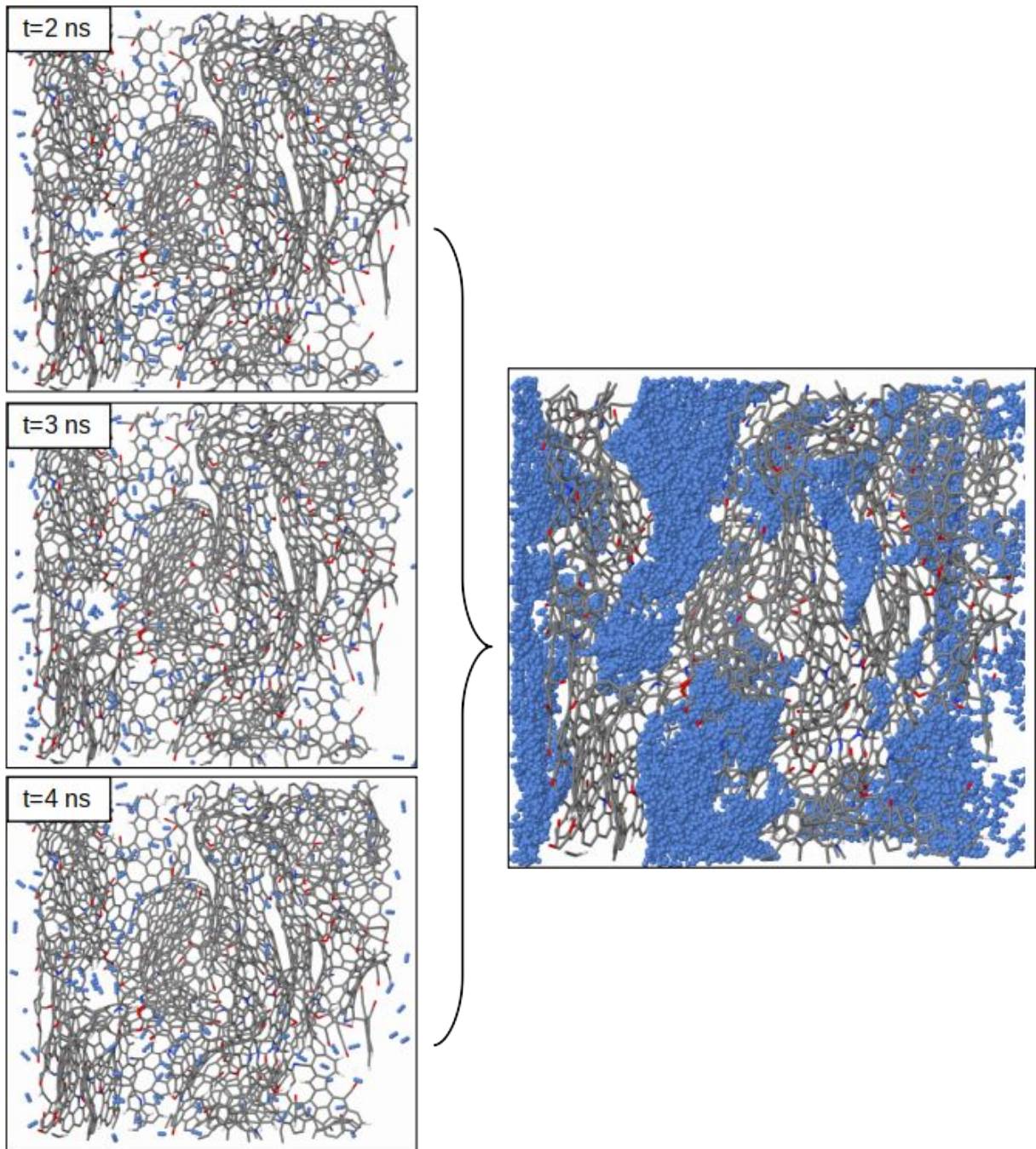


Figura 86: Esquema usado na construção das imagens dos caminhos de permeação (exemplificada à direita) a partir da sobreposição da localização das moléculas dos gases em vários passos de tempo da simulação (ilustradas à esquerda). Estas imagens foram geradas em uma simulação com o modelo CM3 e gás N_2 sob uma diferença de pressão de 100 bar.

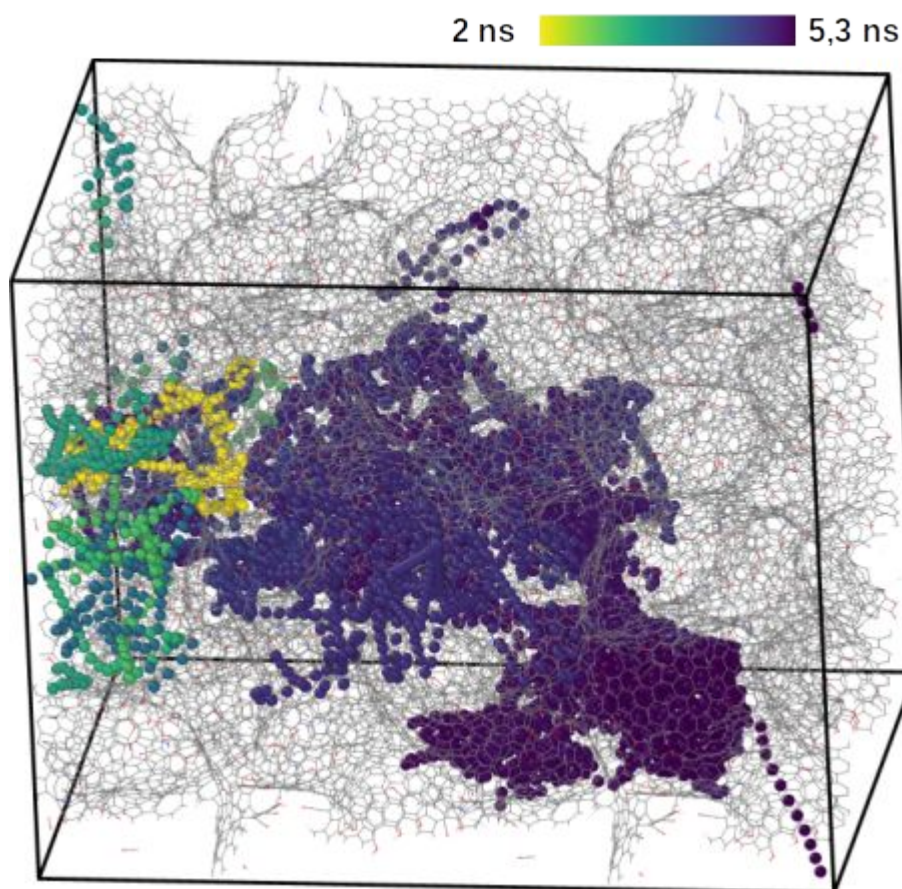


Figura 87: Exemplo de caminho de permeação obtido pelo acompanhamento da trajetória de uma única molécula ao permear pelo modelo de membrana, colorido em função do tempo de simulação conforme escala mostrada na parte superior da imagem. Caminho apresentado para o gás He ao permear no modelo CM6-A.

6.1 Simulações com o método de volume constante

A metodologia de volume constante introduzida na Seção 3.3.2 foi aplicada em simulações com os modelos CM1, CM2 e CM3 para as duas direções (A e B) que cada modelo foi construído. Os sistemas para a condução destas simulações (exemplificados na Figura 44) tiveram o mesmo volume da região de alta pressão para os três modelos, com a parede artificial que limita a região mantida fixa em uma distância de 60 Å a partir do início da membrana. O procedimento foi aplicado como descrito na Seção 3.3.2; inicialmente as moléculas de gás foram equilibradas por 200 ps com a parede artificial à frente da membrana,

sendo então removida, permitindo o contato dos gases com a membrana e sua permeação para o lado do permeado. A temperatura do gás foi controlada em 300 K durante estas simulações.

A permeação de gases no modelo CM1-A é ilustrada na Figura 88 para três gases estudados (CH_4 , He e H_2), mostradas em duas perspectivas ortogonais. Neste modelo, a permeação dos gases ocorre perpendicularmente aos maiores planos de carbono contínuos característicos da estrutura. Na Figura 88(a) são apresentadas as regiões acessadas pelo gás CH_4 , onde é observado que o gás passa pela superfície de acesso ao sólido, porém com pouca penetração no seu interior, e os poros existentes não permitem a permeação desta espécie para o outro lado do sistema. Para o gás H_2 (Figura 88(b)) observam-se mais canais sendo acessados pelas moléculas, porém com baixa taxa de permeação (apenas duas moléculas atravessaram a membrana durante todo o tempo simulado). Já o gás He (Figura 88(c)) consegue acessar uma extensão maior do material, resultando em uma permeação efetiva entre os dois lados da membrana.

Neste modelo, há canais considerados estreitos para a permeação de todos os gases. Na região próxima à entrada dos gases, a menor abertura apresenta distâncias interatômicas de 6,46 Å (H-H), 6,94 Å (O-O), 7,38 Å (O-C), 7,93 Å (C-C) e 7,65 Å (C-H), resultando em um espaçamento efetivo de 3,90-4,75 Å, após descontar os diâmetros de Van der Waals de cada átomo (1,20, 1,52, 1,55 e 1,70 Å para os átomos H, O, N, C, respectivamente). O canal que não permite a passagem do gás CH_4 , porém permite a passagem de H_2 e He, tem distâncias interatômicas de 6,39 Å (C-C), 6,10 Å (C-O) e 6,24 Å (C-C), resultando em uma abertura efetiva de 2,84-2,99 Å. Portanto, este tipo de poro confere ao material a característica de peneira molecular. Este poro é apresentado e destacado na Figura 89. Na Figura 89(a)) pode-se observar que o poro ocorre na interseção entre planos de carbono e são apresentadas as superfícies de Van de Waals em volta dos átomos que delimitam o poro, evidenciando o espaço disponível para permeação de moléculas. Na Figura 89(b-d) a presença dos gases ilustra o impedimento da passagem das moléculas de CH_4 , enquanto que as moléculas de He e H_2 encontram uma estreita passagem.

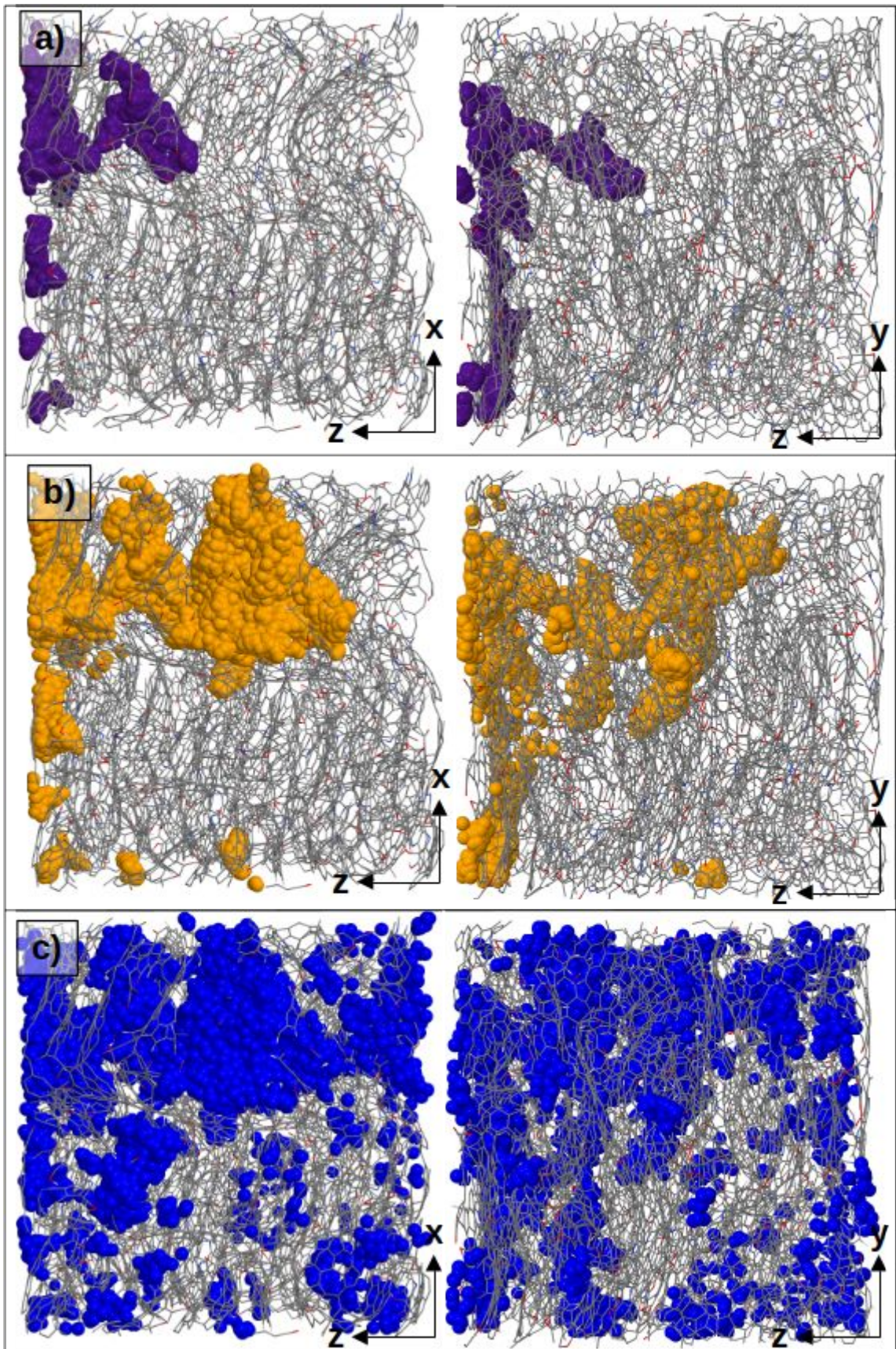


Figura 88: Permeação dos gases (a) CH_4 , (b) H_2 e (c) He no modelo CM1-A. São apresentadas visões em duas perspectivas ortogonais de cada sistema na mesma simulação (planos XZ e YZ), com o fluxo de permeação ocorrendo da esquerda para a direita (ao longo de Z).

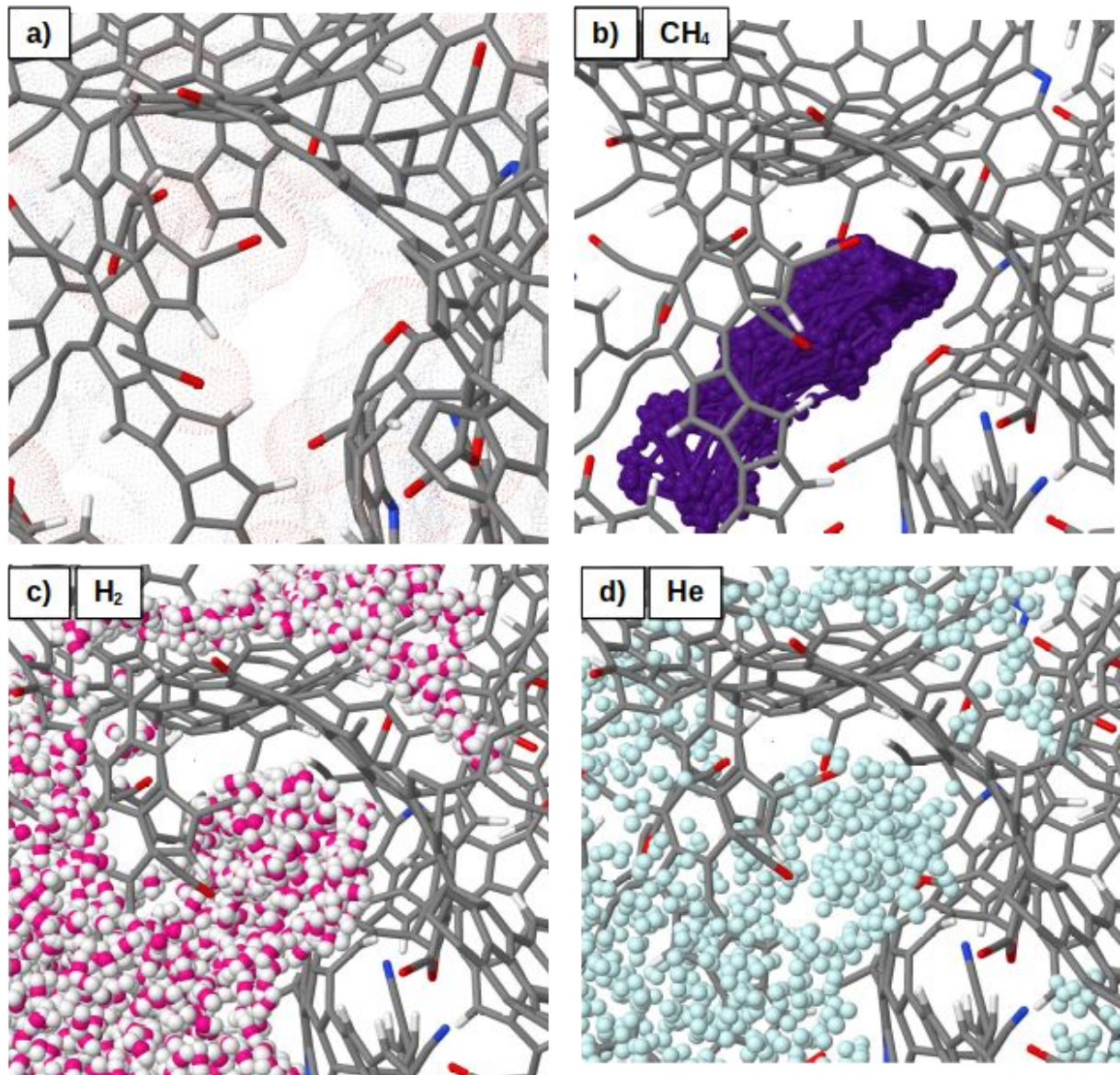


Figura 89: (a) Destaque em poro do modelo CM1-A e vizinhanças do poro durante as simulações com os gases (b) CH₄, (c) H₂ e (d) He.

Na Figura 90 é ilustrada a permeação dos três gases estudados no modelo CM1-B. Ao contrário do caso anterior (CM1-A), a permeação dos gases ocorre em geral paralelamente aos maiores planos de carbono contínuos e empilhados presentes na estrutura. A extensão das regiões acessadas mostram que quando o fluxo é imposto nesta direção, há maior dificuldade para a permeação de gases comparada à anterior (perpendicular). Da mesma forma, o gás CH₄ apresenta menor penetração na estrutura comparado aos gases H₂ e He, porém não houve a passagem das moléculas de nenhuma espécie para o lado do permeado. Portanto, no modelo

CM1, a passagem de gases é bastante restrita e dificultada, permitindo apenas a passagem de moléculas menores. Este resultado está de acordo com a Tabela 11 e a Figura 85, que mostram que este material apresenta uma distribuição de poros estreita e diâmetro médio pequeno (2.61 Å).

Nas Figuras 91 e 92 são apresentadas imagens da permeação dos gases nos modelos CM2-A e CM2-B respectivamente. Neste modelo há maiores poros comparado ao modelo CM1 como visto na Tabela 11 e a Figura 85, fazendo com que os gases acessem maiores extensões no interior do material. No modelo CM2-A houve a permeação de todas as espécies para o lado do permeado. O gás CH₄ pôde acessar regiões amplas no sólido, porém a permeação foi limitada por poros estreitos em locais específicos do material, e em outras regiões, os planos de carbono impediram a permeação deste gás. Os gases H₂ e He têm maior acesso às regiões do interior do sólido, que contém mais poros pelos quais os gases conseguem permear comparado ao CH₄.

No modelo CM2-B há uma mudança no padrão de acesso dos gases comparado ao caso acima. O gás CH₄ não passa pela membrana, chegando apenas até a metade da espessura desta, enquanto que os gases H₂ e He apresentam permeação, porém menos regiões são acessadas pelos gases, e canais mais estreitos controlam a passagem destes gases pela membrana. Assim, a permeação ao longo da direção paralela ao planos de carbono no modelo CM2 apresentam maior resistência, da mesma forma que o modelo CM1 apresentado anteriormente.

Na Figura 93 são apresentados os caminhos de permeação dos mesmos gases no modelo CM3-A, porém foram estudadas também espécies gasosas adicionais (O₂, N₂, CO₂), que terão seus resultados discutidos mais adiante no trabalho. Na Figura 94 são apresentadas as regiões acessadas pelos gases no modelo CM3-B. Para este modelo, a permeação dos gases através da estrutura ocorreu em ambas orientações e gases estudados, porém ainda é possível identificar diferenças nas características de permeação de cada espécie. Para o gás CH₄, são observadas grandes regiões de vazios não acessadas pelas moléculas do gás em ambos casos. Para os gases H₂ e He, mais regiões do sólido são acessadas, resultando em múltiplos canais por onde ocorre a passagem dos gases para o outro lado da membrana, e o gás He aparenta acessar mais regiões do que o H₂. Isto demonstra a existência de canais nesta membrana que permitem a passagem seletiva de espécies menores, viabilizando a separação destas de espécies maiores (como o CH₄), baseado na diferença de tamanho.

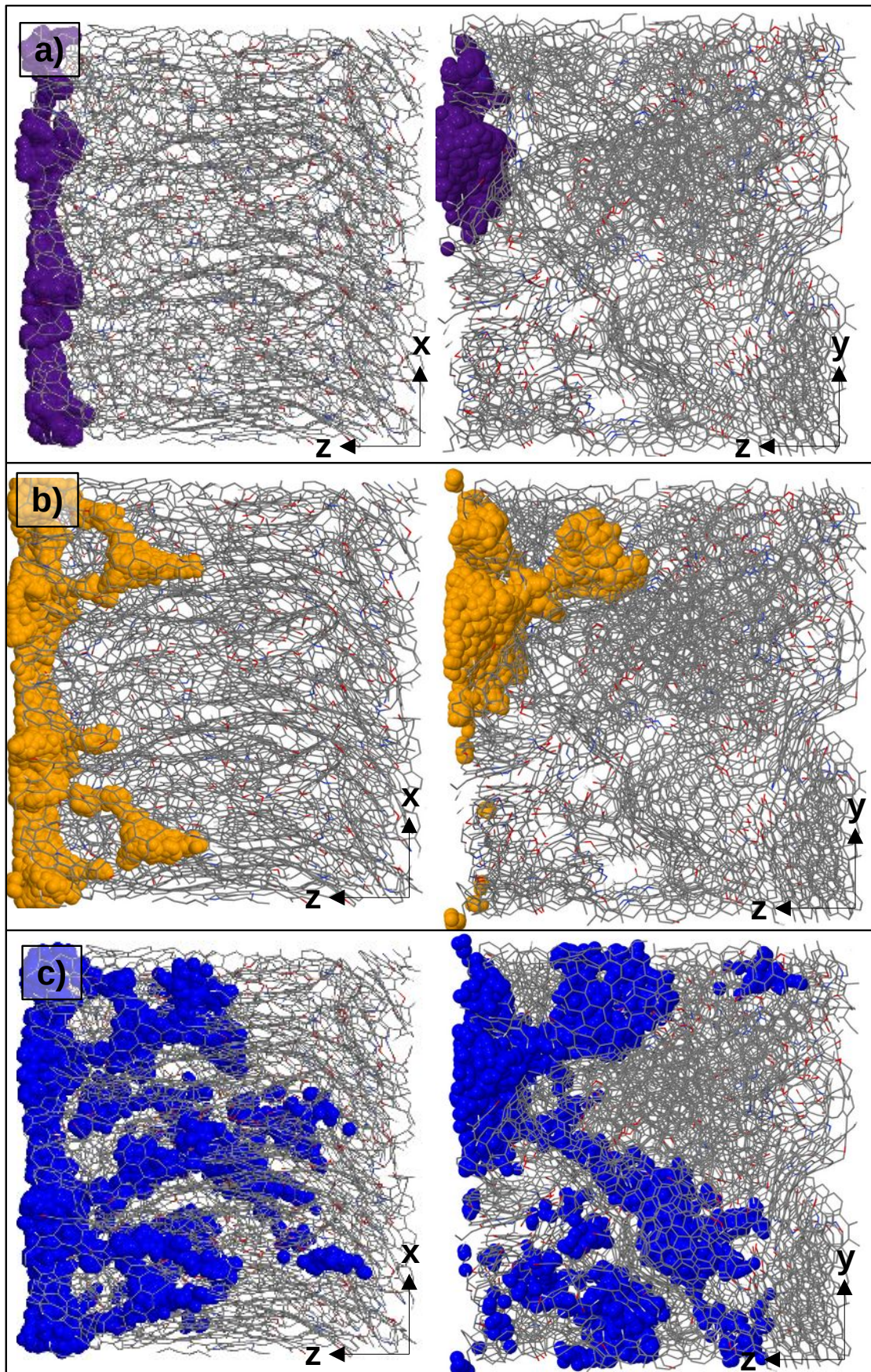


Figura 90: Permeação no modelo CM1-B para os gases (a) CH_4 , (b) H_2 e (c) He . São apresentadas visões em duas perspectivas ortogonais de cada sistema na mesma simulação (planos XZ e YZ), com o fluxo de permeação ocorrendo da esquerda para a direita (ao longo de Z).

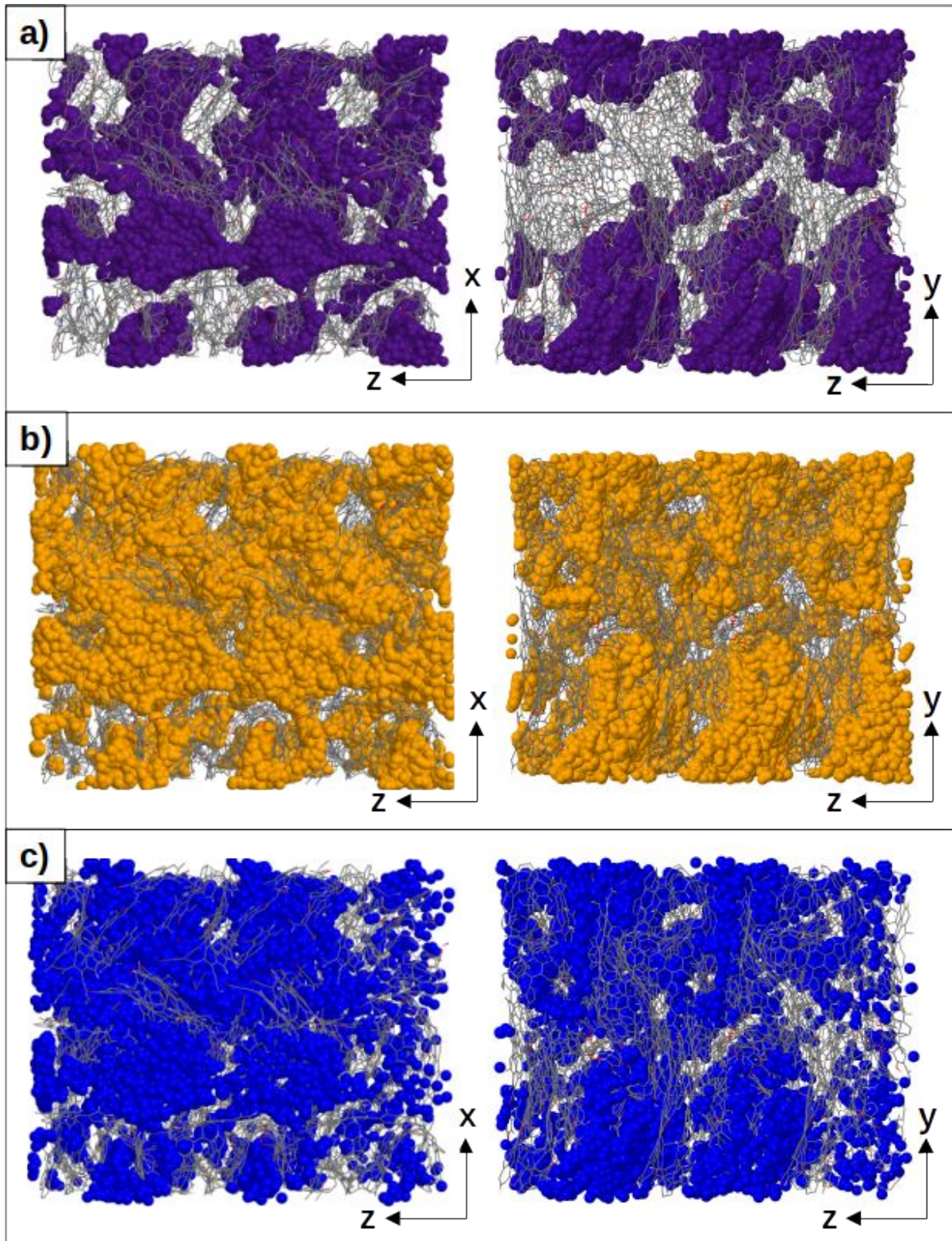


Figura 91: Permeação no modelo CM2-A para os gases (a) CH₄, (b) H₂ e (c) He. São apresentadas visões em duas perspectivas ortogonais de cada sistema na mesma simulação (planos XZ e YZ), com o fluxo de permeação ocorrendo da esquerda para a direita (ao longo de Z).

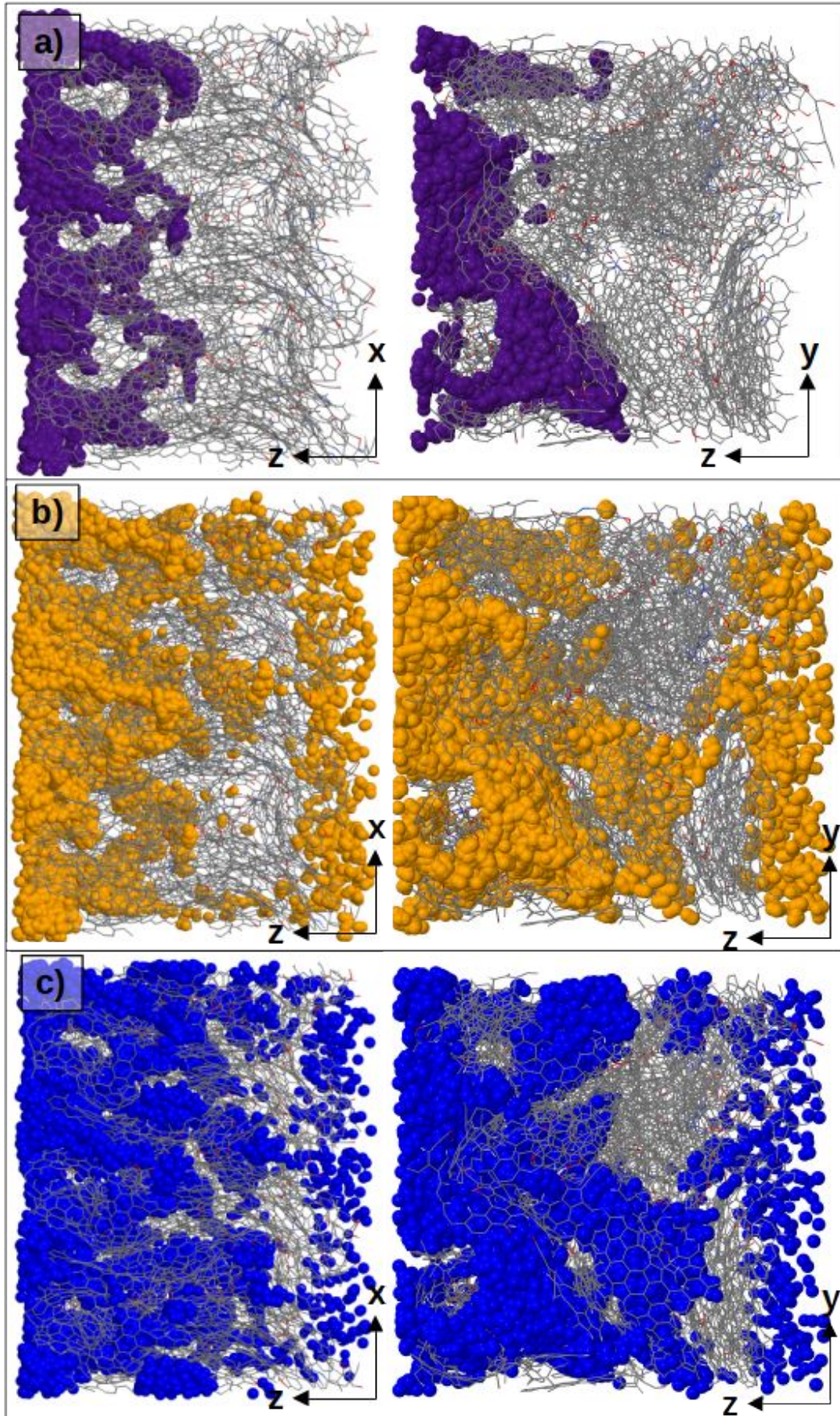


Figura 92: Permeação no modelo CM2-B para os gases (a) CH_4 , (b) H_2 e (c) He . São apresentadas visões em duas perspectivas ortogonais de cada sistema na mesma simulação (planos XZ e YZ), com o fluxo de permeação ocorrendo da esquerda para a direita (ao longo de Z).

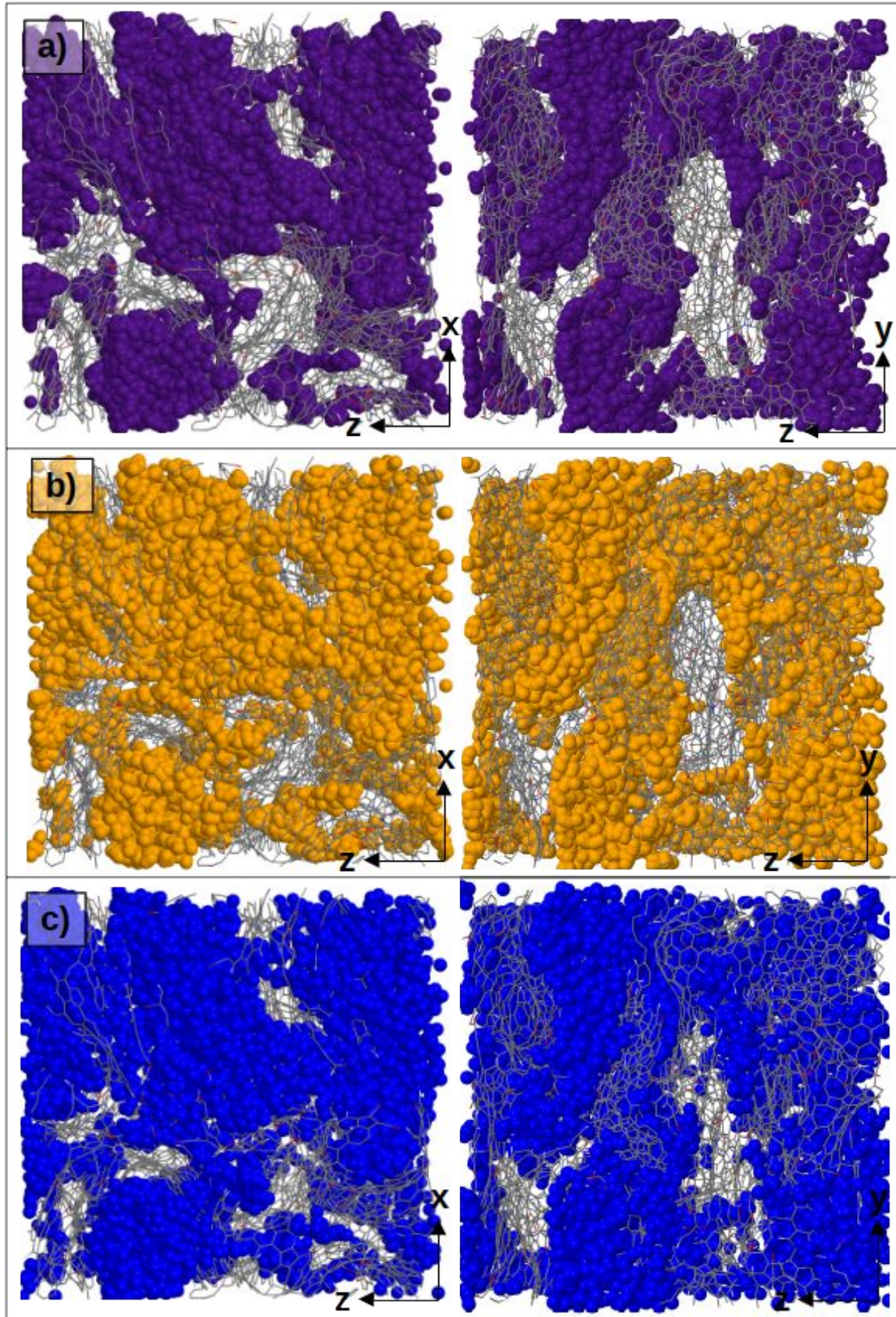


Figura 93: Permeação no modelo CM3-A para os gases (a) CH_4 , (b) H_2 e (c) He . São apresentadas visões em duas perspectivas ortogonais de cada sistema na mesma simulação (planos XZ e YZ), com o fluxo de permeação ocorrendo da esquerda para a direita (ao longo de Z).

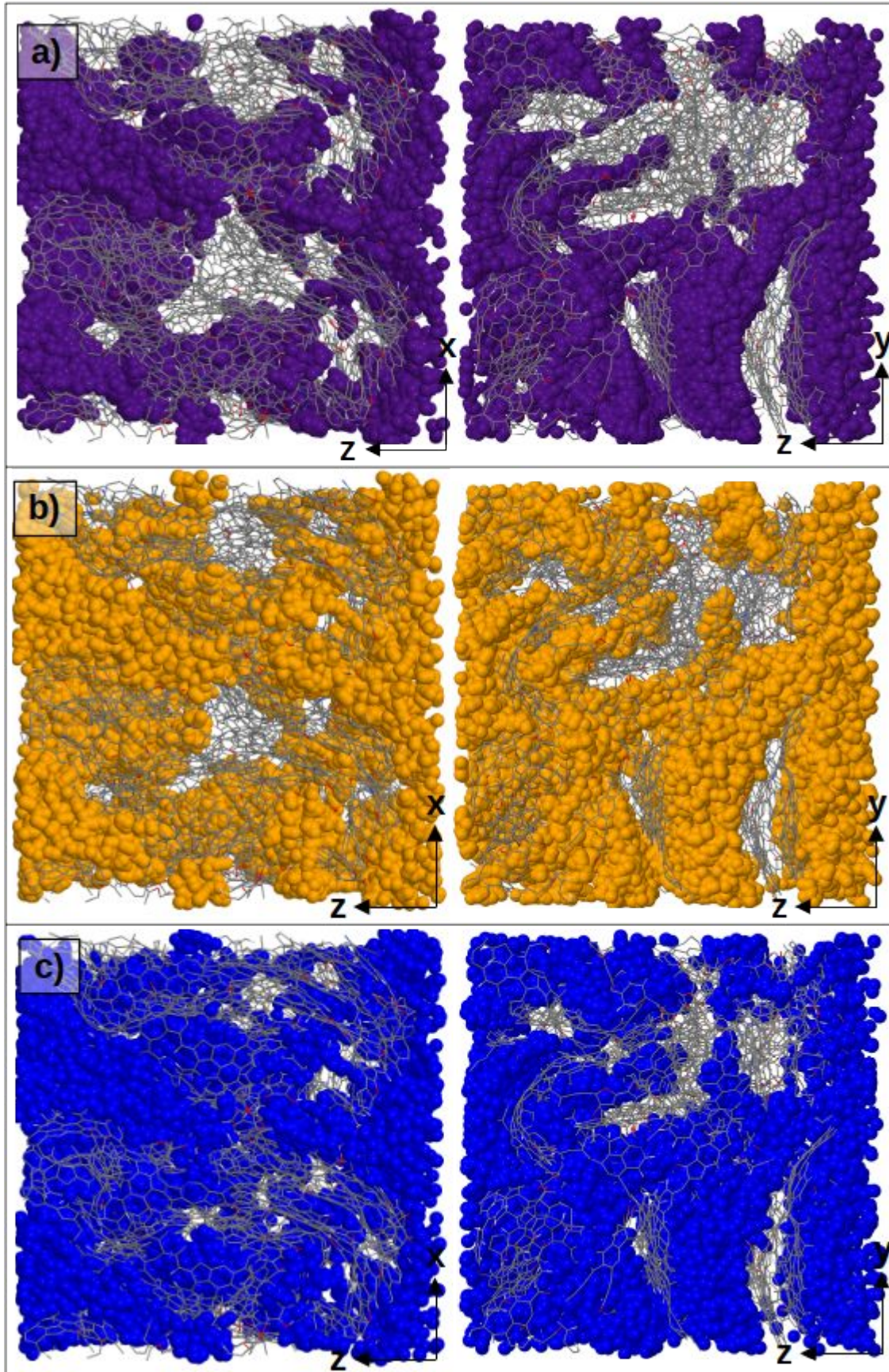


Figura 94: Permeação no modelo CM3-B para os gases (a) CH_4 , (b) H_2 e (c) He . São apresentadas visões em duas perspectivas ortogonais de cada sistema na mesma simulação (planos XZ e YZ), com o fluxo de permeação ocorrendo da esquerda para a direita (ao longo de Z).

Como discutido anteriormente, a quantidade de moléculas na região do permeado foi monitorada durante as simulações para estimação de taxas de transferência de massa. A contagem destas moléculas em função do tempo simulado para os diferentes modelos de membrana e gases estudados com a metodologia de volume constante é apresentada na Figura 95. Também são apresentadas as retas ajustadas aos pontos iniciais (região de comportamento linear), usadas na estimação das taxas de transporte iniciais, que serão comparadas adiante no texto. Percebe-se em todas as situações uma taxa de transferência maior nos instantes iniciais, quando o gradiente de concentração (ou a pressão no lado esquerdo da caixa de simulação) é maior; após a penetração e passagem do gás pela membrana, a taxa tende a diminuir, e em alguns casos (aqueles com maior passagem de moléculas no intervalo de tempo analisado), o número de moléculas no lado do permeado tende a estabilizar em um valor de equilíbrio.

Para o gás CH_4 (Figura 95(a)) a contagem é nula para os modelos CM1-A e B e CM2-B, pois como observado nas imagens de permeação (Figuras 88(a), 90(a) e 92(a)), o gás não consegue atravessar totalmente a membrana. Já nos outros modelos há passagem considerável desta espécie, sendo que no modelo CM3 observa-se uma grande permeação em ambas direções e na mesma ordem de magnitude, enquanto que em CM2-A verifica-se uma quantidade menor permeando, de acordo com as imagens de permeação, que mostram a presença de canais mais estreitos neste modelo, assim como com a distribuição de tamanho de poros, apresentada na Figura 85.

Para o gás H_2 (Figura 95(b)) a contagem para CM1-B é nula e em CM1-A é de apenas 2 moléculas ao final da simulação (imperceptíveis no gráfico). Observa-se a passagem deste gás em ambos modelos CM2-A e CM2-B, porém com uma grande diferença nos fluxos, sendo maior em CM2-A. Esta diferença também pode ser vista nas imagens dos caminhos de permeação (Figura 91), sendo que em CM2-A observam-se maiores regiões acessadas pelos gases, e canais de maiores dimensões, que diminuem a resistência ao transporte de gás. Já para os modelos CM3, maiores permeações foram obtidas e são muito próximas nas duas direções, comportamento observado também para os outros dois gases (CH_4 e He) nesse modelo.

Para o gás He (Figura 95(c)) é observado um comportamento semelhante ao observado para o gás H_2 ; os modelos CM3 apresentam taxas de transporte praticamente equivalentes nas duas direções, e o modelo CM2-A apresenta maior permeação que CM2-B. Contudo para o modelo CM1-A, observa-se uma passagem considerável deste gás, diferentemente dos demais

e de acordo com o observado nas imagens de permeação. No modelo CM1-B não se verifica passagem deste gás para a região do permeado.

Conforme mencionado anteriormente, mais gases foram testados no modelo CM3-A. Comparando as taxas de transporte dos gases nestes (ou seja, pela inclinação inicial das curvas na Figura 95(d)), são observados três comportamentos: os gases He e H₂ apresentam alta permeação e taxas muito próximas; os gases O₂, N₂ e CH₄ apresentam permeação intermediária sob taxas praticamente equivalentes, já a espécie CO₂ apresenta permeações muito menores do que as outras espécies. Esta membrana então seria interessante para separar pares de gases como H₂/CH₄, He/N₂, CO₂/CH₄, porém não teria a capacidade de separar pares como O₂/N₂ e He/H₂.

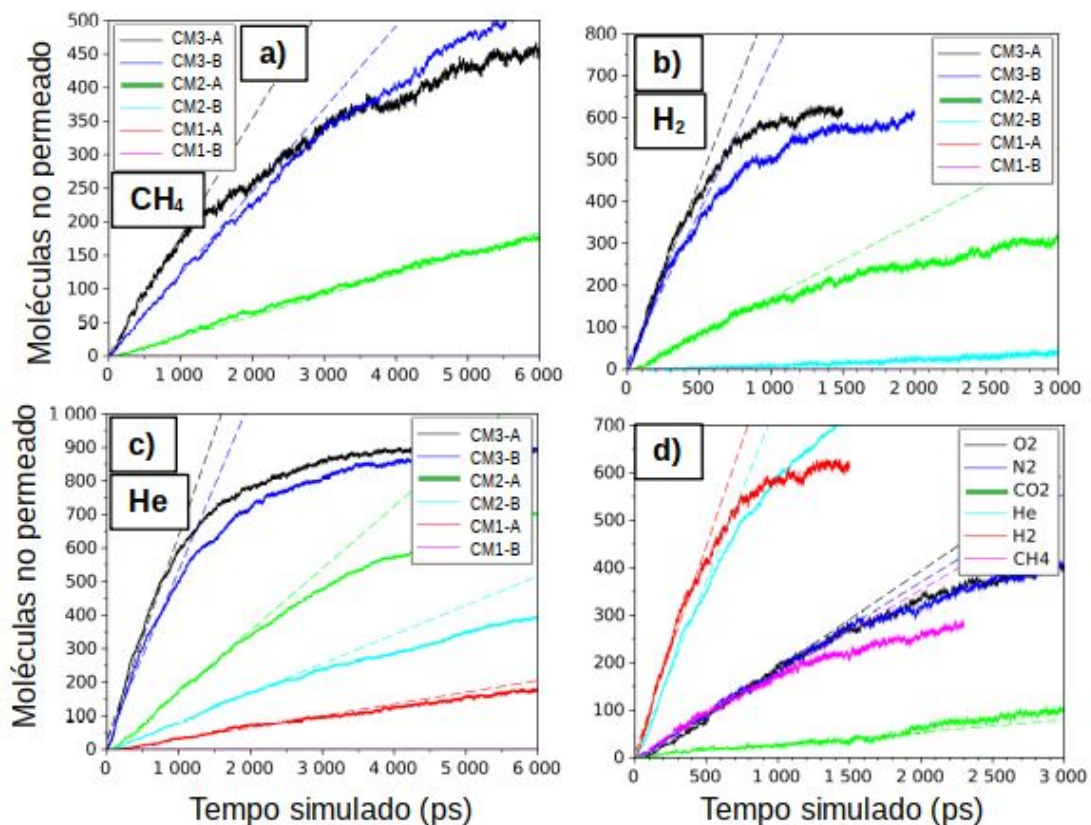


Figura 95: Contagem de moléculas no lado do permeado (linha contínua) e ajuste dos dados na região de dependência linear para estimativa da taxa inicial de transporte (linha pontilhada), para os gases (a) CH₄, (b) H₂ e (c) He para todos os modelos estudados, e (d) para gases variados para o modelo CM3-A.

Na Tabela 12 são apresentadas as taxas de permeação estimadas com as inclinações dos trechos iniciais das curvas obtidas em cada simulação, conforme ilustrado pelas retas tracejadas na Figura 95. São apresentadas também as permeabilidades, estimadas a partir dos dados dos modelos de membrana e pressões médias durante o intervalo que a taxa foi estimada, usando a equação 14 introduzida na Seção 3.3 .

Tabela 12: Taxas de permeação, permeabilidade e ΔP obtidos a partir da estimacão de uma reta no trecho inicial das curvas obtidas com o método de volume constante para os modelos de membrana CM1-3-*i* e diferentes gases.

Modelo de membrana	Direco de permeaco <i>i</i>	Gás	Taxa de Permeaco (moléculas/ps)	ΔP estimado (bar)	Permeabilidade (Barrer) $\times 10^{-3}$
CM1- <i>i</i>	A	CH ₄	0,000	312	0,00
		H ₂	0,0003	304	0,01
		He	0,035	306	1,17
	B	CH ₄	0,000	308	0,00
		H ₂	0,000	305	0,00
		He	0,000	301	0,00
CM2- <i>i</i>	A	CH ₄	0,031	276	1,50
		H ₂	0,178	232	10,17
		He	0,185	270	9,09
	B	CH ₄	0,000	278	0,00
		H ₂	0,013	266	0,41
		He	0,087	254	2,86
CM3- <i>i</i>	A	CH ₄	0,176	216	8,62
		H ₂	0,874	196	47,15
		He	0,609	186	34,58
		N ₂	0,186	216	9,12
		O ₂	0,205	216	10,04
		CO ₂	0,026	216	1,25
	B	CH ₄	0,123	187	6,86
		H ₂	0,719	192	38,93
		He	0,508	189	27,98

O cálculo de pressão parcial dos gases em cada região ainda não tinha sido implementado, então estas pressões foram estimadas de acordo com a quantidade de moléculas na região da alimentaco pela equaco do gás ideal, sendo que a queda da pressão

da região da alimentação é proporcional à quantidade de moléculas que permeiam pela membrana e que ficam adsorvidas nesta.

As permeabilidades estimadas foram no intervalo de 0-1168 Barrer para os modelos CM1-i, 0-10172 Barrer para CM2-i e 1254-47152 Barrer para CM3-i. A permeabilidade é menor para o gás CH₄ quando comparada aos He e H₂ em todos os modelos. Há grande variação das permeabilidades entre os modelos, como por exemplo, uma permeabilidade de He 3,8 vezes maior no modelo CM2-A em relação ao CM3-A e 9,8 vezes maior no modelo CM2-B em relação ao CM3-B. A diferença entre as direções de permeação (A e B) em um mesmo modelo CMx-i também é evidente, como já discutido nos parágrafos anteriores; por exemplo, é observada uma permeabilidade 3,2 vezes menor na direção B do que na A para o gás He no modelo CM2-i.

O ajuste dos modelos de resposta dinâmica de primeira ordem é ilustrado na Figura 96 para as simulações com o gás He. Pode-se ver que este modelo representa satisfatoriamente os dados das simulações ao longo de todo o intervalo de tempo simulado, tanto para as estruturas com alta permeação (CM3) como para baixa permeação (CM1), que apresentam curvas estabilizando em um valor ou com crescimento próximo ao linear, respectivamente.

Na Tabela 13 são apresentados os parâmetros e taxas estimadas com este modelo nas simulações em volume constante, onde o parâmetro cinético k é estimado conforme a Equação 17, a taxa de permeação inicial conforme a Equação 19 e as permeabilidades foram calculadas aplicando o ΔP inicial de 312 bar. Os valores de permeabilidade se mostram muito próximos aos obtidos com o procedimento anterior, mesmo que nesta estimação sejam usados os dados ao longo de todo o tempo de simulação e não apenas os dados iniciais, como ocorre na modelagem anterior. Desta forma vemos que as duas técnicas de estimação se mostram praticamente equivalentes para estimar as taxas de transporte a partir de dados das simulações em volume constante.

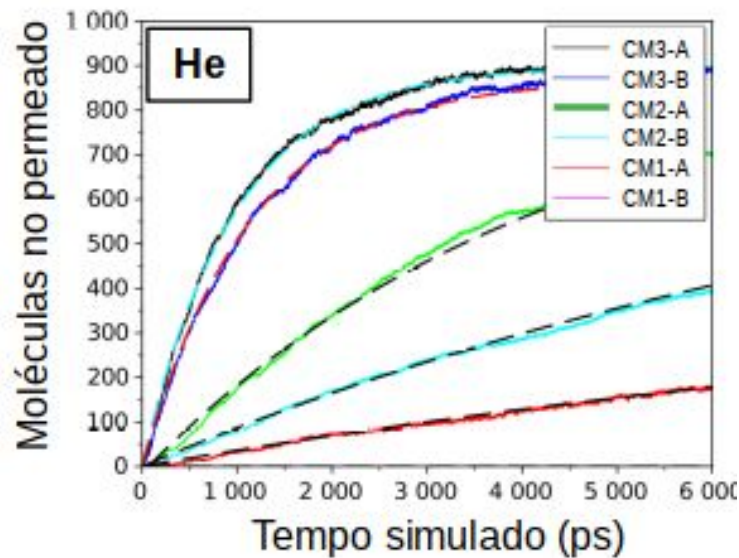


Figura 96: Modelo dinâmico de primeira ordem ajustado às curvas de contagem de moléculas, para simulações de permeação em volume constante com o gás He nos modelos CM1, CM2 e CM3. A contagem de moléculas ao longo do tempo é representada por linhas contínuas e os modelos estimados por linhas pontilhadas. A cor das linhas dos modelos foi alterada para melhor visualização e diferenciação das curvas dos dados.

Na Tabela 14 são apresentadas as seletividades ideais para diferentes pares de gases, calculadas pela razão entre as permeabilidades de cada gás puro com a modelagem linear. São apresentadas apenas resultados para as condições onde os dois gases apresentam permeação. Destaca-se a seletividade para o par H_2/CH_4 de 5,5 e do par CH_4/CO_2 de 6,87. Interessante notar a variação de seletividade para o par H_2/He , que no modelo CM2 apresenta altos valores, onde o gás He apresenta maiores permeabilidades, sendo de 6,66 no modelo CM2-B, enquanto que no modelo CM3 há uma queda desta seletividade para 0,7, onde o gás H_2 apresenta as maiores permeabilidades.

Tabela 13: Parâmetros cinéticos, taxas de permeação e permeabilidades obtidos com a estimação de um modelo dinâmico de primeira ordem para curvas obtidas com o método de volume constante, para CM1-3-*i* e diferentes gases.

Modelo de membrana	Direção de permeação <i>i</i>	Gás	k (1/ps)	Taxa de Permeação (moléculas/ps)	Permeabilidade (Barrer) x10 ⁻³
CM1- <i>i</i>	A	CH ₄	0,00E+0	0,000	0
		H ₂	9,81E-7	0,00035	0,01
		He	1,28E-4	0,046	1,49
	B	CH ₄	0,00E+0	0,000	0
		H ₂	0,00E+0	0,000	0
		He	0,00E+0	0,000	0
CM2- <i>i</i>	A	CH ₄	3,97E-5	0,034	1,45
		H ₂	7,64E-4	0,254	10,79
		He	2,72E-4	0,235	9,98
	B	CH ₄	0,00E+0	0,000	0
		H ₂	4,03E-5	0,015	0,40
		He	1,05E-4	0,091	2,44
CM3- <i>i</i>	A	CH ₄	3,73E-4	0,187	6,32
		H ₂	2,53E-3	1,515	51,35
		He	1,03E-3	0,928	31,46
		N ₂	3,80E-4	0,228	7,72
		O ₂	3,74E-4	0,224	7,60
		CO ₂	7,02E-5	0,042	1,43
	B	CH ₄	1,71E-4	0,096	3,19
		H ₂	2,22E-3	1,242	41,44
		He	8,79E-4	0,765	25,54

Os resultados com este método de simulação fora do equilíbrio, com a região de alta pressão em volume fixo, permite observar diversas propriedades dos modelos de membrana estudados, como os caminhos de permeação, regiões inacessíveis e poros seletivos. Porém, a necessidade de estimar as taxas de transporte no início do processo de permeação (inclinação inicial das curvas) e a pressão de alimentação não ser constante ao longo do teste gera imprecisões nas medidas quantitativas e limita as análises possíveis de serem feitas. Desta forma, na próxima seção serão apresentados os resultados obtidos com a metodologia que

envolve controle da pressão de alimentação, que não apresenta estas limitações e permite uma análise quantitativa mais completa e mais precisa.

Tabela 14: Seletividades ideais baseadas nas taxas obtidas com o método de volume constante para diferentes pares de gases e modelos de membrana.

Modelo de membrana	Direção de permeação <i>i</i>	Par de gases	Seletividade
CM2- <i>i</i>	A	H ₂ /CH ₄	5,72
		He/CH ₄	5,94
		He/H ₂	1,04
	B	He/H ₂	6,66
		H ₂ /CH ₄	4,97
		He/CH ₄	3,46
CM3- <i>i</i>	A	He/H ₂	0,70
		O ₂ /N ₂	1,10
		CH ₄ /CO ₂	6,87
		O ₂ /CO ₂	8,01
		N ₂ /CO ₂	7,27
		H ₂ /CO ₂	34,13
	B	H ₂ /CH ₄	5,85
		He/CH ₄	4,12
		He/H ₂	0,71

6.2 Simulações com o método de pressão constante

Simulações com o método de pressão constante (Seção 3.3.3) foram aplicadas para estudar as propriedades de transporte dos modelos CM2 ao CM6. A permeação de diferentes espécies foi estudada nestes modelos de membrana sob diferenças de pressão (ΔP) no intervalo de 10 a 100 bar e na temperatura de 300 K.

A análise dos resultados destas simulações de permeação é análoga às aplicadas na Seção anterior (usando o outro método), ou seja, envolvendo as imagens dos caminhos de permeação/regiões acessadas pelos gases no interior do sólido, a contagem de moléculas que permeiam pela membrana e determinação das taxas de transporte, permeabilidades e

seletividades a partir destes dados. Devido aos variados ΔP avaliados, são obtidos múltiplos valores de permeabilidades para um mesmo modelo de membrana e gás.

A metodologia desenvolvida pode ser aplicada para realizar uma análise completa do processo de permeação de gases em modelos de membrana de carbono, permitindo não somente estimar as propriedades de transporte, mas também entender as razões para diferenças no desempenho de diferentes membranas em relação às taxas de transporte mensuradas para diferentes gases em variadas condições.

6.2.1 Avaliação dos modelos CM2 e CM3

Os modelos CM2-A e CM2-B (lembrando, o mesmo sólido, mas com permeação ocorrendo ao longo de duas direções ortogonais) foram avaliados com os gases He e CH₄ nas condições de $\Delta P = \{10, 25, 50 \text{ e } 100\}$ bar. As regiões acessadas pelos gases no sólido foram equivalentes em todas as pressões aplicadas, como também equivalentes às obtidas no método de volume constante, apresentados na Figura 91 para CM2-A e Figura 92 para CM2-B. A permeação do gás CH₄ é dificultada na direção A devido à presença de poros estreitos, e o mesmo não consegue cruzar toda a extensão da membrana quando o fluxo é imposto na direção B. Já o gás He consegue acessar mais regiões em ambos os casos, percorrendo diferentes canais (inacessíveis para CH₄) para atingir a região do permeado.

Na Figura 97 é apresentada a contagem de moléculas de gás no lado do permeado ao longo do tempo para as simulações com o modelo CM2-A e CM2-B. Para o gás CH₄ (Figura 97(a)) são apresentadas as curvas obtidas com o modelo CM2-A em variados ΔP . A contagem foi nula para CM2-B em todas as condições. A partir destas curvas, pode-se notar que a permeação é proporcional à pressão aplicada, e graças à pressão ser constante durante o teste, observa-se um comportamento linear na dependência do número de moléculas que permeiam com o tempo durante praticamente toda a simulação. Este comportamento facilita o cálculo das taxas de transporte para cada pressão, pois a inclinação é estimada usando todos os dados da simulação enquanto o comportamento linear for observado, sendo retirada da análise os dados nos instantes iniciais, onde observa-se um comportamento não linear devido ao estado transiente. Tipicamente, desconsideram-se os dados dos primeiros 500 ps, assim como os dados ao final das simulações, quando há poucas moléculas na região de alimentação e o controle de pressão é comprometido.

Para o gás He (Figura 97(b)) são apresentadas as curvas para os modelos CM2-A e CM2-B sob diferentes ΔP estudados. Igualmente ao caso anterior (CH_4), há um aumento da permeação com o aumento do ΔP aplicado, em ambos modelos. O efeito dos diferentes caminhos de permeação observados ao longo de cada direção de fluxo do modelo (A versus B) é refletido em diferenças nas curvas obtidas, visto que no modelo CM2-A obtém-se maiores permeações do que no modelo CM2-B.

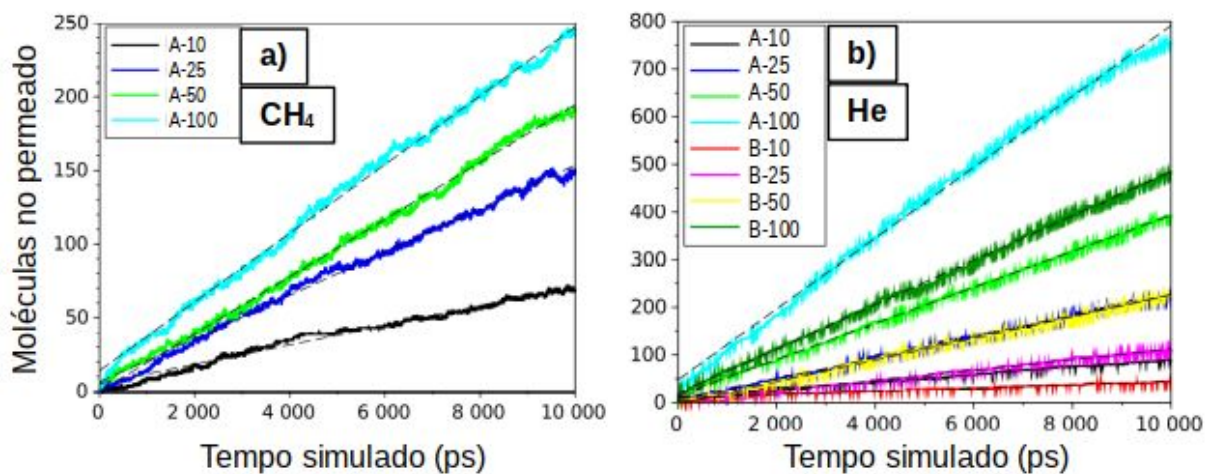


Figura 97: Contagem de moléculas na região do permeado ao longo do tempo de simulação, e retas ajustadas para determinação das taxas de transporte para os gases (a) CH_4 e (b) He para as duas orientações de permeação e diferentes ΔP aplicados (A-i ou B-i, sendo $i = 10, 25, 50$ e 100 bar) para o modelo CM2.

Na Tabela 15 são apresentadas as taxas de transporte obtidas para os modelos CM2-A e CM2-B com o método de pressão constante. São obtidos valores de permeabilidades entre 2827 a 11757 Barrer nas diferentes condições estudadas. Para o gás He as taxas estimadas são linearmente proporcionais ao ΔP aplicado, resultando em permeabilidades e permeâncias equivalentes nos diferentes ΔP . Porém este comportamento não é observado para o gás CH_4 , pois resulta em um decréscimo das taxas de transporte com o aumento do ΔP .

As permeabilidades obtidas com este método se mostram consistentes às obtidas em volume constante e estão na mesma ordem de magnitude (ver Tabela 15), apesar da pressão inicial mais elevada quando se aplicou o outro método, que era da ordem de 312 bar. Para o gás He são obtidos valores muito próximos nos dois métodos, pois as taxas de transporte para este gás não são afetadas pelo ΔP aplicado. Já para o gás CH_4 foi observada uma taxa de permeação acima da verificada pelo método de volume constante, pois esta foi feita em alto

ΔP , que resulta em menores permeabilidades conforme a tendência observada para este gás na Tabela 12.

Tabela 15: Taxas de permeação, permeâncias e permeabilidades calculadas para os modelos CM2-*i* para diferentes gases e diferenças de pressão aplicadas.

Direção de permeação <i>i</i>	Gás	P (bar)	Taxas de permeação (moléculas/ps) x10 ²	Permeância (GPU) x10 ⁻⁵	Permeabilidade (Barrer) x10 ⁻³
A	CH ₄	10	0,58	12,85	7,63
		25	1,30	11,56	6,87
		50	1,83	8,16	4,85
		100	2,46	5,49	3,26
	He	10	0,80	17,88	10,62
		25	2,06	18,40	10,93
		50	3,79	16,89	10,03
		100	8,17	18,23	10,83
B	CH ₄	10	0,00	0,00	0,00
		25	0,00	0,00	0,00
		50	0,00	0,00	0,00
		100	0,00	0,00	0,00
	He	10	0,34	5,99	2,83
		25	1,10	7,78	3,67
		50	2,28	8,06	3,81
		100	4,66	8,24	3,89

Este comportamento de queda da permeabilidade do CH₄ com o aumento ΔP é ilustrado na Figura 98, na qual são apresentadas as taxas de permeação para diferentes ΔP nos modelos CM2 e CM3. Nesta fica evidenciado que para o gás He as taxas são linearmente proporcionais ao ΔP , enquanto que para o gás CH₄ o comportamento linear não é observado e um modelo logarítmico se adequaria melhor aos dados. Devido a este fenômeno há um aumento da seletividade do par CH₄/He com o aumento do ΔP aplicado, variando de 1,2 para 3,2 quando aumenta-se ΔP de 10 para 100 bar.

Esta diminuição das taxas de transporte de CH₄ em maiores pressões é decorrente da maior interação do gás com a estrutura nas maiores pressões, pois nesta condição há mais moléculas adsorvidas no interior da membrana, dificultando a permeação do interior do sólido. Na Figura 99 é apresentada a quantidade média de moléculas no interior da membrana durante a permeação dos gases para as estruturas CM2 e CM3. Pode-se verificar que em

ambas estruturas e direções estudadas o gás CH_4 apresenta maior quantidade de moléculas no interior da membrana.

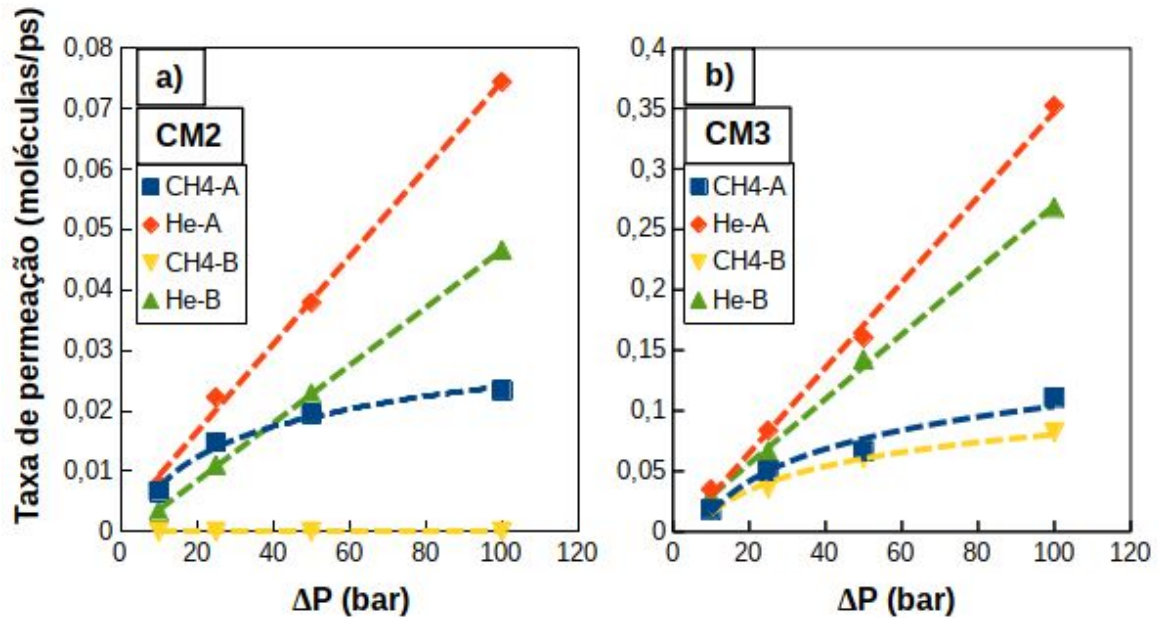


Figura 98: Taxas de permeação para os modelos (a) CM2 e (b) CM3 de acordo com o ΔP de operação nas simulações de permeação e modelos lineares e logarítmicos estimados com os dados (linha tracejada).

Esta maior interação do gás CH_4 com a estrutura é ilustrada na Figura 100, que apresenta caminhos de permeação para uma molécula aleatória no modelo CM3-B. Nesta imagem observa-se um caminho de permeação caracterizado por grande contato com o sólido e formação de regiões onde o gás permanece por longo tempo, devido à presença de estreitos canais de permeação que oferecem grande resistência à permeação desta espécie. Desta forma, a circulação pelos poros da membrana leva a uma passagem mais lenta (8 ns para a molécula apresentada, desde a primeira entrada no interior da membrana até sua saída no lado do permeado) quando comparada à molécula de He apresentada. Esta leva apenas 0,2 ns para atravessar a membrana, formando um caminho de permeação mais direto pelos poros, apresentando baixa interação com o sólido. Uma grande diferença entre os gases é observada, com o gás He apresentando baixa circulação no interior da membrana em caminhos diretos até o lado do permeado, enquanto que o gás CH_4 têm uma passagem muito mais demorada com grande circulação pelos poros e superfícies dos planos.

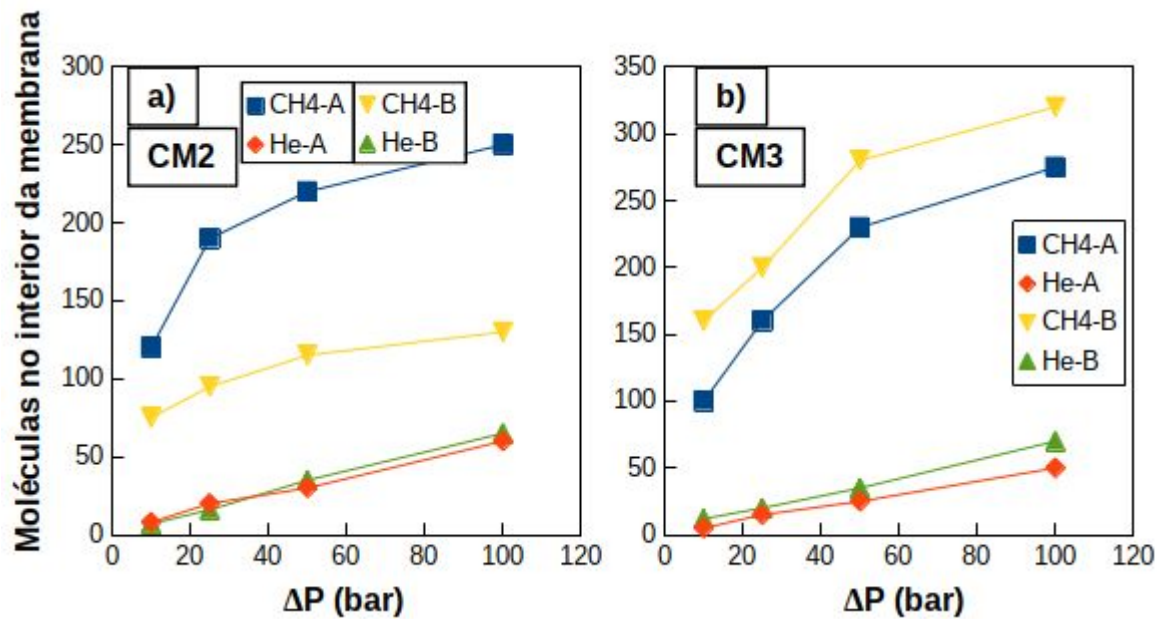


Figura 99: Contagem de moléculas no interior da membrana durante o teste de permeação sob variados ΔP para os modelos (a) CM2 e (b) CM3 para os gases He e CH_4 . Linha entre os pontos adicionada apenas para melhor visualização da tendência dos dados.

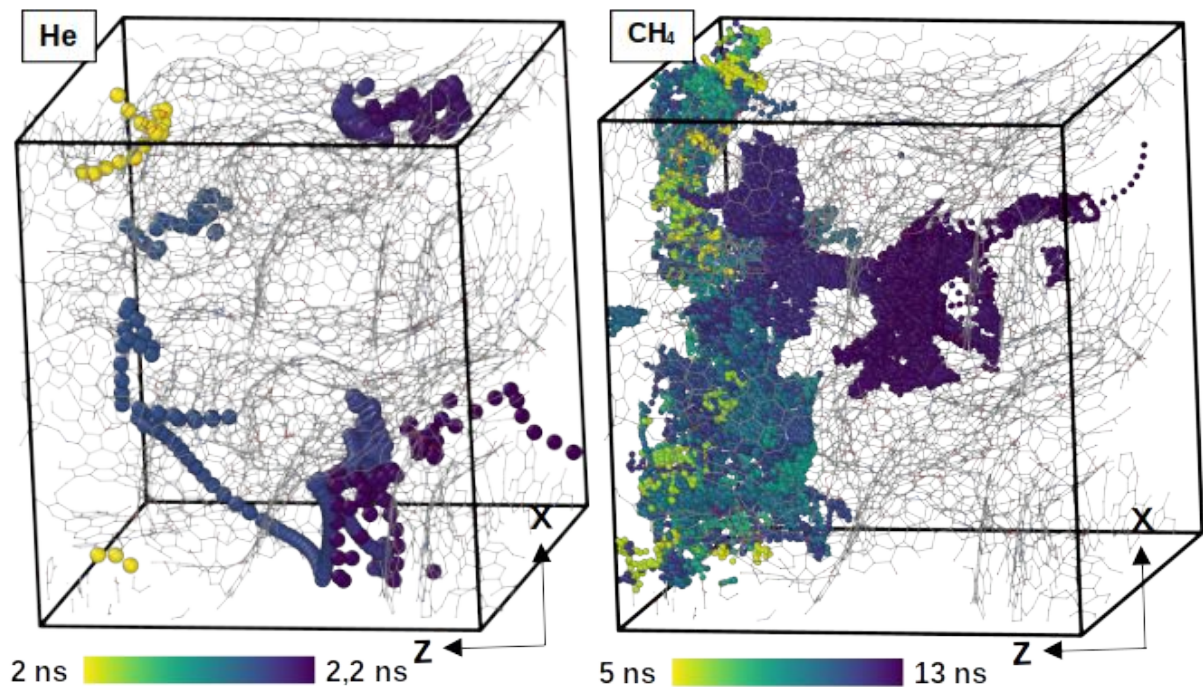


Figura 100: Caminhos de permeação obtidos com a análise da trajetória das moléculas de forma individualizada para os gases He e CH_4 para CM3-B em simulações com 100 bar de ΔP .

Esta diferença de interação dos gases com a estrutura então afeta também o comportamento dinâmico das simulações de permeação. Na Figura 101 é apresentado o número de moléculas no interior da membrana ao longo do tempo de simulação para diferentes condições para as estruturas CM2-A e CM3-A. Durante o teste de permeação, observa-se uma sequência de etapas. Inicialmente o gás interage com a membrana acessando o seu interior, mas não cruzando a membrana devido à presença da barreira artificial bloqueando a passagem. Após algum tempo o número de moléculas no interior da membrana estabiliza e então pode-se iniciar a permeação dos gases retirando a barreira artificial no final da região da membrana. Após iniciar a permeação é esperado uma queda na quantidade de moléculas no interior da membrana, porém observa-se a estabilização desta quantidade em um novo valor e só então são consideradas as taxas de transporte obtidas. Este cuidado de aguardar a estabilização em um novo valor permite uma medida das taxas de transporte de forma mais adequada, com menos distúrbios e caracterização de um processo em regime permanente, aproximando as medidas das simulações com medidas experimentais de permeação.

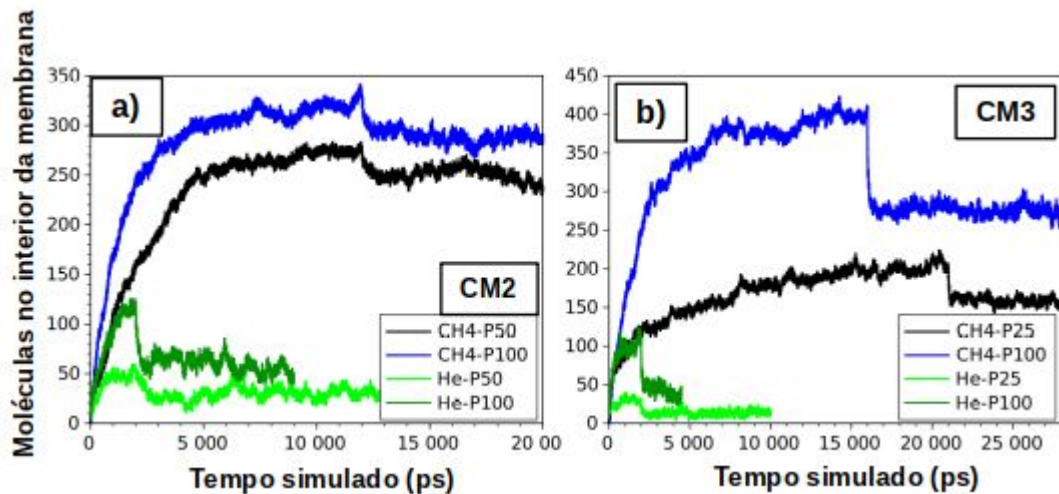


Figura 101: Contagem de moléculas no interior da membrana ao longo do tempo de simulação para os modelos CM2-A (a) e CM3-A (b) para os gases CH₄ e He em duas pressões distintas.

Na Figura 101 são apresentadas diferentes condições que afetam o comportamento dinâmico das simulações. A estabilização inicial das moléculas no interior da membrana é afetada pela espécie gasosa e estrutura, com o gás He é utilizado o mínimo de tempo de estabilização nas duas estruturas apresentadas (2 ns), porém para o gás CH₄ é necessário mais

tempo para a estabilização, sendo apresentado o tempo de 12 ns para CM2 e 15-20 ns para CM3 (de acordo com a pressão de alimentação). Da mesma forma, o valor de estabilização do número de moléculas no interior da membrana é afetado por estas condições, sendo que para uma mesma espécie e estrutura este valor ainda é afetado pela pressão aplicada, conforme apresentado na Figura 99.

O modelo CM3-A foi avaliado com a metodologia de pressão constante com os gases CH₄, He, C₂H₆, C₂H₄, O₂, N₂, H₂ e CO₂, e CM3-B com os gases CH₄ e He em variados ΔP de 10 a 100 bar.

Na Figura 102 são apresentadas as regiões acessadas pelos gases no modelo CM3-A. É evidenciada a presença de uma “barreira” para a permeação de gases, formada pelos planos de carbono empilhados. A passagem das moléculas pelos espaçamentos entre estes é proibida para todas as espécies, devidos às estreitas dimensões. O grande volume de vazios deste modelo resulta em grandes regiões acessadas pelos gases e poros de maiores dimensões, assim como na ausência de canais estreitos que dificultam a permeação seletiva dos gases (i.e., que permitem a passagem de apenas algumas espécies, como visto nas Figuras 88 e 92) e induzam o mecanismo de peneira molecular. Os canais de permeação se mostraram os mesmos para os diferentes gases, pois não há diferenças significativas nos padrões de permeação da Figura 102.

Na Figura 103 são apresentadas as regiões acessadas pelos gases no modelo CM3-B. Nesta direção as regiões acessadas pelos gases são de menor volume comparado ao anterior, e verifica-se a presença de canais de permeação mais estreitos que permitem maior acesso ao gás He somente. Este atinge maiores extensões comparados ao CH₄, porém os canais que permitem a permeação através da membrana são essencialmente os mesmos.

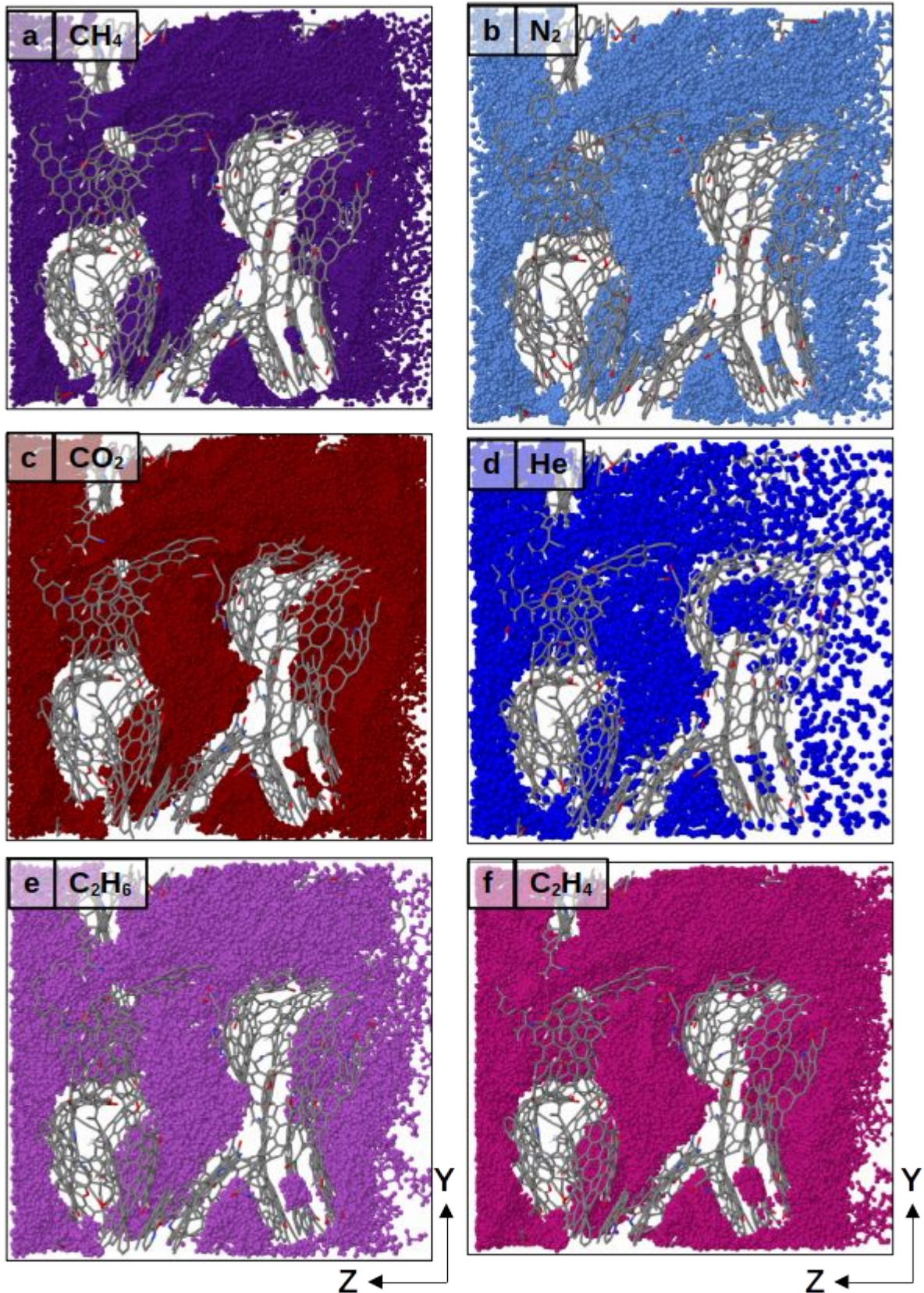


Figura 102: Regiões acessadas pelos gases durante a permeação no modelo CM3-A para os gases (a) CH₄, (b) N₂, (c) CO₂, (d) He, (e) etano e (f) eteno . São apresentadas visões em duas perspectivas ortogonais de cada sistema na mesma simulação (planos XZ e YZ), com o fluxo de permeação ocorrendo da esquerda para a direita (ao longo de Z).

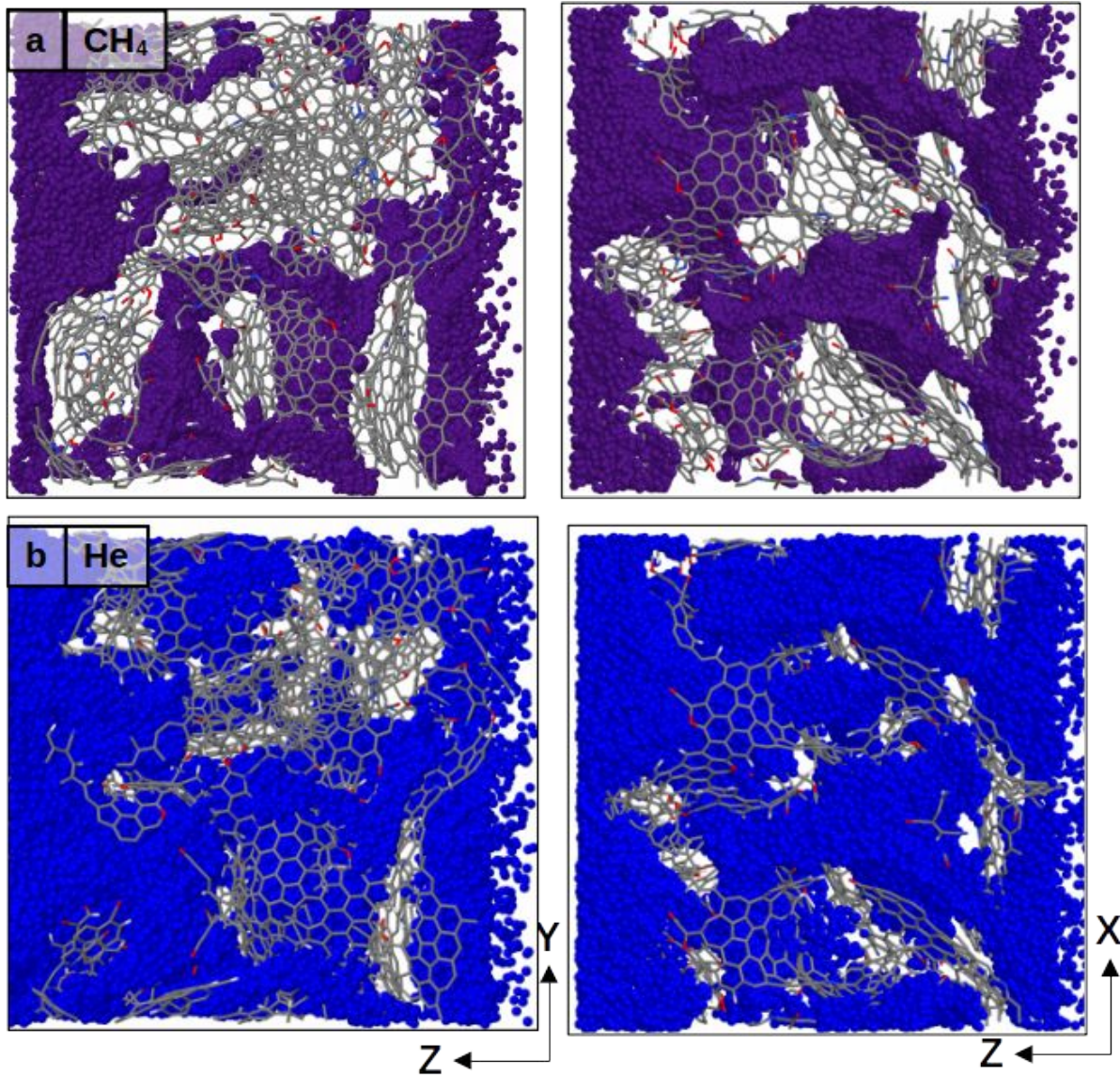


Figura 103: Regiões acessadas pelos gases durante a permeação no modelo CM3-B para os gases (a) CH_4 e (b) He. São apresentadas visões em duas perspectivas ortogonais de cada sistema na mesma simulação (planos XZ e YZ), com o fluxo de permeação ocorrendo da esquerda para a direita (ao longo de Z).

Na Figura 104 é apresentada a contagem de moléculas no permeado com o tempo simulado para todos os gases e condições aplicadas no modelo CM3-A e B.

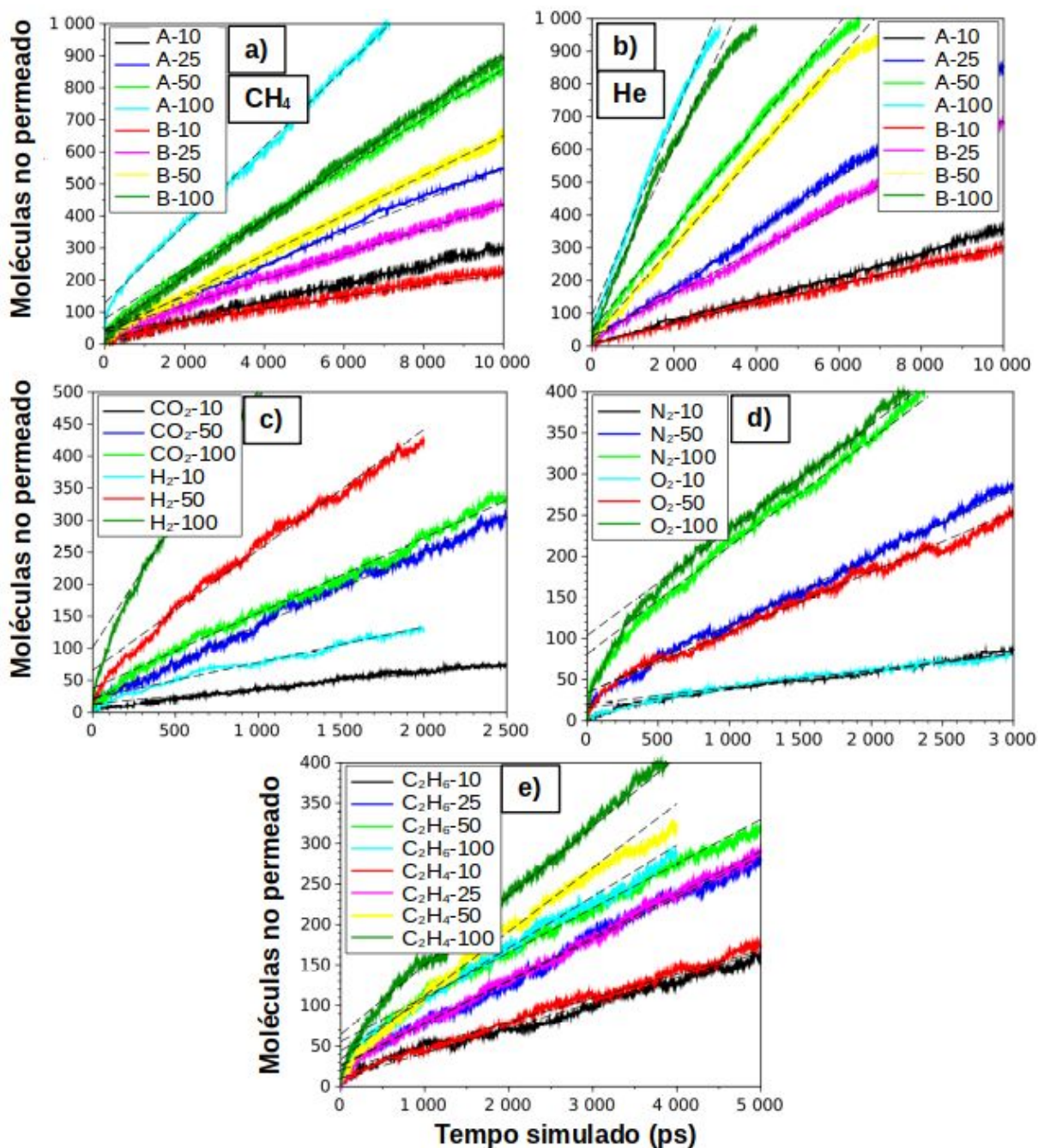


Figura 104: Contagem de moléculas na região do permeado ao longo do tempo de simulação e retas ajustadas para determinação das taxas de transporte para os gases (a) CH₄, (b) He, (c) CO₂ e H₂, (d) N₂ e O₂ e (e) etano (C₂H₆) e eteno (C₂H₄) para as duas orientações de permeação (A e B) e diferentes diferenças de pressões aplicadas (A-i ou B-i, i = 10, 25, 50 e 100 bar) para o modelo CM3-A.

Novamente, para todos os casos o comportamento linear foi observado nestas simulações em pressão constante. Para o gás CH₄ (Figura 104(a)), é observado um aumento da permeação com aumento do ΔP , e na direção A são observadas maiores taxas de permeação do que na B, sendo esta diferença menor do que a observada nos modelos de maior

densidade (CM1, CM2). Para o gás He (Figura 104(b)) as taxas de permeação foram maiores, e a diferença entre as taxas ao longo das duas direções foram menores do que no caso do gás CH₄. Para o gás H₂ (Figura 104(c)) foi observado um comportamento equivalente ao He, enquanto que para o gás CO₂ há menores taxas de permeações e pouco ganho de taxa de permeação no aumento do ΔP de 50 para 100 bar. Para os gases O₂ e N₂ (Figura 104(d)) é observada uma contagem de moléculas muito próxima para um mesmo ΔP , enquanto que para os gases C₂H₆ e C₂H₄ (Figura 104(e)) esta similaridade é observada apenas nos menores ΔP (10 e 25 bar) com aumento da diferença na permeação destes em maiores ΔP .

Nas tabelas 16 e 17 são apresentadas as taxas de transporte e demais propriedades estimadas para os modelos CM3-A e B, respectivamente. Para este modelo foi observado uma grande variação de taxas de transporte de acordo com o gás e ΔP estudado, sendo obtidos valores de permeabilidade no intervalo de 8908 a 57835 barrer. A ordem de permeabilidade observada foi de H₂ > He > C₂H₆ > C₂H₄ > CO₂ > CH₄ > N₂ > O₂, considerando as simulações em ΔP de 10 bar, porém apenas os gases H₂ e He apresentam diferenças mais significativas entre os outros. Para CM3-B a permeabilidade dos dois gases estudados (CH₄ e He) foi equivalente à direção A, porém com valores em média 26% menores.

Para este modelo a permeabilidade se mostrou dependente com o ΔP para todos os gases, onde em maiores ΔP resultam em menores permeabilidades, com os maiores efeitos observados para os gases C₂H₆ e C₂H₄ e menor efeito para He.

A seletividade ideal para o par He/CH₄ foi de 1,5-3,8 nas duas direções, enquanto que na direção A foram obtidos os intervalos de seletividade para o par N₂/O₂ de 1,02-1,13, para CO₂/CH₄ de 1,0-1,6, para H₂/He de 1,2-1,6, para C₂H₆/C₂H₄ de 0,95-1,44 e para C₂H₆/CO₂ de 0,47-1,29. Estas seletividades ficaram em valores próximos do observado no método de volume constante para o mesmo modelo, sendo este mais próximo dos valores obtidos em maior ΔP .

Esses resultados quantitativos mostram que esta membrana não é muito seletiva para a separação destes pares de gases. O motivo fica claro a partir das análises das trajetórias mostradas na Figura 102, que não permitiu distinguir diferenças significativas nos padrões de permeação dos diferentes gases estudados. Além de apresentar os mesmos padrões, não há evidência da presença de canais com diâmetros que permitam a passagem seletiva de espécies, que seria observado indiretamente nas seletividades obtidas.

Tabela 16: Taxas, permeabilidades e permeâncias obtidos com o modelo CM3-A para os diferentes gases e diferenças de pressão aplicadas.

Gás	ΔP (bar)	Taxas de permeação (moléculas/ps) $\times 10^2$	Permeância (GPU) $\times 10^{-5}$	Permeabilidade (Barrer) $\times 10^{-3}$
CH ₄	10	1,82	40,22	18,91
	25	5,02	44,51	20,92
	50	6,65	29,47	13,85
	100	11,08	24,55	11,54
He	10	3,47	76,95	36,17
	25	8,36	74,06	34,81
	50	16,05	71,12	33,43
	100	35,19	77,98	36,65
C ₂ H ₆	10	3,10	68,76	32,32
	25	5,15	45,67	21,46
	50	5,48	24,30	11,42
	100	6,35	14,06	6,61
C ₂ H ₄	10	2,95	65,37	30,72
	25	5,31	47,02	22,10
	50	7,89	34,96	16,43
	100	8,55	18,95	8,91
O ₂	10	2,06	45,75	21,50
	50	7,34	32,53	15,29
	100	12,83	28,42	13,36
N ₂	10	2,18	48,37	22,73
	50	8,28	36,68	17,24
	100	13,05	28,91	13,59
H ₂	10	5,55	123,05	57,84
	50	18,80	83,30	39,15
	100	40,19	89,04	41,85
CO ₂	10	2,40	53,09	24,95
	50	11,60	51,41	24,16
	100	11,75	26,03	12,23

Tabela 17: Taxas, permeabilidades e permeâncias obtidos com o modelo CM3-B para os gases CH₄ e He nas pressões de 10, 25, 50 e 100 bar.

Gás	ΔP (bar)	Taxas de permeação (moléculas/ps) $\times 10^2$	Permeância (GPU) $\times 10^{-5}$	Permeabilidade (Barrer) $\times 10^{-3}$
CH ₄	10	1,73	38,28	18,04
	25	3,58	31,68	14,93
	50	6,05	26,80	12,63
	100	8,21	18,17	8,56
He	10	2,93	64,96	30,61
	25	6,61	58,51	27,57
	50	14,23	63,02	29,69
	100	26,81	59,35	27,96

6.2.2 Avaliação dos modelos CM4, CM5 e CM6

Os modelos CM4-6 foram avaliados com a metodologia de pressão constante com os gases CH₄ e He, em duas direções (A e B) para ΔP de 10, 25, 50 e 100 bar.

Nas Figuras 105 e 106 são apresentadas as regiões acessadas pelos gases nos modelos CM4-A e CM4-B. Em relação às regiões acessadas em CM4-A, não é observada diferença significativa entre os dois gases, sendo que estes acessam as mesmas regiões no interior da membrana e os canais de permeação são de mesma dimensão e semelhante ao modelo CM3 - A. Já em CM4-B há a presença de maiores canais comparado ao modelo CM3-B, aumentando o volume ocupado pelo gás, assim como de canais estreitos que permitem o acesso do gás He mas não do CH₄. Na Figura 107 é apresentada a contagem de moléculas no permeado com o tempo simulado para os gases e condições aplicadas no modelo CM4-A e B. Nesta contagem é evidenciada a diferença entre as permeações em cada direção, sendo que as maiores permeações ocorrem para os dois gases em B, com maiores diferenças observadas para o gás CH₄.

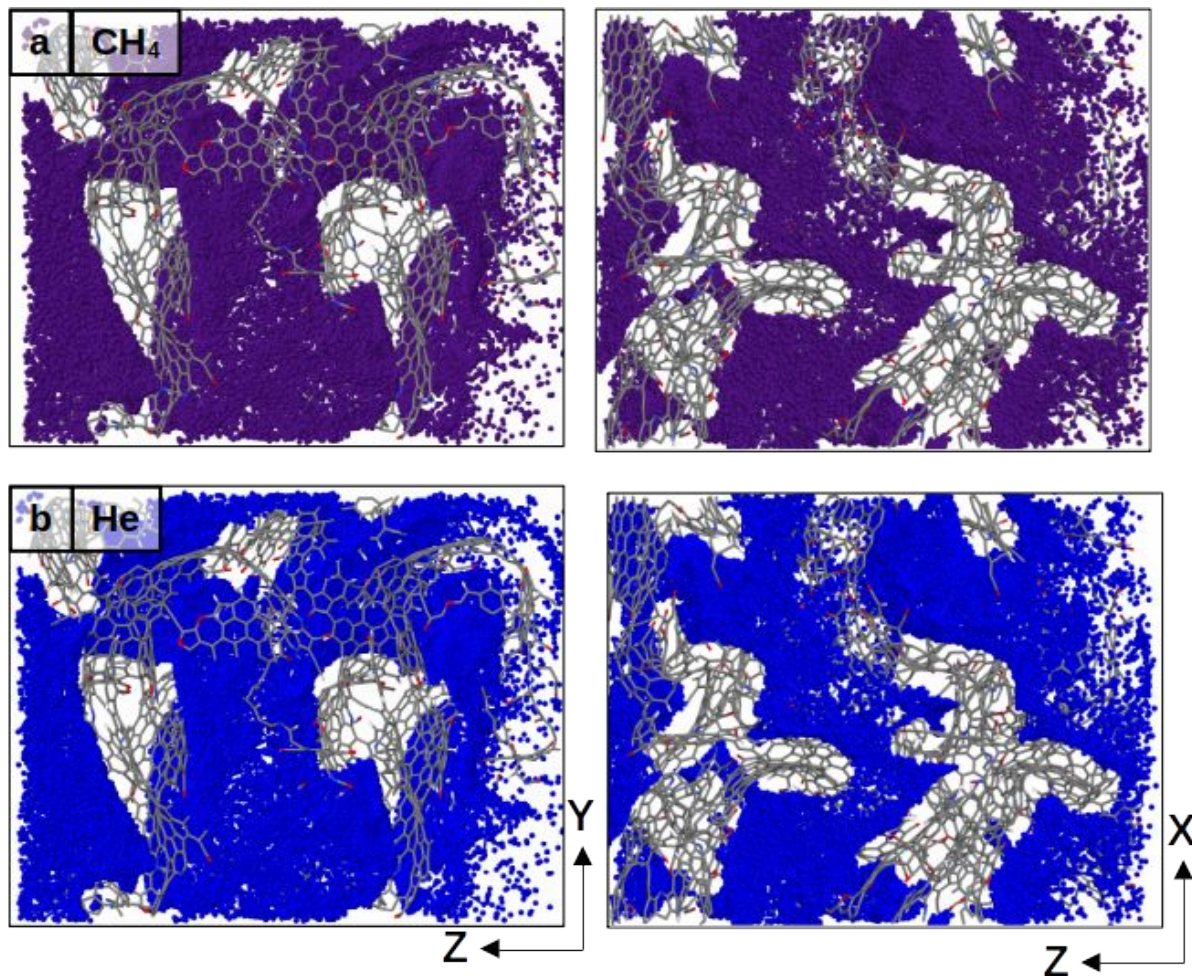


Figura 105: Permeação dos gases (a) CH_4 e (b) He no modelo CM4-A. São apresentadas visões em duas perspectivas ortogonais de cada sistema na mesma simulação (planos XZ e YZ), com o fluxo de permeação ocorrendo da esquerda para a direita (ao longo de Z).

Na Tabela 18 são apresentadas as propriedades de transporte estimadas para o modelo CM4 para as condições estudadas. Para este modelo foram obtidas permeabilidades entre 7479 e 170408 Barrer. Um aumento no ΔP levou a uma diminuição das permeabilidades para o gás CH_4 , enquanto que para He não houve um efeito significativo. No modelo CM4-B foram observadas as maiores taxas de permeação, com valores de 3,6 a 6,5 maiores comparadas às obtidas na direção A. As seletividades ideais para o par He/ CH_4 ficaram no intervalo de 1,2-3,7 para a direção A e 2,16-3,38 para a direção B, valores próximos aos obtidos para os modelos de maior densidade, porém com maiores permeabilidades nesta menor densidade do modelo. As regiões acessadas pelo gás He na direção B são maiores do que para CH_4 , resultando em maiores poros de permeação e maior seletividade em $\Delta P = 10$ bar (2,16 contra 1,26). Já a queda de permeabilidade de CH_4 com o aumento de ΔP é

maior na direção A do que na B, resultando em um aumento das seletividades em maiores ΔP nesta direção.

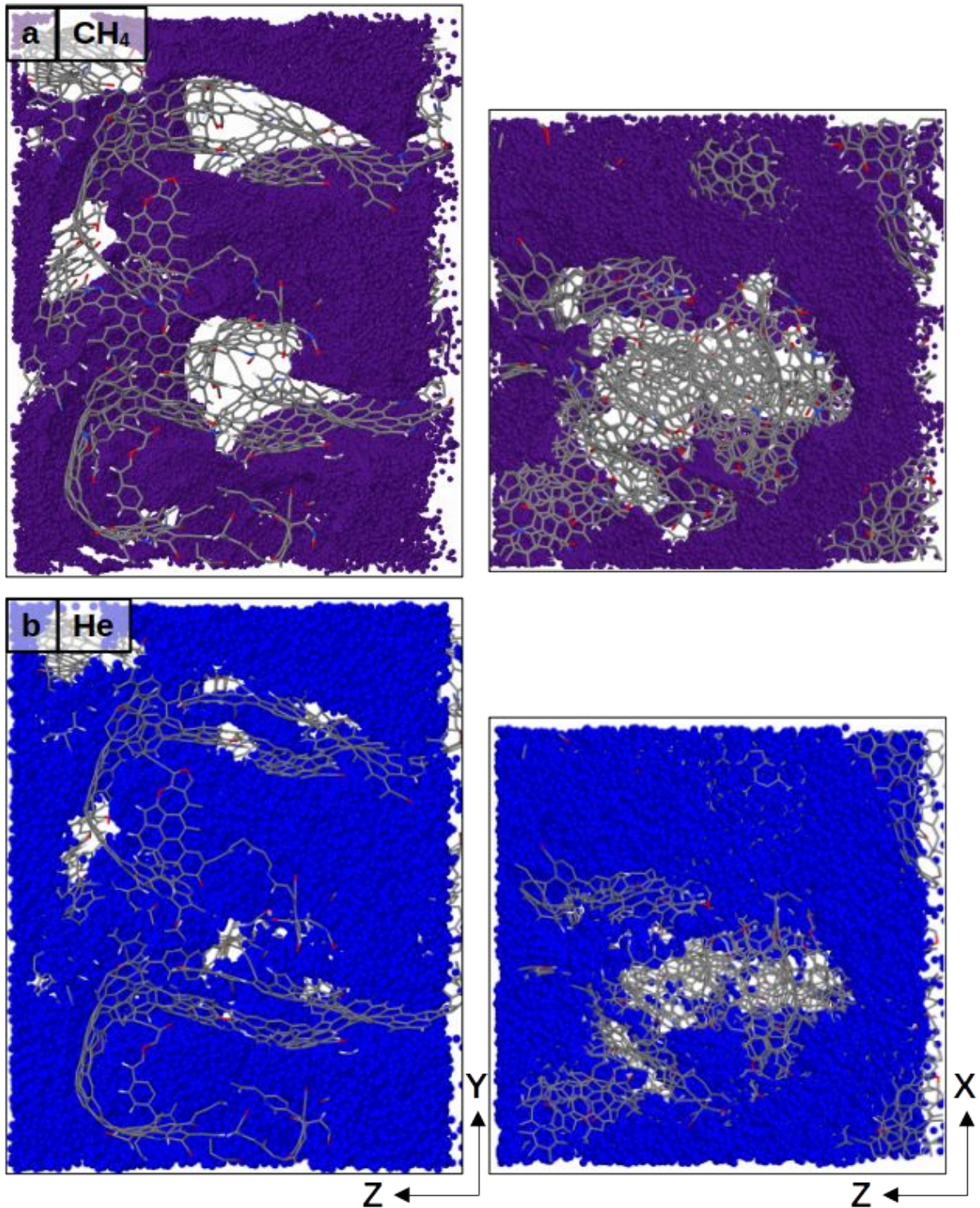


Figura 106: Permeação dos gases (a) CH_4 , (b) He no modelo CM4-B. São apresentadas visões em duas perspectivas ortogonais de cada sistema na mesma simulação (planos XZ e YZ). Fluxo de permeação ocorrendo da esquerda para a direita (ao longo de Z).

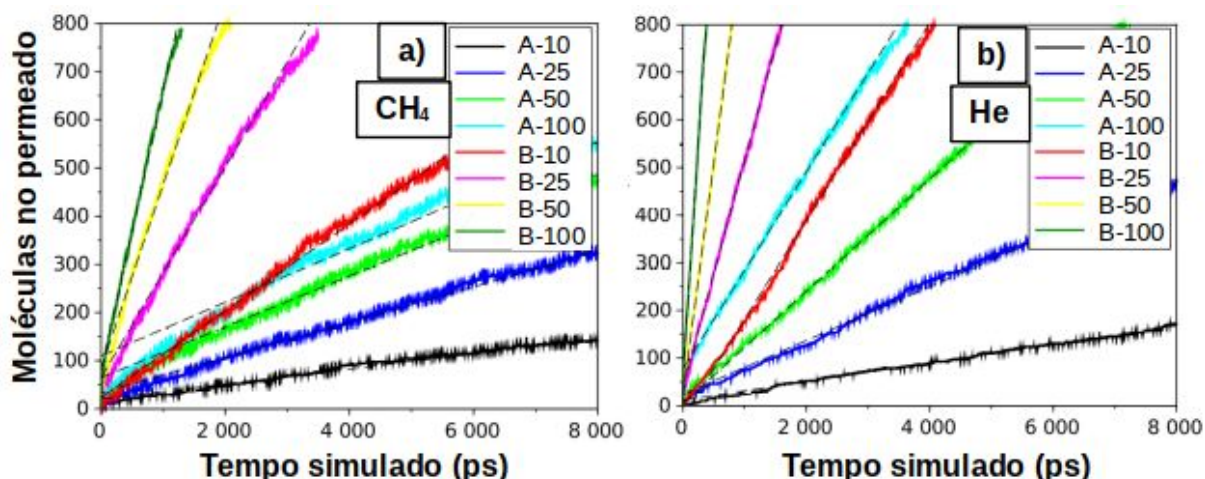


Figura 107: Contagem de moléculas na região do permeado ao longo do tempo de simulação e retas ajustadas para determinação das taxas de transporte para os gases (a) CH₄ e (b) He para as duas orientações de permeação e diferentes diferenças de pressões aplicadas (A-i ou B-i, i=10, 25, 50 e 100 bar) para o modelo CM4.

Tabela 18: Taxas de permeação, permeabilidade e permeância obtidos com o modelo CM4-A e B para os gases CH₄ e He nas pressões de 10, 25, 50 e 100 bar.

Direção de permeação <i>i</i>	Gás	ΔP (bar)	Taxas de permeação (moléculas/ps) $\times 10^2$	Permeância (GPU) $\times 10^{-5}$	Permeabilidade (Barrer) $\times 10^{-3}$
A	CH ₄	10	1,56	35,01	20,94
		25	3,66	32,92	19,69
		50	5,27	23,71	14,18
		100	5,56	12,51	7,48
	He	10	1,96	44,03	26,33
		25	5,65	50,81	30,38
		50	11,77	52,91	31,64
		100	20,72	46,57	27,85
B	CH ₄	10	9,60	168,75	78,91
		25	21,88	153,81	71,92
		50	38,11	133,97	62,65
		100	58,28	102,44	47,90
	He	10	20,73	364,43	170,41
		25	47,63	334,85	156,58
		50	98,14	345,01	161,32
		100	196,71	345,76	161,68

Neste modelo, a permeação na direção paralela aos planos (direção B) foi maior do que na direção perpendicular a estes, ao contrário do observado nos modelos de maior densidade (CM1-3). As permeabilidades em CM3-A e CM4-A são similares (18906 e 20936 Barrer, respectivamente), mostrando que mesmo uma menor densidade com maior volume de vazios não afetou significativamente as taxas de transporte, que nesta direção são controladas pela superfície do material, pois a permeação de gás ocorre no sentido perpendicular às folhas de carbono formadas. Enquanto isso, as permeabilidades em CM4-B são 4 a 6,6 vezes maiores do que em CM3-B, mostrando que nesta direção, ao diminuir a densidade são criados maiores canais para a permeação dos gases.

A seguir são apresentados os resultados para os modelos CM5 e CM6 que são construídos com fragmentos distintos, como apresentado na Tabela 9.

Nas Figuras 108 e 110 são apresentadas as regiões acessadas pelos gases nos modelos CM5-A e CM5-B respectivamente. Os gases acessam grande parte do interior da membrana, gerando grandes regiões acessadas, porém com regiões inacessíveis delimitadas pelos planos de carbono. Para ambos gases estes volumes internos são bem evidenciados, sem diferença nas regiões acessadas pelas diferentes espécies. Estas regiões são separadas pelos planos de carbono e são acessadas por canais formados por defeitos na superfície destes ou interseção entre estes, formando poros que permitem a passagem das moléculas de gás. As taxas de transporte obtidas dependem então do tamanho destes defeitos.

O caminho de permeação individual para uma molécula para a estrutura CM5-A, apresentada na Figura 109 para os gases He e CH₄, permite identificar os pontos de maior dificuldade de passagem pelos gases, correspondentes os poros de menor dimensão e responsáveis por mecanismos de separação deste modelo. Os caminhos apresentados são tortuosos para as duas espécies e com circulação destas moléculas pelo interior do sólido, sem um caminho direto entre as suas duas extremidades. Os planos de carbono impedem a permeação dos gases gerando poros internos de grande volume, com os defeitos destes planos fazendo a interligação destes volumes e permitindo a passagem dos gases. Há diferenças nos caminhos percorridos pelas duas espécies, o gás He apresenta grande mobilidade no interior da membrana e caminhos sem interação com as superfícies, enquanto que o gás CH₄ apresenta grande interação com as superfícies e menor mobilidade.

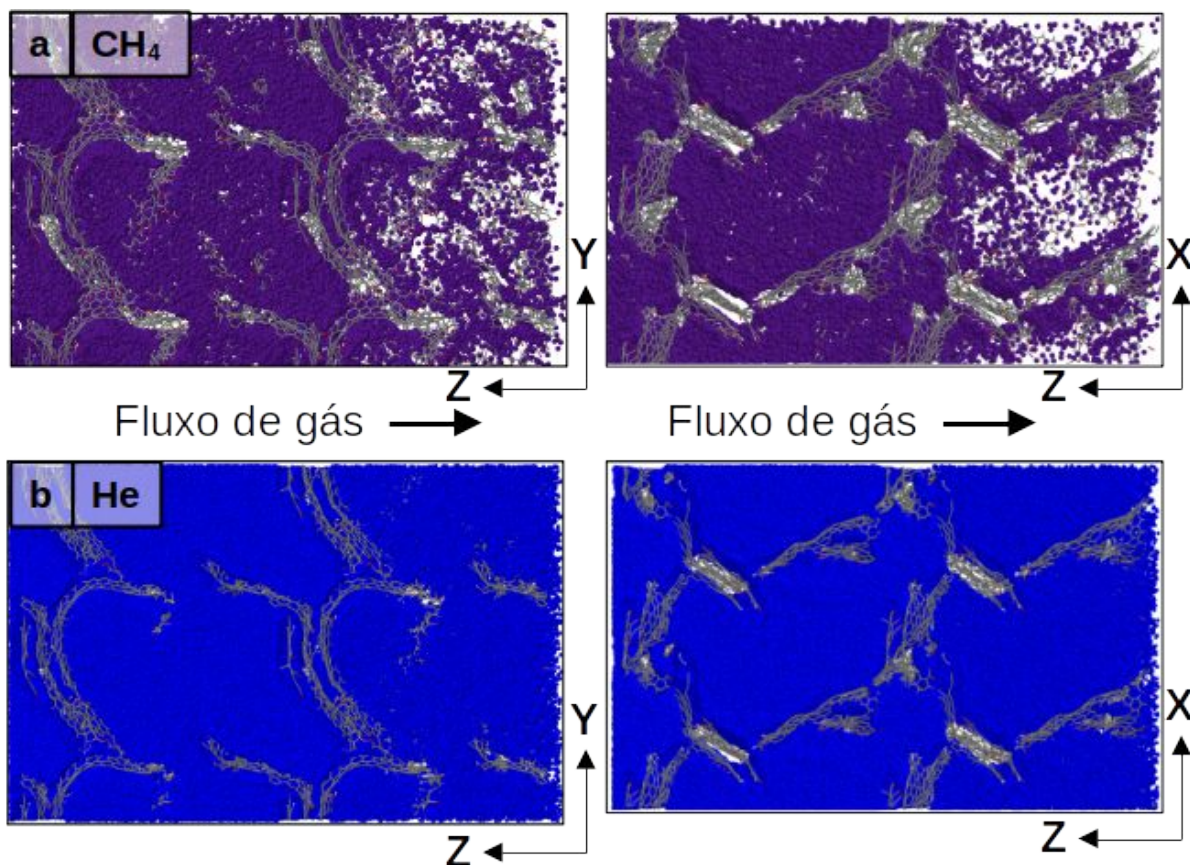


Figura 108: Permeação no modelo CM5-A para os gases (a) CH_4 , (b) He. São apresentadas visões em duas perspectivas ortogonais de cada sistema na mesma simulação (planos XZ e YZ).

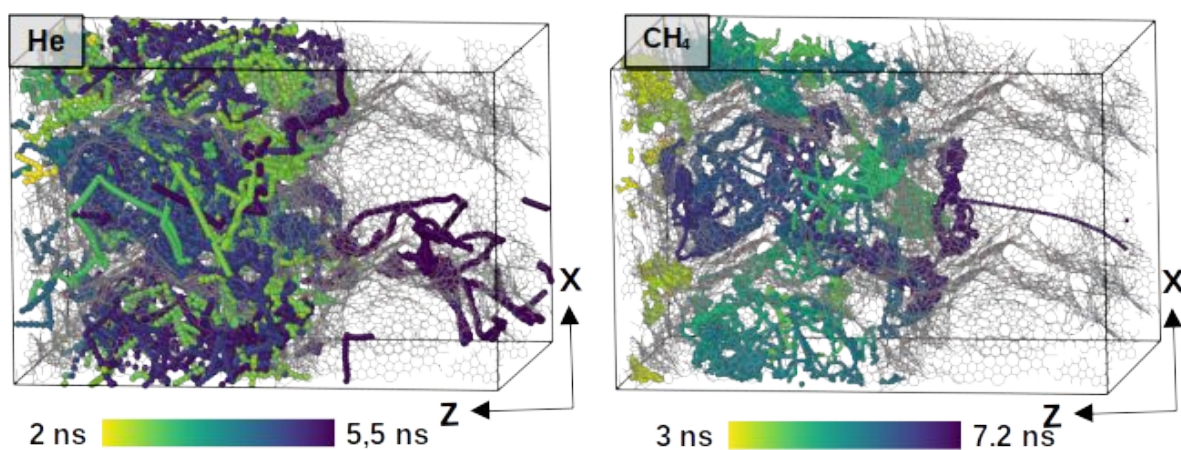


Figura 109: Caminhos de permeação obtidos com a análise da trajetória das moléculas de forma individualizada para os gases He e CH_4 para o modelo CM5-A em simulações com 100 bar de ΔP .

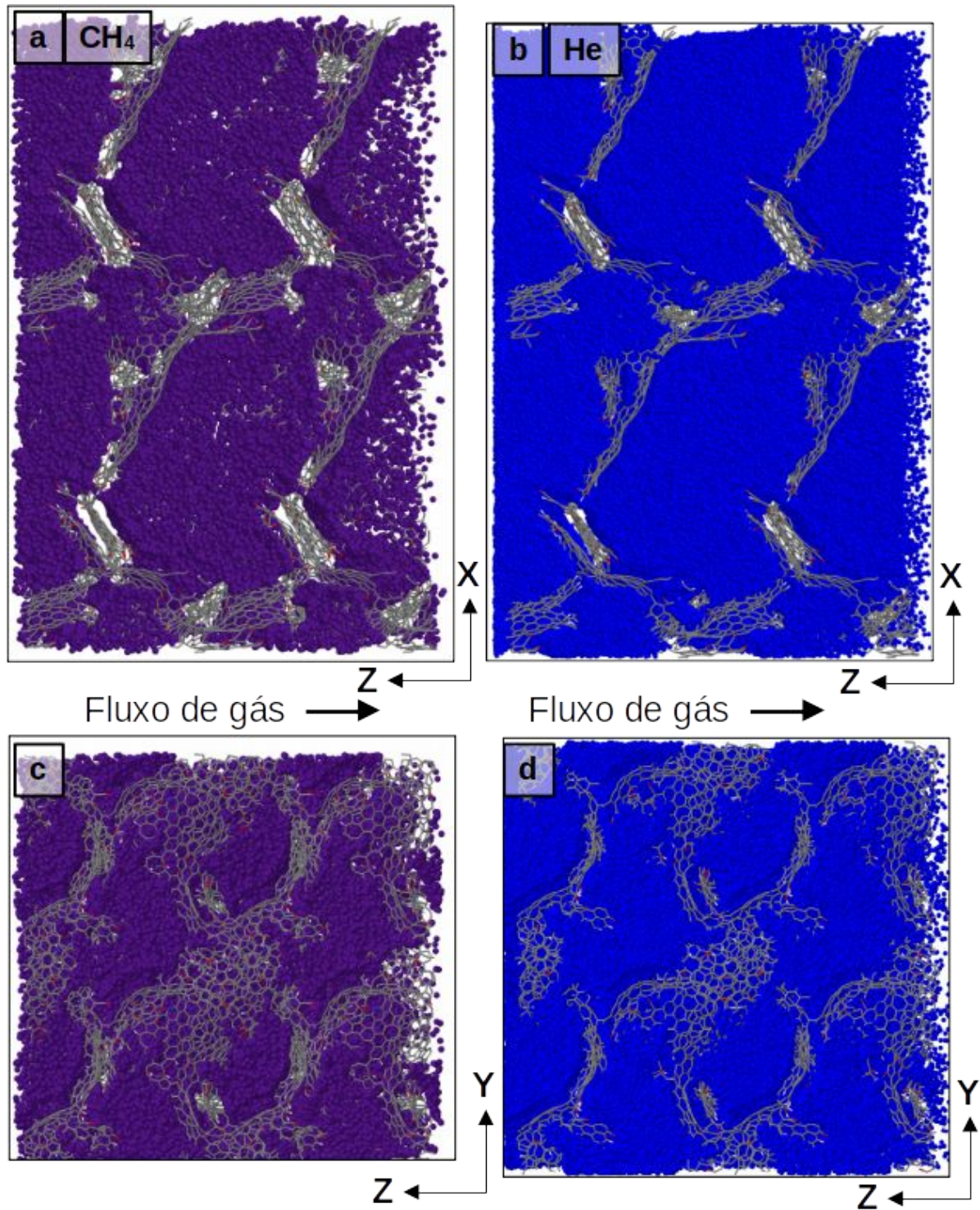


Figura 110: Permeação no modelo CM5-B para os gases (a,c) CH_4 , e (b,d) He. São apresentadas visões em duas perspectivas ortogonais de cada sistema na mesma simulação (planos XZ e YZ).

Na Figura 111 é apresentada a contagem de moléculas no permeado com o tempo simulado para os gases e condições aplicadas nos modelos CM5-A e B, enquanto que na Figura 115 é apresentada para os modelos CM6-A e B. A contagem obtida para os dois

gases nos dois modelos variou com a direção de permeação do modelo. Em CM5-A há poros que geram maior resistência à permeação destas espécies, enquanto que em CM5-B os poros permitem uma maior permeação.

Para o gás CH_4 esta diferença foi mais evidente, mostrando que os poros que definem a permeação ao longo da direção A impedem de forma mais acentuada a permeação desta espécie. Em CM6 a direção B apresentou maiores permeações, para o gás CH_4 foi observado um efeito ainda maior da direção de permeação comparado ao modelo CM5. Esta diferença de permeação é vista nas imagens das permeações deste modelo, pois em CM6-A são observados canais estreitos que dificultam a permeação deste gás, enquanto que na direção B estes canais são de maior dimensão.

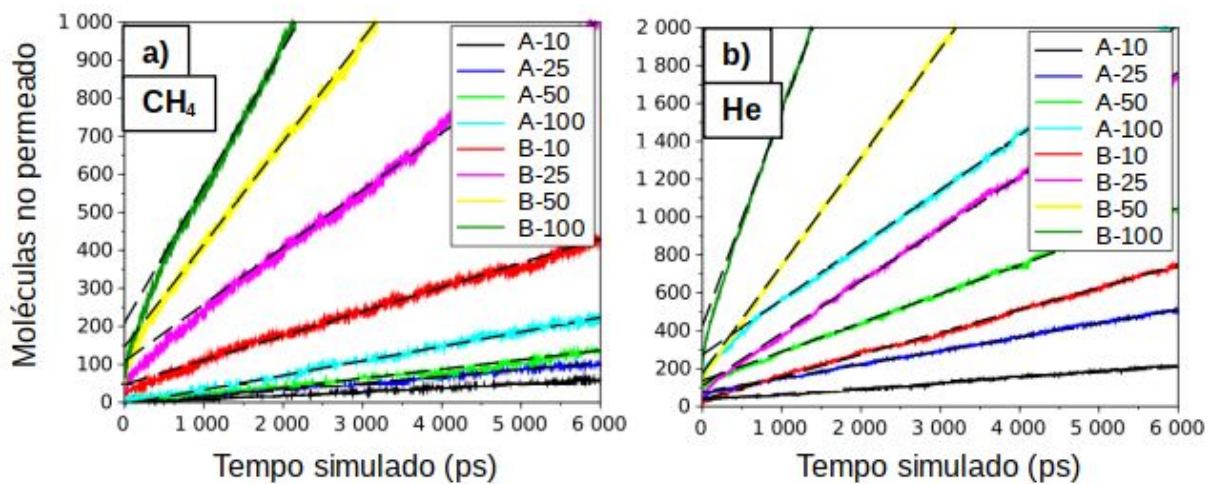


Figura 111: Contagem de moléculas na região do permeado ao longo do tempo de simulação e retas ajustadas para determinação das taxas de transporte para os gases (a) CH_4 e (b) He para as duas orientações de permeação e diferentes diferenças de pressões aplicadas (A-i ou B-i, $i = 10, 25, 50$ e 100 bar) para o modelo CM5.

Na Tabela 19 são apresentadas as propriedades de transporte estimadas para o modelo CM5 nas condições estudadas, com permeabilidades entre 3748 a 50021 Barrer, com grande variação entre as espécies, condições aplicadas e direção de permeação. Para a CM5-B foram obtidas permeabilidades em média 3,6 vezes maior para o gás CH_4 e 1,7 vezes para He do que na direção A, evidenciando a diferença da permeação das diferentes espécies e direções do modelo.

Tabela 19: Taxas de permeação, quantidade de moléculas adsorvidas, permeabilidades e permeâncias obtidos para simulações com os modelos CM5-A e B para os gases CH₄ e He em ΔP de 10, 25, 50 e 100 bar.

Direção de permeação <i>i</i>	Gás	ΔP (bar)	Taxas de permeação (moléculas/ps) $\times 10^2$	Moléculas adsorvidas	Permeância (GPU) $\times 10^{-5}$	Permeabilidade (Barrer) $\times 10^{-3}$
A	CH ₄	10	0,95	434	8,13	9,34
		25	1,82	895	6,23	7,16
		50	2,47	1.395	4,23	4,86
		100	3,81	1.635	3,26	3,75
	He	10	2,86	46	24,46	28,12
		25	7,21	121	24,72	28,41
		50	15,28	232	26,17	30,08
		100	29,00	390	24,84	28,55
B	CH ₄	10	6,39	682	35,93	27,09
		25	15,00	1.363	33,73	25,43
		50	25,02	1.769	28,12	21,20
		100	30,52	2.263	17,15	12,93
	He	10	11,80	69	66,34	50,02
		25	27,55	163	61,94	46,70
		50	57,06	293	64,14	48,36
		100	112,96	458	63,48	47,86

Nas Figuras 112 e 114 são apresentadas as regiões acessadas pelos gases no modelo CM6-A e B, respectivamente. Os gases acessam grande extensão da membrana e novamente há a presença de regiões inacessíveis delimitadas pelos planos de carbono, sendo estas de menor dimensão comparado ao modelo CM5. Para o gás CH₄ estes volumes inacessíveis são mais bem evidenciados, e existem canais nos quais esta molécula tem dificuldade em permear para chegar ao outro lado. Já para o gás He, os espaços internos do sólido são acessados por mais canais, fazendo com que as moléculas atinjam uma maior extensão do sólido, incluindo aquelas com canais de menor tamanho. Desta forma, é evidenciado que há partes da estrutura que permitem a permeação do gás menor (He) e impedem a permeação do gás maior (CH₄).

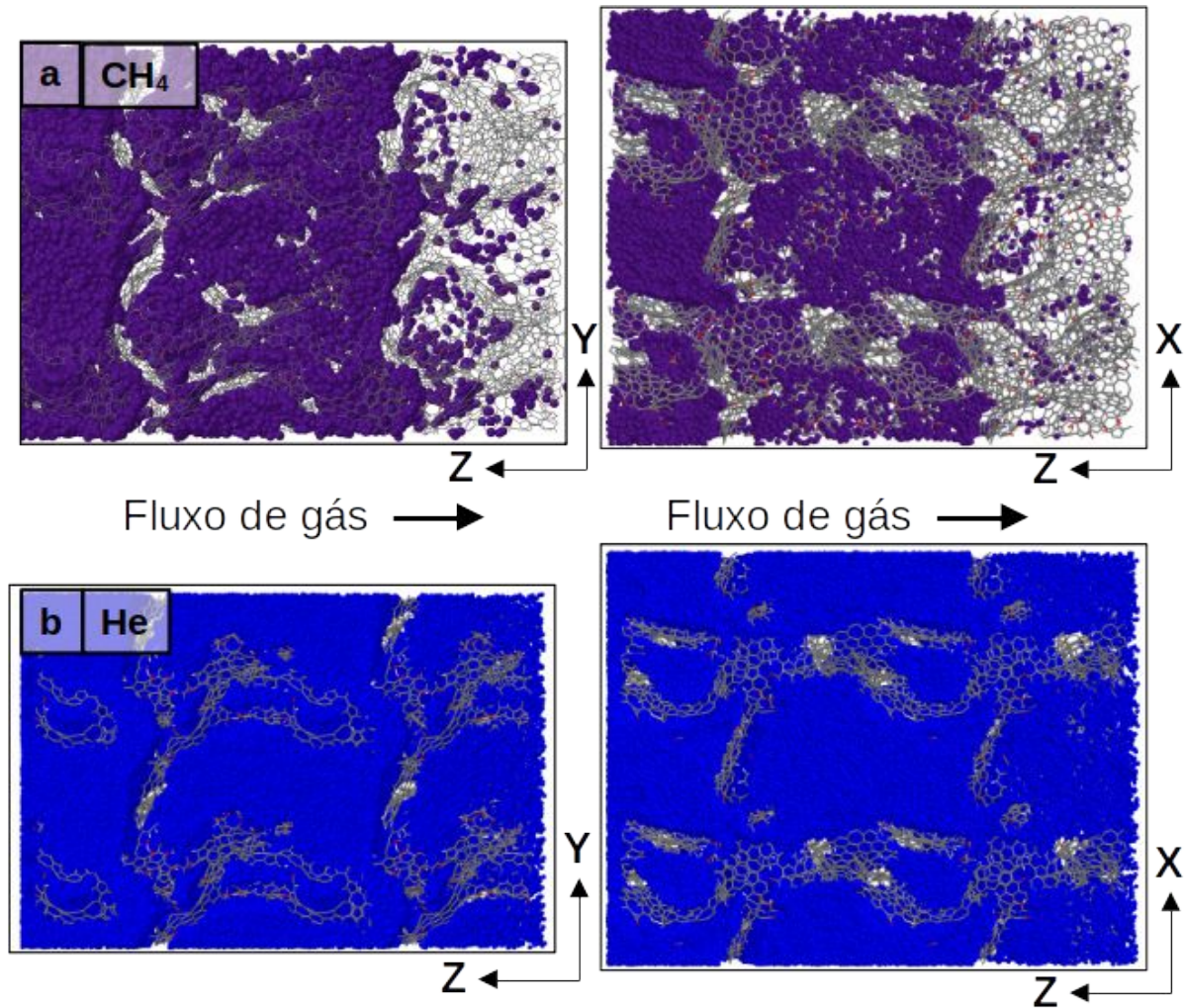


Figura 112: Regiões da membrana acessada pelos gases durante o teste de permeação. São apresentadas visões em duas perspectivas do modelo CM6-A para os gases (a) CH₄ e (b) He. Fluxo de gás da esquerda para a direita ao longo do eixo Z.

O caminho de permeação individual para uma molécula para a estrutura CM6-A, apresentada na Figura 113 para os gases He e CH₄, ilustra as dificuldades de permeação de uma molécula neste sólido. Para gás He é observada uma grande mobilidade com recirculação pelos poros da membrana até atravessar seus poros seletivos, o caminho apresentado mostra que a molécula levou 9 ns para atravessar o sólido, porém pode-se notar que há uma tentativa inicial de permeação que não é completa (onde em menos de 1 ns a molécula para no último poro seletivo), e a alta mobilidade do gás faz ele retornar para região de alimentação. Após, novas tentativas de permeação ocorrem, até a sua passagem em um rápido caminho entre as extremidades do sólido, levando novamente menos do que 1 ns. Já a molécula de CH₄ apresentada faz uma permeação com menor mobilidade, levando 6 ns para atravessar o sólido, percorrendo cada vazão da membrana de forma gradual, chamando a atenção para sua

permanência em um poro fechado (*dead end*), e após sair deste, consegue permear para o lado do permeado.

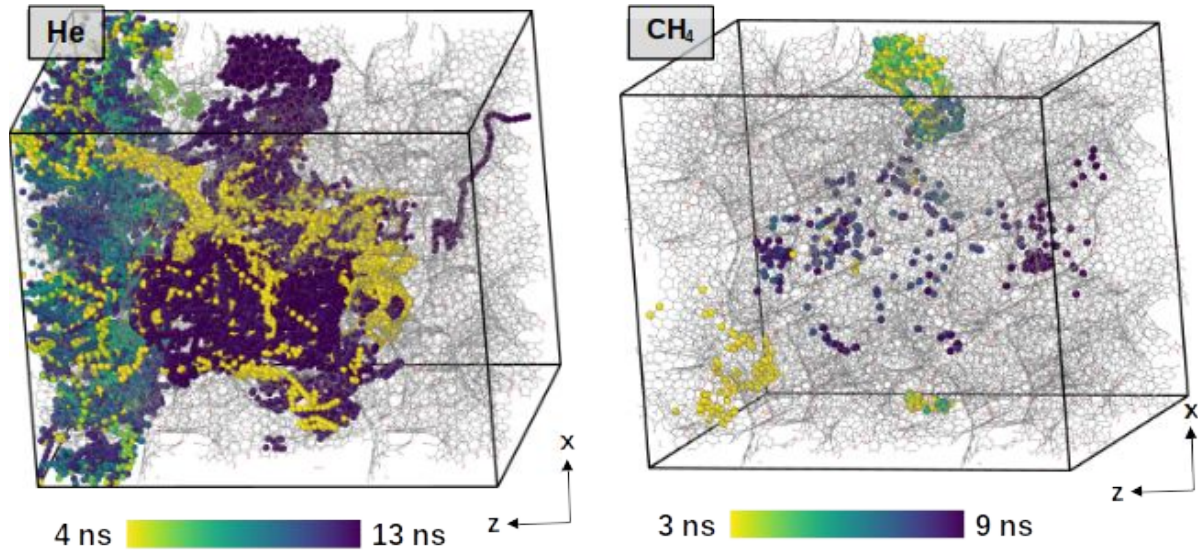


Figura 113: Caminhos de permeação obtidos com a análise da trajetória das moléculas de forma individualizada para os gases He e CH₄ para o modelo CM6-A em simulações com 100 bar de ΔP .

Na Tabela 20 são apresentadas as inclinações (obtidas das curvas apresentadas na Figura 115) e taxas de transporte estimadas para os modelos CM6-A e B para as condições estudadas. As permeabilidades para este modelo ficam nos valores de 1240 a 29090 Barrer, com grande variação entre as direções e gases estudados. As permeabilidades para CM6-B são em média 13 vezes maiores do que na direção A, enquanto o gás He mostra em B valores em média 80% das taxas das obtidas em A.

As seletividades ideais para o par He/CH₄ ficaram no intervalo de 1,8 a 7,6 nas diferentes condições testadas para o modelo CM5, enquanto que para CM6 ficaram de 1,2 a 23,3, com as maiores seletividades para CM6-A, intensificadas em alto ΔP . Ao aumentar a pressão de operação, são observadas menores permeabilidades para o gás CH₄, enquanto que para o gás He o efeito é quase nulo, mostrando assim que em altas pressões ocorrem as maiores seletividades para este par de gases nesta membrana. Esta grande seletividade em CM6-A é explicada pela presença de poros que apresentam capacidade de peneiramento molecular, impedindo a passagem de moléculas de CH₄ de forma seletiva.

Tabela 20: Taxas de permeação, quantidade de moléculas adsorvidas, permeabilidades e permeâncias obtidos para simulações de permeação com o modelo CM6-A e B para os gases CH₄ e He nas pressões de 10, 25, 50 e 100 bar.

Direção de permeação <i>i</i>	Gás	ΔP (bar)	Taxas de permeação (moléculas /ps) x10 ²	Moléculas adsorvidas	Permeância (GPU) x10 ⁻⁵	Permeabilidade (Barrer) x10 ⁻³
A	CH ₄	10	0,30	398	3,04	2,82
		25	0,62	773	2,49	2,31
		50	1,24	1.150	2,51	2,33
		100	1,53	1.474	1,55	1,44
	He	10	3,08	32	31,07	28,80
		25	7,77	80	31,39	29,09
		50	15,37	152	31,03	28,76
		100	27,93	227	28,19	26,13
B	CH ₄	10	3,92	487	27,86	18,19
		25	8,18	1.028	23,28	15,20
		50	12,85	1.432	18,28	11,93
		100	16,19	1.666	11,51	7,52
	He	10	4,90	50	34,82	22,74
		25	13,24	120	37,67	24,60
		50	24,76	222	35,22	23,00
		100	46,43	299	33,02	21,56

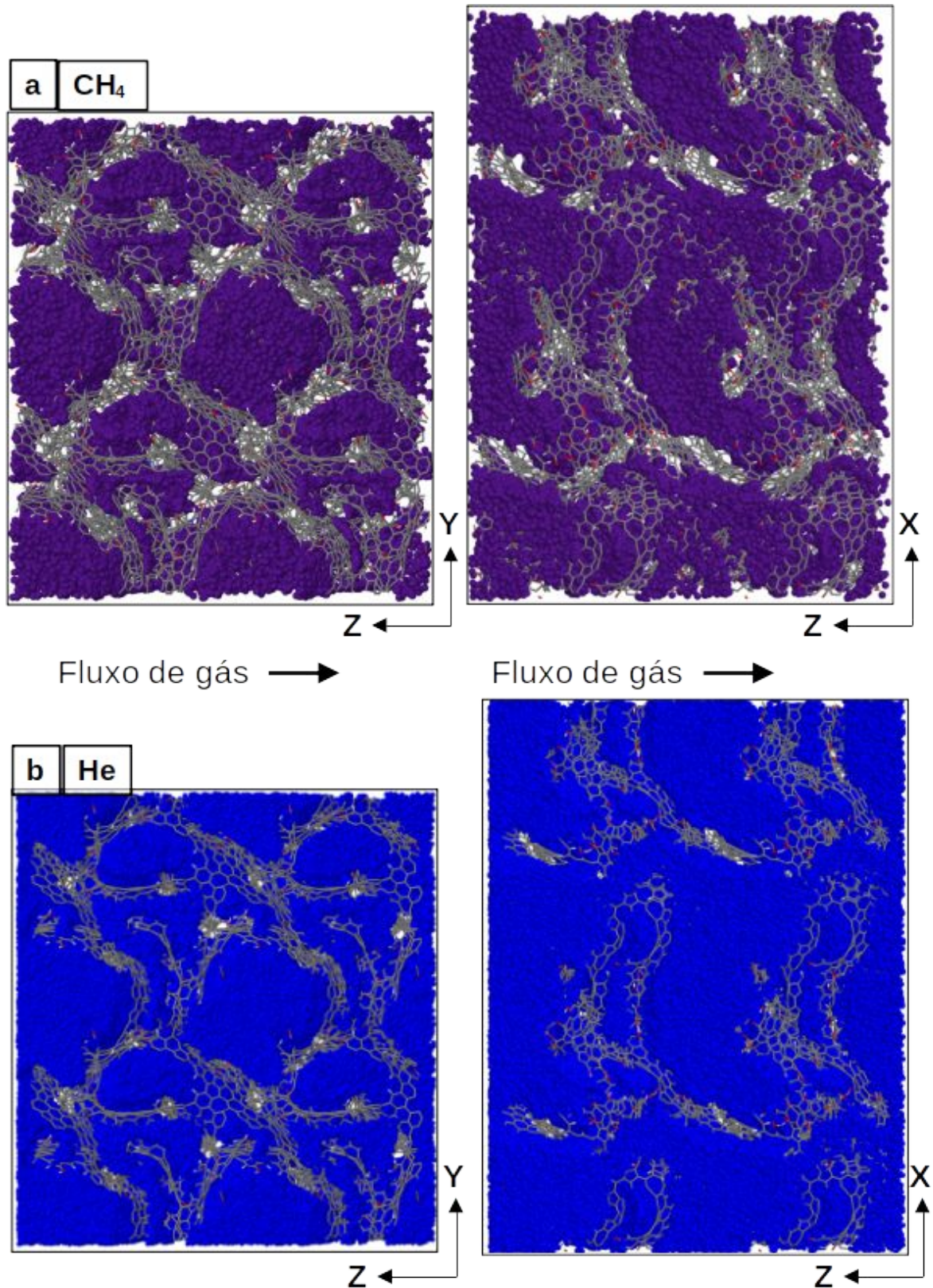


Figura 114: Regiões da membrana acessada pelos gases durante o teste de permeação, duas perspectivas do modelo CM6-B para os gases (a) CH₄ (b) He. Fluxo de gás da esquerda para a direita ao longo do eixo Z.

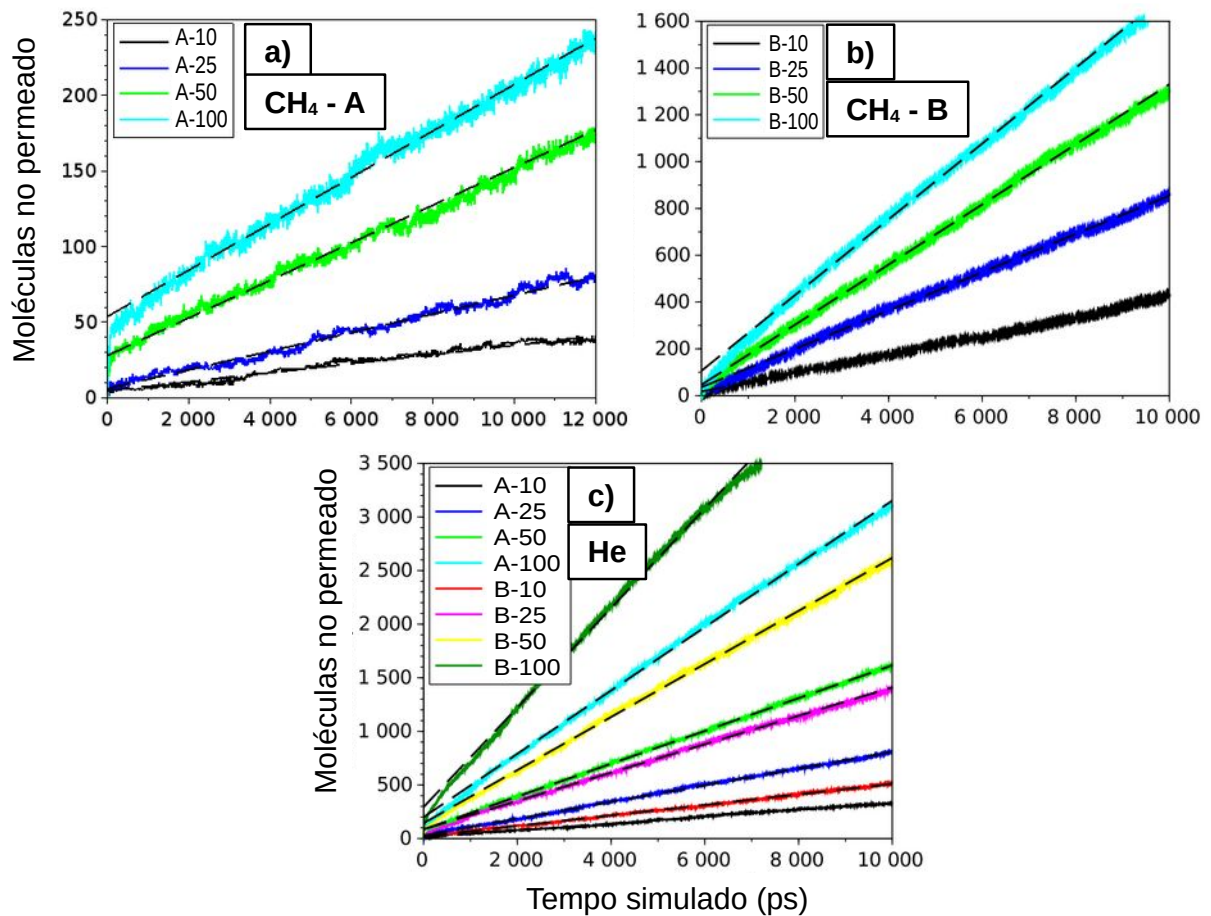


Figura 115: Contagem de moléculas na região do permeado ao longo do tempo de simulação e retas ajustadas para determinação das taxas de transporte para os gases (a)(b) CH_4 e (c) He para as duas orientações de permeação (A e B) e variadas diferenças de pressão aplicadas (A-i ou B-i, $i = 10, 25, 50$ e 100 bar) para o modelo CM6.

Um exemplo de poro identificado como responsável pelo potencial de separação do modelo CM6-A é apresentado na Figura 116. O poro apresentado é formado pelo encontro de três planos de carbonos, sendo a distância entre estes da ordem de 7-8 Å, resultando em uma região vazia entre estes planos que forma um canal de permeação com um diâmetro efetivo da ordem de 3-5 Å como apresentado na Figura 116(b), onde pode ser observada a região entre as superfícies de van de Waals dos planos. Na Figura 116(c) e (d) é evidenciada a diferença do caminho de permeação dos gases CH_4 e He, pois o gás CH_4 apresenta um caminho muito mais estreito dentro do poro do que o gás He.

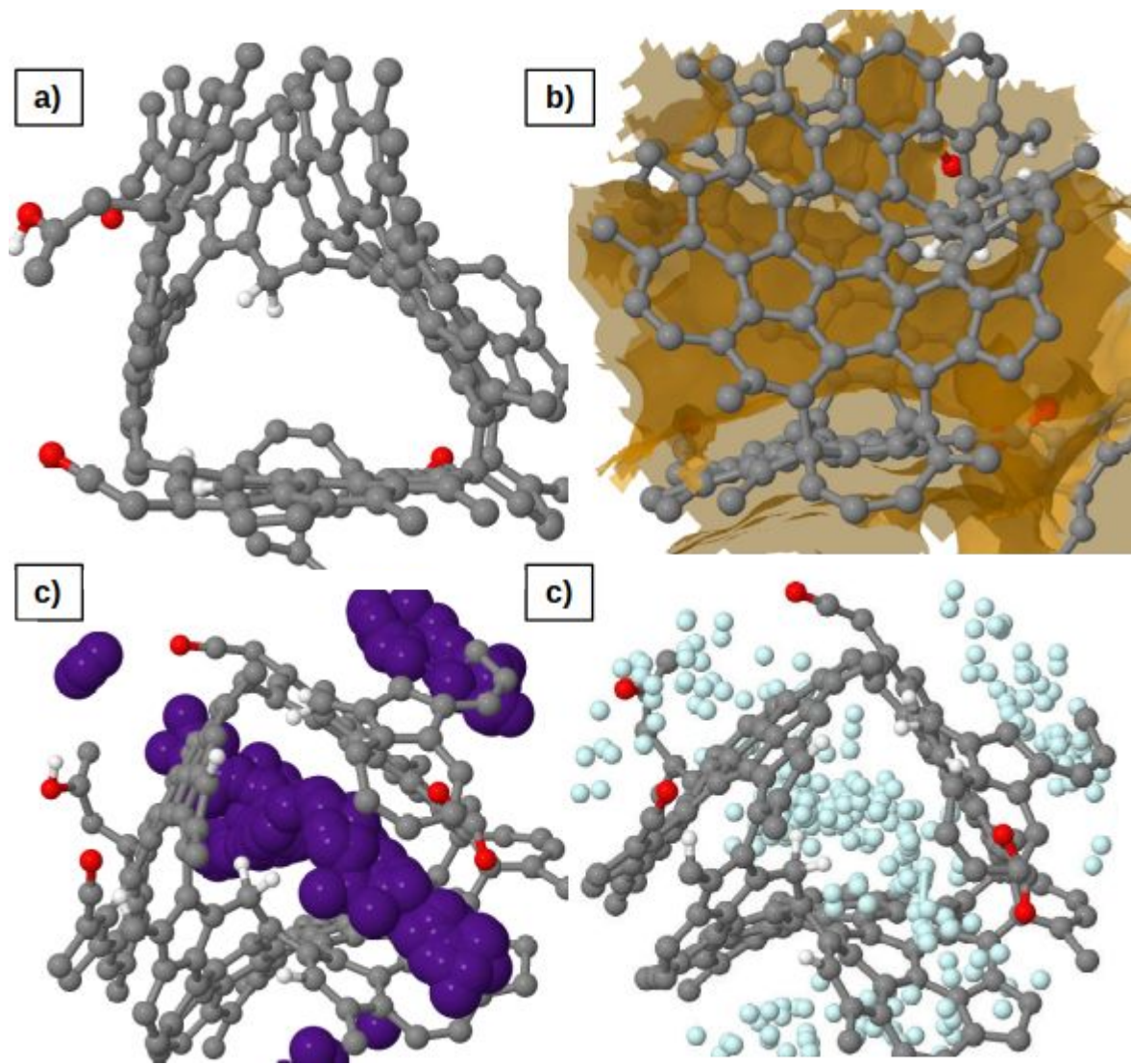


Figura 116: Visão tridimensional de um poro do modelo CM6-A evidenciando (a) os três planos de carbono que o delimitam, (b) visão lateral com volume interno acessível por gases, e caminho percorrido por molécula de (c) CH₄ e de (d) He.

Devido ao grande potencial de separação para o par CH₄/He identificada para o modelo CM6-A, as propriedades de transporte para os gases N₂, O₂, H₂, CO₂ e CO foram estudadas no mesmo para diferenças de pressão de 10, 25 e 50 bar. Deseja-se verificar se o potencial de separação se mantêm nos mesmos patamares para estas espécies com diâmetros cinéticos intermediários aos gases já testados e por apresentar pares de difícil separação (como N₂ e O₂, por exemplo).

A contagem de moléculas durante a permeação destas espécies é apresentado na Figura 117 e as propriedades de transporte calculadas são apresentadas na Tabela 21. As permeabilidades obtidas ficaram no intervalo de 3,03 – 48,46 × 10³ Barrer, sendo que

nenhuma espécie teve permeabilidades menores do que a espécie CH_4 . A sequência de permeabilidades para este modelo na condição de $\Delta P = 10$ bar ficou na ordem de $\text{CH}_4 < \text{N}_2 < \text{CO}_2 < \text{CO} < \text{O}_2 < \text{He} < \text{H}_2$, resultando em interessantes potenciais de separação para diferentes pares de gases, como discutido nos próximos parágrafos.

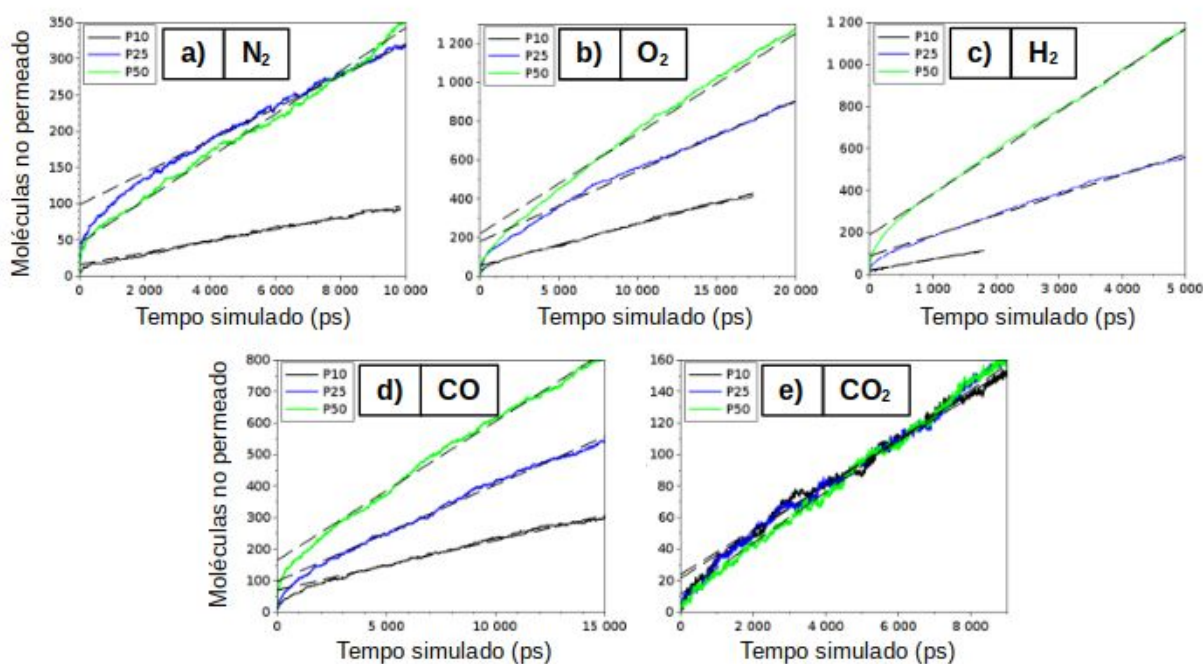


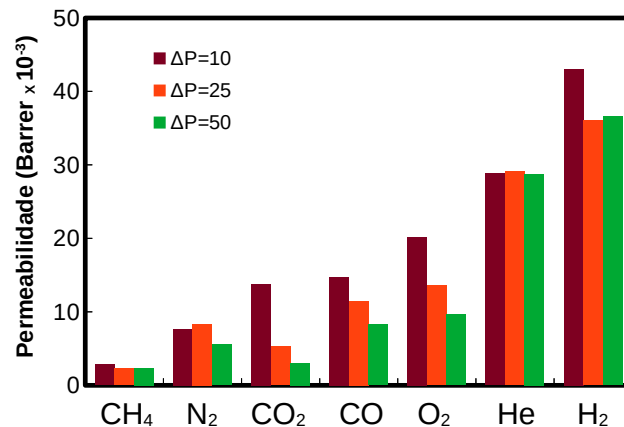
Figura 117: Contagem de moléculas na região do permeado ao longo do tempo de simulação e retas ajustadas para determinação das taxas de transporte para os gases (a) N_2 , (b) O_2 , (c) H_2 , (d) CO e (e) CO_2 em variadas diferenças de pressão aplicadas (P_i , $i = 10, 25$ e 50 bar) para o modelo CM6-A.

As permeabilidades obtidas para o modelo CM6-A são sumarizadas na Figura 118, fica evidenciada a queda de permeabilidade em função do diâmetro cinético da espécie gasosa, com as exceções de $P_{\text{H}_2} > P_{\text{He}}$ (diâmetros cinéticos de 2,89 e 2,60 Å) e $P_{\text{CO}} (3,75 \text{ Å}) > P_{\text{N}_2} (3,64 \text{ Å})$ e $P_{\text{CO}_2} (3,30 \text{ Å})$. A perda de permeabilidade com o aumento de ΔP também é evidenciada, principalmente nas espécies com grande quantidade de moléculas adsorvidas na membrana. Este efeito afeta as seletividades obtidas em diferentes ΔP , como discutidas a seguir.

O gás H_2 apresentou valores maiores do que He em todos os ΔP estudados, assim como mais moléculas adsorvidas na membrana durante a permeação, mostrando maior afinidade com a estrutura. Já o par de gases H_2/CH_4 apresentou seletividades entre 15,7 a 17,2.

Tabela 21: Taxas de permeação, quantidade de moléculas adsorvidas, permeabilidades e permeâncias obtidos em simulações de permeação com o modelo CM6-A para os gases N₂, O₂, H₂, CO₂ e CO nas pressões de 10, 25, 50 bar.

Gás	ΔP (bar)	Taxas de permeação (moléculas/ps) $\times 10^2$	Moléculas adsorvidas	Permeância (GPU) $\times 10^{-5}$	Permeabilidade (Barrer) $\times 10^{-3}$
N ₂	10	0,82	316	8,24	7,64
	25	2,22	731	8,97	8,31
	50	2,98	944	6,01	5,57
O ₂	10	2,15	676	21,73	20,14
	25	3,63	1.097	14,64	13,57
	50	5,16	1.322	10,41	9,65
H ₂	10	4,62	80	46,68	43,27
	25	9,63	208	38,90	36,05
	50	19,56	378	39,48	36,59
CO ₂	10	1,47	1.411	14,86	13,77
	25	1,41	1.752	5,69	5,27
	50	1,62	1.962	3,27	3,03
CO	10	1,58	746	15,93	14,76
	25	3,06	1.075	12,36	11,46
	50	4,41	1.335	8,91	8,25


 Figura 118: Permeabilidades para o modelo CM6-A para diversas espécies gasosas e ΔP de operação.

A separação do par de gases O₂/N₂ foi razoável, com seletividades de 1,63-2,64, pois este é um par de difícil separação devido seus tamanhos de molécula muito próximos. A

maior seletividade foi obtido no menor ΔP , graças à alta permeabilidade do O_2 nesta condição. Além de maior permeação, foi observado que o gás O_2 teve mais moléculas adsorvidas na membrana durante a permeação, mostrando maior afinidade com o sólido, quando comparada à espécie N_2 . As regiões acessadas pelos gases O_2 e N_2 são apresentadas na Figura 119, estas são similares para os dois gases, porém pode-se ver canais de permeação entre os poros do sólido mais definidos para o O_2 e ligeiramente de maior dimensão, assim como é possível observar uma maior interação com as superfícies do sólido.

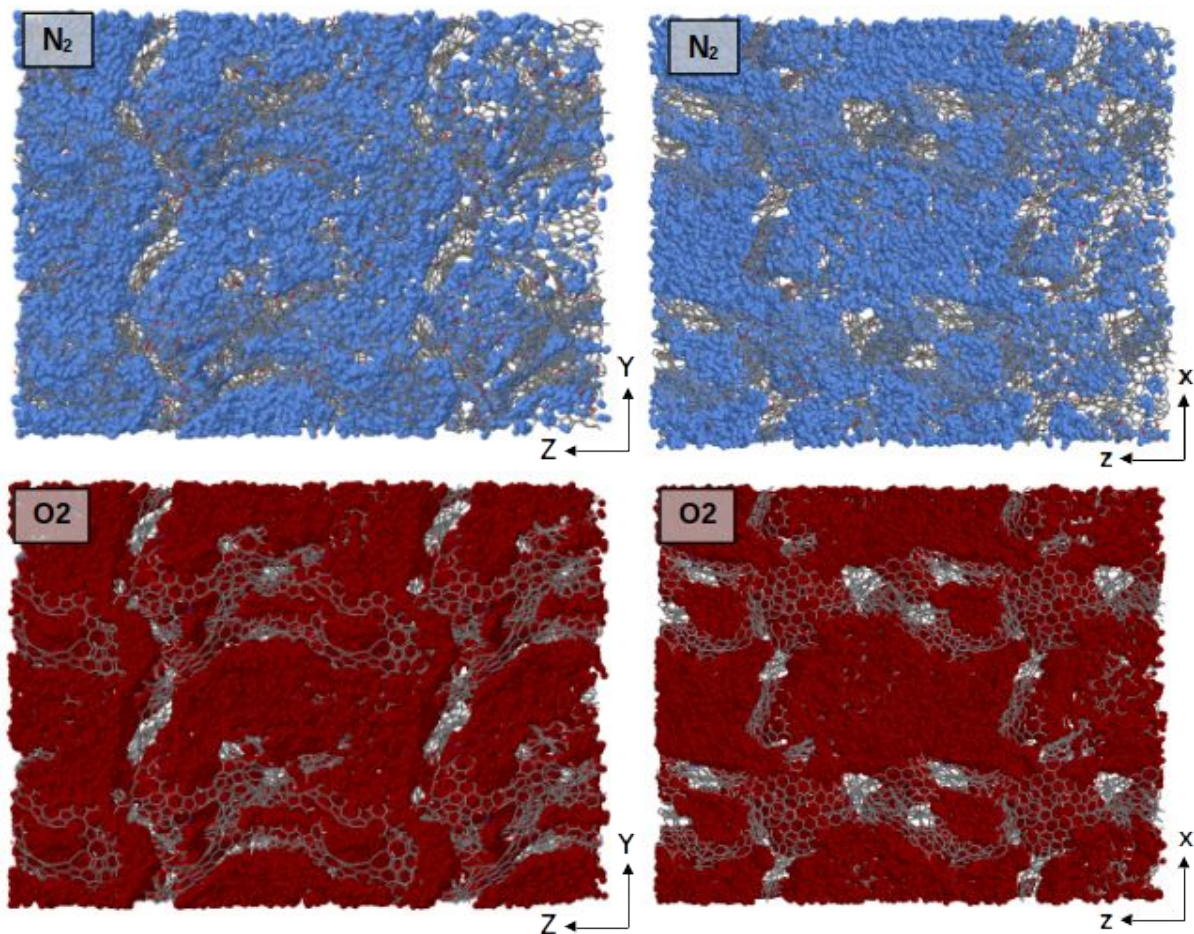


Figura 119: Regiões acessadas pelo gases para o modelo CM6-A com os modelos de gás N_2 e O_2 em duas vistas ortogonais para permeações em $\Delta P = 50$ bar. Fluxo de gás da esquerda para a direita ao longo do eixo Z.

O gás CO_2 mostrou uma alta permeabilidade em $\Delta P = 10$ bar, porém a sua alta condensabilidade na temperatura de permeação fez com as taxas de permeação ficassem quase constantes, independentes do ΔP aplicado, fazendo com que a permeabilidade calculada fosse reduzida em maiores ΔP . As quantidades de moléculas adsorvidas para esta espécie

foram as maiores obtidas entre todas espécies avaliadas. As permeabilidades para o par CO_2/CH_4 ficaram entre 1,3-4,9 e para o par H_2/CO_2 ficaram entre 3,5-12,1.

A espécie CO ficou com permeabilidades próximas ao CO_2 em baixo ΔP e próxima ao O_2 em $\Delta P = 25$ e 50 bar, assim como as quantidades de moléculas adsorvidas ficaram muito próximas aos obtidos para o O_2 . Para o par CO/CO_2 foram obtidas seletividades de 1,10-2,72, evidenciando a baixa seletividade em baixo ΔP , enquanto que para o par H_2/CO foram obtidas seletividades moderadas de 3,28-4,43.

6.3 Avaliação dos parâmetros de interação de modelos de sítio único

Novos modelos de espécies gasosas contendo um sítio de interação e com carga neutra foram avaliados no estudo da permeação no modelo CM6-A, com o objetivo de buscar uma relação mais direta dos parâmetros de interação dos gases com as propriedades de transporte obtidas. Os novos modelos de gases e seus parâmetros são apresentados na Tabela 22. Um consiste no Ar (monoatômico por natureza), que ainda não foi avaliado neste trabalho, e dois modelos simplificados de átomos unidos e neutro de sítio único para as espécies H_2 e CO_2 . Estes já foram avaliadas neste trabalho com modelos mais complexos de três sítios, sendo que os modelos de um sítio escolhidos são aplicados em estudos de transporte. A espécie H_2 tem suas propriedades de transporte bem representadas por este modelo (BARTOLOMEU, 2019), enquanto a espécie CO_2 tem sua modelagem prejudicada devido ao modelo de um sítio não representar sua linearidade geométrica e sua polarização eletrônica.

Com a adição destes modelos e dos modelos já usados para He e CH_4 , têm-se um grande intervalo avaliado para os parâmetros de interação ϵ e σ , conforme ilustrado na Figura 120. O transporte de espécies puras foram avaliadas em simulações de permeação com ΔP no intervalo de 10 a 50 bar. Foram também conduzidas simulações com misturas, de modo a estimar seletividades reais e compará-las com as seletividades ideais. Mais especificamente, foram avaliadas misturas equimolares (com sistemas iniciais de 5000 moléculas de cada espécie na região de alimentação) dos pares CH_4/He e CH_4/H_2 , com objetivo de observar o efeito da interação entre espécies e o sólido nas taxas de permeação, assim como o efeito da adsorção preferencial de uma espécie no transporte da outra.

Tabela 22: Parâmetros para os modelos de um sítio para H₂, Ar, CO₂ adicionais utilizados na análise do modelo CM6.

Molécula de Gás	ϵ / k_b (K)	σ (Å)	Massa molar (amu)	Referência
H ₂	34,20	2,96	2,016	Buch (1994)
Ar	124,07	3,42	39,950	Skoulidas e Sholl (2002)
CO ₂	195,20	3,94	44,010	Xu <i>et al.</i> (1999)

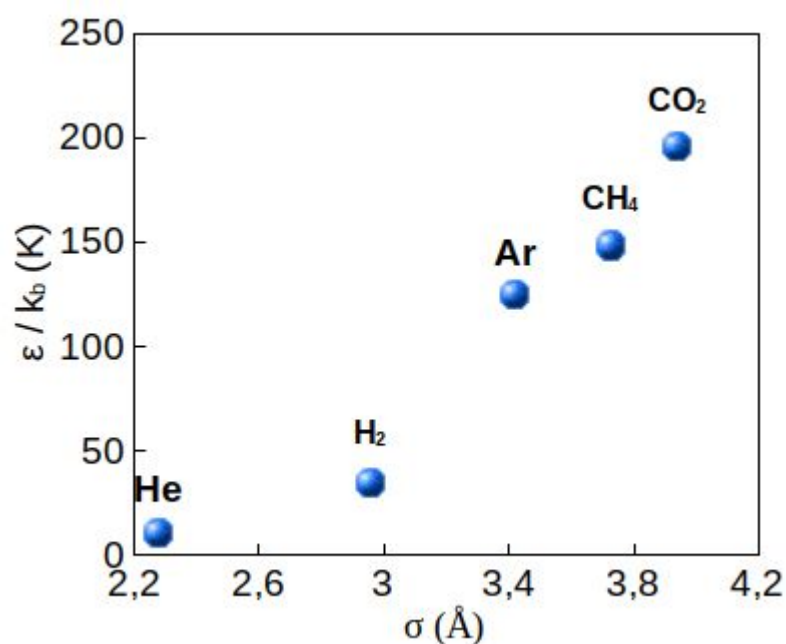


Figura 120: Gráfico ilustrando a relação entre os parâmetros de interação dos gases aplicados na análise do modelo CM6 (modelos de sítio único).

A contagem de moléculas na região do permeado e as retas estimadas para as simulações de permeação para os gases H₂ e Ar para diferentes valores de ΔP são apresentadas na Figura 121, enquanto que as propriedades de transporte estimadas são apresentadas na Tabela 23. Os valores de permeabilidade para o H₂ ficaram próximos ao He para este modelo, porém com maior quantidade de moléculas adsorvidas. Quando comparado ao seu modelo de três sítios, o H₂ de um sítio apresentou menores valores de permeabilidade, porém com quantidade equivalente de moléculas adsorvidas, reduzindo as seletividades do par H₂/CH₄ que ficaram no intervalo de 10,3-12,3.

O gás Ar apresentou permeabilidades intermediárias ($5,97-7,81 \times 10^3$ Barrer), maiores do que o CH_4 , como o esperado, porém com maiores quantidades de moléculas adsorvidas em todas os ΔP estudados; ao ser comparado com outras espécies este apresenta permeabilidades parecidas com o N_2 , porém a quantidade de moléculas adsorvidas é equivalente ao obtido para o O_2 .

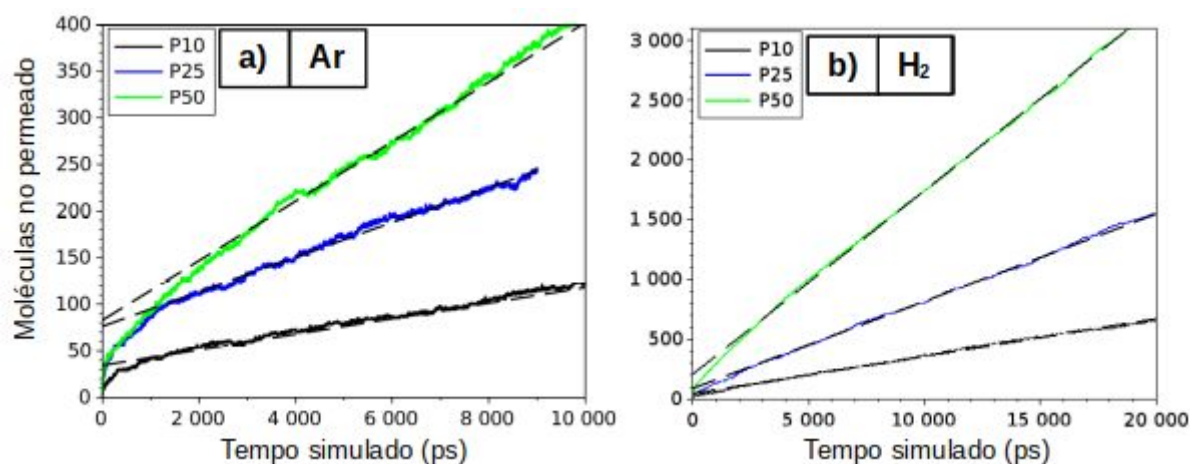


Figura 121: Contagem de moléculas na região do permeado ao longo do tempo de simulação e retas ajustadas para determinação das taxas de transporte para os gases (a) Ar e (b) H_2 de um sítio em variados diferenciais de pressão aplicados (P_i , $i = 10, 25$ e 50 bar) para o modelo CM6-A.

Tabela 23: Taxas de permeação, quantidade de moléculas adsorvidas, permeabilidades e permeâncias obtidos em simulações de permeação com o modelo CM6-A para os gases Ar e H_2 de um sítio nos diferenciais de pressão de 10, 25 e 50 bar.

Gás	P (bar)	Taxas de permeação (moléculas /ps) $\times 10^2$	Moléculas adsorvidas	Permeância (GPU) $\times 10^{-5}$	Permeabilidade (Barrer) $\times 10^{-3}$
Ar	10	0,83	596	8,42	7,81
	25	1,86	1.057	7,51	6,96
	50	3,19	1.337	6,44	5,97
H_2	10	3,12	101	31,51	29,21
	25	7,29	213	29,42	27,26
	50	15,34	372	30,97	28,70

A espécie CO_2 não apresentou nenhuma molécula no lado do permeado no tempo simulado de 80 ns nas condições aplicadas, mesmo apresentando 399 e 607 moléculas adsorvidas na membrana com $\Delta P = 10$ e 50 bar, respectivamente. Este impedimento da

permeação não ocorre no modelo de três sítios de interação, que apresenta a passagem de aproximadamente 160 moléculas de gás em 9 ns, como também maior quantidade de moléculas adsorvidas no interior da membrana. Esta diferença entre os modelos de CO₂ é bem ilustrada na Figura 122 que apresenta as regiões acessadas por esta espécie nas simulações de permeação, sendo evidenciada o maior acesso às regiões da membrana pelo modelo de três sítios.

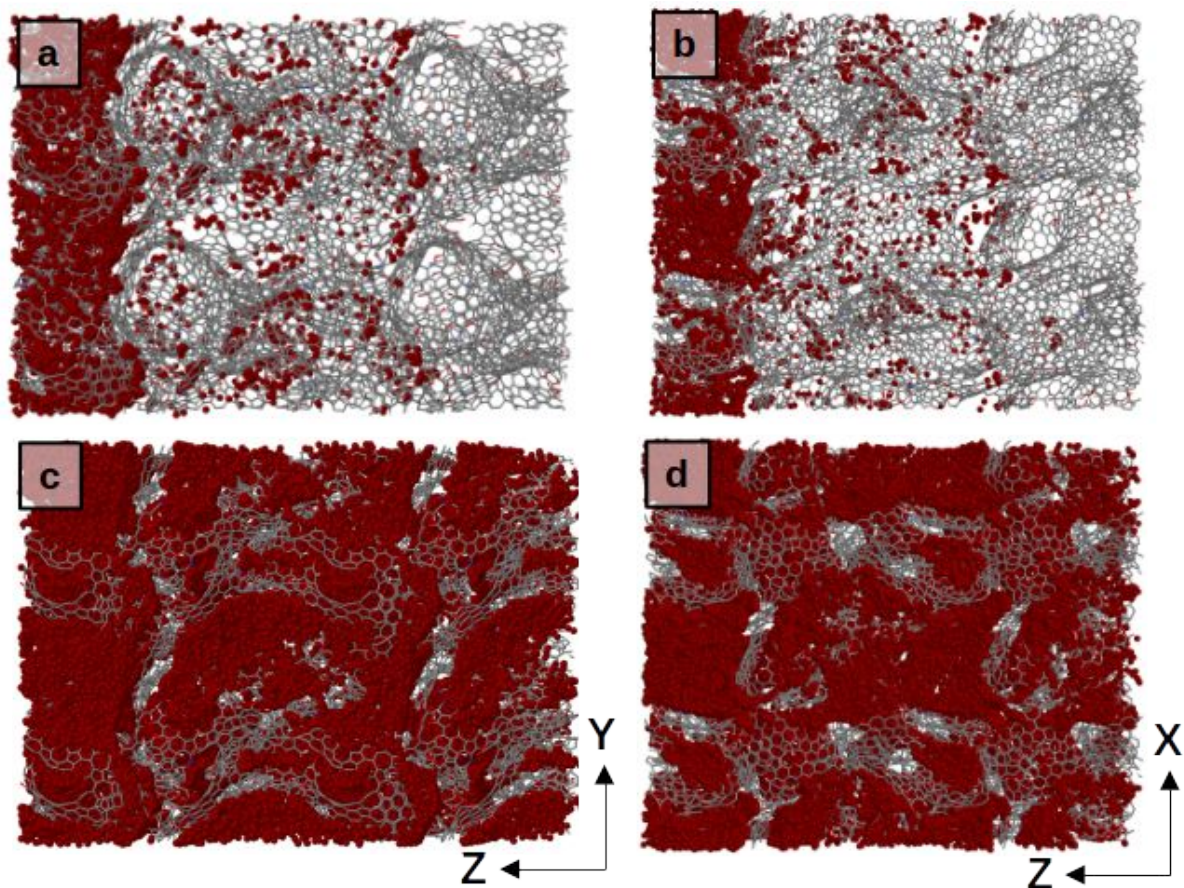


Figura 122: Regiões acessadas pelo gases para o modelo CM6-A em duas vistas ortogonais com os modelos de gás (a)(b) CO₂ de um sítio e (c)(d) CO₂ de três sítios em permeações em $\Delta P = 50$ bar.

Fluxo de gás da esquerda para a direita ao longo do eixo Z.

O efeito dos parâmetros dos modelos de um sítio de interação nas permeabilidades medidas e quantidade de moléculas adsorvidas é sumarizado na Figura 123. Como os parâmetros σ e ϵ dos modelos utilizados apresentam uma relação proporcional como visto na Figura 118, o efeito de mudança de σ foi praticamente análogo à mudança de ϵ . Pode-se observar nas permeabilidades que a partir de $\sigma = 2,96$ Å (modelo de H₂) há uma influência direta nas permeabilidades medidas com o aumento de σ . Já para as moléculas adsorvidas, foi

observado um comportamento crescente desde $\sigma = 2,28 \text{ \AA}$, atingindo um máximo em $\sigma = 3,42 \text{ \AA}$, decrescendo em seguida. Observa-se assim que o aumento do tamanho (σ) leva a diminuição significativa na permeabilidade nesta faixa investigada devido ao mecanismo de peneira molecular. Os diâmetros de poro desta membrana em particular permitem assim uma eficiente separação de gases com diâmetros cinéticos nessa faixa ($2,89 \text{ \AA}$ a $3,8 \text{ \AA}$). O parâmetro ε afeta significativamente a quantidade de moléculas adsorvidas (maiores quantidades são adsorvidas em altos ε), contribuindo assim para dificultar a passagem do gás, reduzindo a permeabilidade da membrana.

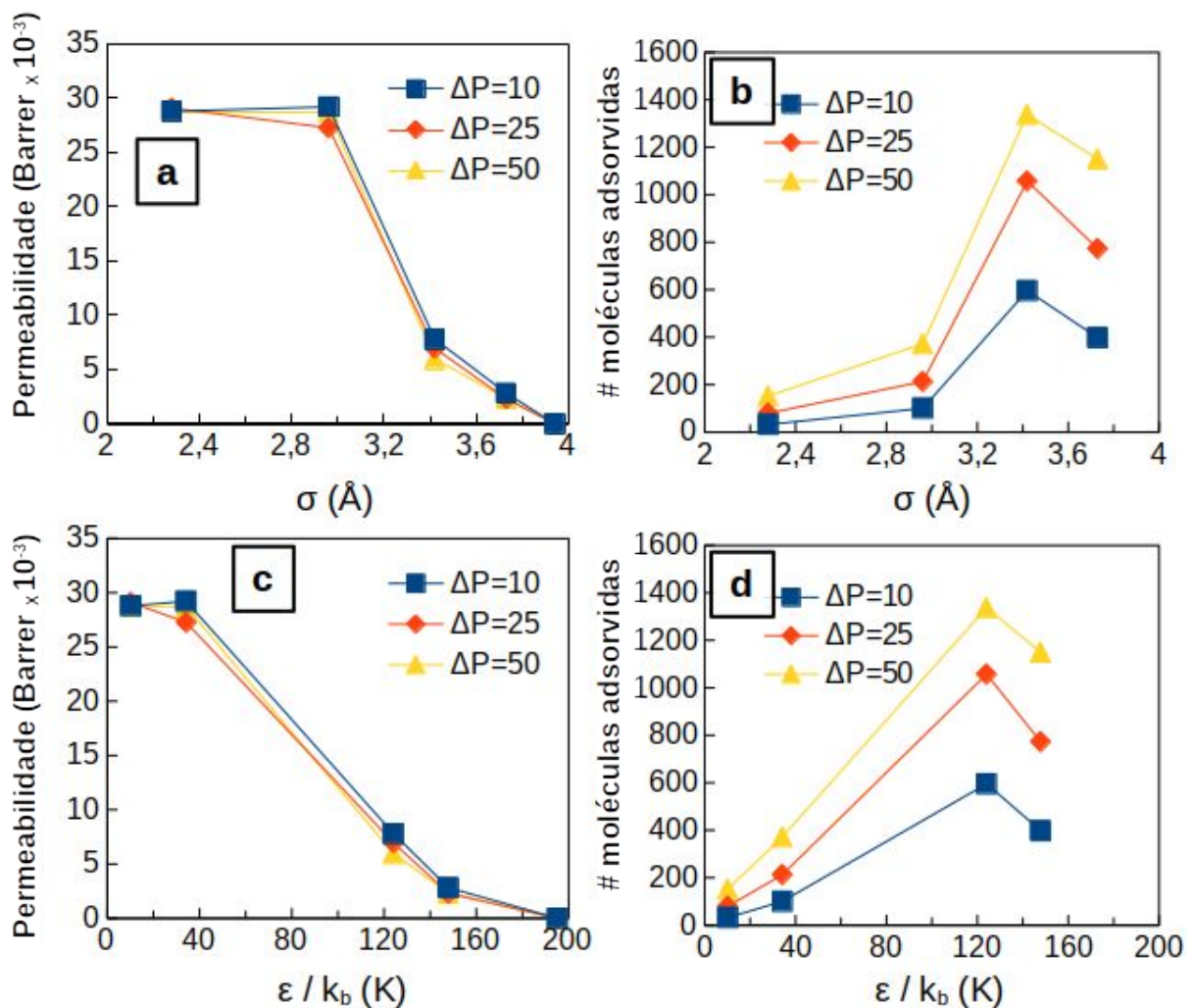


Figura 123: Permeabilidades e quantidade de moléculas adsorvidas na membrana durante a permeação em função dos parâmetros (a,c) σ e (b,d) ε dos modelos de gases de um sítio de interação.

A relação direta dos dois parâmetros para os modelos estudados dificultou a identificação de seu efeito nas variáveis medidas. A maior quantidade de moléculas

adsorvidas de Ar do que CH_4 , que apresenta maior parâmetro ε , evidencia esta dificuldade, pois, ao mesmo tempo, CH_4 possui maior parâmetro σ , associado ao maior tamanho da espécie, impedindo que esta acesse (e adsorva) regiões com poros estreitos, diminuindo as regiões acessadas por esta espécie e sua quantidade total dentro da membrana, enquanto que a espécie Ar com menor parâmetro σ não é impedida de acessar estas regiões, resultando em maior quantidade de moléculas adsorvidas na membrana. Pretende-se no futuro, alterar artificialmente os parâmetros σ e ε para avaliar melhor estas influências na capacidade de adsorção e separação destas membranas (por exemplo, fixando σ e variando ε em uma ampla faixa).

As simulações com misturas equimolares permitiu estudar as taxas de transporte em sistemas com interação de duas espécies. A contagem de moléculas no lado do permeado de cada uma das espécies das simulações de mistura é apresentada na Figura 124, enquanto que as propriedades de transporte estimadas são apresentadas na Tabela 24 e 25, para os pares CH_4/He e CH_4/H_2 , respectivamente.

Para o par CH_4/He foi observada uma queda na permeabilidade dos dois gases quando comparado com valores obtidos quando puros. A seletividade real (obtida das taxas das simulações de misturas) apresentou valores de 5,4-10,8, com as maiores seletividades em menor ΔP , pois o gás He tem sua permeabilidade diminuída com o aumento de ΔP , enquanto as permeabilidades do gás CH_4 é pouco afetada com o aumento de ΔP .

Tabela 24: Taxas de permeação, quantidade de moléculas adsorvidas, permeabilidades e permeâncias obtidas em simulações de permeação com o modelo CM6-A para os gases CH_4 e He na simulação com mistura dos gases CH_4/He nos diferenciais de pressão de 10, 25 e 50 bar.

Gás	P (bar)	Taxas de permeação (moléculas/ps) $\times 10^2$	Moléculas adsorvidas	Permeância (GPU) $\times 10^{-5}$	Permeabilidade (Barrer) $\times 10^{-3}$
He	10	0,98	12	9,91	9,18
CH_4		0,09	364	0,92	0,85
He	25	1,83	25	7,41	6,87
CH_4		0,28	673	1,13	1,05
He	50	3,01	45	6,08	5,64
CH_4		0,56	980	1,12	1,04

Este comportamento das misturas foi o contrário do observado para os gases puros, que tem sua seletividade aumentada em maiores ΔP , pois naqueles sistemas a permeabilidade

de He que é pouco afetada pelo aumento de ΔP , enquanto que o gás CH_4 tem reduzida sua permeabilidade com o aumento de ΔP , apresentando seletividades de 10,2 e 18,2, em $\Delta P = 10$ e 100 bar, respectivamente. Em $\Delta P = 10$ bar os dois sistemas apresentam seletividades próximas (10,2 e 10,8, para os gases puros e na mistura, respectivamente), porém em $\Delta P = 50$ bar há uma grande diferença nas seletividades (12,4 e 5,4, para os gases puros e na mistura, respectivamente), evidenciando que quando os gases estão em misturas e em maior pressão, sua capacidade de separação é afetada e devem ser consideradas em estudos de desempenho de membranas de carbono.

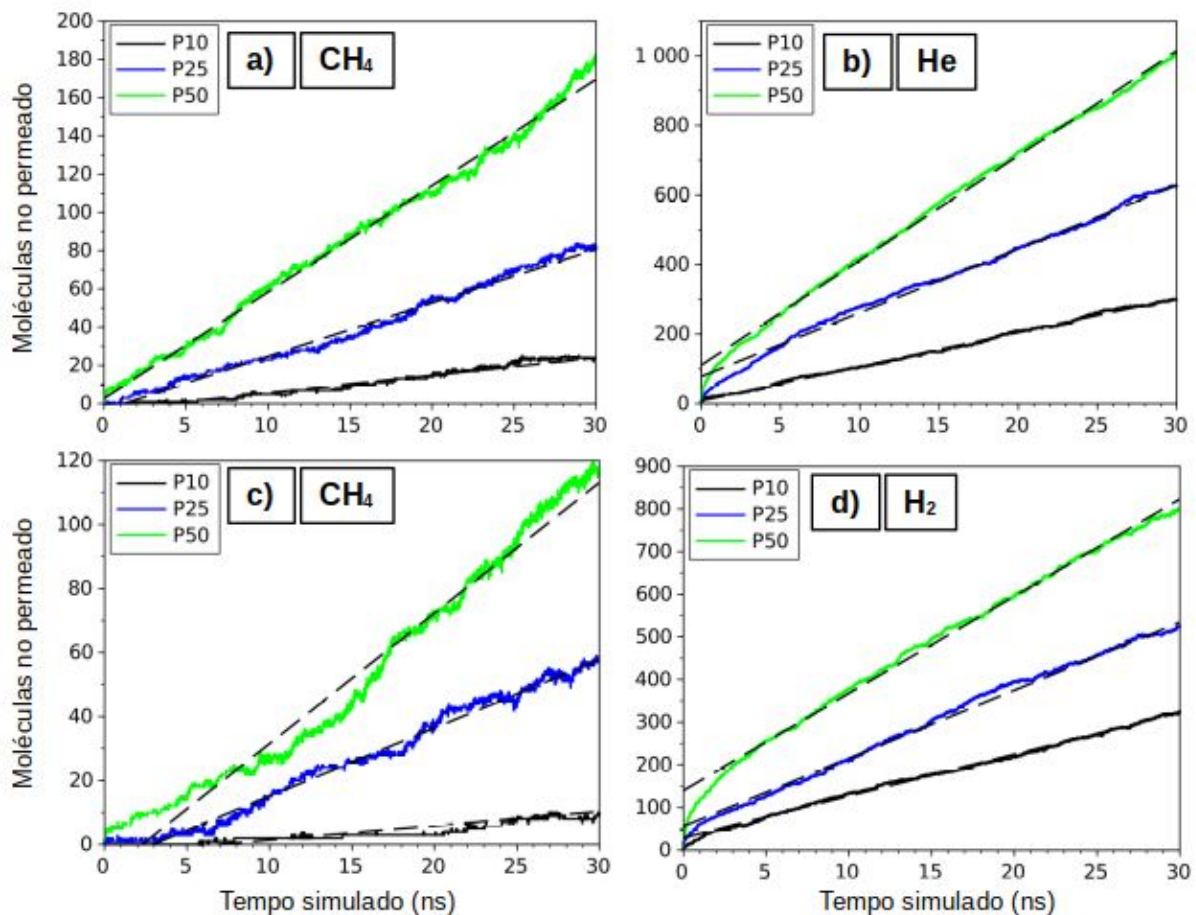


Figura 124: Contagem de moléculas na região do permeado ao longo do tempo de simulação e retas ajustadas para determinação das taxas de transporte para os gases (a) CH_4 e (b) He na simulação com mistura CH_4/He e (c) CH_4 e (d) H_2 de um sítio na simulação com mistura dos gases CH_4/H_2 em variados diferenciais de pressão aplicados (P_i , $i = 10, 25$ e 50 bar) para o modelo CM6-A.

Como apresentado na Tabela 24, com o aumento de ΔP há uma maior quantidade de moléculas de CH_4 adsorvidas na membrana, e isto mostra um efeito em dificultar a permeação

de moléculas de He, diminuindo suas taxas de permeação. Este efeito é bem ilustrado na Figura 125 que apresenta caminhos de permeação para a mistura CH₄/He em duas condições de ΔP . Em $\Delta P = 10$ bar (Figura 125.(a,c)) as moléculas de He possuem grande liberdade para permear pela estrutura, pois não há muitas moléculas de CH₄ no seu interior. Porém, em $\Delta P = 50$ bar (Figura 125.(b,d)) há maior quantidade de moléculas de CH₄ no interior do sólido, fechando ou disputando espaço com as moléculas de He nos seus estreitos poros internos, impedindo a permeação desta espécie. As configurações instantâneas do sistema na Figura 125.(e,f) mostram a grande quantidade de moléculas de CH₄ adsorvidas no interior da molécula nas duas condições apresentadas. Também, a pequena quantidade de moléculas de He observada em configurações instantâneas ilustram que a grande quantidade de moléculas de He vistas nas Figuras 125.(a-d) são diferentes moléculas que permearam pela membrana no tempo estudado.

Para as simulações da mistura CH₄/H₂, os efeitos foram análogos aos resultados para a outra mistura. Também foram obtidas permeabilidades menores do que nas simulações com gases puros, onde as seletividades reais ficaram entre 5,6-12,8. A permeabilidade de H₂ caiu com o aumento de ΔP (com maior efeito do que o observado na mistura anterior), sendo obtida a maior seletividade em $\Delta P = 10$ bar. Quando puro, esta espécie não apresentava este comportamento, tendo permeabilidades praticamente independentes do ΔP aplicado, e as seletividades ideais do par H₂/CH₄ eram de 10,3-12,3, com a maior seletividade em $\Delta P = 50$ bar, devido à queda da permeabilidade do CH₄ em maiores ΔP .

Tabela 25: Taxas de permeação, quantidades de moléculas adsorvidas, permeabilidades e permeâncias obtidas em simulações de permeação com o modelo CM6-A para os gases CH₄ e H₂ de um sítio na simulação com mistura dos gases CH₄/H₂ nos diferenciais de pressão de 10, 25 e 50 bar.

Gás	P (bar)	Taxas de permeação (moléculas/ps) x10 ²	Moléculas adsorvidas	Permeância (GPU) x10 ⁻⁵	Permeabilidade (Barrer) x10 ⁻³
H ₂	10	0,98	23	9,86	9,14
CH ₄		0,04	346	0,45	0,71
H ₂	25	1,59	39	6,44	5,97
CH ₄		0,21	667	0,86	0,80
H ₂	50	2,28	66	4,60	4,26
CH ₄		0,41	937	0,82	0,76

Análogo à mistura anterior, é observado que, como apresentado na Tabela 25, com o aumento de ΔP há maior quantidade de moléculas de CH_4 adsorvidas na membrana, e isto mostra um efeito em dificultar a permeação de moléculas de H_2 , diminuindo suas taxas de permeação. Este efeito é bem ilustrado na Figura 126 que apresenta caminhos de permeação para a mistura CH_4/H_2 em duas condições de ΔP . Em $\Delta P = 10$ bar (Figura 126(a,c)) as moléculas de H_2 possuem grande liberdade para permear pela estrutura, pois não há muitas moléculas de CH_4 no seu interior. Porém, em $\Delta P = 50$ bar (Figura.(b,d)) há maior quantidade de moléculas de CH_4 no interior do sólido, dificultando a permeação de moléculas de H_2 . As configurações instantâneas do sistema na Figura 126(e,f) mostram a grande quantidade de moléculas de CH_4 adsorvidas no interior da molécula nas duas condições apresentadas.

Para finalizar, é importante ressaltar a utilidade da metodologia desenvolvida para análise do transporte de gases em modelos de membranas na busca de um maior entendimento das diferenças entre seletividades ideais e reais, tão comuns em estudos experimentais. Estas diferenças em muitos casos, são bem significativas para alguns pares, como as mostradas na análise acima. Como discutido na revisão bibliográfica, seletividades ideais são mais fáceis e práticas de medir experimentalmente, com a vasta maioria dos artigos reportando apenas essa informação. Entretanto, do ponto de vista aplicado, seletividades reais são mais importantes, e muitas vezes, entender a diferença entre estas e as ideais podem auxiliar no aprimoramento das técnicas de obtenção de CMSMs e mesmo na seleção de polímeros precursores.

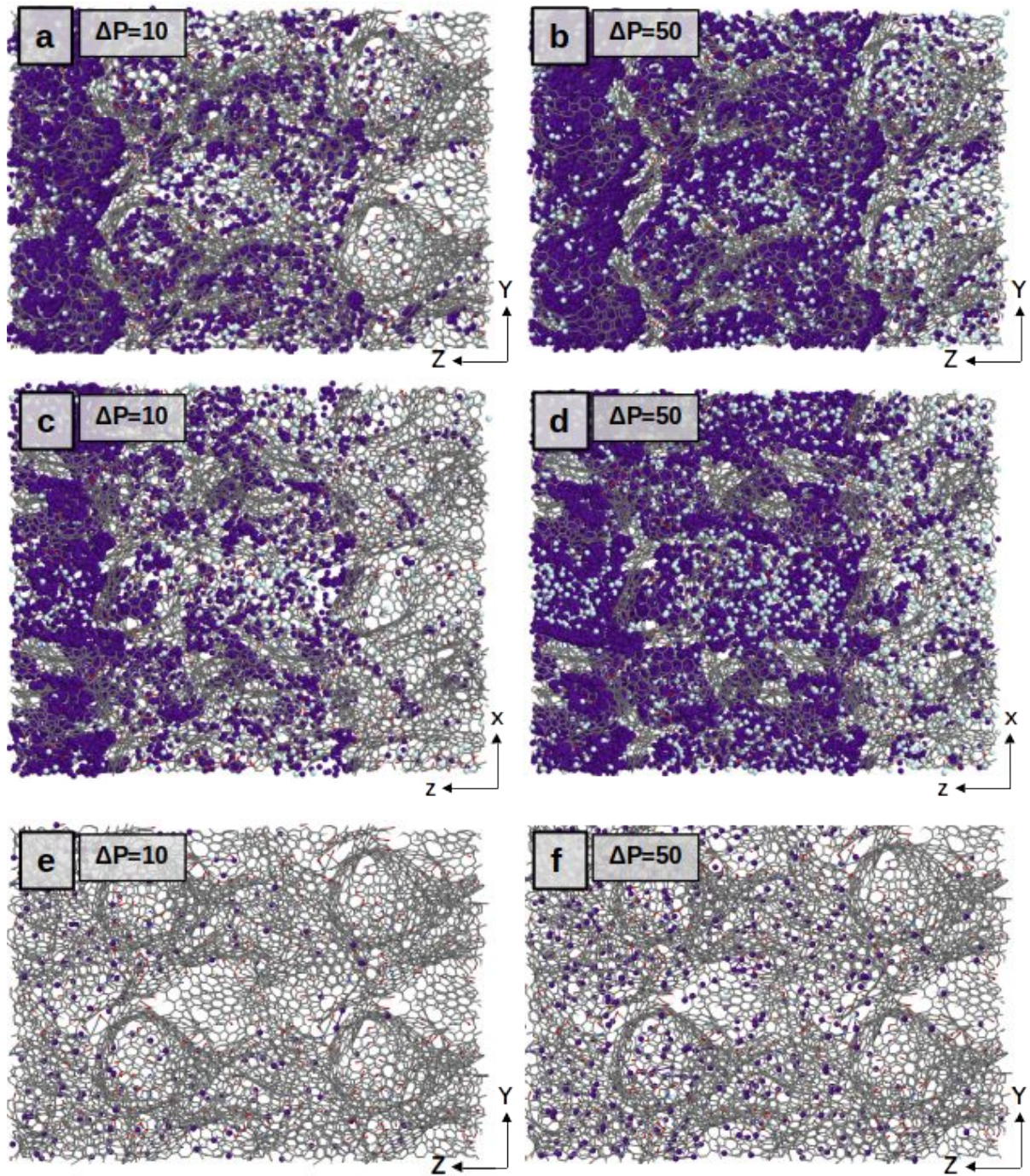


Figura 125: (a,c) regiões acessadas pelos dois gases da mistura CH_4/He (representados na cor magenta/azul) durante permeação em $\Delta P = 10$ bar e (b,d) 50 bar e configurações momentâneas em $t = 30$ ns em (e) $\Delta P = 10$ bar e (f) 50 bar. Fluxo de permeação ocorrendo da esquerda para a direita (ao longo de Z).

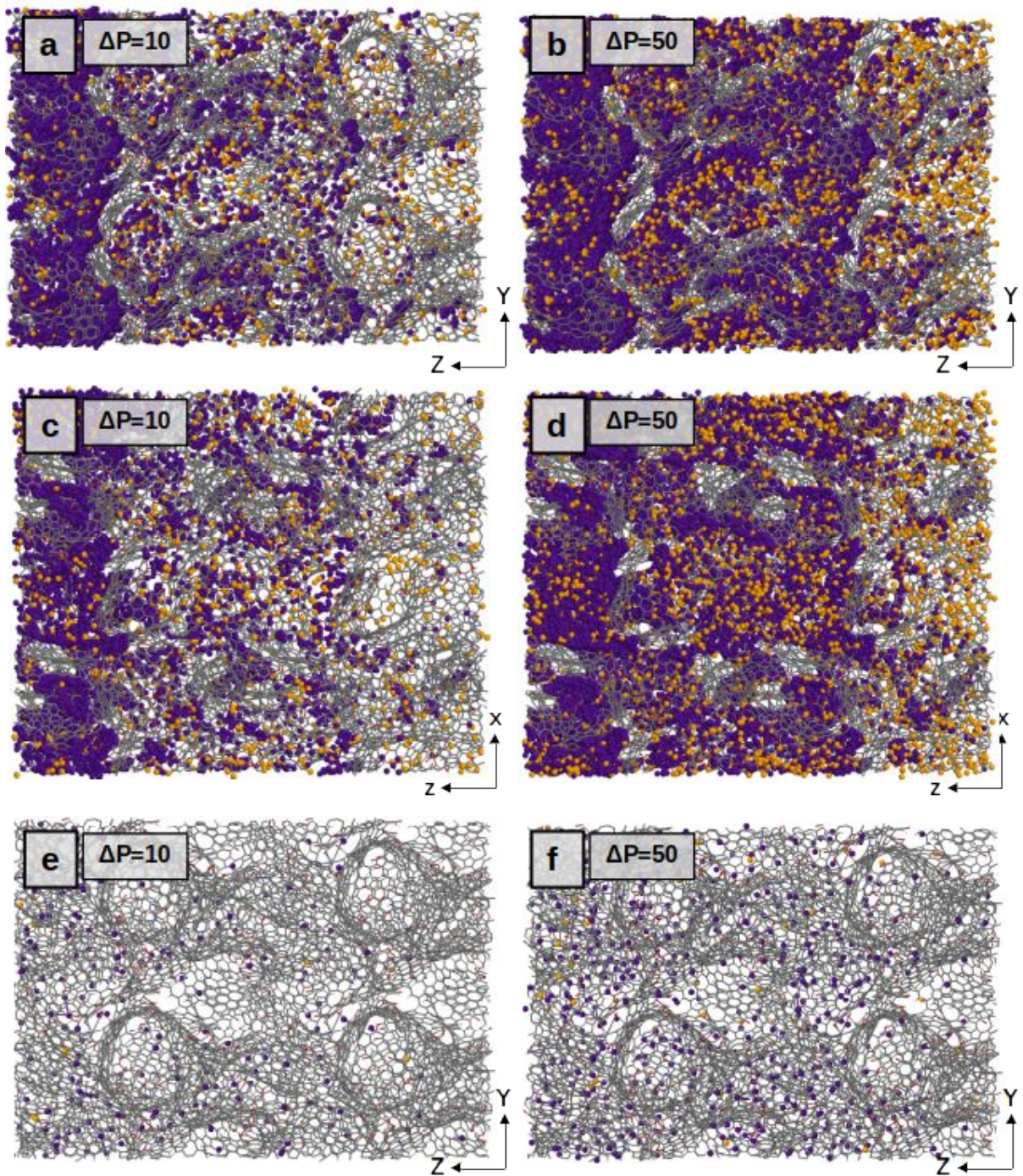


Figura 126: (a,c) regiões acessadas pelos dois gases da mistura CH_4/H_2 (representados na cor magenta/laranja) durante permeação em $\Delta P = 10$ bar e (b,d) 50 bar e configurações momentâneas em $t = 30$ ns (e) $\Delta P = 10$ bar e (f) 50 bar. Fluxo de permeação ocorrendo da esquerda para a direita (ao longo de Z).

6.4 Avaliação do número de réplicas na construção dos modelos

Diferentes fatores nas etapas de construção dos modelos podem ser variados para se obter modelos com propriedades variadas. Pode-se por exemplo alterar as dimensões da caixa, de forma a controlar a densidade e fração de vazios, assim como os fragmentos originais usados na construção, como visto na Seção 5.1. Uma outra opção não demonstrada até agora é o número de réplicas usadas na construção dos modelos com um mesmo fragmento, alterando-se assim as dimensões características do modelo, como o comprimento e área da superfície da membrana. A seguir são apresentadas duas análises de testes envolvendo este procedimento.

6.4.1 Avaliação da espessura do modelo CM2-A

Devido à presença de caminhos de permeação com canais estreitos e permeabilidades em um grande intervalo de valores, o modelo CM2-A foi selecionado para avaliação em novas simulações, sendo criado um modelo de maior extensão nesta direção. Este modelo foi construído replicando o fragmento em quatro vezes na direção X, chegando-se a uma nova estrutura com 11116 átomos e dimensões de 87,8 x 45,26 x 44,3 Å³. Este modelo teve suas propriedades de transporte avaliada com os gases CH₄, He, H₂ e N₂ em variados ΔP . A maior extensão do modelo, além de permitir maior contato do gás com a membrana em sua permeação, também permite uma configuração interna diferente resultante da relaxação do sólido com múltiplas imagens periódicas, durante a etapa de criação da superfície do modelo.

Na Figura 127 são apresentadas as regiões acessadas durante a permeação no modelo CM2 com o fragmento replicado quatro vezes. Esta pode ser comparada com a Figura 91, correspondente ao modelo inicial contendo apenas uma réplica. Há um aumento na extensão das regiões acessadas pelos gases de acordo com seu diâmetro cinético, ou seja, na ordem CH₄ < N₂ < H₂ < He.

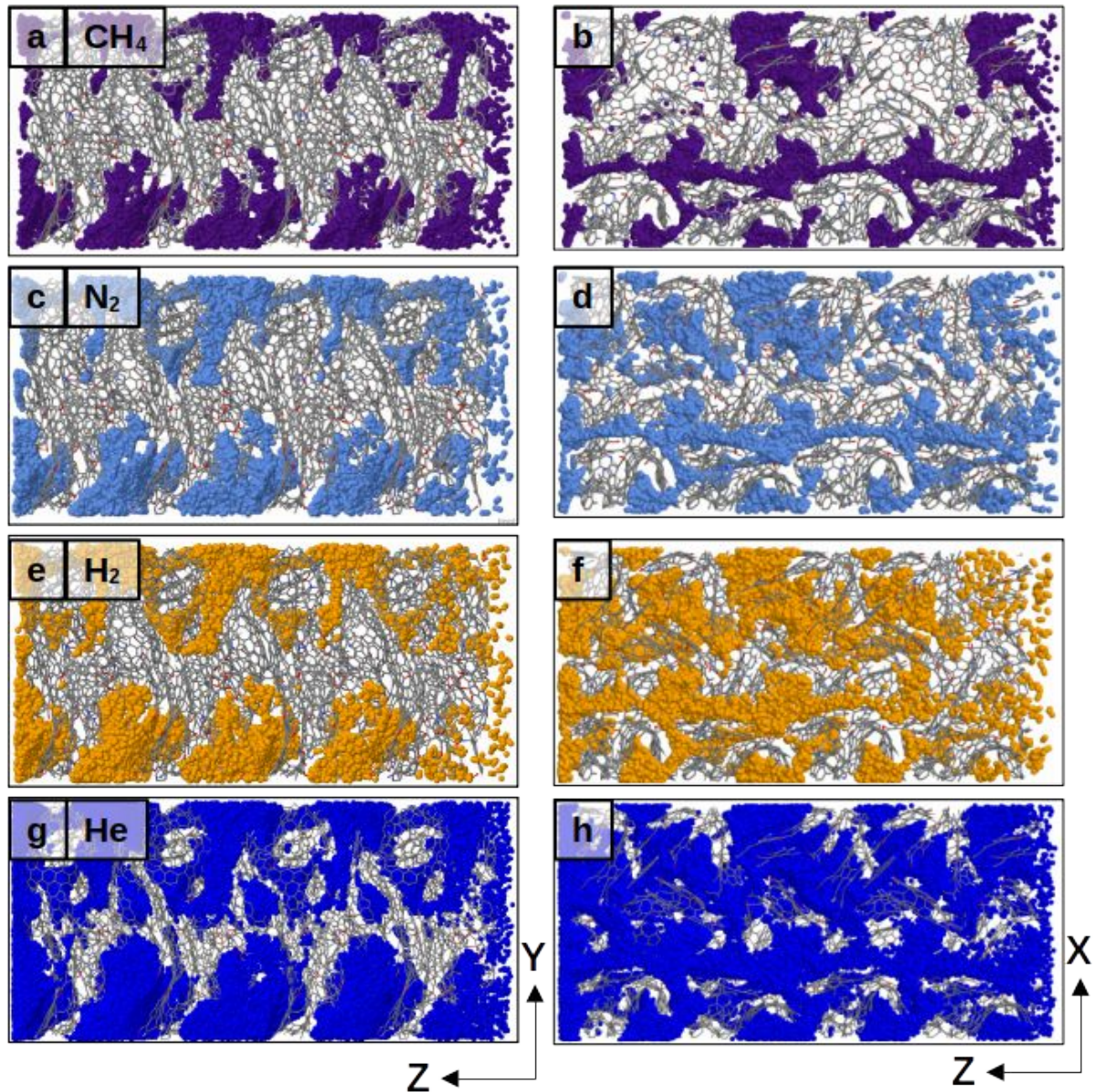


Figura 127: Permeação no modelo CM2-A com fragmento replicado 4 vezes para os gases (a,b) CH_4 , (c,d) N_2 , (e,f) H_2 e (g,h) He . São apresentadas visões em duas perspectivas ortogonais de cada sistema na mesma simulação (planos XZ e YZ), com o fluxo de permeação ocorrendo da esquerda para a direita (ao longo de Z).

Observam-se regiões da membrana em que a permeação ocorre com canais de tamanho efetivo na ordem de 4 \AA , limite para as moléculas de CH_4 permearem. Nesta direção, o fluxo ocorre de forma perpendicular aos maiores planos de carbono, onde os poros responsáveis pela permeação são formados por defeitos nestes planos.

Na Figura 128 são apresentadas as curvas da contagem de moléculas no lado do permeado para este modelo. Para todos os gases e condições há a passagem de moléculas para

o lado do permeado, e um comportamento linear com o tempo de simulação (após o transiente inicial) é obtido. Para os gases CH₄ e N₂ (Figura 128(a)) há uma baixa permeação quando comparada aos gases H₂ e He (Figura 128(b)) conforme esperado pela análise visual das regiões acessadas da Figura 127, sendo que um aumento no ΔP causou um aumento no número de moléculas permeadas para todo os gases. Na Tabela 26 são apresentadas as taxas de transporte, permeabilidades e permeâncias para este modelo baseado nas curvas da Figura 128. As permeabilidades estão na faixa de 1808 a 13026 barrer, na ordem N₂ < CH₄ < He < H₂, sendo que apenas o gás CH₄ apresenta queda da permeabilidade com o aumento do ΔP , enquanto os outros gases apresentam valores estáveis nas diferentes pressões.

Os valores obtidos mostram que a extensão do modelo tem efeito nas taxas de transporte obtidas, pois as permeabilidades obtidas no modelo de maior extensão são uma fração de 0.36-0.57 das obtidas no modelo de menor extensão. Mesmo com esta mudança nas permeações observadas, a seletividade para o par He/CH₄ é pouco alterada, variando de 1,3 para 2,5 quando ΔP aumenta de 10 para 100 bar neste modelo de maior dimensão.

Esta variação nas permeabilidades pode ser devido à diferença de contato dos gases com a membrana no modelo de maior extensão, pois a extensão do sólido é diferente e a razão superfície/comprimento do modelo é alterada. Assim como, a relaxação de sólidos com extensões diferentes geram sólidos com diferentes estruturas internas, afetando a distribuição dos planos de carbono e o caminho percorrido pelos gases em sua permeação. Este mesmo efeito também pôde ser visto nas simulações de criação das superfícies dos modelos, onde modelos de maior extensão apresentam maior possibilidade de movimentação dos planos de carbono no interior do sólido.

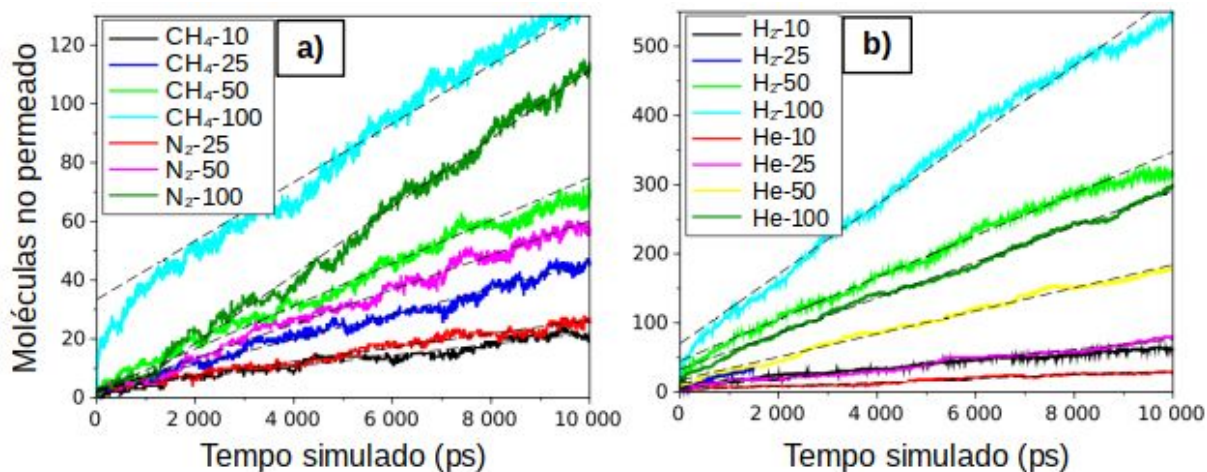


Figura 128: Contagem de moléculas na região do permeado ao longo do tempo de simulação e retas ajustadas para determinação das taxas de transporte para os gases (a) CH₄ e N₂ e (b) He e H₂ para as duas orientações de permeação e diferentes diferenças de pressões aplicadas (A-i ou B-i, i = 10, 25, 50 e 100 bar) para o modelo CM2-A, com fragmento replicado 4 vezes.

Tabela 26: Taxas de permeação, permeâncias e permeabilidades calculadas para o modelos CM2-A com fragmento replicado 4 vezes para diferentes gases e diferenças de pressão aplicadas.

Gás	ΔP (bar)	Taxas de permeação (moléculas/ps) $\times 10^2$	Permeância (GPU) $\times 10^{-5}$	Permeabilidade (Barrer) $\times 10^{-3}$
CH ₄	10	0,19	4,65	3,16
	25	0,43	4,22	2,87
	50	0,73	3,60	2,45
	100	1,08	2,66	1,81
He	10	0,24	6,04	4,11
	25	0,69	6,83	4,65
	50	1,44	7,11	4,84
	100	2,69	6,65	4,52
H ₂	10	0,52	12,98	8,82
	25	1,94	19,16	13,03
	50	3,02	14,95	10,17
	100	5,03	12,44	8,46
N ₂	25	0,24	2,93	2,00
	50	0,59	2,90	1,97
	100	1,16	2,88	1,96

6.4.2 Avaliação da espessura do modelo CM6-A

O modelo CM6-A apresentou interessantes resultados de separação de gases pelo mecanismo de peneiramento molecular, sendo interessante realizar a avaliação de suas propriedades de transporte em modelos de membrana com parâmetros de construção variados (número de réplicas). Foram construídos quatro novos modelos onde o fragmento foi replicado apenas na direção de permeação em 1, 2, 4 e 8 vezes (dando o nome aos modelos 1X, 2X, 4X e 8X, respectivamente), resultando em modelos com área de permeação de $32,67 \times 37,6 \text{ \AA}^2$ e espessuras de 46,35, 92,70, 185,40, 370,80 \AA .

Desta forma desejou-se avaliar se as propriedades de transporte obtidas com a metodologia empregada são dependentes de uma maior espessura da membrana (resultando em uma maior interação do gás com o sólido ao permear) e da relação [superfície de contato de membrana]/[comprimento do modelo]. Neste sentido, quanto maior o comprimento do modelo construído menor será o efeito das superfícies de contato. Estas são criadas artificialmente na construção do modelo para aplicação em simulações de MD fora do equilíbrio, e deseja-se observar se há um valor ideal da razão área/comprimento que deve ser seguido na construção dos modelos. Ainda, os resultados desta avaliação podem ser comparados com os valores obtidos para o modelo originalmente apresentado (que é replicado duas vezes em cada direção), permitindo avaliar se é necessária a replicação do fragmento nas três direções ou apenas na direção em que será estudada a permeação.

Para este estudo foram avaliadas os gases CH_4 e He, em simulações de permeação com o método de pressão constante onde foi aplicado um ΔP de 50 bar em temperatura constante de 300 K. Para estas simulações foi variado o número de moléculas de forma proporcional à espessura do sólido estudado, resultando em sistemas de 1500 a 12000 moléculas, para os modelos 1X e 8X, respectivamente.

A contagem de moléculas na região do permeado é apresentada na Figura 129 e as propriedades de transporte estimadas com estas curvas são apresentadas na Tabela 27. Pode-se observar que as taxas de permeação variam na mesma proporção do aumento da espessura do modelo de membrana para modificações para o gás He, sendo obtidos valores muito próximos de permeabilidade entre os diferentes modelos para esta espécie. Também, os valores de permeação desta análise são muito próximos aos obtidos para o modelo construído inicialmente.

A menor taxa de permeação com maiores espessuras torna o equilíbrio inicial entre gás e estrutura mais lento, afetando a estabilização do número de moléculas no interior da

membrana que requer mais tempo para ocorrer, possivelmente afetando as taxas de permeação obtidas. Este efeito foi observado nas simulações com o gás CH_4 para os modelos 4X e 8X, que mesmo em 120 ns de tempo simulado (60 ns de equilíbrio inicial e 60 ns de permeação) ainda não tinham sido obtidas taxas constantes para o modelo 4X ou mesmo observado o início da permeação no modelo 8X. Desta forma é observado que modelos com grande espessura podem tornar a metodologia desenvolvida inviável para a obtenção das propriedades de transporte.

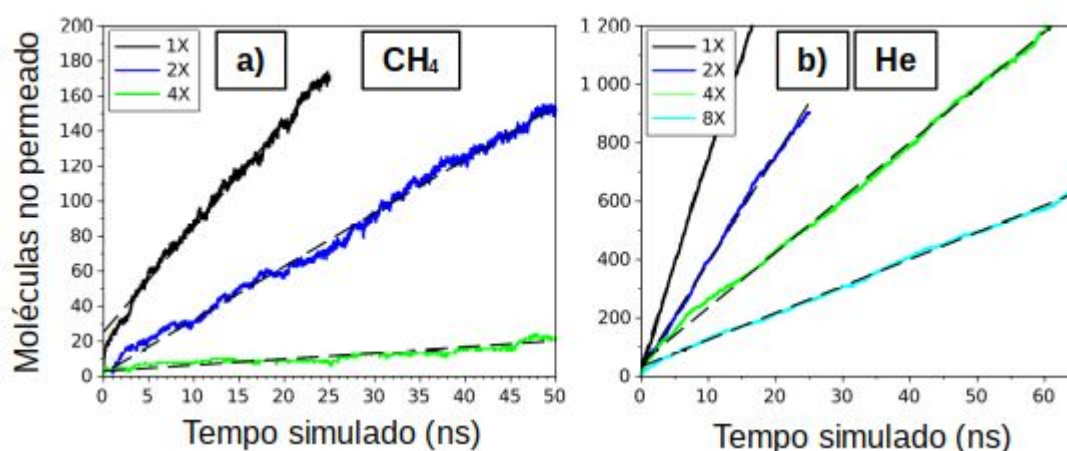


Figura 129: Contagem de moléculas na região do permeado ao longo do tempo de simulação e retas ajustadas para determinação das taxas de transporte para os gases (a) CH_4 e (b) He para os modelos com variadas espessuras.

Tabela 27: Taxas de permeação, quantidade de moléculas adsorvidas, permeâncias e permeabilidades para os modelos de variadas espessuras baseados no modelo CM6-A.

Modelo	Gás	Taxas de permeação (moléculas/ps) $\times 10^2$	Moléculas adsorvidas	Permeância (GPU) $\times 10^{-5}$	Permeabilidade (Barrer) $\times 10^{-3}$
1X	CH_4	0,59	169	4,77	2,21
	He	7,27	26	58,63	27,18
2X	CH_4	0,31	376	2,47	2,29
	He	3,65	51	29,41	27,27
4X	CH_4	0,03	497	0,28	0,52
	He	1,89	103	15,22	28,22
8X	He	0,92	177	7,42	27,51
	CH_4	0,00	531	0,00	0,00

Porém, para os modelos 1X e 2X o gás CH₄ apresentou taxas de transporte proporcionais à espessura do modelo e dentro do tempo simulado, resultando em permeabilidades equivalentes entre os dois modelos para este gás. Da mesma forma, as permeabilidades obtidas nesta análise são muito próximas às obtidas com o modelo inicial.

Estas relações são apresentadas na Figura 130 para os dois gases estudados. Na Figura 130(a) uma queda da taxa de permeação com o aumento da espessura do modelo é observada, porém quando se normaliza a taxa de permeação pelo comprimento da membrana, obtendo assim as permeabilidades apresentadas na Figura 130(b), é obtida um valor constante que não apresenta decaimento com o aumento da espessura do modelo. Este comportamento é observado para todos os modelos para o gás He, e apenas para os modelo 1X e 2X para o gás CH₄. Para a quantidade de moléculas adsorvidas, apresentada na Figura 130(c) se observa um aumento com maiores espessuras, porém quando normalizado pela quantidade de replicadas de cada modelo, apresentada na Figura 130(d), este valor se mostra novamente constante para todos os modelos para o gás He, e apenas para os modelos 1X e 2X para o gás CH₄, evidenciando que nos modelos 4X e 8X, o gás CH₄ provavelmente ainda não estava em regime permanente de permeação, afetando as taxas obtidas, pois no tempo de permeação simulado as moléculas de CH₄ ainda não tinham adsorvido em sua total capacidade no interior do sólido. Esta capacidade seria de aproximadamente 170 moléculas por réplica do modelo na pressão estudada, e nos modelos 4x e 8x são observados apenas 124 e 66 moléculas de CH₄ adsorvidas por réplica do modelo.

Portanto, esta análise mostra que o uso de réplicas menores fornece resultados equivalentes aos obtidos em sistemas com maior número de réplicas caso o estacionário seja atingido nesses últimos, o que acaba consumindo um tempo computacional muito superior, devido ao maior número de átomos no sistema e maior tempo de equilíbrio. Portanto, é viável fazer as análises em questão com sistemas com dimensões próximas aos característicos do modelo em questão replicado 1 ou 2X. É importante ressaltar que seria importante aplicar essa análise a modelos com outras características fundamentais (fração de vazios, distribuição de tamanho de poros, etc.), para verificar se as observações continuam válidas.

Com os resultados obtidos nesta análise, também conclui-se que a construção do modelo pode ser feita com a replicação dos fragmentos apenas na direção da permeação, sem a necessidade de muitas réplicas nesta direção. Esta pouca dependência do tamanho do modelo com a permeabilidade obtida é provavelmente devido ao modelo apresentar poros que

fazem a separação dos gases pelo mecanismo de peneiramento molecular que não tem sua estrutura afetada pela replicação dos fragmentos na direção perpendicular à direção do fluxo.

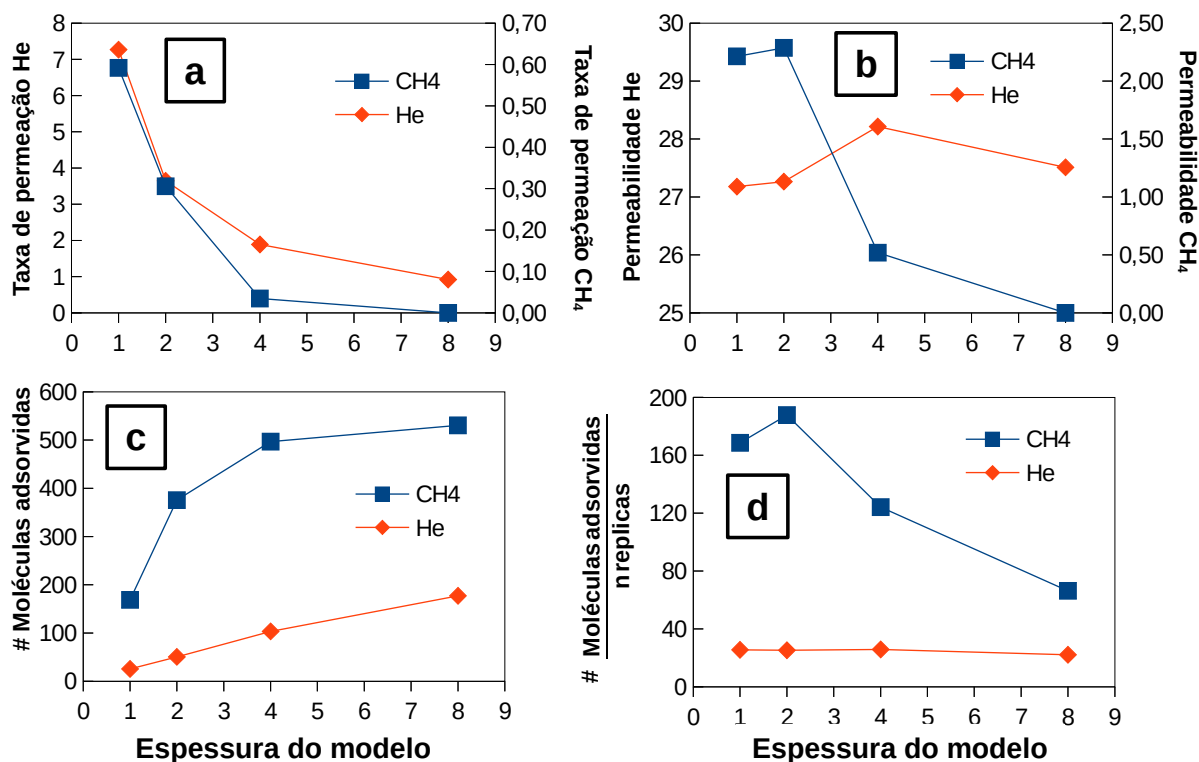


Figura 130: (a) Taxas de permeação (moléculas/ps x 10²), (b) Permeabilidades (Barrer x 10⁻³), (c) quantidade de moléculas adsorvidas e (d) quantidade de moléculas adsorvidas / número de réplicas em função da quantidade de réplicas do modelo.

Para ilustrar os caminhos de permeação para estes modelos e possíveis diferenças de mobilidade das moléculas no sólido, são apresentados caminhos de permeação para uma molécula na Figura 131. Para a espécie He, são apresentados exemplos de caminhos obtidos para os modelos 4X e 8X. Em ambas, a molécula apresenta grande mobilidade, atravessando a membrana em 2 e 6 ns, respectivamente. Interessante notar que em ambos os caminhos há regiões com dificuldades para a passagem da molécula, gerando recirculação desta e até a volta contra o sentido de permeação, enquanto há outras regiões com caminhos diretos entre os vazios do sólido. Para a espécie CH₄ é apresentado um exemplo de caminho de permeação para o modelo 4X, onde também se pode ver que há regiões com circulação do gás e grande interação com a estrutura (levando mais tempo para a passagem da molécula por essas regiões), enquanto há outras regiões com passagem mais rápida, chama atenção o tempo de

79 ns para atravessar todo o sólido, muito maior do que é observado para a outra espécie, que é refletido nas taxas de permeação medidas e tempo de estabilização necessários.

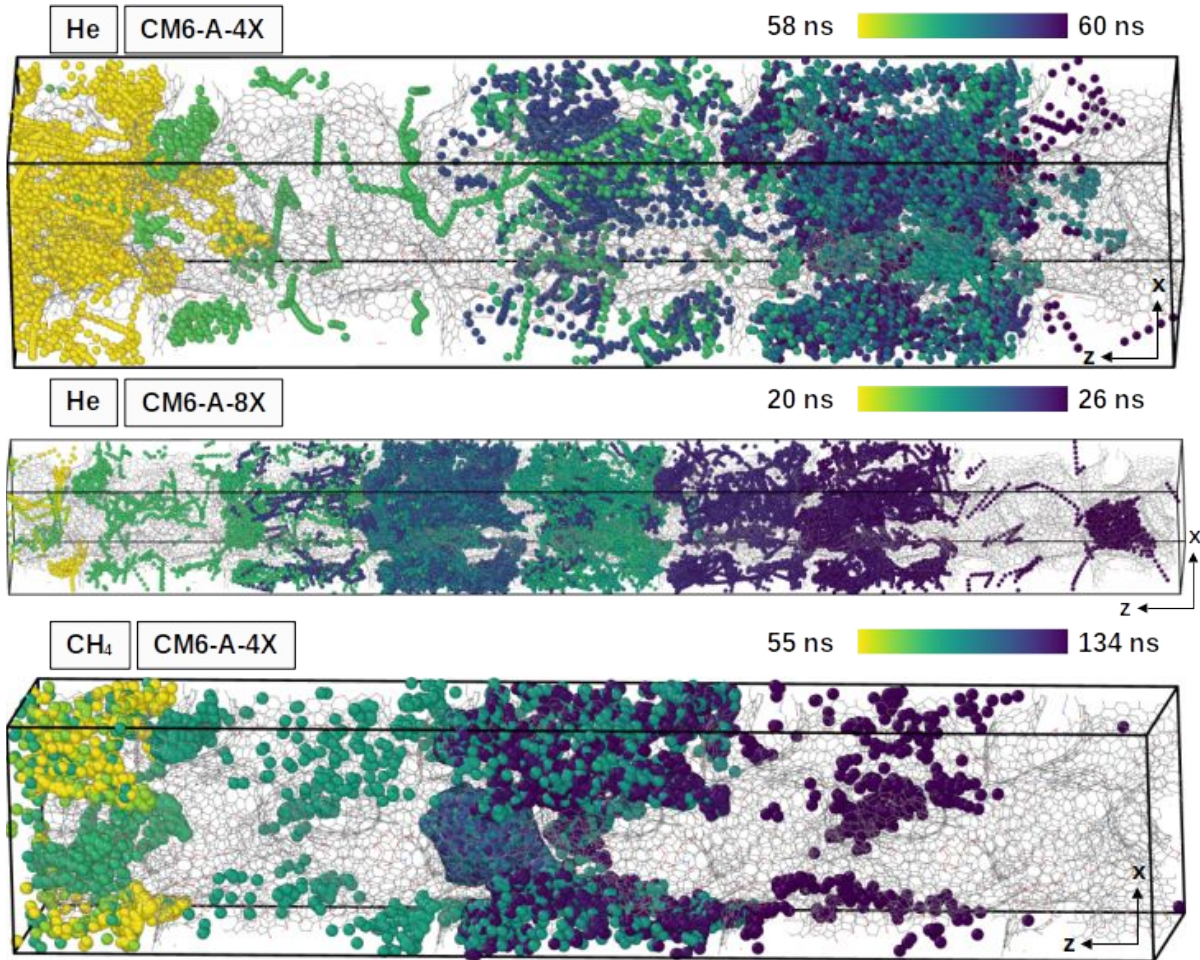


Figura 131: Caminhos de permeação obtidos com a análise da trajetória das moléculas de forma individualizada para os gases He e CH₄ para o modelo CM6-A-4X e 8X.

CAPÍTULO VII - CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Na primeira parte deste trabalho, simulações de dinâmica molecular reativa permitiram obter um maior entendimento em escala molecular da transformação de um material polimérico (PEI) em uma matriz rígida de carbono nanoporosa, através do processo de pirólise, o qual é o aplicado para a obtenção de membranas de carbono experimentalmente. Foi possível avaliar e entender relações entre as condições de processamento e as propriedades estruturais, composicionais e morfológicas do material e gases formados, através de uma série de análises quantitativas e qualitativas, empregando metodologias e técnicas computacionais desenvolvidas durante a tese. Em especial, foi constatado que a aplicação de maiores tempos de processo (simulação), temperatura e densidade inicial do polímero levam a estruturas com maior grau de grafitação, planos de maiores extensões, e um maior teor de carbono. Os resultados foram validados através de comparações com trabalhos experimentais reportados na literatura, trazendo um maior entendimento do processo, obtendo-se informações que são muito difíceis de serem obtidas em experimentos convencionais, como detalhes dos mecanismos de formação e análise minuciosa da composição e estrutura do material ao longo e no final do processo.

As características das estruturas de carbono obtidas nas simulações reativas podem ser consideradas mais realistas comparadas às usadas tradicionalmente em estudos de relações estrutura-propriedade de materiais nanoporosos de carbono (em particular, membranas de carbono) e não dependem de simplificações ou considerações em sua modelagem, pois estas são obtidas diretamente do precursor polimérico quando exposto ao processo de pirólise em condições variadas. Estas estruturas (fragmentos nanométricos de membranas de carbono) foram o ponto de partida da segunda parte deste trabalho, que foi o desenvolvimento de uma metodologia para construção de modelos atomísticos de membranas de carbono tridimensionais.

Estes foram construídos através de transformações simples envolvendo os fragmentos obtidos das simulações reativas, como criação de réplicas periódicas e alteração do volume da caixa de simulação (densidade de empacotamento dos fragmentos), sem modificar a estrutura gráfica ou composição dos sólidos iniciais. As propriedades dos modelos construídos foram variadas, permitindo a representação de membranas de carbono com uma grande variedade de

propriedades estruturais (porosidade, área superficial, etc.), da mesma forma que membranas de carbono tem suas propriedades dependentes das condições de processo aplicadas na sua produção.

Na última parte deste trabalho, a metodologia de simulação de dinâmica molecular fora do equilíbrio desenvolvida permitiu a avaliação das propriedades de transporte dos modelos de membrana de carbono construídos, empregando diferentes gases e condições de processo (diferença de pressão, por exemplo). Foram observadas diferenças nas propriedades de transporte de variados gases de acordo com o modelo de membrana analisado e da direção do fluxo de permeação para um mesmo modelo (caracterizando sua anisotropia intrínseca), permitindo observar o efeito das características da membrana nas propriedades de transporte.

A morfologia do material de carbono mostrou efeito nas permeabilidades calculadas, da mesma forma que membranas experimentais obtidas sob diferentes condições apresentam variadas permeabilidades e seletividades. A análise detalhada das regiões acessadas pelos gases no interior das membranas permitiu observar a heterogeneidade das estruturas, assim como avaliar e detectar poros de diferentes diâmetros que permitem a passagem das moléculas de gás de forma seletiva. Estes poros são formados por canais na interseção entre os planos de carbono ou em vacâncias no interior destas folhas. Em geral, a metodologia desenvolvida se mostra eficiente e promissora para realizações de análises mais detalhadas da relação entre características estruturais e morfológicas da membrana e seus poros com suas propriedades de transporte relevantes ao transporte e separação de gases.

Para trabalhos futuros referentes ao uso de simulações reativas, pode-se conduzir simulações de pirólise com outros precursores poliméricos de interesse ou blendas com o polímero já avaliado, assim como pela adição de outros agentes, buscando identificar alterações na composição e estrutura das MCs obtidas em relação às já conhecidas. Estes estudos são motivados por resultados recentes obtidos pelos nossos colaboradores experimentais no projeto de pesquisa em questão. Outra possibilidade consiste em entender melhor os efeitos de pré-tratamento nas membranas poliméricas, como pré-oxidação, pré-aquecimento e cura. Também pode ser melhor analisado os efeitos dos gases formados no crescimento e grafitação da estrutura durante a pirólise, através da realização de simulações análogas às conduzidas neste trabalho, mas com retirada parcial ou total dos gases formados ao longo do processo. Estes efeitos também poderão ser analisados com a execução de simulações de pirólise em pressão constante (*emsemble* NPT), onde a possibilidade da aplicação de pressões elevadas permitiria o avaliar de forma mais intensa a aproximação entre as cadeias poliméricas inicialmente e posteriormente dos gases com a estrutura formada.

Pode-se também empregar a metodologia para construção de modelos de membrana usando outros fragmentos obtidos nas simulações reativas, permitindo uma maior variedade das características de materiais de carbono modelados. Em especial, é desejável avaliar a construção de modelos com fragmentos com planos de carbono pouco desenvolvidos e altamente defeituosos, com potencial de representação de membranas de carbono obtida da pirólise de polímeros que levem a materiais com menor grau de grafitação.

Já a metodologia de construção dos modelos poderá ser melhorada levando em conta informações da membrana de carbono real que se deseja modelar, usando dados de caracterização experimental, como padrões de difração de Raios-X, análise de distribuição de tamanhos de poros, entre outras análises. Desta forma pode-se aplicar métodos como o de Monte Carlo reverso, apresentados na revisão bibliográfica (Seção 2.4), para buscar aproximar as características da estrutura modelada mais próximas às apresentadas pelas membranas reais.

Outra possibilidade que emerge desse estudo é o desenvolvimento de uma abordagem multiescala para a criação de modelos para membranas de carbono e avaliação de suas propriedades. Por exemplo, podemos usar cálculos de estrutura eletrônica (de química quântica) para obter melhores estimações das cargas aparentes dos sítios típicos presentes nas membranas, assim como de seus parâmetros de interação com os gases de interesse, para uso nas simulações de transporte de gases. Poderia também ser analisado com cálculos quânticos, algumas das reações observadas na etapa de pirólise conforme mostradas nessa tese, e utilizar as energias de ativação para reparametrizar o ReaxFF para simulações com o polímero em questão, melhorando assim a qualidade dos resultados obtidos nas simulações reativas. Em termos de maiores escalas, pode-se pensar em usar as estruturas mostradas (com poucos nanômetros de espessura, distantes de uma membrana real) como base para criação de modelos em escala mesoscópica, permitindo avaliar o efeito do transporte de gases em sistemas com maiores comprimentos característicos.

Nas simulações de permeação, uma abordagem para se estimar as propriedades de transporte de cada modelo levando em conta todas as direções de permeação será buscada, aproximando as análises desenvolvidas das que são feitas em membranas experimentais. Esta “permeabilidade efetiva” (que poderia ser estimada usando o conceito de resistências à transferência de massa em série e em paralelo) representaria a propriedade de transporte da estrutura tridimensional construída como um todo, facilitando a comparação entre modelos e estruturas reais. Para quantificar a distribuição de moléculas na membrana ao longo do tempo é interessante desenvolver uma análise de “mapas de calor”, baseados em uma análise

estatística das coordenadas das moléculas de gás. Pode-se também, calcular índices de tortuosidade para cada modelo, partindo das coordenadas e velocidades das moléculas ao permear pela membrana. Estas análises facilitarão a identificação de mecanismos de transporte e quantificação de efeitos de confinamento dos gases dentro do sólido.

Simulações de Monte Carlo no conjunto Grande-Canônico para os modelos construídos seriam também de grande interesse, tanto para estudar as capacidades de adsorção do material em equilíbrio, como para ter uma ideia de quão próximo deste limite de moléculas adsorvidas no interior das membranas as simulações dinâmicas de permeação conseguem prever.

A metodologia de simulações de permeação desenvolvida poderá também ser aplicada na obtenção das propriedades de transporte de diferentes materiais, em específico de modelos de membranas de carbono mais simples (poro de fenda) ou mais elaborados dos que apresentados neste texto, como também a possibilidade de estudar a permeação em diferentes condições de permeação será aplicada no estudo de diferentes modelos de membranas. A metodologia também mostrou um grande potencial na investigação dos motivos para as frequentes discrepâncias entre seletividades reais e ideais reportadas em estudos experimentais, de modo que estas podem ser diretamente observadas nas simulações e interpretadas em termos de detalhes estruturais do material. Este é um tópico que certamente merece atenção em estudos futuros.

Por fim, espera-se que o maior entendimento do processo de produção e das estruturas obtidas apresentadas neste trabalho auxiliem na otimização do processo de obtenção de materiais de carbono. Em específico, que estes resultados auxiliem na busca pelas melhores condições de processamento para serem obtidos materiais de carbono com a propriedades desejadas em diferentes aplicações.

CAPÍTULO VIII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLOUCHE, A. Gabedit-A graphical user interface for computational chemistry softwares. **Journal of Computational Chemistry**, v. 32, n. 1, p. 174–182, 15 jan. 2011. DOI: 10.1002/jcc.21600. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jcc.21600>>.

ALQAHEEM, Y.; ALOMAIR, A. Recent developments in polyetherimide membrane for gas separation. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 66, n. 12, p. 1738–1744, 2019. DOI: 10.1002/jccs.201900060.

AZEVEDO, D. C. S.; RIOS, R. B.; LÓPEZ, R. H.; TORRES, A. E. B.; CAVALCANTE, C. L.; TOSO, J. P.; ZGRABLICH, G. Characterization of PSD of activated carbons by using slit and triangular pore geometries. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 17, p. 5191–5197, 2010. DOI: 10.1016/j.apsusc.2009.12.094.

BAHAMON, D.; VEGA, L. F. Pharmaceutical Removal from Water Effluents by Adsorption on Activated Carbons: A Monte Carlo Simulation Study. **Langmuir**, v. 33, n. 42, p. 11146–11155, 2017. DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b01967.

BAKERI, G.; ISMAIL, A. F.; SHARIATY-NIASSAR, M.; MATSUURA, T. Effect of polymer concentration on the structure and performance of polyetherimide hollow fiber membranes. **Journal of membrane science**, v. 363, n. 1–2, p. 103–111, 2010.

BARBOSA-COUTINHO, E.; SALIM, V. M. M.; BORGES, C. P. Preparation of carbon hollow fiber membranes by pyrolysis of polyetherimide. **Carbon**, v. 41, n. 9, p. 1707–1714, 2003. DOI: 10.1016/S0008-6223(03)00129-5.

BARTOLOMEU, R. A. C. **Estudo do Nanovazamento de Hidrogênio Confinado por Simulações de Dinâmica Molecular**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2019. Disponível em: <https://repositorio.unicamp.br/acervo/detalhe/1088606>

BATUER, A.; CHEN, D.; HE, X.; HUANG, Z. Simulation methods of cotton pyrolysis based on ReaxFF and the influence of volatile removal ratio on volatile evolution and char formation. **Chemical Engineering Journal**, v. 405, n. August 2020, p. 126633, 2021. DOI: 10.1016/j.cej.2020.126633. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126633>>.

BAUSCHLICHER, C. W.; QI, T.; REED, E. J.; LENFANT, A.; LAWSON, J. W.; DESAI, T. G. Comparison of ReaxFF, DFTB, and DFT for phenolic pyrolysis. 2. Elementary reaction paths. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 117, n. 44, p. 11126–11135, 2013. DOI: 10.1021/jp408113w.

BOJAN, M. J.; VAN SLOOTEN, R.; STEELE, W. Computer Simulation Studies of the Storage of Methane in Microporous Carbons. **Separation Science and Technology**, v. 27, n. 14, p. 1837–1856, 1992. DOI: 10.1080/01496399208019453.

BRUNETTI, A.; DRIOLI, E.; BARBIERI, B. Membrane gas separation In: Drioli, Enrico, Lidietta Giorno, and Francesca Macedonio, eds. **Membrane engineering**. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2018, Cap. 4.

BUCH, V. Path integral simulations of mixed para -D 2 and ortho -D 2 clusters: The orientational effects. **The Journal of Chemical Physics**, v. 100, n. 10, p. 7610–7629, 1994. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.466854>

CAI, Q.; BUTS, A.; SEATON, N. A.; BIGGS, M. J. A pore network model for diffusion in nanoporous carbons: Validation by molecular dynamics simulation. **Chemical Engineering Science**, v. 63, n. 13, p. 3319–3327, 2008. DOI: 10.1016/j.ces.2008.03.032.

CARROCCIO, S.; PUGLISI, C.; MONTAUDO, G. Thermal degradation mechanisms of polyetherimide investigated by direct pyrolysis mass spectrometry. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 200, n. 10, p. 2345–2355, 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3935\(19991001\)200:10%3C2345::AID-MACP2345%3E3.0.CO;2-T](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3935(19991001)200:10%3C2345::AID-MACP2345%3E3.0.CO;2-T)

CENTENO, T. A.; FUERTES, A. B. Supported carbon molecular sieve membranes based on a phenolic resin. **Journal of Membrane Science**, v. 160, n. 2, p. 201–211, 1999. DOI: 10.1016/S0376-7388(99)00083-6.

CHEN, T. B. Y.; YUEN, A. C. Y.; LIN, B.; LIU, L.; LO, A. L. P.; CHAN, Q. N.; ZHANG, J.; CHEUNG, S. C. P.; YEOH, G. H. Characterisation of pyrolysis kinetics and detailed gas species formations of engineering polymers via reactive molecular dynamics (ReaxFF). **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 153, n. September 2020, 2020. DOI: 10.1016/j.jaap.2020.104931.

CHENOWETH, K.; CHEUNG, S.; VAN DUIN, A. C. T.; GODDARD, W. A.; KOBER, E. M. Simulations on the thermal decomposition of a poly(dimethylsiloxane) polymer using the ReaxFF reactive force field. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 19, p. 7192–7202, 2005. DOI: 10.1021/ja050980t.

CHENOWETH, K.; VAN DUIN, A. C. T.; GODDARD, W. A. ReaxFF reactive force field for molecular dynamics simulations of hydrocarbon oxidation. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 112, n. 5, p. 1040–1053, 2008. DOI: 10.1021/jp709896w.

CHRISTMANN, A. M. **Estudo da pirólise de óxido de grafite em altas pressões com dinâmica molecular reativa**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2018. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/179550>

CHUNG, S. H.; VIOLI, A. Peri-condensed aromatics with aliphatic chains as key intermediates for the nucleation of aromatic hydrocarbons. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 33, n. 1, p. 693–700, 2011. DOI: 10.1016/j.proci.2010.06.038. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.proci.2010.06.038>>.

COASNE, B.; PIKUNIC, J. P.; PELLENQ, R. J. M.; GUBBINS, K. E. Comparison between adsorption in pores of a simple geometry and realistic models of porous materials. **Materials Research Society Symposium - Proceedings**, v. 790, p. 53–58, 2003. DOI: 10.1557/proc-790-p8.5.

CRACKNELL, R. F.; GORDON, P.; GUBBINS, K. E. Influence of pore geometry on the design of microporous materials for methane storage. **Journal of Physical Chemistry**, v. 97, n. 2, p. 494–499, 1993. DOI: 10.1021/j100104a036.

CRACKNELL, R. F.; NICHOLSON, D.; GUBBINS, K. E. Molecular dynamics study of the self-diffusion of supercritical methane in slit-shaped graphitic micropores. **Journal of the Chemical Society**, Faraday Transactions, v. 91, n. 9, p. 1377–1383, 1995. DOI: 10.1039/FT9959101377.

CRACKNELL, R. F.; NICHOLSON, D.; QUIRKE, N. Direct molecular dynamics simulation of flow down a chemical potential gradient in a slit-shaped micropore. **Physical Review Letters**, v. 74, n. 13, p. 2463–2466, 1995. DOI: 10.1103/PhysRevLett.74.2463.

DA SILVA, A. F.; CHRISTMANN, A. M.; COSTA, T. M. H.; MUNIZ, A. R.; BALZARETTI, N. M. Thermal annealing of graphite oxide under high pressure: An experimental and computational study. **Carbon**, v. 139, p. 1035–1047, 2018. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.08.006>

DE TOMAS, C.; SUAREZ-MARTINEZ, I.; MARKS, N. A. Graphitization of amorphous carbons: A comparative study of interatomic potentials. **Carbon**, v. 109, p. 681–693, 2016. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.08.024. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2016.08.024>>.

DESAI, T. G.; LAWSON, J. W.; KEBLINSKI, P. Modeling initial stage of phenolic pyrolysis: Graphitic precursor formation and interfacial effects. **Polymer**, v. 52, n. 2, p. 577–585, 2011. DOI: 10.1016/j.polymer.2010.11.018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2010.11.018>>.

DI BIASE, E.; SARKISOV, L. Systematic development of predictive molecular models of high surface area activated carbons for adsorption applications. **Carbon**, v. 64, p. 262–280, 2013. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.07.061. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.07.061>>.

DONG, Y.; RISMILLER, S. C.; LIN, J. Molecular dynamic simulation of layered graphene clusters formation from polyimides under extreme conditions. **Carbon**, v. 104, p. 47–55,

2016. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.03.050. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2016.03.050>>.

FRENKEL, Daan; Berend Smit. **Understanding molecular simulation: from algorithms to applications**. Vol. 1, Cap. 3. Elsevier, 2001.

FU, Y. J.; LIAO, K. S.; HU, C. C.; LEE, K. R.; LAI, J. Y. Development and characterization of micropores in carbon molecular sieve membrane for gas separation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 143, n. 1, p. 78–86, 2011. DOI: 10.1016/j.micromeso.2011.02.007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.02.007>>.

FU, Y. J.; HU, C. C.; LIN, D. W.; TSAI, H. A.; HUANG, S. H.; HUNG, W. S.; LEE, K. R.; LAI, J. Y. Adjustable microstructure carbon molecular sieve membranes derived from thermally stable polyetherimide/polyimide blends for gas separation. **Carbon**, v. 113, p. 10–17, 2017. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.11.026. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2016.11.026>>.

FU, Y. J.; LIAO, K. S.; HU, C. C.; LEE, K. R.; LAI, J. Y. Development and characterization of micropores in carbon molecular sieve membrane for gas separation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 143, n. 1, p. 78–86, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.02.007>

FU, R.; XU, Y.; LIU, Y.; LIN, Y.; XU, K.; CHANG, Y.; FU, Y.; ZHANG, Z.; WU, J. Thermally induced hex-graphene transitions in 2D carbon crystals. **Nanotechnology Reviews**, v. 11, n. 1, p. 1101–1114, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1515/ntrev-2022-0066>

FUERTE, A. B.; CENTENO, T. A. Carbon molecular sieve membranes from polyetherimide. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 26, n. 1–3, p. 23–26, 1998. DOI: 10.1016/S1387-1811(98)00204-2.

FURUKAWA, S. ichi; 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**, v. 178, n. 1–2, p. 107–119, 2000. DOI: 10.1016/S0376-7388(00)00483-X.

GOVERAPET SRINIVASAN, S.; VAN DUIN, A. C. T.; GANESH, P. Development of a ReaxFF potential for carbon condensed phases and its application to the thermal fragmentation of a large fullerene. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 119, n. 4, p. 571–580, 2015. DOI: 10.1021/jp510274e.

GUPTA, A.; HARRISO, I. R. New aspects in the oxidative stabilization of pan-based carbon fibers. **Carbon**, v. 34, n. 11, p. 1427–1445, 1996. DOI: 10.1016/S0008-6223(96)00094-2.

HÄGG, M.; HE, X. Carbon Molecular Sieve Membranes for Gas Separation. In: Drioli, E.; Barbieri, G. eds. **Membrane Engineering for the Treatment of Gases Volume 2: Gas-separation Problems Combined with Membrane Reactors**. Royal Society of Chemistry, 2011, Cap. 15.

HAMM, J. B. S.; 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**, v. 119, p. 21–29, 2017a. DOI: 10.1016/j.carbon.2017.04.011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2017.04.011>>.

HAMM, J. B. S.; 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**, v. 42, n. 39, p. 24830–24845, 2017b. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.08.071. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.071>>.

HANWELL, M. D.; CURTIS, D. E.; LONIE, D. C.; VANDERMEERSCH, T.; ZUREK, E.; HUTCHISON, G. R. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. **Journal of Cheminformatics**, v. 4, n. 1, p. 17, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/1758-2946-4-17>

HARPALE, A.; SAWANT, S.; KUMAR, R.; LEVIN, D.; CHEW, H. B. Ablative thermal protection systems: Pyrolysis modeling by scale-bridging molecular dynamics. **Carbon**, v. 130, p. 315–324, 2018. DOI: 10.1016/j.carbon.2017.12.099. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.12.099>>.

HATORI, H.; YAMADA, Y.; SHIRAISHI, M. In-plane orientation and graphitizability of polyimide films. **Carbon**, v. 30, n. 5, p. 763–766, 1992. DOI: 10.1016/0008-6223(92)90159-T.

HATORI, H.; YAMADA, Y.; SHIRAISHI, M. In-plane orientation and graphitizability of polyimide films: II. Film thickness dependence. **Carbon**, v. 31, n. 8, p. 1307–1312, 1993. DOI: 10.1016/0008-6223(93)90090-W. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/000862239390090W>>.

HAYASHI, J.; YAMAMOTO, M.; KUSAKABE, K.; MOROOKA, S. Effect of Oxidation on Gas Permeation of Carbon Molecular Sieving Membranes Based on BPDA-pp'ODA Polyimide. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 36, n. 6, p. 2134–2140, 1 jun. 1997. DOI: 10.1021/ie960767t. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie960767t>>.

HE, L.; PAN, Y.; WANG, T.; YU, L. Molecular simulation and optimization on the microporous structure in carbon molecular sieve membrane for CO₂/CH₄ separation. **Chemical Physics Letters**, v. 738, n. October 2019, p. 1–6, 2020. DOI: 10.1016/j.cplett.2019.136910.

HE, X.; HÄGG, M. B. Structural, kinetic and performance characterization of hollow fiber carbon membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 390–391, p. 23–31, 2012. DOI: 10.1016/j.memsci.2011.10.052. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2011.10.052>>.

HISHIYAMA, Y.; YOSHIDA, A.; KABURAGI, Y.; INAGAKI, M. Graphite films prepared from carbonized polyimide films. **Carbon**, v. 30, n. 3, p. 333–337, 1992. DOI: 10.1016/0008-6223(92)90027-T.

HOU, M.; LI, L.; HE, Z.; XU, R.; LU, Y.; ZHANG, J.; PAN, Z.; SONG, C.; WANG, T. High-performance carbon molecular sieving membrane derived from a novel hydroxyl-containing polyetherimide precursor for CO₂ separations. **Journal of Membrane Science**, p. 120639, 2022.

ISHIDA, M.; OHBA, T. Hybrid Reverse Molecular Dynamics Simulation as New Approach to Determination of Carbon Nanostructure of Carbon Blacks. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 1–8, 2020. DOI: 10.1038/s41598-020-60372-0. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41598-020-60372-0>>.

ISMAIL, A. F. Preparation of Carbon Membranes for Gas Separation. In: Drioli, Enrico; Giorno, Lidietta. **Comprehensive Membrane Science and Engineering**. Vol. 1. Elsevier. 2010. Cap 13. doi 10.1016/B978-0-08-093250-7.00003-7.

ISMAIL, A. F.; DAVID, L. I. B. A review on the latest development of carbon membranes for gas separation. **Journal of Membrane Science**, v. 193, n. 1, p. 1–18, 2001. DOI: 10.1016/S0376-7388(01)00510-5.

ITTA, A. K.; TSENG, H.-H. Hydrogen separation performance of CMS membranes derived from the imide-functional group of two similar types of precursors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 14, p. 8645–8657, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.146>

JAIN, S. K.; PELLENQ, R. J. M.; PIKUNIC, J. P.; GUBBINS, K. E. Molecular modeling of porous carbons using the hybrid reverse Monte Carlo method. **Langmuir**, v. 22, n. 24, p. 9942–9948, 2006. DOI: 10.1021/la053402z.

JENKINS, Gwyn M.; Kawamura, Kiyoshi. **Polymeric carbons-carbon fibre, glass and char**. Cambridge University Press. 1976.

JENSEN, B. D.; BANDYOPADHYAY, A.; WISE, K.; ODEGARD, G. M. Parametric study of simulation parameters for molecular dynamics modeling of reactive carbon gases using reaxff. ICCM **International Conferences on Composite Materials**, v. 2013- July, p. 4811–4819, 2013.

JIAN, C.; MERCHANT, S.; ZANG, X.; FERRALIS, N.; GROSSMAN, J. C. Structural evolutions of small aromatic mixtures under extreme temperature conditions: Insights from

ReaxFF molecular dynamics investigations. **Carbon**, v. 155, p. 309–319, 2019. DOI: 10.1016/j.carbon.2019.08.048. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.08.048>>.

JIANG, D. E.; VAN DUIN, A. C. T.; GODDARD, W. A.; DAI, S. Simulating the initial stage of phenolic resin carbonization via the ReaxFF reactive force field. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 113, n. 25, p. 6891–6894, 2009. DOI: 10.1021/jp902986u.

JIAO, S.; XU, Z. Selective gas diffusion in graphene oxides membranes: A molecular dynamics simulations study. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 17, p. 9052–9059, 2015. DOI: 10.1021/am509048k.

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**, v. 118, n. 45, p. 11225–11236, 1996. DOI: 10.1021/ja9621760.

KAMBERAJ, H.; LOW, R. J.; NEAL, M. P. Time reversible and symplectic integrators for molecular dynamics simulations of rigid molecules. **Journal of Chemical Physics**, v. 122, n. 22, p. 0–30, 2005. DOI: 10.1063/1.1906216.

KIPLING, J. J.; SHERWOOD, J. N.; SHOOTER, P. V.; THOMPSON, N. R. The pore structure and surface area of high-temperature polymer carbons. **Carbon**, v. 1, n. 3, p. 321–328, 1964. DOI: 10.1016/0008-6223(64)90286-6.

KIYONO, M.; WILLIAMS, P. J.; KOROS, W. J. Effect of polymer precursors on carbon molecular sieve structure and separation performance properties. **Carbon**, v. 48, n. 15, p. 4432–4441, 2010. DOI: 10.1016/j.carbon.2010.08.002. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2010.08.002>>.

KO, T. -H. Influence of continuous stabilization on the physical properties and microstructure of PAN-based carbon fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 42, n. 7, p. 1949–1957, 1991. DOI: 10.1002/app.1991.070420719.

KORESH, J. E.; SOFER, A. Molecular Sieve Carbon Permselective Membrane. Part I. Presentation of a New Device for Gas Mixture Separation. **Separation Science and Technology**, v. 18, n. 8, p. 723–734, 1983. DOI: 10.1080/01496398308068576.

KOWALIK, M.; ASHRAF, C.; DAMIRCHI, B.; AKBARIAN, D.; RAJABPOUR, S.; VAN DUIN, A. C. T. Atomistic Scale Analysis of the Carbonization Process for C/H/O/N-Based Polymers with the ReaxFF Reactive Force Field. **Journal of Physical Chemistry B**, 2019. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b04298.

LAGORSSE, S.; MAGALHÃES, F. D.; MENDES, A. Carbon molecular sieve membranes: Sorption, kinetic and structural characterization. **Journal of Membrane Science**, v. 241, n. 2, p. 275–287, 2004. DOI: 10.1016/j.memsci.2004.04.038.

LEE, P. S.; KIM, D.; NAM, S. E.; BHAVE, R. R. Carbon molecular sieve membranes on porous composite tubular supports for high performance gas separations. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 224, p. 332–338, 2016. DOI: 10.1016/j.micromeso.2015.12.054. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.12.054>>.

LEI, L.; HE, X. Carbon Membrane Preparation. In: HE., X.; KUMAKIRI, I. Eds. Carbon Membrane Technology Fundamentals and Applications. **CRC Press**, 2021. Cap. 1.

LIN, Y. T.; LI, J. Y.; TSENG, H. H.; WEY, M. Y. Insights into the Role of Polymer Conformation on the Cutoff Size of Carbon Molecular Sieving Membranes for Hydrogen Separation and Its Novel Pore Size Detection Technology. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 13, n. 4, p. 5165–5175, 2021. DOI: 10.1021/acsami.0c21338.

LIU, J.; WANG, P. H.; LI, R. Y. Continuous carbonization of polyacrylonitrile-based oxidized fibers: Aspects on mechanical properties and morphological structure. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 52, n. 7, p. 945–950, 1994. DOI: 10.1002/app.1994.070520712.

LIU, L.; LIU, Y.; ZYBIN, S. V.; SUN, H.; GODDARD, W. A. ReaxFF-Ig: Correction of the ReaxFF reactive force field for London dispersion, with applications to the equations of state for energetic materials. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 115, n. 40, p. 11016–11022, 2011. DOI: 10.1021/jp201599t.

LIU, X.; LI, X.; LIU, J.; WANG, Z.; KONG, B.; GONG, X.; YANG, X.; LIN, W.; GUO, L. Study of high density polyethylene (HDPE) pyrolysis with reactive molecular dynamics. **Polymer Degradation and Stability**, v. 104, n. 1, p. 62–70, 2014. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.03.022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.03.022>>.

LÓPEZ, R. Capillary surfaces with free boundary in a wedge. **Advances in Mathematics**, v. 262, p. 476–483, 2014. DOI: 10.1016/j.aim.2014.05.019.

LU, X.; WANG, X.; LI, Q.; HUANG, X.; HAN, S.; WANG, G. A ReaxFF-based molecular dynamics study of the pyrolysis mechanism of polyimide. **Polymer Degradation and Stability**, v. 114, p. 72–80, 2015. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2015.02.004.

MA, X.; SWAIDAN, R.; TENG, B.; TAN, H.; SALINAS, O.; LITWILLER, E.; HAN, Y.; PINNAU, I. Carbon molecular sieve gas separation membranes based on an intrinsically microporous polyimide precursor. **Carbon**, v. 62, p. 88–96, 2013. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.05.057>

MA, Y.; YANG, Y.; LU, C.; WEN, X.; LIU, X.; LU, K.; WU, S.; LIU, Q. Extraordinary improvement of ablation resistance of carbon/phenolic composites reinforced with low loading of graphene oxide. **Composites Science and Technology**, v. 167, n. January, p. 53–61, 2018. DOI: 10.1016/j.compscitech.2018.07.026. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.07.026>>.

MACELROY, J.M.D.; SEATON, N.A.; Friedman, S.P. Sorption rate processes in carbon molecular sieves. In: W. Rudziński; W. A. Steele; G. Zgrablich. **Equilibria and Dynamics of Gas Adsorption on Heterogeneous Solid Surfaces**. Elsevier. Cap. 17. Vol 1. 1997. DOI: 10.1016/S0167-2991(97)80080-8

MACKERELL, A. D.; BASHFORD, D.; BELLOTT, M.; DUNBRACK, R. L.; EVANSECK, J. D.; FIELD, M. J.; FISCHER, S.; GAO, J.; GUO, H.; HA, S.; JOSEPH-MCCARTHY, D.; KUCHNIR, L.; KUCZERA, K.; LAU, F. T. K.; MATTOS, C.; MICHNICK, S.; NGO, T.; NGUYEN, D. T.; PRODHOM, B. et al. All-atom empirical potential for molecular modeling and dynamics studies of proteins. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 18, p. 3586–3616, 1998. DOI: 10.1021/jp973084f.

MAO, Q.; RAJABPOUR, S.; KOWALIK, M.; VAN DUIN, A. C. T. Predicting cost-effective carbon fiber precursors: Unraveling the functionalities of oxygen and nitrogen-containing groups during carbonization from ReaxFF simulations. **Carbon**, v. 159, p. 25–36, 2020. DOI: 10.1016/j.carbon.2019.12.008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.12.008>>.

MAO, Q.; VAN DUIN, A. C. T.; LUO, K. H. Formation of incipient soot particles from polycyclic aromatic hydrocarbons: A ReaxFF molecular dynamics study. **Carbon**, v. 121, p. 380–388, 2017. DOI: 10.1016/j.carbon.2017.06.009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2017.06.009>>.

MARKETS AND MARKETS. Gas Separation Membranes Market by Material Type (Polyimide & Polyaramide, PS, CA), Application (N2 Generation & O2 Enrichment, HR, CO2 removal, Vapor/Gas Separation, Vapor/Vapor Separation, AD), Module (SW, HF) and Region - Global Forecast to 2026. Hadapsar, Pune, Índia. Fevereiro 2022 Disponível em: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/gas-separation-membrane-market-50564392.html>. Acesso em: 10 mar. 2022.

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**, v. 30, n. 13, p. 2157–2164, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jcc.21224>

MATRANGA, K. R.; KARAVIAS, F.; STELLA, A.; SEGARRA, E. I.; THOMPSON, A.; ALLENDE, M.; GLANDT, E. D.; MYERS, A. L. Adsorb-Sim Modules for Simulation of Adsorption in Micropores: Activated Carbon, Zeolites, Silica and Random Media. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 80, n. C, p. 397–404, 1993. DOI: 10.1016/S0167-2991(08)63540-5.

MCCULLOCH, D.; MCKENZIE, D. Ab initio simulations of the structure of amorphous carbon. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 61, n. 3, p. 2349–2355, 2000. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.2349.

MCENANEY, Brian. Structure and bonding in carbon materials. In: Burchell, T. D. **Carbon Materials for advanced technologies**. Pergamon. 1999. p. 1-33, Cap. 1.

MCGREEVY, R. L.; PUSZTAI, L. Reverse Monte Carlo Simulation: A New Technique for the Determination of Disordered Structures. **Molecular Simulation**, v. 1, n. 6, p. 359–367, 1988. DOI: 10.1080/08927028808080958.

MLYNIEC, A.; EKIERT, M.; MORAWSKA-CHOCHOL, A.; UHL, T. Influence of density and environmental factors on decomposition kinetics of amorphous polylactide – Reactive molecular dynamics studies. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, v. 67, p. 54–61, 2016. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmgm.2016.04.010>

MONTGOMERY-WALSH, R.; NIMBALKAR, S.; BUNNELL, J.; GALINDO, S. L.; KASSEGNE, S. Molecular dynamics simulation of evolution of nanostructures and functional groups in glassy carbon under pyrolysis. **Carbon**, v. 184, p. 627–640, 2021. DOI: 10.1016/j.carbon.2021.08.070. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.08.070>>.

NIELSON, K. D.; VAN DUIN, A. C. T.; OXGAARD, J.; DENG, W. Q.; GODDARD, W. A. Development of the ReaxFF reactive force field for describing transition metal catalyzed reactions, with application to the initial stages of the catalytic formation of carbon nanotubes. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 109, n. 3, p. 493–499, 2005. DOI: 10.1021/jp046244d.

NIMBALKAR, S.; MONTGOMERY-WALSH, R.; BUNNELL, J.; GALINDO, S. L.; CARIAPPA, B. K.; GAUTAM, A.; ARVIZU, R.; YANG, S.; KASSEGNE, S. Carbon allotropes form a hybrid material: Synthesis, characterization, and molecular dynamics simulation of novel graphene-glassy carbon hybrid material. **Carbon**, v. 196, p. 1012–1023, 2022. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.05.049>

PAAJANEN, A.; VAARI, J. High-temperature decomposition of the cellulose molecule: a stochastic molecular dynamics study. **Cellulose**, v. 24, n. 7, p. 2713–2725, 2017. DOI: 10.1007/s10570-017-1325-7.

PALMER, J. C.; BRENNAN, J. K.; HURLEY, M. M.; BALBOA, A.; GUBBINS, K. E. Detailed structural models for activated carbons from molecular simulation. **Carbon**, v. 47, n. 12, p. 2904–2913, 2009. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.06.037. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2009.06.037>>.

PALMER, J. C.; GUBBINS, K. E. Atomistic models for disordered nanoporous carbons using reactive force fields. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 154, p. 24–37, 2012. DOI: 10.1016/j.micromeso.2011.08.017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.08.017>>.

PAN, Y.; HE, L.; WANG, W.; WANG, T.; YU, L. Zigzag pore based molecular simulation on the separation of CO₂/CH₄ mixture by carbon membrane. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 97, n. 3, p. 727–733, 2019. DOI: 10.1002/cjce.23235.

PIERSON, H. O. **Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes**. Noyes Publications, cap. 7, 1993.

PIKUNIC, J.; PELLENQ, R. J. M.; THOMSON, K. T.; ROUZAUD, J. N.; LEVITZ, P.; GUBBINS, K. E. Improved molecular models for porous carbons. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 132, p. 647–652, 2001. DOI: 10.1016/s0167-2991(01)82174-1.

PIKUNIC, J.; GUBBINS, K. E. Molecular dynamics simulations of simple fluids confined in realistic models of nanoporous carbons. **European Physical Journal E**, v. 12, n. 1, p. 35–40, 2003. DOI: 10.1140/epje/i2003-10052-4.

PLIMPTON, S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. **Journal of Computational Physics**, v. 117, n. 1, p. 1–19, mar. 1995. DOI: 10.1006/jcph.1995.1039. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002199918571039X>>.

QI, T.; BAUSCHLICHER, C. W.; LAWSON, J. W.; DESAI, T. G.; REED, E. J. Comparison of ReaxFF, DFTB, and DFT for Phenolic Pyrolysis. 1. Molecular Dynamics Simulations. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 117, n. 44, p. 11115–11125, 7 nov. 2013. DOI: 10.1021/jp4081096. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp4081096>>.

QIAN, H. J.; VAN DUIN, A. C. T.; MOROKUMA, K.; IRLE, S. Reactive molecular dynamics simulation of fullerene combustion synthesis: ReaxFF vs DFTB potentials. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 7, n. 7, p. 2040–2048, 2011. DOI: 10.1021/ct200197v.

RAHAMAN, M. S. A.; ISMAIL, A. F.; MUSTAFA, A. A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, n. 8, p. 1421–1432, 2007. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2007.03.023.

RAHNAMEH, A.; VAN DUIN, A. C. T. Reactive molecular dynamics simulation on the disintegration of Kapton, POSS polyimide, amorphous silica, and teflon during atomic oxygen impact using the reaxff reactive force-field method. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 118, n. 15, p. 2780–2787, 2014. DOI: 10.1021/jp4121029.

RAJABPOUR, S.; MAO, Q.; GAO, Z.; KHAJEH TALKHONCHEH, M.; ZHU, J.; SCHWAB, Y.; KOWALIK, M.; LI, X.; VAN DUIN, A. C. T. Low-temperature carbonization of polyacrylonitrile/graphene carbon fibers: A combined ReaxFF molecular dynamics and experimental study. **Carbon**, v. 174, p. 345–356, 2021. DOI: 10.1016/j.carbon.2020.12.038. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.12.038>>.

REHUB RESEARCH, Global Desalination Market by Regions, Technology, Application, Company Analysis, Forecast. Noida, Uttar Pradesh, Índia. 2021. Disponível em: <https://www.rehub.com/global-desalination-market-p.php>. Acesso em: 10 mar. 2022.

ROBESON, L. M. The upper bound revisited. **Journal of Membrane Science**, v. 320, n. 1–2, p. 390–400, 2008. DOI: 10.1016/j.memsci.2008.04.030.

RUNGTA, M.; WENZ, G. B.; ZHANG, C.; XU, L.; QIU, W.; ADAMS, J. S.; KOROS, W. J. Carbon molecular sieve structure development and membrane performance relationships. **Carbon**, v. 115, p. 237–248, 2017. DOI: 10.1016/j.carbon.2017.01.015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2017.01.015>>.

RUNGTA, M.; XU, L.; KOROS, W. J. Structure–performance characterization for carbon molecular sieve membranes using molecular scale gas probes. **Carbon**, v. 85, p. 429–442, 2015. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.01.008>

SAHA, B.; SCHATZ, G. C. Carbonization in polyacrylonitrile (PAN) based carbon fibers studied by reaxff molecular dynamics simulations. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 116, n. 15, p. 4684–4692, 2012. DOI: 10.1021/jp300581b.

SALLEH, W. N. W.; ISMAIL, A. F. Carbon hollow fiber membranes derived from PEI/PVP for gas separation. **Separation and Purification Technology**, v. 80, n. 3, p. 541–548, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.06.009>

SALLEH, W. N. W.; ISMAIL, A. F. Carbon membranes for gas separation processes: Recent progress and future perspective. **Journal of Membrane Science and Research**, v. 1, n. 1, p. 2–15, 2015. DOI: <https://dx.doi.org/10.22079/jmsr.2015.12301>.

SAUFI, S. M.; ISMAIL, A. F. Fabrication of carbon membranes for gas separation - A review. **Carbon**, v. 42, n. 2, p. 241–259, 2004. DOI: 10.1016/j.carbon.2003.10.022.

SEDIGH, M. G.; JAHANGIRI, M.; LIU, P. K. T.; SAHIMI, M.; TSOTSIS, T. T. Structural characterization of polyetherimide-based carbon molecular sieve membranes. **AIChE journal**, v. 46, n. 11, p. 2245–2255, 2000.

SEDIGH, M. G.; XU, L.; TSOTSIS, T. T.; SAHIMI, M. Transport and morphological characteristics of polyetherimide-based carbon molecular sieve membranes. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 38, n. 9, p. 3367–3380, 1999. DOI: 10.1021/ie9806592.

SEGARRA, E. I.; GLANDT, E. D. Model microporous carbons: microstructure, surface polarity and gas adsorption. **Chemical Engineering Science**, v. 49, n. 17, p. 2953–2965, 1994. DOI: 10.1016/0009-2509(94)E0113-5.

SENFLE, T. P.; HONG, S.; ISLAM, M. M.; KYLASA, S. B.; ZHENG, Y.; SHIN, Y. K.; JUNKERMEIER, C.; ENGEL-HERBERT, R.; JANIK, M. J.; AKTULGA, H. M.; VERSTRAELEN, T.; GRAMA, A.; VAN DUIN, A. C. T. The ReaxFF reactive force-field: Development, applications and future directions. npj **Computational Materials**, v. 2, n. November 2015, 2016. DOI: 10.1038/npjcompumats.2015.11. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/npjcompumats.2015.11>>.

SILVEIRA, J. F. R. V.; MUNIZ, A. R. Flexible carbon nanothread-based membranes with strain-dependent gas transport properties. **Journal of Membrane Science**, v. 585, n. March, p.

184–190, 2019. DOI: 10.1016/j.memsci.2019.05.025. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.05.025>>.

SINGH, R. **Membrane technology and engineering for water purification: application, systems design and operation**. Edição 2, Butterworth-Heinemann, 2014.

SKOULIDAS, A. I.; SHOLL, D. S. Transport Diffusivities of CH₄, CF₄, He, Ne, Ar, Xe, and SF₆ in Silicalite from Atomistic Simulations. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 19, p. 5058–5067, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp014279x>

SOARES MAIA, D. A.; DE OLIVEIRA, J. C. A.; TOSO, J. P.; SAPAG, K.; LÓPEZ, R. H.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE, C. L.; ZGRABLICH, G. Characterization of the PSD of activated carbons from peach stones for separation of combustion gas mixtures. **Adsorption**, v. 17, n. 5, p. 853–861, 2011. DOI: 10.1007/s10450-011-9344-4.

STEEL, K. M.; KOROS, W. J. An investigation of the effects of pyrolysis parameters on gas separation properties of carbon materials. **Carbon**, v. 43, n. 9, p. 1843–1856, 2005. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.02.028>

STRACHAN, A.; KOBER, E. M.; VAN DUIN, A. C. T.; OXGAARD, J.; GODDARD, W. A. Thermal decomposition of RDX from reactive molecular dynamics. **Journal of Chemical Physics**, v. 122, n. 5, 2005. DOI: 10.1063/1.1831277.

TENNEY, C. M.; LASTOSKIE, C. M. Molecular simulation of carbon dioxide adsorption in chemically and structurally heterogeneous porous carbons. **Environmental Progress**, v. 25, n. 4, p. 343–354, 2006. DOI: 10.1002/ep.10168.

THOMPSON, A. P.; AKTULGA, H. M.; BERGER, R.; BOLINTINEANU, D. S.; BROWN, W. M.; CROZIER, P. S.; IN 'T VELD, P. J.; KOHLMAYER, A.; MOORE, S. G.; NGUYEN, T. D.; SHAN, R.; STEVENS, M. J.; TRANCHIDA, J.; TROTT, C.; PLIMPTON, S. J. LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. **Computer Physics Communications**, v. 271, p. 108171, 2022. DOI: 10.1016/j.cpc.2021.108171. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108171>>.

THOMSON, K. T.; GUBBINS, K. E. Modeling structural morphology of microporous carbons by reverse Monte Carlo. **Langmuir**, v. 16, n. 13, p. 5761–5773, 2000. DOI: 10.1021/la991581c.

TOCCI, Elena; Alessio Caravella, Carmen Rizzuto, Giuseppe Barbieri, Young Moo Lee and Enrico Drioli. Modelling of Gas Separation in Thermally Rearranged Polymeric Membranes. In: Enrico Drioli, Giuseppe Barbieri, Adele Brunetti. **Membrane Engineering for the Treatment of Gases: Volume 1: Gas-separation Issues with Membranes** (ed. 2). 2017. pp. 1-27. Cap. 1. DOI: 10.1039/9781788010436-00001

TSENG, H. H.; SHIH, K.; SHIU, P. T.; WEY, M. Y. Influence of support structure on the permeation behavior of polyetherimide-derived carbon molecular sieve composite membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 405–406, p. 250–260, 2012. DOI: 10.1016/j.memsci.2012.03.014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2012.03.014>>.

VAN DUIN, A. C. T.; DASGUPTA, S.; LORANT, F.; GODDARD, W. A. ReaxFF: A reactive force field for hydrocarbons. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 105, n. 41, p. 9396–9409, 2001. DOI: 10.1021/jp004368u.

VASHISTH, A.; KOWALIK, M.; GERRINGER, J. C.; ASHRAF, C.; VAN DUIN, A. C. T.; GREEN, M. J. ReaxFF Simulations of Laser-Induced Graphene (LIG) Formation for Multifunctional Polymer Nanocomposites. **ACS Applied Nano Materials**, v. 3, n. 2, p. 1881–1890, 2020. DOI: 10.1021/acsanm.9b02524.

VIEIRA-LINHARES, A. M.; SEATON, N. A. Non-equilibrium molecular dynamics simulation of gas separation in a microporous carbon membrane. **Chemical Engineering Science**, v. 58, n. 18, p. 4129–4136, 2003. DOI: 10.1016/S0009-2509(03)00304-X.

VISHNYAKOV, A.; PIOTROVSKAYA, E. M.; BRODSKAYA, E. N. Capillary Condensation and Melting/Freezing Transitions for Methane in Slit Coal Pores. **Adsorption**, v. 4, n. 3–4, p. 207–224, 1998. DOI: 10.1023/a:1008873414503.

WU, Z.; LIU, Z.; WANG, W.; FAN, Y.; XU, N. Diffusion of H₂, CO, N₂, O₂ and CH₄ Through Nanoporous Carbon Membranes. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 16, n. 5, p. 709–714, 2008. DOI: 10.1016/S1004-9541(08)60144-5. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1004-9541\(08\)60144-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1004-9541(08)60144-5)>.

XING, X.; NIU, X.; LIU, Y.; YANG, C.; WANG, S.; LI, Y.; JING, X. In-depth understanding on the early stage of phenolic resin thermal pyrolysis through ReaxFF-molecular dynamics simulation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 186, 2021. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2021.109534.

XU, L.; TSOTSIS, T. T.; SAHIMI, M. Nonequilibrium molecular dynamics simulation of transport and separation of gases in carbon nanopores. I. Basic results. **The Journal of Chemical Physics**, v. 111, n. 7, p. 3252–3264, 1999. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.479663>

ZHENG, M.; WANG, Z.; LI, X.; QIAO, X.; SONG, W.; GUO, L. Initial reaction mechanisms of cellulose pyrolysis revealed by ReaxFF molecular dynamics. **Fuel**, v. 177, p. 130–141, 2016. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.03.008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2016.03.008>>.

ZHU, J.; GAO, Z.; KOWALIK, M.; JOSHI, K.; ASHRAF, C. M.; AREFEV, M. I.; SCHWAB, Y.; BUMGARDNER, C.; BROWN, K.; BURDEN, D. E.; ZHANG, L.; KLETT, J. W.; ZHIGILEI, L. V.; VAN DUIN, A. C. T.; LI, X. Unveiling Carbon Ring Structure

Formation Mechanisms in Polyacrylonitrile-Derived Carbon Fibers. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 11, n. 45, p. 42288–42297, 2019. DOI: 10.1021/acsami.9b15833.