

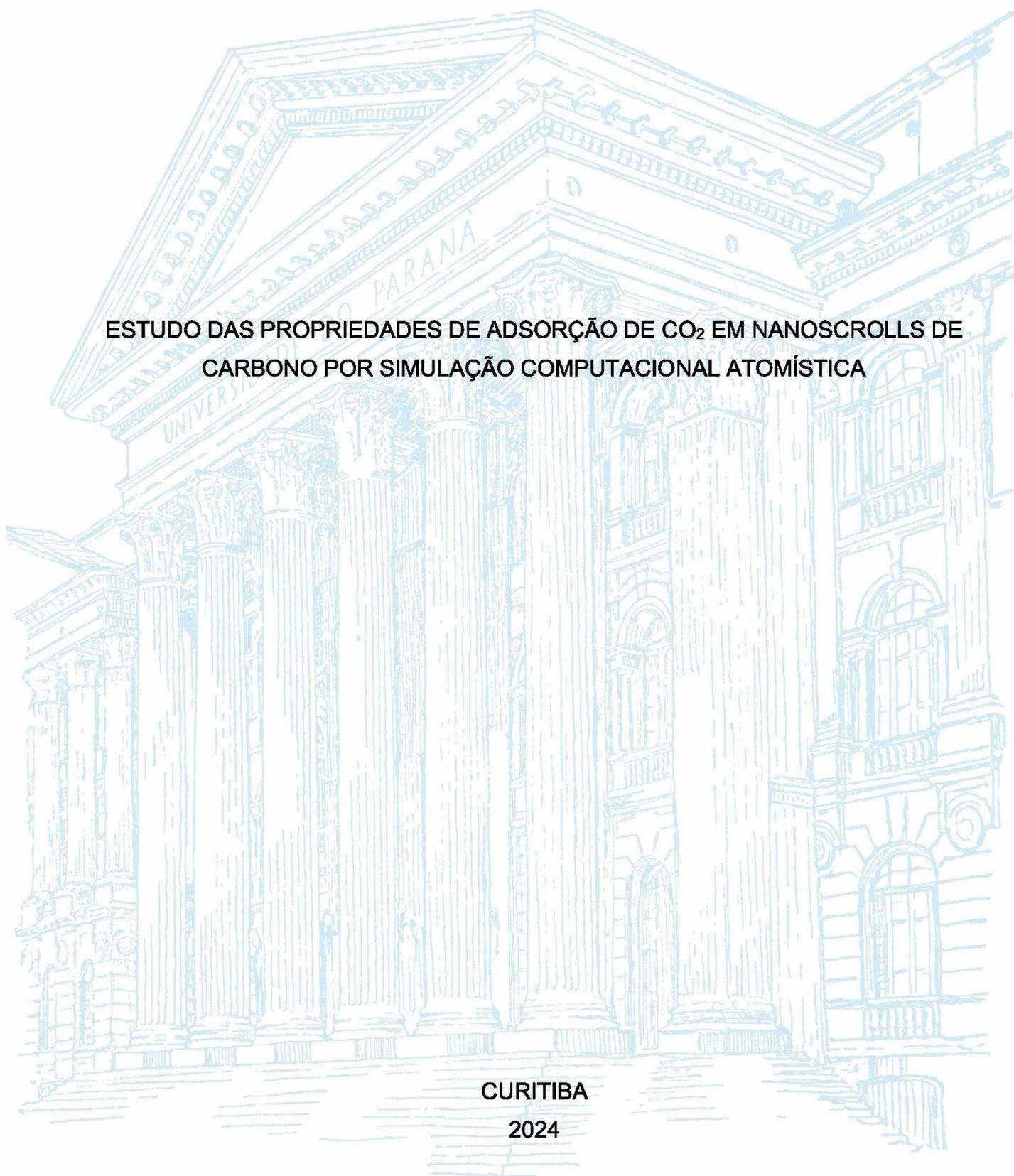
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

PEDRO DE CAMARGO MAZON

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub> EM NANOSCROLLS DE CARBONO POR SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL ATOMÍSTICA

CURITIBA

2024



PEDRO DE CAMARGO MAZON

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub> EM NANOSCROLLS DE  
CARBONO POR SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL ATOMÍSTICA

Dissertação apresentada como requisito parcial  
para a obtenção do título de Mestre em Física  
pelo Programa de Pós Graduação em Física  
do Setor de Exatas da Universidade Federal do  
Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Cristiano Francisco Woell-  
ner

CURITIBA

2024

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Mazon, Pedro de Camargo

Estudo das propriedades de adsorção de CO<sub>2</sub> em nanoscrolls de carbono por simulação computacional atomística / Pedro de Camargo Mazon. – Curitiba, 2024.

1 recurso on-line : PDF.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física.

Orientador: Cristiano Francisco Woellner

1. Gases – Adsorção. 2. Dinâmica molecular. 3. Nanoscrolls. 4. Dióxido de carbono. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Woellner, Cristiano Francisco. IV. Título.

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **PEDRO DE CAMARGO MAZON** intitulada: **"Estudo das propriedades de adsorção de CO<sub>2</sub> em nanoscrolls de carbono por simulação computacional atomística"** , sob orientação do Prof. Dr. **CRISTIANO FRANCISCO WOELLNER**, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua **APROVAÇÃO** no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 27 de Março de 2024.

Assinatura Eletrônica

27/03/2024 17:26:06.0

**CRISTIANO FRANCISCO WOELLNER**

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

28/03/2024 14:32:19.0

**DOUGLAS SOARES GALVÃO**

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS)

Assinatura Eletrônica

28/03/2024 11:27:27.0

**ISMAEL LEANDRO GRAFF**

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

## **AGRADECIMENTOS**

- Agradeço primeiramente à minha mãe Fabiana Maria de Camargo, ao meu pai Gerson Tadeu Mazon e à minha irmã Giulia de Camargo Mazon pelo apoio incondicional.
- Agradeço ao meu orientador professor Dr. Cristiano Francisco Woellner, cujo apoio e instrução foram determinantes para meu progresso acadêmico e pessoal desde a iniciação científica.
- agradeço aos meus amigos queridos pela amizade e parceria, em especial Aelton, José, Marcelo, Leonardo e Matheus, com quem divido cotidianamente as experiências da carreira acadêmica.
- Agradeço ao meu psicólogo Rafael, a quem considero um amigo, pelo apoio durante os anos.
- Agradeço aos meus colegas de grupo pelas discussões enriquecedoras.
- Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Paraná pela oportunidade, além de apoio e acolhimento institucional.
- Agradeço à agência de fomento à pesquisa Capes pelo suporte financeiro.

## RESUMO

Nanoscrolls são um grupo de nanoestruturas formadas pelo enrolamento de qualquer material bidimensional em uma forma cilíndrica, mantendo as extremidades abertas [1]. Alguns nanoscrolls de carbono demonstram alta performance como sorventes sólidos de CO<sub>2</sub> gerado em combustões, e o espaçamento entre camadas do nanoscroll parece ter influência sobre suas propriedades de adsorção [2]. Assim, como forma de promover a aplicação e desenvolvimento das ferramentas computacionais disponíveis para estudos de adsorção em nanomateriais porosos, este trabalho consiste na utilização de softwares-livres (*open-source* [3, 4]) na investigação do desempenho de nanoscrolls de carbono feitos a partir de três materiais bidimensionais (grafeno, grafino- $\alpha$  e grafidino- $\alpha$  [5, 6, 7]) na tarefa de armazenar gás de CO<sub>2</sub> por mecanismos de adsorção física. Técnicas de GCMC (Grão Canônico Monte Carlo) e MD (Dinâmica Molecular) são empregadas no cálculo da capacidade de retenção destas estruturas. O efeito do espaçamento entre camadas do nanoscroll na adsorção é investigado, assim como da relevância da topologia do material do qual o nanoscroll é feito. O estudo trata também do efeito que a temperatura tem sobre o processo e como é utilizada para possibilitar ciclos de adsorção utilizando o mesmo material. O trabalho apresentado nesta dissertação tem o objetivo de desenvolver uma metodologia computacional para estudos gerais de adsorção (baseada em ferramentas disponíveis), e a aplica no estudo do uso de sólidos para captura de CO<sub>2</sub> atmosférico, que é um gás do efeito estufa. Os resultados mostram que o nanoscroll de grafeno obtém maior capacidade de retenção de CO<sub>2</sub> para pressões até 1 atm, porém para pressões até 20 atm o grafidino- $\alpha$  obtém valores muito maiores. Além disso, foi visualizado que o espaçamento entre camadas de 7,3 Å para o grafeno maximiza a adsorção, e que para espaçamentos de 5 Å neste material a adsorção não é possível. O mesmo não ocorre para os outros materiais, pois a adsorção pode ser realizada dentro dos poros formados pelos anéis hexagonais de carbono, com o grafino- $\alpha$  obtendo as maiores capacidades de retenção para nanoscrolls com espaçamento de 5 Å e pressões até 1 atm. Comparando com outros materiais utilizados na captura de CO<sub>2</sub> como o Mg-MOF-74 [8], os nanoscrolls obtém resultados competitivos.

**Palavras-chaves:** Adsorção de gases. Nanoscrolls. Dinâmica molecular

## ABSTRACT

Nanoscrolls are a group of nanostructures created by rolling-up any bidimensional material into a cylinder, keeping open extremities [1]. Some carbon nanoscrolls have shown high performance as solid sorbents of post-combustion CO<sub>2</sub>, and the interlayer spacing seem to have influence over the adsorption properties [2]. Therefore, aiming to promote application and further development of available tool for studies onto adsorption in porous nanomaterials, this work consists of the utilization of open-source software [3, 4] on the investigation of the CO<sub>2</sub> physical adsorption on carbon nanoscrolls made out of three bidimensional materials (graphene,  $\alpha$ -graphyne and  $\alpha$ -graphdiyne [5, 6, 7]). GCMC (Grand Canonical Monte Carlo) and MD (Molecular Dynamics) techniques are employed for uptake capacity calculation of these structures. Interlayer spacing's influence over adsorption properties is investigated, alongside the relevance of the nanoscroll materials' topologies. Also, the study covers the effect of temperature over the process, and how it is used to allow adsorption cycles for the same material. The work presented on this dissertation has the objective of developing a computational methodology (based on available tools) for general adsorption studies, and applies it to the study of solid sorbents of CO<sub>2</sub>, which is a greenhouse gas. Results show that the graphene nanoscroll achieves the highest uptake capacities for pressures up to 1 atm, but  $\alpha$ -graphdiyne has the highest values for pressures up to 20 atm. Also, 7.3 Å interlayer spacing has shown, for graphene, to maximize adsorption, and for 5 Å interlayer spacing adsorption is not possible in this material. The same has not been observed for the other materials, as gas is able to adsorb inside the pores generated by the hexagonal carbon rings, with  $\alpha$ -graphyne reaching the highest uptake capacities for 5 Å interlayer and pressures up to 1 atm. Comparing to benchmark materials on CO<sub>2</sub> capture such as Mg-MOF-74 [8], nanoscrolls have competitive results

**Key-words:** Gas adsorption. Nanoscrolls. Molecular dynamics

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Rede cristalina hexagonal (esquerda) e sua primeira zona de Brillouin (direita). Retirado de [9]. . . . .	11
Figura 2 – Os grafinos e grafidinos podem ser considerados como alterações da folha de grafeno, onde ligações triplas entre carbonos (nomeadas grupos acetilênicos) são adicionadas entre os anéis benzênicos. A hibridização obtida desta forma é $sp$ e $sp^2$ . A disposição destes grupos na folha pode ser feita de diversas maneiras, constituindo assim famílias de materiais. O número de grupos acetilênicos entre anéis diferencia as famílias grafino (1 grupo) e grafidino (dois grupos), sendo possível criar materiais com correntes de grupo acetilênicos maiores ainda (grafino- $n$ ). Adaptado de [7]. . . . .	12
Figura 3 – Representação ilustrativa de um nanoscroll de grafeno. Esta nanoestrutura é formada pelo enrolamento de uma folha de grafeno ao redor de um eixo, formando um cilindro semelhante a um nanotubo de múltiplas camadas, mas com a diferença de que as extremidades da folha não são fixadas no processo. Retirado de [10]. . . . .	13
Figura 4 – Representação da formação de um nanoscroll de grafeno. (a) A folha de grafeno aberta com dimensões $L \times W$ . (b) A vista superior do enrolamento da folha de grafeno na forma cilíndrica de um nanoscroll. O comprimento do nanoscroll $W$ vem da largura da folha original. (c) A perspectiva lateral do nanoscroll, evidenciando o enrolamento que segue uma espiral de Arquimedes (ver Fig. 5) com espaçamento entre cada camada $H$ constante. O nanoscroll ilustrado nesta imagem tem raio interno $r_0 = 0$ . . . . .	15
Figura 5 – Curva da espiral de Arquimedes para a equação (2.1). Adaptado de [1]. . . . .	16
Figura 6 – Três topologias diferentes para nanoscrolls de grafeno formados a partir folhas com comprimento $L = 200 \text{ \AA}$ (raio interno $r_0 = 0$ para os três exemplos). Os <i>interlayers</i> $H_1$ , $H_2$ e $H_3$ resultam em estruturas com número de voltas diferente para cada um. . . . .	17

Figura 7 – Variação na energia total (relativa a uma folha plana) durante o enrolamento de uma folha de grafeno na forma de um nanoscroll. A energia elástica $E_{Bend}$ (oriunda da torção da folha) e energia de Van der Waals $E_{VDW}$ (oriunda da interação entre camadas consecutivas do enrolamento) são mostradas no gráfico interno. O ponto 8 indica o valor da barreira energética que deve ser superada por qualquer processo de formação. O ponto 10 indica o equilíbrio entre as energias atrativas e repulsivas, e é a posição de conforto do nanoscroll. Como a energia total neste ponto é menor do que a energia da folha aberta, o nanoscroll pode ser visto como a conformação mais estável. Retirado de [10]. . . . .	18
Figura 8 – Representação de duas rotas experimentais diferentes utilizadas na formação de nanoscrolls de grafeno. A) O grafite é intercalado com compostos de potássio e então as folhas de grafeno são esfoliadas via solventes aquosos. A solução então é sonicada e resultando na formação dos nanoscrolls. B) O grafeno é mecanicamente esfoliado e colocado sobre um substrato de $SiO_2$ . Uma solução de água e álcool isopropílico é pingada sobre a folha e o sistema é deixado para secar. Após a evaporação da solução, nanoscrolls se formaram espontaneamente. Reetirado de [1]. . . . .	20
Figura 9 – Representação ilustrativa dos processos de adsorção e dessorção no qual partículas aderem a um sólido . . . . .	21
Figura 10 – Gráfico qualitativo da quantidade de gás adsorvido um sólido em função da pressão. É ilustrado o efeito que a temperatura tem sobre a adsorção, visto que as capacidades de retenção diminui para temperaturas maiores. . . . .	22
Figura 11 – Classificação IUPAC das isotermas para a quantidade de gás adsorvido em função da pressão ( <i>relative pressure</i> aqui se refere à pressão relativa $x = \frac{P_0}{P}$ , onde $P_0$ é a pressão para a qual se atinge a saturação). Retirado de [24]. . . . .	23
Figura 12 – Representação ilustrativa dos sítios de adsorção de acordo com o modelo de Langmuir. Cada um dos $m$ sítios comporta apenas uma partícula adsorvida, formando assim uma camada de adsorção sobre o substrato. . . . .	24

Figura 13 – Representação ilustrativa dos $m$ sítios de adsorção de acordo com o modelo BDDT. Cada sítio comporta um número $n_{max}$ próprio de partículas adsorvidas. A adsorção pode ser feita de baixo para cima ou de cima para baixo no sítios, e partículas podem aderir diretamente ao substrato ou então sobre uma partícula já alojada, criando assim camadas de adsorção. Adaptado de [25]. . . . .	25
Figura 14 – Registro da temperatura média global ao longo dos anos. Retirado de [31]. . . . .	27
Figura 15 – Representação das trocas de partículas entre reservatório (volume $V_0 - V$ ) e sistema (volume $V$ ). Retirado de [32]. . . . .	30
Figura 16 – Representação ilustrativa da ligação química descrita pelo campo de força. . . . .	34
Figura 17 – Representação ilustrativa da ligação angular entre dois átomos descrita pelo campo de força. . . . .	34
Figura 18 – Representação ilustrativa da torção rotacional de uma ligação química, conforme descrito pelo campo de força. . . . .	35
Figura 19 – Representação ilustrativa da torção imprópria, associada a dois planos definidos por um conjunto de quatro átomos interconectados. . . . .	35
Figura 20 – Representação ilustrativa das interações a distância modeladas pelo campo de força. . . . .	36
Figura 21 – Comparação entre os diferentes materiais estudados neste trabalho (Topo) grafeno, (Meio) grafino- $\alpha$ e (Final) grafidino- $\alpha$ . As imagens estão em escala entre si (para comparação, a ligação entre dois átomos de carbono no grafeno é de 1,42 Å de comprimento). . . . .	39
Figura 22 – Visão lateral dos modelos nanoscroll e multicamada (esquerda). O modelo multicamada foi criado com o objetivo de reproduzir (mediante aplicação de condições de contorno periódicas) o empilhamento de camadas de material que surgem com o enrolamento. Para cada material estudado, quatro sistemas com diferentes espaçamentos foram criados (direita). . . . .	41
Figura 23 – Mediante aplicação de condições periódicas nas paredes da caixa de simulação, o modelo multicamada replica um empilhamento infinito de folhas infinitamente largas. (a) O sistema e suas imagens geradas nas direções horizontais $x$ e $y$ . (b) O sistema e suas imagens geradas na direção vertical $z$ . . . . .	43

Figura 24 – Representação esquemática da ordem de operações durante uma simulação de GCMC de acordo com a metodologia construída neste trabalho. Em vermelho é o passo de Monte Carlo, e em azul é a integração temporal das equações de movimento, ou seja, o passo de dinâmica molecular. . . . .	45
Figura 25 – Coeficientes calculados por Spycher <i>et al.</i> para gases puros de H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub> (retirado de [54]). Estes coeficientes devem ser substituídos na equação (3.31). . . . .	45
Figura 26 – (Topo) Resultado de uma simulação de GCMC para o nanoscroll de grafeno com 10,0 Å de espaçamento entre camadas, a 20 atm e 287 K. (Meio) <i>Snapshot</i> do passo inicial da simulação para o sistema mencionado. (Final) <i>Snapshot</i> do passo final da simulação para o sistema mencionado. . . . .	48
Figura 27 – Isotermas da capacidade de retenção como função da pressão para o grafeno (resultados para simulações utilizando o sistema de multicamada). As imagens (a), (b) e (c) mostram resultados até 20 atm com temperaturas 287, 300 e 313 K respectivamente. as imagens (d), (e) e (f) mostram as isotermas (a), (b) e (c) até 1 atm, respectivamente. Cada curva é colorida em referência a um valor de <i>interlayer</i> . Os eixos verticais dos gráficos da coluna esquerda são diferentes dos da coluna direita. As atmras de erro podem ser menores que os símbolos dos gráficos. . . . .	53
Figura 28 – Isotermas da capacidade de retenção como função da pressão para o grafeno (resultados para simulações utilizando o sistema de nanoscroll). As imagens (a), (b) e (c) mostram resultados até 20 atm com temperaturas 287, 300 e 313 K respectivamente. as imagens (d), (e) e (f) mostram as isotermas (a), (b) e (c) até 1 atm, respectivamente. Cada curva é colorida em referência a um valor de <i>interlayer</i> . Os eixos verticais dos gráficos da coluna esquerda são diferentes dos da coluna direita. . . . .	54
Figura 29 – Isotermas da capacidade de retenção como função da pressão para o grafino- $\alpha$ (resultados para simulações utilizando o sistema de multicamada). As imagens (a), (b) e (c) mostram resultados até 20 atm com temperaturas 287, 300 e 313 K respectivamente. as imagens (d), (e) e (f) mostram as isotermas (a), (b) e (c) até 1 atm, respectivamente. Cada curva é colorida em referência a um valor de <i>interlayer</i> . Os eixos verticais dos gráficos da coluna esquerda são diferentes dos da coluna direita. . . . .	55

<p>Figura 30 – Isotermas da capacidade de retenção como função da pressão para o grafino-<math>\alpha</math> (resultados para simulações utilizando o sistema de nanoscroll). As imagens (a), (b) e (c) mostram resultados até 20 atm com temperaturas 287, 300 e 313 K respectivamente. as imagens (d), (e) e (f) mostram as isotermas (a), (b) e (c) até 1 atm, respectivamente. Cada curva é colorida em referência a um valor de <i>interlayer</i>. Os eixos verticais dos gráficos da coluna esquerda são diferentes dos da coluna direita. . . . .</p>	56
<p>Figura 31 – Isotermas da capacidade de retenção como função da pressão para o grafidino-<math>\alpha</math> (resultados para simulações utilizando o sistema de multicamada). As imagens (a), (b) e (c) mostram resultados até 20 atm com temperaturas 287, 300 e 313 K respectivamente. as imagens (d), (e) e (f) mostram as isotermas (a), (b) e (c) até 1 atm, respectivamente. Cada curva é colorida em referência a um valor de <i>interlayer</i>. Os eixos verticais dos gráficos da coluna esquerda são diferentes dos da coluna direita. . . . .</p>	57
<p>Figura 32 – Isotermas da capacidade de retenção como função da pressão para o grafidino-<math>\alpha</math> (resultados para simulações utilizando o sistema de nanoscroll). As imagens (a), (b) e (c) mostram resultados até 20 atm com temperaturas 287, 300 e 313 K respectivamente. as imagens (d), (e) e (f) mostram as isotermas (a), (b) e (c) até 1 atm, respectivamente. Cada curva é colorida em referência a um valor de <i>interlayer</i>. Os eixos verticais dos gráficos da coluna esquerda são diferentes dos da coluna direita. . . . .</p>	58
<p>Figura 33 – <i>Snapshots</i> de simulações para o grafeno a 1 atm e 313 K. O caso superior é de uma simulação para o sistema multicamada com espaçamento entre camadas de 10 Å, e a figura de baixo é para o espaçamento de 7,3 Å. na figura de cima, é possível ver que surgem duas camadas e CO<sub>2</sub> adsorvido, enquanto na de baixo há apenas uma camada. . . . .</p>	59
<p>Figura 34 – <i>Snapshots</i> de simulações para grafino-<math>\alpha</math> (esquerda) e grafidino (direita) utilizando modelos multicamada com 5 Å de espaçamento. É possível ver que o grafino-<math>\alpha</math> retém muito mais CO<sub>2</sub> do que o grafidino, apesar de que este último tenha mais regiões possíveis para ocorrer adsorção. . . . .</p>	59

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>11</b>
1.1	OBJETIVOS DO TRABALHO	13
<b>2</b>	<b>REVISÃO TEÓRICA</b>	<b>15</b>
2.1	NANOSCROLLS	16
2.1.1	Topologia	16
2.1.2	Formação	18
2.2	PROCESSOS DE ADSORÇÃO	20
2.2.1	Isotermas de adsorção (IUPAC)	22
2.3	CAPTURA DE CO <sub>2</sub> ATMOSFÉRICO	25
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>28</b>
3.1	MONTE CARLO	28
3.1.1	Amostragem por Importância e o Método de Metropolis	29
3.1.2	Grão canônico Monte Carlo	30
3.2	DINÂMICA MOLECULAR	31
3.2.1	Definição do sistema	32
3.2.2	Campos de força	33
3.2.3	Cálculo da força	36
3.2.4	Integração temporal	37
3.3	MATERIAIS 2D DE CARBONO	38
3.4	IMPLEMENTAÇÃO COMPUTACIONAL	40
3.4.1	Modelo Multicamada	41
3.4.2	Parametrização dos potenciais	42
3.4.3	Procedimentos experimentais	44
<b>4</b>	<b>RESULTADOS</b>	<b>47</b>
4.1	PREENCHIMENTO DAS ESTRUTURAS	47
4.2	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	47
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>60</b>
5.1	TRABALHOS FUTUROS	61
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>62</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Obtido a partir da esfoliação do grafite, o grafeno isolado na forma de uma única folha de espessura monoatômica foi responsável pelo prêmio Nobel de física de 2010 [5]. Este material foi caracterizado como o primeiro material bidimensional (2D) a ter sido sintetizado com sucesso. Sendo constituído por uma rede hexagonal de átomos de carbono (figura 1) onde a hibridização  $sp^2$  entre um orbital  $s$  e dois orbitais  $p$  formam uma estrutura trigonal plana com ligação  $\sigma$  entre átomos de carbono separados por  $1,42 \text{ \AA}$ , pode ser compreendida como uma rede de anéis aromáticos conectados uns aos outros, sem presença de hidrogênio [9]. Devido a sua estrutura eletrônica, o grafeno possui propriedades estruturais e de condução elétrica sem igual dentre os materiais na sua escala. A descoberta deste material, bem como sua síntese, foram importantes para o avanço da pesquisa na área de nanomateriais, pois incentivaram não apenas a busca por aplicações das propriedades do grafeno em novas tecnologias, mas também o desenvolvimento e interesse em novos materiais 2D.

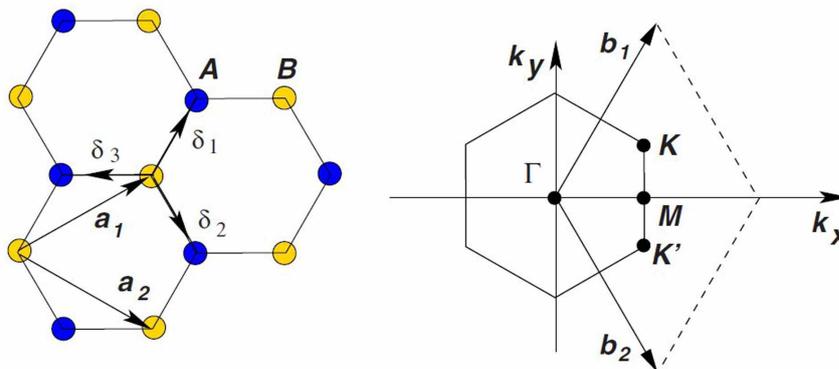


FIGURA 1 – Rede cristalina hexagonal (esquerda) e sua primeira zona de Brillouin (direita). Retirado de [9].

Em razão da flexibilidade com que o carbono é capaz de realizar ligações, torna-se possível especular sobre inúmeras estruturas com redes cristalinas diferentes baseadas neste elemento, com igualmente grande variedade de propriedades físicas. No âmbito dos materiais 2D, duas famílias de materiais baseados em carbono são propostas: os grafinos [6] e grafidinos [7]. Tratam-se de estruturas similares ao grafeno, porém com grupos acetilênicos entre os anéis aromáticos (figura 2). Estes grupos acetilênicos são carbonos que fazem ligação tripla entre si, e seu nome vem da

semelhança com a molécula do acetileno. As famílias grafinos e grafidinos diferem-se uma da outra pelo número de grupos acetilênicos consecutivos entre carbonos, sendo um grupo para os grafinos e dois para os grafidinos. A disposição dos grupos acetilênicos na folha do material pode ser feita de mais de uma maneira, configurando assim os membros de cada família para cada configuração diferente.

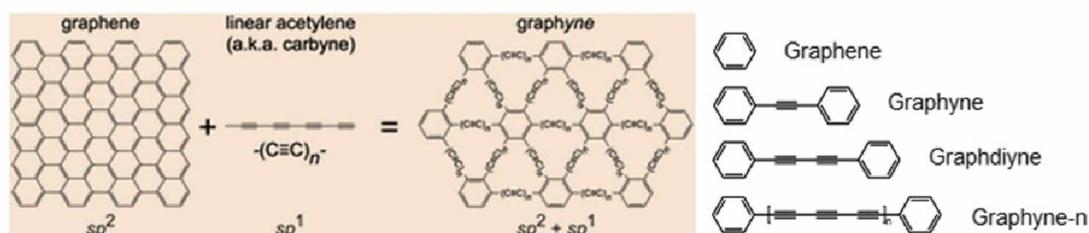


FIGURA 2 – Os grafinos e grafidinos podem ser considerados como alterações da folha de grafeno, onde ligações triplas entre carbonos (nomeadas grupos acetilênicos) são adicionadas entre os anéis benzênicos. A hibridização obtida desta forma é  $sp$  e  $sp^2$ . A disposição destes grupos na folha pode ser feita de diversas maneiras, constituindo assim famílias de materiais. O número de grupos acetilênicos entre anéis diferencia as famílias grafino (1 grupo) e grafidino (dois grupos), sendo possível criar materiais com correntes de grupo acetilênicos maiores ainda (grafino-n). Adaptado de [7].

Das diversas aplicações possíveis para materiais 2D, a formação de nanoscrolls está dentre aquelas que são capazes de reconfigurar as propriedades típicas do material [1] (figura 3). O nanoscroll é formado pelo enrolamento da folha de um material 2D ao redor de um eixo, obtendo-se uma estrutura cilíndrica que se assemelha ao nanotubo, porém com a vista de perfil que segue a curva de uma espiral arquimediana. Feito esse processo, a estrutura obtida é extremamente estável devido à interação de Van der Waals entre camadas consecutivas do enrolamento [10]. Esta interação é tão forte que se torna dominante sobre a força elástica que age para abrir novamente a folha durante a síntese de nanoscrolls, visto que havendo contato superficial suficiente entre duas camadas durante o processo de formação, o enrolamento procede de forma espontânea.

O nanoscroll é uma estrutura que permite alguma dinâmica. Como as extremidades da folha não são fixas no enrolamento, é topologicamente possível alterar-se o diâmetro ou o espaçamento entre camadas [11, 12]. Assim sendo, torna-se um material de interesse para engenharia em nanoescala, pois a princípio pode ser ajustada para melhor desempenho em aplicações propostas para o material.

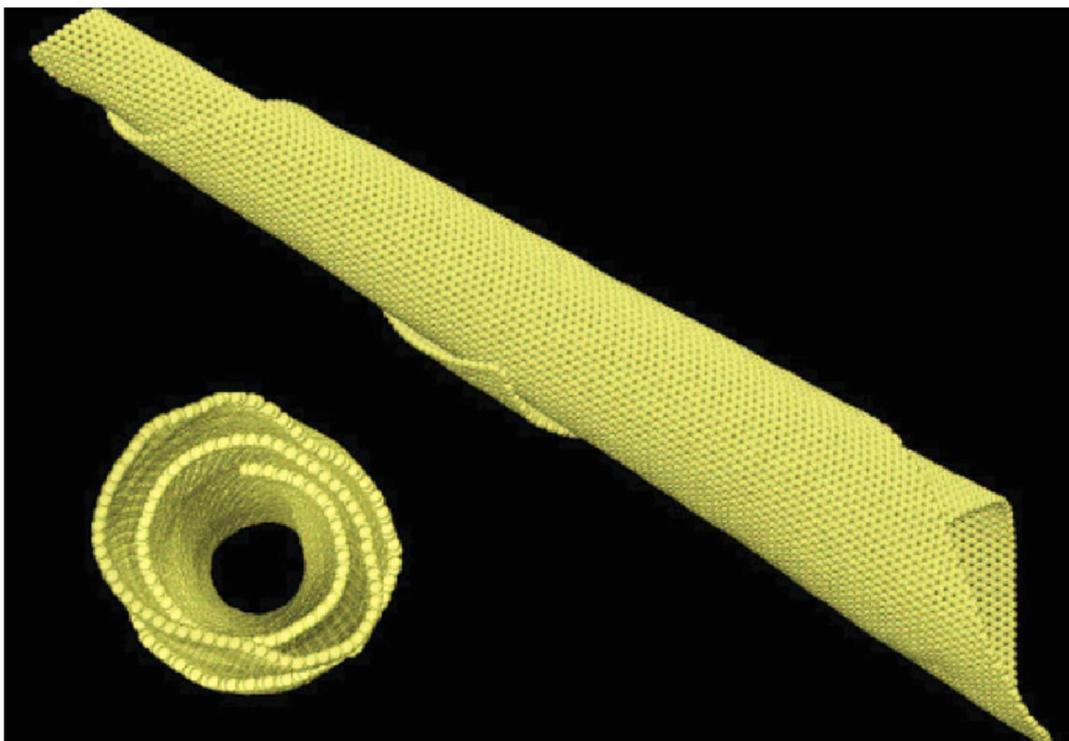


FIGURA 3 – Representação ilustrativa de um nanoscroll de grafeno. Esta nanoestrutura é formada pelo enrolamento de uma folha de grafeno ao redor de um eixo, formando um cilindro semelhante a um nanotubo de múltiplas camadas, mas com a diferença de que as extremidades da folha não são fixadas no processo. Retirado de [10].

Uma aplicação pouco explorada para nanoscrolls é a de dispositivos sólidos para captura de  $\text{CO}_2$  gerado em combustões. Esta aplicação está associada à área de pesquisa sobre mudanças climáticas, pois o  $\text{CO}_2$  é um gás do efeito estufa. Retirada de  $\text{CO}_2$  da atmosfera é uma rota explorada como alternativa para mitigação das alterações ambientais causadas pela queima de combustíveis fósseis, onde o gás é capturado e armazenado posteriormente. O uso de materiais sólidos nesta tarefa propõe vantagens de baixo gasto energético no processo de preenchimento e esvaziamento dos materiais, sendo portanto reutilizáveis.

Conforme demonstrado por Daff *et al.* [2] pelo uso de simulações computacionais, nanoscrolls podem ter desempenhos muito competitivos nesta área. Com nanoscrolls formados a partir de diferentes materiais, foi mostrado que devido a sua topologia ajustável, nanoscrolls podem ser excelentes materiais para captura e armazenamento de  $\text{CO}_2$ .

## 1.1 OBJETIVOS DO TRABALHO

O trabalho apresentado nesta dissertação tem como objetivo a construção de uma metodologia computacional baseada em softwares de livre-acesso (*open-source*)

para estudos de adsorção. Esta metodologia realiza simulações de Monte Carlo (MC) e dinâmica molecular (MD do inglês *molecular dynamics*) sobre átomos e moléculas de um sistema definido. A metodologia desenvolvida é generalista e pode ser aplicada a diversos casos de estudo associados à adsorção. Neste trabalho, ela é aplicada à investigação de adsorção de CO<sub>2</sub> em nanoscrolls de carbono.

A investigação sobre as propriedades de captura de CO<sub>2</sub> em nanoscrolls de carbono foi feita através da variação da temperatura e pressão, para nanoscrolls formados a partir de grafeno, grafino- $\alpha$  e grafidino- $\alpha$ . Estes materiais foram escolhidos pela semelhança de sua topologia, pois os três são constituídos de redes de anéis hexagonais de carbono interconectados, com a diferença entre eles sendo a do diâmetro dos anéis de cada um. Assim, foi investigado o efeito que estes anéis tem de agir como poros para a adsorção de CO<sub>2</sub>, e como os tamanhos diferentes dos anéis podem influenciar na adsorção do gás. Associado a isso, a alteração da topologia nos nanoscrolls (feita pela variação do espaçamento entre camadas, ver Capítulo 2) também tem efeito sobre a adsorção, e a investigação feita aqui também explora este conceito. Nanoscrolls com diferentes espaçamentos entre camadas (*interlayers*) foram investigados para cada material, trazendo assim uma visualização dos efeitos que a variação deste parâmetro também tem sobre a adsorção.

Os próximos capítulos deste texto se aprofundarão nos fundamentos teóricos relacionados às simulações e aos materiais mencionados, bem como ao processo de adsorção de gases por sólidos, além de descrever os procedimentos experimentais realizados e debater os resultados obtidos.

No Capítulo 2 são apresentados com mais profundidade as estruturas dos nanoscrolls, como são formados e como é a topologia destas estruturas. Também é feita uma revisão sobre isotermas de adsorção e como estas curvas estão relacionadas à captura de gases por sólidos porosos. Além disso, é feita uma contextualização sobre CO<sub>2</sub>, aquecimento global e uso de materiais sólidos na captura deste gás da atmosfera.

O Capítulo 3 apresenta a metodologia que foi desenvolvida e utilizada para se realizar as simulações. Os conceitos teóricos de simulações de MD e MC são explicados, assim como a forma com que foram implementados computacionalmente aqui. Este capítulo também apresenta os materiais bidimensionais (2D) que são estudados, e como os modelos computacionais dos nanoscrolls são criados para as simulações.

O Capítulo 4 apresenta os resultados obtidos pelas simulações e faz as devidas análises e discussões.

O capítulo 5 conclui o trabalho e conta também com uma sessão onde se explora possíveis rotas para se expandir esta investigação com trabalhos futuros.

## 2 REVISÃO TEÓRICA

Este capítulo fará a conceitualização necessária para compreender-se o processo de adsorção de  $\text{CO}_2$  por nanoscrolls de carbono. Para tanto, as três sessões que a seguir contém revisões teóricas e bibliográficas sobre nanoscrolls, processos de adsorção e captura de  $\text{CO}_2$  atmosférico.

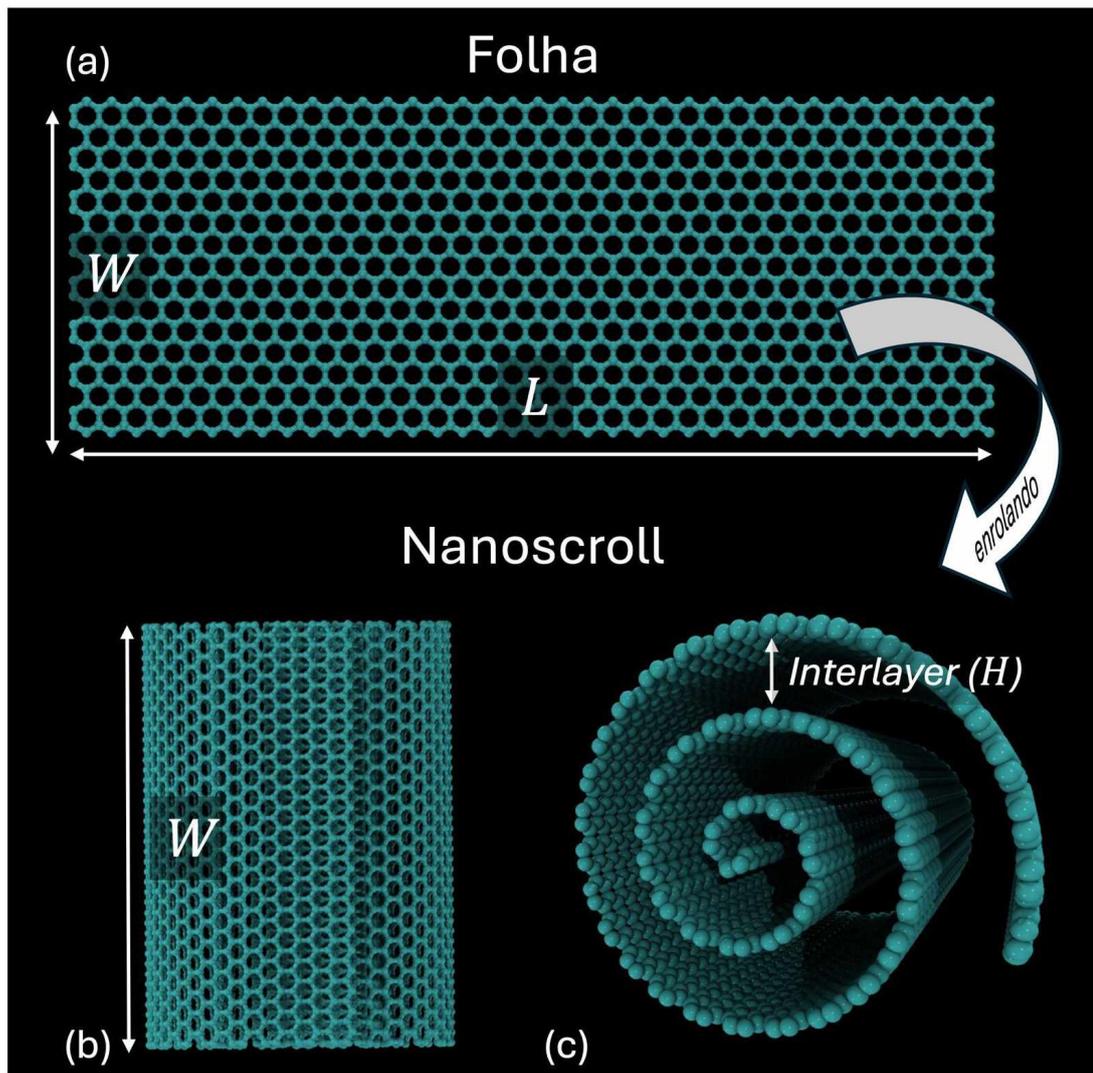


FIGURA 4 – Representação da formação de um nanoscroll de grafeno. (a) A folha de grafeno aberta com dimensões  $L \times W$ . (b) A vista superior do enrolamento da folha de grafeno na forma cilíndrica de um nanoscroll. O comprimento do nanoscroll  $W$  vem da largura da folha original. (c) A perspectiva lateral do nanoscroll, evidenciando o enrolamento que segue uma espiral de Arquimedes (ver Fig. 5) com espaçamento entre cada camada  $H$  constante. O nanoscroll ilustrado nesta imagem tem raio interno  $r_0 = 0$ .

## 2.1 NANOSCROLLS

### 2.1.1 Topologia

Nanoscrolls são estruturas formadas a partir de um material 2D que é enrolado ao redor de um eixo (Figura 4). O enrolamento é feito de forma que obtém-se uma conformação cilíndrica, semelhante a um nanotubo de múltiplas camadas, porém as extremidades da folha são mantidas abertas durante o enrolamento (a estrutura final lembra um rocambole).

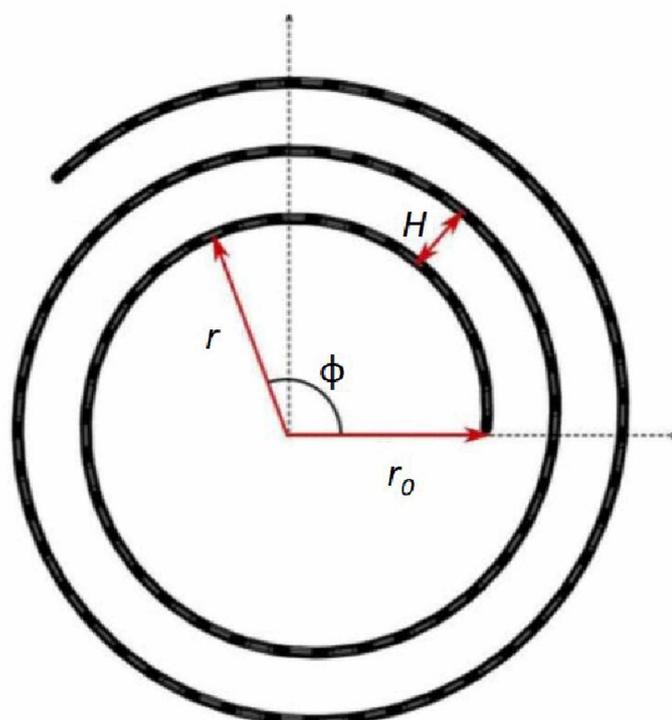


FIGURA 5 – Curva da espiral de Arquimedes para a equação (2.1). Adaptado de [1].

A vista lateral de um nanoscroll evidencia sua estrutura espiralada. Devido às interações de Van der Waals entre as camadas de material enrolado, o nanoscroll mantém o espaçamento entre elas constante. Topologicamente, o nanoscroll pode ser descrito como folhas 2D enroladas na forma de uma espiral de Arquimedes. Assim sendo, o conjunto de pontos  $\{r, \phi\}$  que compõe a curva de uma espiral arquimediana pode ser obtida em coordenadas polares pela expressão (ver Figura 5)[1]:

$$r(\phi) = r_0 + \frac{H}{2\pi}\phi \quad (2.1)$$

onde  $r_0$  é o raio interno da espiral e  $H$  é a distância entre camadas (*interlayer*). A partir da expressão (2.1), é possível obter-se o comprimento  $L$  do arco da espiral de Arquimedes entre as posições  $\phi_1$  e  $\phi_2$ :

$$L = \frac{H}{2} \left[ \phi \sqrt{1 + \phi^2} + \ln(\phi + \sqrt{1 + \phi^2}) \right]_{\phi_1}^{\phi_2}. \quad (2.2)$$

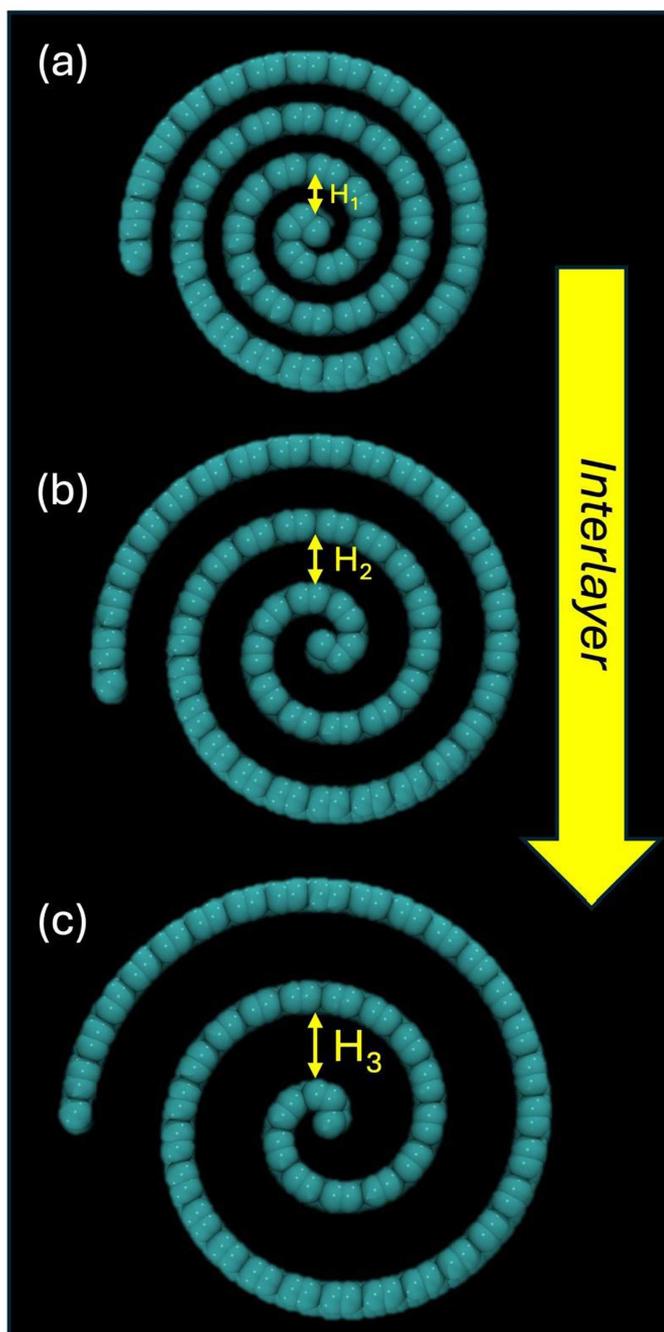


FIGURA 6 – Três topologias diferentes para nanoscrolls de grafeno formados a partir folhas com comprimento  $L = 200 \text{ \AA}$  (raio interno  $r_0 = 0$  para os três exemplos). Os *interlayers*  $H_1$ ,  $H_2$  e  $H_3$  resultam em estruturas com número de voltas diferente para cada um.

Utilizando as equações (2.1) e (2.2) é possível se determinar a topologia do nanoscroll. O comprimento da folha  $L$  e o *interlayer*  $H$  determinam univocamente o número de voltas da estrutura. A Figura 6 mostra três exemplos de nanoscrolls formados a partir de uma folhas de 200 Å, cada um com um valor de  $H$  diferente (e com raio interno  $r_0 = 0$ ). Fica evidente que ao se variar este valor, mantendo  $L$  fixo, o número de voltas muda. Na sessão de Implementação Computacional do Capítulo 3, esta discussão será retomada ao se apresentar os modelos para nanoscrolls utilizados neste trabalho (ver Modelo de Dupla-camada).

A possibilidade de se alterar a topologia do nanoscroll é o que o difere de nanotubos convencionais. Experimentalmente, o espaçamento entre camadas pode ser alterado pela introdução de defeitos na folha [13] ou pela funcionalização do material [12, 14]. Além disso, já foi possível mostrar teoricamente que alguns nanoscrolls de grafino são capazes de alterar seu diâmetro quando aquecidos a altas temperaturas [11].

### 2.1.2 Formação

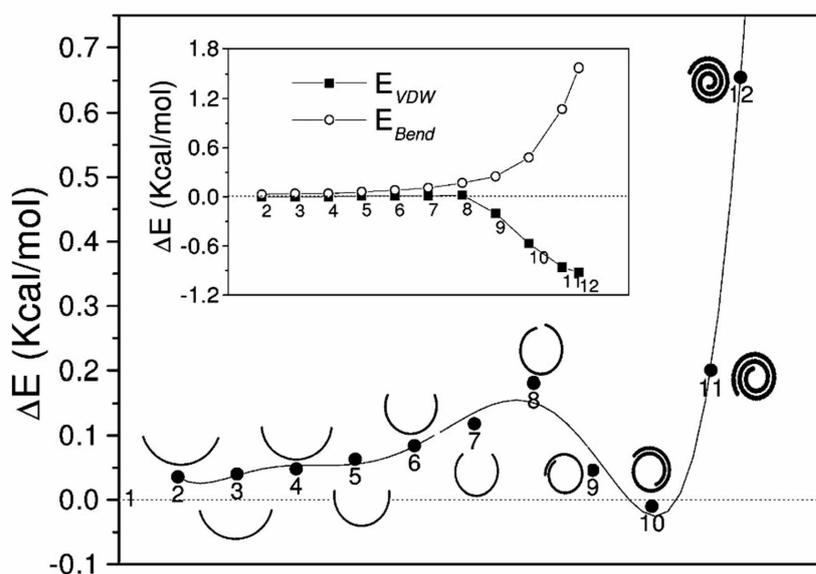


FIGURA 7 – Variação na energia total (relativa a uma folha plana) durante o enrolamento de uma folha de grafeno na forma de um nanoscroll. A energia elástica  $E_{Bend}$  (oriunda da torção da folha) e energia de Van der Waals  $E_{VDW}$  (oriunda da interação entre camadas consecutivas do enrolamento) são mostradas no gráfico interno. O ponto 8 indica o valor da barreira energética que deve ser superada por qualquer processo de formação. O ponto 10 indica o equilíbrio entre as energias atrativas e repulsivas, e é a posição de conforto do nanoscroll. Como a energia total neste ponto é menor do que a energia da folha aberta, o nanoscroll pode ser visto como a conformação mais estável. Retirado de [10].

Em princípio, qualquer material 2D pode ser transformado em um nanoscroll. O fator relevante para sua estabilidade é o perfil energético do enrolamento. Ao se torcer um material, surge uma força elástica que age de forma contrária à deformação, e essa força deve crescer quanto maior a torção feita. Dessa forma, para que o material 2D seja enrolado ao redor de um eixo, é necessário que seja feito trabalho contra a força elástica restauradora. A energia elástica associada a esta força cresce conforme o enrolamento procede, criando assim uma barreira energética. Assim que o enrolamento for suficiente para que exista contato entre as duas extremidades do material, a atração de Van der Waals entre as extremidades sobrepostas surge de forma que dificulta a ação da força elástica. Quanto maior a área de sobreposição, maior a interação de Van der Waals, e portanto menor relevância da força elástica. A partir do momento em que a área de sobreposição das extremidades passa a ser suficiente para que a energia da atração de Van der Waals seja dominante sobre a energia elástica, o processo de enrolamento se torna auto-sustentado e o nanoscroll se forma espontaneamente.

O perfil energético do processo de enrolamento do nanoscroll (Figura 7) demonstra que qualquer método de formação dessas estruturas deve fornecer auxílio de forma a se vencer a barreira de energia elástica (ponto 8 do gráfico). Isso posto, existem diversas técnicas experimentais utilizadas na síntese de nanoscrolls [15, 16]. Eles foram propostos pela primeira vez como subprodutos em experimentos de arco voltaico com eletrodos de grafite em atmosferas inertes de argônio altamente pressurizadas [17]. Um método mais recente e eficiente envolve uma rota química para a produção de nanoscrolls [18]: primeiramente, o grafite é intercalado com metais alcalinos (compostos de potássio no caso do exemplo da Figura 8), então é esfoliado quimicamente com solventes aquosos, e por fim a solução é agitada pela técnica de sonicação (agitações mecânicas que fornecem energia suficiente para que a barreira da energia elástica seja vencida). Em rota alternativa que é utilizada na produção de nanoscrolls, o grafeno é esfoliado mecanicamente e depositado em um substrato de  $\text{SiO}_2$ , onde é então aplicada uma solução de água e álcool isopropílico e o sistema é deixado secar. Após a solução evaporar, nanoscrolls de grafeno se formaram espontaneamente (crê-se que com o evaporar da solução em contato com apenas um dos lados do grafeno, uma tensão é provocada nas bordas da folha de grafeno, suficiente para causar o enrolamento) [19].

Ainda, o ponto 10 da Figura 7 representa o equilíbrio entre as forças atrativas e repulsivas que dominam a topologia do nanoscroll, ou seja, a estabilidade energética é atingida. Ao se enrolar o material além da conformação estável do ponto 10, a força restauradora elástica cresce mais rápido do que a interação de Van der Waals, o que causa o desenrolar da folha, retornando assim ao ponto de estabilidade. Como a energia total neste ponto é menor do que a energia da folha aberta, o nanoscroll pode ser visto como uma conformação mais estável.

Neste trabalho foram estudados nanoscrolls feitos de três materiais 2D de carbono diferentes. Apenas nanoscrolls de grafeno foram formados com sucesso.

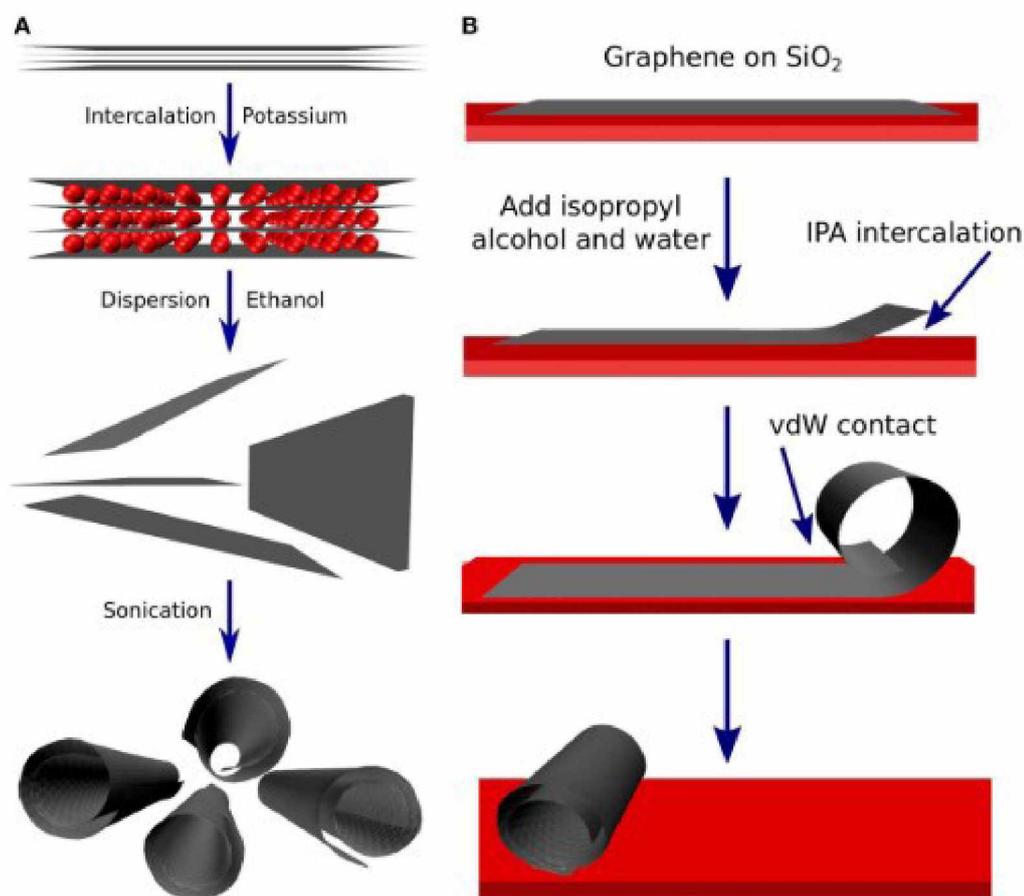


FIGURA 8 – Representação de duas rotas experimentais diferentes utilizadas na formação de nanoscrolls de grafeno. A) O grafite é intercalado com compostos de potássio e então as folhas de grafeno são esfoliadas via solventes aquosos. A solução então é sonicada e resultando na formação dos nanoscrolls. B) O grafeno é mecanicamente esfoliado e colocado sobre um substrato de SiO<sub>2</sub>. Uma solução de água e álcool isopropílico é pingada sobre a folha e o sistema é deixado para secar. Após a evaporação da solução, nanoscrolls se formaram espontaneamente. Retirado de [1].

## 2.2 PROCESSOS DE ADSORÇÃO

Adsorção é o aumento da concentração de um soluto na interface entre fases da matéria devido a ação de forças entre soluto e solvente [20]. A interação entre a partícula que adere (adsorvato) e o substrato (adsorvente) pode ser por meio de reações químicas (ou seja, o adsorvato e o adsorvente reagem quimicamente entre si, formando uma nova composição molecular), e neste caso a ligação entre eles é forte

e difícil de ser rompida (este caso é denominado adsorção química). Se o adsorvato adere ao adsorvente apenas por meio de forças intermoleculares (como por exemplo por meio de forças de van der Waals) a ligação entre eles é fraca e fácil de ser revertida (este é o caso da adsorção física). Se por adsorção se entende o processo no qual a partícula adere ao substrato (entra na fase adsorvida), então dessorção é o processo no qual a partícula retorna à fase gasosa (ver Fig. 9).

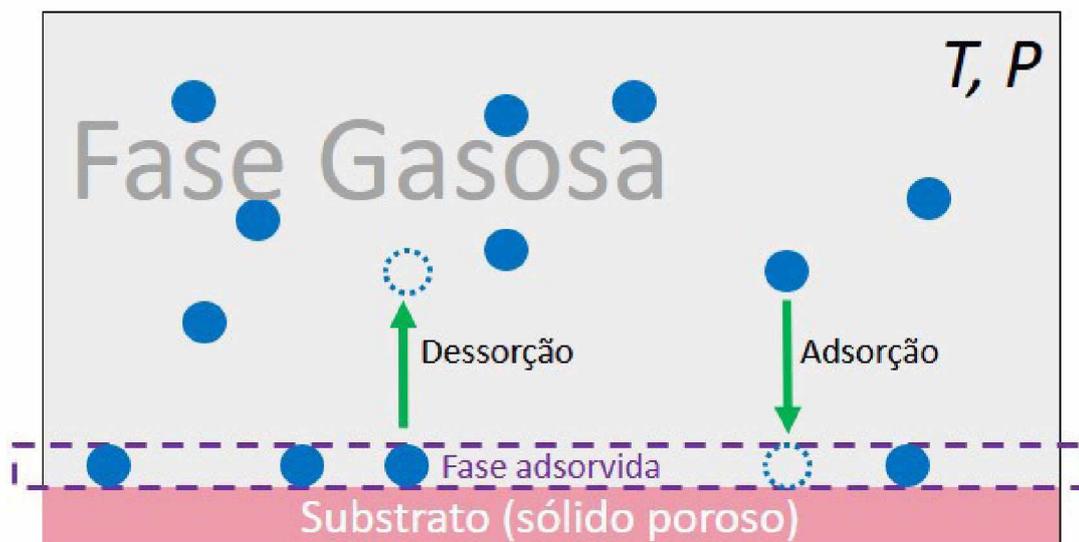


FIGURA 9 – Representação ilustrativa dos processos de adsorção e dessorção no qual partículas aderem a um sólido

Em razão do foco de estudo deste trabalho, apenas processos de adsorção físicos e entre gases e sólidos serão tratados.

A razão (chamada de capacidade de retenção) entre a quantidade de gás adsorvido  $N_a$  e a massa do sólido  $M_s$  é dependente da pressão  $P$  e temperatura  $T$  do sistema sólido-gás. De forma genérica, pode-se escrever que a relação entre estas grandezas é da forma [21]:

$$\frac{N_a}{M_s} = f(P, T) \quad (2.3)$$

A equação (2.3) representa matematicamente as isotermas de adsorção, onde a função  $f(P, T)$  pode ter várias formas, e está relacionada à interação entre as partículas do sistema, além de outros fatores como topologia e porosidade do substrato [22, 23]. A dependência de  $P$  e  $T$  que  $f$  terá está relacionada a alguns fatores, como a topologia do material onde a adsorção está ocorrendo, e o tipo de gás sendo capturado. As diferentes formas matemáticas que a função  $f$  pode tomar podem ser plotadas em um gráfico, que tipicamente é feito para valores fixos de temperatura, evidenciando a

dependência que a função tem com a pressão. Estes gráficos são nomeados como isotermas de adsorção (ver exemplo da Fig. 10). Independente da forma que a função tem, observa-se que o aumento da pressão do sistema resulta em mais partículas entrando na fase adsorvida (adsorção é favorecida por  $P$ ), enquanto um aumento na temperatura faz com que mais partículas entrem na fase gasosa (dessorção é favorecida por  $T$ ).

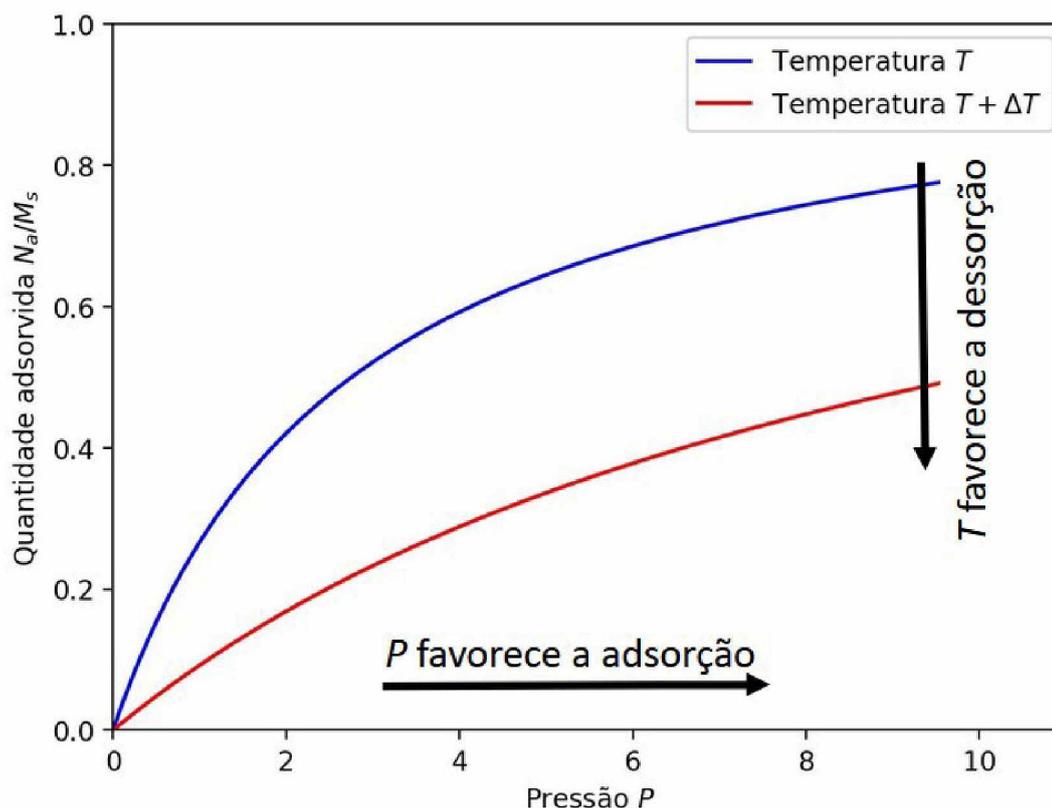


FIGURA 10 – Gráfico qualitativo da quantidade de gás adsorvido um sólido em função da pressão. É ilustrado o efeito que a temperatura tem sobre a adsorção, visto que as capacidades de retenção diminui para temperaturas maiores.

### 2.2.1 Isotermas de adsorção (IUPAC)

Ao longo dos anos o estudo sobre processos de adsorção criou um vasto conjunto de resultados na literatura, e logo ficou evidente a grande quantidade de formas que as isotermas de adsorção podem tomar. Com o proposito de eliminar ambiguidades e propor uma padronização dos processos e terminologias de estudos em adsorção, a IUPAC (União Internacional de química Pura e Aplicada) criou uma lista de modelos e tipos de isotermas possíveis. Inicialmente foram propostos seis

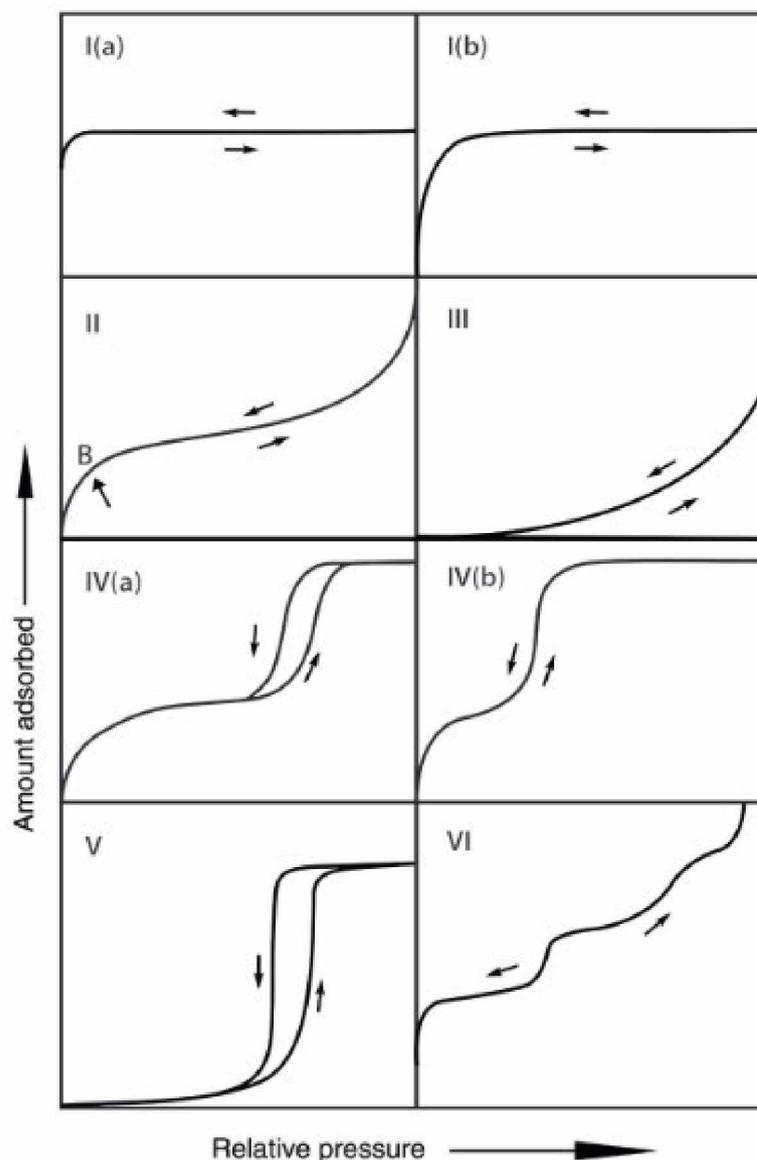


FIGURA 11 – Classificação IUPAC das isotermas para a quantidade de gás adsorvido em função da pressão (*relative pressure* aqui se refere à pressão relativa  $x = \frac{P_0}{P}$ , onde  $P_0$  é a pressão para a qual se atinge a saturação). Retirado de [24].

tipos de isotermas (baseados na lista proposta por Brunauer *et al.* [25]), entretanto a padronização mais atual da IUPAC reconhece oito tipos gerais de isotermas de adsorção (ver FIGURA 11).

As isotermas Tipo I são baseadas no modelo de Langmuir [26], e caracterizadas por uma curva côncava com um platô máximo. são típicas de sólidos microporosos, com a diferença entre I(a) e I(b) sendo o tamanho menor ou maior dos poros, respectivamente. Este modelo pode ser compreendido como um em que existem  $n$  sítios onde a adsorção pode ocorrer, e cada sítio comporta apenas uma partícula (figura 12), formando assim uma camada única de gás adsorvido.

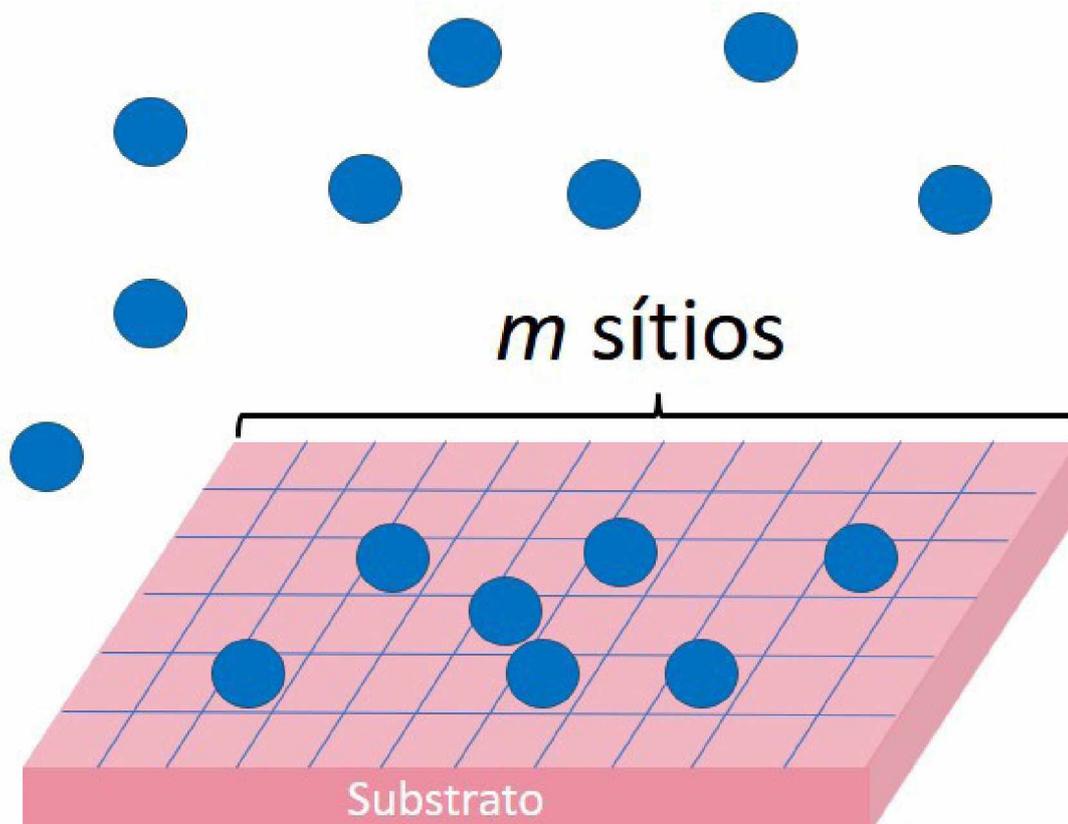


FIGURA 12 – Representação ilustrativa dos sítios de adsorção de acordo com o modelo de Langmuir. Cada um dos  $m$  sítios comporta apenas uma partícula adsorvida, formando assim uma camada de adsorção sobre o substrato.

A isoterma de Langmuir é da forma

$$\frac{N_a}{M_s} = \frac{KP}{(1 + KP)}, \quad (2.4)$$

onde  $K$  é uma constante que terá valores diferentes para cada temperatura. Para valores de pressão pequenos a expressão (2.4) tem comportamento linear com a pressão, se aproximando da lei de Henry [27]:

$$\frac{N_a}{M_s} = KP \quad (2.5)$$

As isotermas Tipo IV e V são baseadas no modelo BDDT (Brunauer, Deming, Deming, Teller) [25]. Neste modelo, os  $m$  sítios disponíveis para adsorção podem comportar um número máximo  $n_{max}$  de partículas que são adsorvidas uma sobre a outras. Desta forma, surgem camadas de adsorvato sobre a superfície do adsorvente, e existe um valor de saturação para o qual a estrutura está completamente preenchida. Neste modelo, é atribuída uma energia  $\varepsilon$  à interação entre adsorvente e adsorvato (energia de adsorção) e uma energia  $\varepsilon_c$  à interação entre adsorvato e adsorvato (energia de condensação). A representação matemática do modelo BDDT é dada por:

$$\mathcal{V} = \left( \frac{\mathcal{V}_m c x}{1 - x} \right) \left( \frac{1 + (\frac{1}{2} n g - n) x^{n-1} - (n g - n + 1) x^n + \frac{1}{2} n g x^{n+1}}{1 + (c - 1) x + (\frac{1}{2} c g) x^n - \frac{1}{2} c g x^{n+1}} \right), \quad (2.6)$$

onde  $\mathcal{V}$  é o volume do gás adsorvido a uma pressão relativa  $x = \frac{P}{P_0}$  ( $P_0$  é a pressão de saturação),  $\mathcal{V}_m$  é o volume do gás adsorvido quando a superfície está completamente preenchida,  $n$  é o número de camadas de adsorvato,  $g = \exp(\frac{|Q|}{k_b T})$  (em que  $Q$  é a energia associada à tensão superficial do adsorvato) e  $c = \exp(\frac{|\epsilon| - |\epsilon_c|}{k_b T})$  é a taxa de evaporação do adsorvato na última camada.

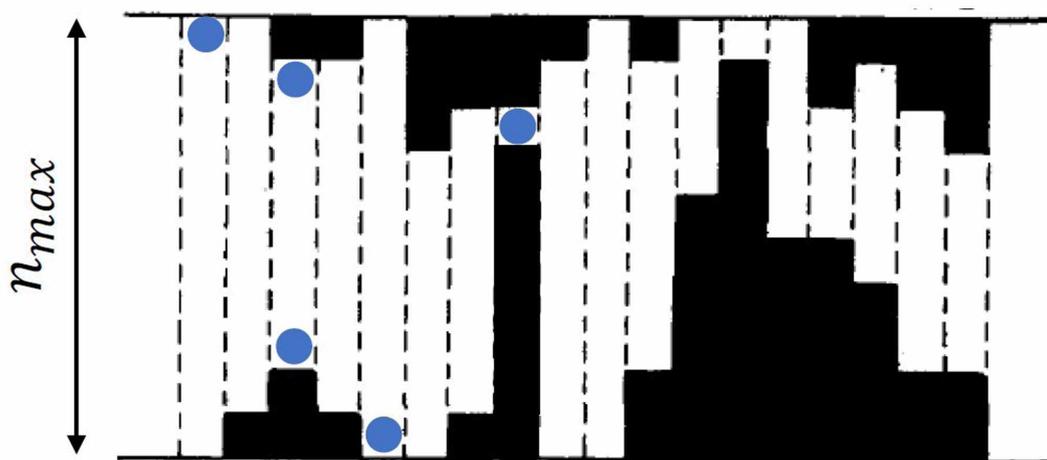


FIGURA 13 – Representação ilustrativa dos  $m$  sítios de adsorção de acordo com o modelo BDDT. Cada sítio comporta um número  $n_{max}$  próprio de partículas adsorvidas. A adsorção pode ser feita de baixo para cima ou de cima para baixo no sítios, e partículas podem aderir diretamente ao substrato ou então sobre uma partícula já alojada, criando assim camadas de adsorção. Adaptado de [25].

A diferença entre as isotermas IV e V vem do parâmetro  $c$ . Para  $c < 1$  ( $|\epsilon| < |\epsilon_c|$ ), obtém-se a isoterma do Tipo V. Este caso é quando a energia de interação adsorvato/adsorvato é maior em que a energia adsorvato/adsorvente, ou seja, a adsorção tem preferência por ocorrer em locais onde já há partículas aderidas ao substrato, ao invés de as camadas serem preenchidas por completo antes que surja uma partícula em uma camada superior.

Neste trabalho, as simulações forneceram como resultados isotermas dos Tipos I e V. portanto, as isotermas dos Tipos restantes não serão discutidas aqui.

### 2.3 CAPTURA DE CO<sub>2</sub> ATMOSFÉRICO

Emissões antropogênicas de gases do efeito estufa estão entre os principais responsáveis pelo agravamento do aquecimento global, derivando de atividades como

desflorestamento e queima de combustíveis fósseis [28], com o gás de CO<sub>2</sub> compondo a maior porcentagem de emissões. Com o passar dos anos, a temperatura global atinge recordes preocupantes (2023 foi o ano mais quente já registrado, figura 14), e alguns danos causados por emissões de CO<sub>2</sub> podem ser irreversíveis [29].

Técnicas de retirada deste gás da atmosfera e armazenamento subterrâneo são exploradas como alternativas para mitigar o desequilíbrio ambiental provocado pela sua emissão, dentre as quais está o uso de materiais sólidos que são usados para se capturar CO<sub>2</sub> gerado em combustões. A técnica utilizada para fazer com que o gás penetre dentro do sólido é a PSA (*pressure swing adsorption*), em que o material é colocado em um fluxo de CO<sub>2</sub> e a pressão é variada para que as condições de adsorção sejam atingidas [30].

Daff *et al.* mostrou que nanoscrolls podem ser excelentes materiais para a aplicação como sólidos adsorventes de CO<sub>2</sub> gerado em combustões em usinas [2]. Em seu estudo, utilizando técnicas computacionais atomísticas de dinâmica molecular e Monte Carlo, foi calculada a capacidade de retenção de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> para nanoscrolls formados a partir de diversos materiais bidimensionais, incluindo grafeno e alguns grafinos e grafidinos. Um resultado muito interessante encontrado neste estudo foi que o tamanho do espaçamento entre camadas dos nanoscrolls tem grande impacto no quão bem estas estruturas desempenham a função de armazenar gás, sendo encontrados valores para o espaçamento que maximizam a quantidade de gás adsorvido para alguns material.

Um dos objetivos do trabalho realizado nesta dissertação é utilizar a metodologia construída para estudar a capacidade de retenção de CO<sub>2</sub> em materiais 2D (grafeno, grafino- $\alpha$  e grafidino- $\alpha$ ), otimizados na forma de nanoscrolls (investigando topologias para quatro valores de *interlayer* diferentes). As técnicas computacionais de dinâmica molecular e Monte Carlo são implementadas pelo uso de softwares de código-livre (ver Capítulo 3).

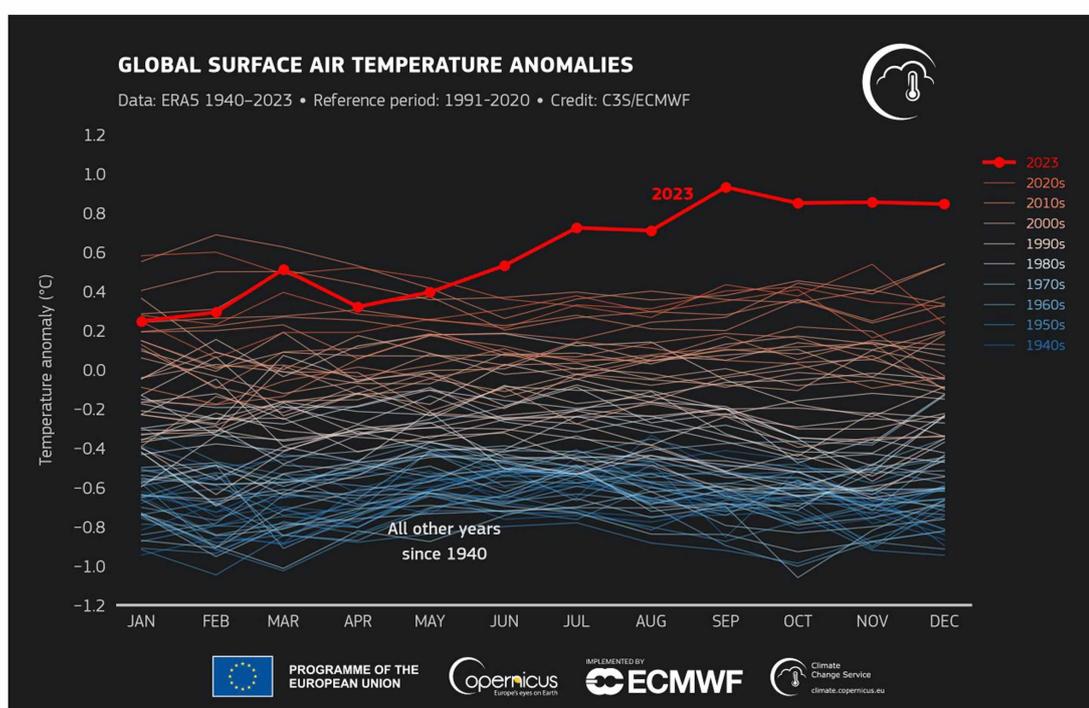


FIGURA 14 – Registro da temperatura média global ao longo dos anos. Retirado de [31].

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho simulações atomísticas são utilizadas na investigação da performance de nanoscrolls de carbono como adsorventes sólidos de CO<sub>2</sub>. Os nanoscrolls são modelados em sistemas onde as simulações são realizadas. Este capítulo faz explicações sobre como simulações de dinâmica molecular (MD) e Monte Carlo (MC) funcionam, e de que forma são implementadas na metodologia computacional desenvolvida. Além disso, os materiais estudados neste trabalho são apresentados e é mostrado como são transformados em nanoscrolls e incluídos nas simulações.

#### 3.1 MONTE CARLO

O método de Monte Carlo é baseado no uso de números gerados aleatoriamente para se estimar proporções matemáticas. Um exemplo de cálculo possível com este método é o de calcular a integral de uma função (o exemplo a seguir pode ser encontrado em Frenkel *et al.* [32]).

Suponha  $f(x)$  uma função monotônica conhecida. O valor médio  $\langle f(x) \rangle$  desta função sobre um intervalo  $[a, b]$  é

$$\langle f(x) \rangle = \frac{\int_a^b dx f(x)}{\int_a^b dx} = \frac{\int_a^b dx f(x)}{(b - a)}. \quad (3.1)$$

Esta expressão pode ser reescrita como

$$\int_a^b dx f(x) = (b - a) \langle f(x) \rangle. \quad (3.2)$$

Assim, o método de Monte Carlo (em uma implementação ) pode ser usado para se determinar o valor da integral em questão. A média  $\langle f(x) \rangle$  pode ser estimada ao se avaliar  $f(x)$  em um grande número de valores do intervalo  $[a, b]$ , que são gerados de forma aleatória. Entretanto, esta metodologia não é adequada para o cálculo de qualquer integral. Em questões de mecânica estatística, por exemplo, um observável  $A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$  pode ter sua média estimada como

$$\langle A \rangle = \frac{\int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \exp(-\beta\mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N))}{\int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \exp(-\beta\mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N))}. \quad (3.3)$$

Aqui,  $\mathbf{r}^N$  pode ser visto como as  $\mathbf{r}_i$  coordenadas de cada uma das  $N$  partículas da simulação, e  $\mathbf{p}^N$  seus respectivos momentos  $\mathbf{p}_i$ . Conforme aponta Frenkel *et al.*, o método de Monte Carlo descrito acima realizaria a maior parte dos cálculos em regiões

onde o fator de Boltzmann  $\exp(-\beta\mathcal{H})$  é quase nulo. Uma técnica conhecida para resolver este problema é a de amostragem por importância, onde uma distribuição de probabilidades é utilizada.

### 3.1.1 Amostragem por Importância e o Método de Metropolis

O observável  $A$  foi escrito na expressão (3.3) como função das posições e dos momentos das partículas do sistema. sendo  $\mathcal{H} = \mathcal{K} + \mathcal{U}$  onde  $\mathcal{K}$  é a energia cinética do sistema (função quadrática dos momentos) e  $\mathcal{U}$  a energia potencial do sistema, a integração sobre os momentos pode ser resolvida analiticamente. Portanto, em muitos casos o desafio da solução é a parte dependente das posições. Assim, supondo agora que o observável  $A = A(\mathbf{r}^N)$  é função apenas das posições atômicas, seu valor médio é reescrito como

$$\langle A \rangle = \frac{\int d\mathbf{r}^N A(\mathbf{r}^N) \exp(-\beta\mathcal{U}(\mathbf{r}^N))}{\int d\mathbf{r}^N \exp(-\beta\mathcal{U}(\mathbf{r}^N))}. \quad (3.4)$$

O método desenvolvido por Metropolis *et al.* [33] é um tipo de amostragem por importância utilizado para se calcular a razão de duas integrais como na equação (3.4). Em suma, consiste em gerar pontos no espaço de configuração  $\{\mathbf{r}^N\}$  de acordo com a distribuição de probabilidades  $\mathcal{N}(\mathbf{r}^N)$  tal que

$$\mathcal{N}(\mathbf{r}^N) = \frac{\exp(-\beta\mathcal{U}(\mathbf{r}^N))}{\int d\mathbf{r}^N \exp(-\beta\mathcal{U}(\mathbf{r}^N))} \quad (3.5)$$

e o valor médio do observável pode ser estimado como

$$\langle A \rangle \approx \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L n_i A(\mathbf{r}_i^N) \quad (3.6)$$

onde  $(\mathbf{r}_i^N)$  são pontos gerados de acordo com a distribuição (3.5) e  $n_i = L\mathcal{N}(\mathbf{r}_i^N)$  o número de pontos por unidade de volume gerados ao redor da posição  $\mathbf{r}_i^N$ , com  $L$  o número total de pontos gerados.

Ainda, o esquema de Metropolis implementa um caminhar-aleatório onde a sequência de passos é construída na região do espaço onde o integrando é não nulo. De forma resumida, cada passo de Monte Carlo neste esquema é um movimento-tentativa que pode ou não ser rejeitado. No contexto da mecânica estatística, a probabilidade de o passo ser rejeitado está relacionada à distribuição de Boltzmann do sistema, que por sua vez está relacionada a energia potencial  $\mathcal{U}(\mathbf{r}^N)$ . Uma demonstração mais rigorosa do esquema pode ser encontrada em Allen, Frenkel [34, 32].

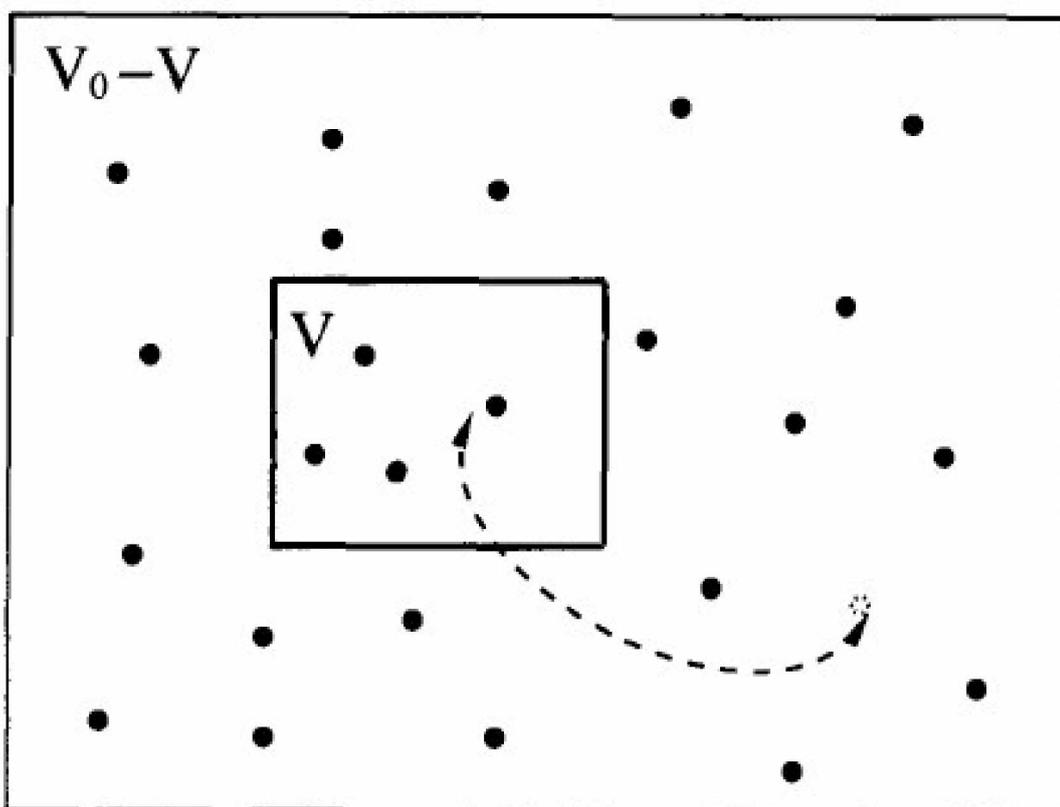


FIGURA 15 – Representação das trocas de partículas entre reservatório (volume  $V_0 - V$ ) e sistema (volume  $V$ ). Retirado de [32].

### 3.1.2 Grão canônico Monte Carlo

Simulações de Grão canônico Monte Carlo (GCMC) consistem em trocas de partículas entre dois sistemas como os da figura 15, onde o sistema de interesse da simulação com volume  $V$  e  $N$  partículas está em contato com o sistema de volume  $V_0 - V$  e  $M - N$  partículas que atua como reservatório térmico e de partículas. Neste tipo de simulação o potencial químico  $\mu$  do reservatório é definido pelo usuário, e a simulação progride com inserções ou deleções de partículas no sistema de interesse até que o seu potencial químico esteja equilibrado com o do reservatório. O potencial químico é definido como

$$\mu = \mu_{id} + \mu_{ex} \quad (3.7)$$

onde o termo  $\mu_{ex}$  é o potencial químico excedente oriundo de interações entre partículas e é definido como nulo para o reservatório. Desta forma o potencial químico do reservatório e do sistema serão iguais ao fim da simulação, porém  $\mu_{ex}$  não será, o que resulta em densidades diferentes para ambos. O termo  $\mu_{id}$  é a contribuição do gás ideal para o potencial químico total, e pode ser relacionado à pressão  $P$  do reservatório por

$$\mu_{id} = k_b T \ln \left( \frac{\Phi P \Lambda^3}{k_b T} \right), \quad (3.8)$$

com

$$\Lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k_b T}} \quad (3.9)$$

onde  $T$  é a temperatura do reservatório,  $\Phi$  é o coeficiente de fugacidade,  $k_b$  é a constante de Boltzmann,  $h$  é a constante de Planck e  $m$  é a massa da partícula sendo inserida ou removida ( $\Lambda$  é o comprimento de onda térmico de de Broglie) [35].

As inserções ou deleções seguem pelo critério de Metropolis, sendo que a probabilidade de um passo de Monte Carlo onde a partícula é inserida no sistema ser aceito é dada de acordo com:

$$acc(N \rightarrow N + 1) = \min \left[ 1, \frac{V}{\Lambda^3(N + 1)} \exp(\beta [\mu - \mathcal{U}(\mathbf{r}^{N+1}) + \mathcal{U}(\mathbf{r}^N)]) \right] \quad (3.10)$$

e a probabilidade de um passo onde uma partícula é removida ser aceito é

$$acc(N \rightarrow N - 1) = \min \left[ 1, \frac{\Lambda^3 N}{V} \exp(-\beta [\mu + \mathcal{U}(\mathbf{r}^{N-1}) - \mathcal{U}(\mathbf{r}^N)]) \right]. \quad (3.11)$$

As partículas inseridas no sistema tem suas posições escolhidas de forma aleatória, e a aceitação das trocas entre sistema e reservatório são mediadas pelo potencial químico e energia potencial do sistema. A metodologia definida acima é suficiente quando as partículas trocadas não possuem rotação. É possível se construir algoritmos de Metropolis para trocas de moléculas onde os passos de Monte Carlo realizam rotações e translações desta molécula, como é o caso das simulações realizadas neste trabalho. A demonstração acima foi feita com o objetivo de exemplificar e justificar o método.

### 3.2 DINÂMICA MOLECULAR

Dinâmica molecular (*molecular dynamics* ou MD) é uma técnica computacional utilizada para calcular-se as propriedades de equilíbrio ou de transporte de um sistema clássico de muitas partículas. Por clássico, define-se que a evolução temporal e leis mecânicas do sistema são formuladas pela mecânica clássica. MD pode ser usada em simulações de sistemas macroscópicos (simulações de sistemas granulares, por exemplo), mas na maioria dos casos, trata de sistemas de escala molecular. Nestes

casos, a aproximação clássica é excelente para uma grande variedade de materiais, e apenas quando a frequência vibracional  $\nu$  de moléculas é tal que  $h\nu > k_b T$  é que a descrição quântica do sistema se tornaria incontornável.

Simulações de MD são um pouco semelhantes a experimentos reais feitos em laboratório, no sentido em que um sistema é inicialmente preparado e então passa a evoluir temporalmente até que estabilize, a partir de onde podem-se fazer medidas. O sistema preparado consiste das posições e velocidades iniciais das  $N$  partículas que o constituem. Para medir-se qualquer observável numa simulação MD, é preciso ser possível expressar-se este observável como função das posições e velocidades das partículas do sistema. Por exemplo, pelo teorema da equipartição, da energia cinética por grau de liberdade, pode-se definir a temperatura  $T$  de um sistema de muitos corpos clássicos como [32]

$$\left\langle \frac{1}{2} m v_\alpha^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_b T. \quad (3.12)$$

Em uma simulação, é possível medir-se a energia cinética do sistema e dividir pelo número de graus de liberdade  $N_{DOF}$  ( $= 3N - 3$ ). Como a energia cinética do sistema flutua, a temperatura instantânea também flutua com o tempo:

$$T(t) = \frac{2E_{kin}}{N_{DOF} k_b}, \quad (3.13)$$

$$E_{kin} = \frac{1}{2} \sum_i^N m_i v_i^2 \quad (3.14)$$

onde  $m_i$  e  $v_i$  são respectivamente a massa e a velocidade de uma partícula do sistema

### 3.2.1 Definição do sistema

Quando se fala em sistema em MD, refere-se ao conjunto de partículas e a caixa de simulação na qual estão armazenadas. Muitas similaridades que este método computacional tem com experimentos reais vem do fato de que o sistema em MD pode ser definido literalmente como um volume espacial onde partículas podem interagir e medições podem ser feitas. De forma geral, construir o sistema para a simulação é definir a organização atômica inicial dentro da caixa.

A caixa de simulação delimita as fronteiras entre o que é o sistema e o que não é. Apesar de ter sido indicado que a caixa define o volume, é possível construir-se também sistemas em uma ou duas dimensões. Além de definir-se as dimensões, é possível construir-se ambientes de formas variadas (cubica, cilíndrica, etc.). As

condições de contorno podem ou não ser periódicas, o que significa que um átomo atravessando um dos lados reapareceria do lado oposto da caixa.

A definição das partículas depende do tipo de potencial utilizado na simulação. A informação mínima que deve ser fornecida são as massas das partículas, suas posições e velocidades, e também é necessário definir o tipo de cada partícula (qual elemento é). Além disso, para interações coulombianas deve-se informar a carga elétrica, e para átomos que fazem parte de uma estrutura molecular é preciso descrever-se as ligações químicas (apenas para potenciais não-reativos, ver Sessão 3.2.2).

### 3.2.2 Campos de força

Em MD, campos de força são a descrição matemática e parametrização das energias intra- e inter-moleculares dos sistema sendo simulado. Em geral, um sistema pode ser constituído por um grande número de tipos de átomos diferentes, e as diversas interações possíveis que podem ocorrer devem ser mediadas pelo campo de força que é imposto na simulação. Existem dois tipos de campos de força em MD, reativos e não-reativos. A reatividade em questão se refere ao fato de que os campos de força reativos permitem que ligações químicas sejam criadas ou quebradas entre os átomos do sistema. Como as simulações realizadas neste trabalho utilizam campos de força não-reativos, a discussão desta sessão será focada neles.

Os campos de força utilizados neste trabalho seguem a forma da seguinte expressão:

$$\mathcal{U} = \mathcal{U}_R + \mathcal{U}_\theta + \mathcal{U}_\phi + \mathcal{U}_\omega + \mathcal{U}_{vdw} + \mathcal{U}_{el} \quad (3.15)$$

onde os termos  $\mathcal{U}_{vdw}$  e  $\mathcal{U}_{el}$  são chamados termos não-ligados e o restante são os termos ligados. Os termos ligados são referentes a topologia molecular e ligações químicas (responsáveis pelas forças intra-moleculares) e os termos não ligados são responsáveis pelas interações a distância (forças inter-moleculares).

Os termos do campo de força são:

$$\mathcal{U}_R = \frac{1}{2} k_R \sum_{\text{ligacoes}} (R_{ij} - R_{eq})^2 \quad (3.16)$$

$$\mathcal{U}_\theta = \frac{1}{2} k_\theta \sum_{\text{angulos}} (\theta_{ijk} - \theta_{eq})^2 \quad (3.17)$$

$$\mathcal{U}_\phi = k_{ijkl} \sum_{\text{diedros}} [1 + \cos(n_{ijkl} \phi_{ijkl})] \quad (3.18)$$

$$\mathcal{U}_\omega = \frac{1}{2} k_\omega \sum_{\text{improprios}} (\omega - \omega_{eq})^2 \quad (3.19)$$

$$\mathcal{U}_{vdw} = \sum_{ij} \epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3.20)$$

$$\mathcal{U}_{el} = \sum_{ij} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}. \quad (3.21)$$

O termo  $\mathcal{U}_R$  é referente às ligações químicas (figura 16), e tem a forma da energia potencial de um oscilador harmônico.  $R_{ij}$  é a distância entre dois átomos que compartilham uma ligação, e  $R_{eq}$  é a distância de equilíbrio desta ligação.

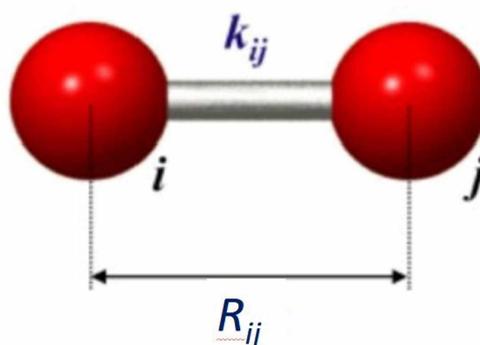


FIGURA 16 – Representação ilustrativa da ligação química descrita pelo campo de força.

O termo  $\mathcal{U}_\theta$  é referente aos ângulos formados entre duas ligações químicas que compartilhem um átomo entre si (figura 17).  $\theta_{ijk}$  é o ângulo formado por três átomos e  $\theta_{eq}$  é a posição angular de equilíbrio. Este termo também tem a forma de um oscilador harmônico.

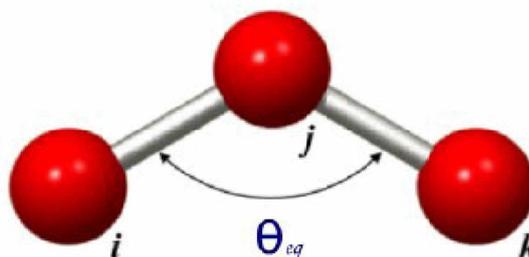


FIGURA 17 – Representação ilustrativa da ligação angular entre dois átomos descrita pelo campo de força.

O termo  $\mathcal{U}_\phi$  é referente às torções rotacionais de ligações químicas (figura 18). Este termo é associado a variação das posições de um conjunto de quatro átomos, e

muitas vezes é chamado de termo diedral.  $\phi_{ijkl}$  é a medida angular da torção realizada e  $n_{ijkl}$  a multiplicidade das posições de equilíbrio ao redor de uma ligação.

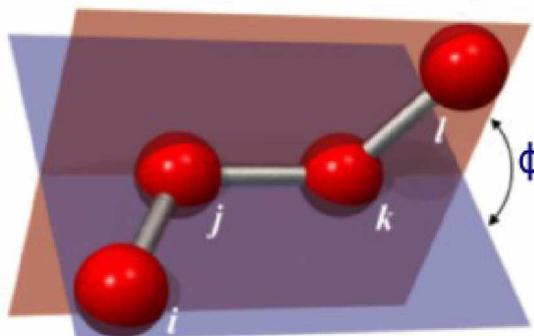


FIGURA 18 – Representação ilustrativa da torção rotacional de uma ligação química, conforme descrito pelo campo de força.

O termo  $\mathcal{U}_\omega$  descreve a interação entre um átomo não pertencente ao plano formado por outros três aos quais está ligado (figura 19). Este termo também é harmônico, com  $\omega$  a variação angular entre dois planos definidos por três átomos e  $\omega_{eq}$  a posição angular de equilíbrio.

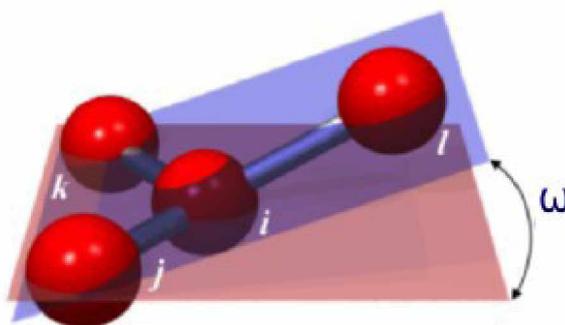


FIGURA 19 – Representação ilustrativa da torção imprópria, associada a dois planos definidos por um conjunto de quatro átomos interconectados.

Os termos  $\mathcal{U}_{vdw}$  e  $\mathcal{U}_{el}$  são os termos de interações não-ligadas, respectivamente o termo de Van der Waals e o termo eletrostático.  $\mathcal{U}_{vdw}$  tem a forma do potencial de Lennard-Jones, e  $\mathcal{U}_{el}$  é da forma do potencial de Coulomb entre duas partículas (figura 20).

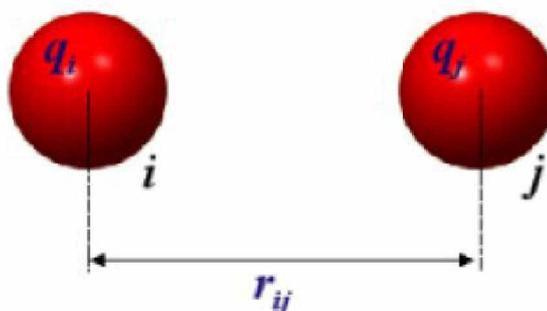


FIGURA 20 – Representação ilustrativa das interações a distância modeladas pelo campo de força.

As constantes  $k$ ,  $\epsilon$  e  $\sigma$  presentes nas expressões são parâmetros calculados tipicamente por métodos *ab initio*. O corpo de trabalho de parametrização de potenciais em MD é muito extenso, e existem diversos modelos disponíveis. As parametrizações utilizadas neste trabalho serão discutidas na sessão de implementação computacional, assim como alguns detalhes extras sobre o cálculo de campos de força nas simulações feitas.

### 3.2.3 Cálculo da força

Considerando-se as interações que uma partícula tem com todas as outras, para potenciais de pares, devem ser avaliadas  $N \times (N - 1)/2$  interações. Ou seja, O tempo para avaliação das forças na simulação escala com  $N^2$ . Esta é a razão de a etapa do cálculo das forças ser o que demanda mais tempo computacional. Para diminuir o tempo necessário, alguns truques podem ser aplicados. Se em uma simulação for definido um raio de *cutoff* que seja menor do que o tamanho da caixa da simulação, então muitas partículas não contribuirão para a força resultante sobre a partícula  $i$ . Portanto é vantajoso computar-se apenas interações que aconteçam dentro do *cutoff* de cada partícula. Em conjunto a isso, existem técnicas como a da lista de Verlet (que altera a maneira como a lista de partículas que participam da avaliação da força é eleita) ou o método de Ewald (para computação de interações de longas distâncias em condições de contorno periódicas) que são aplicadas para maior eficiência computacional. Estas técnicas permitem que o tempo para o cálculo das forças seja da ordem de  $N$  ao invés de  $N^2$ , porém não serão detalhadas aqui. Para simplicidade da explicação, uma forma pouco eficiente de realizar-se uma simulação é a descrita abaixo, onde todas as interações de pares de partículas são levadas em conta.

Para um sistema de  $N$  partículas interagentes, a equação de movimento para a  $i$ -ésima partícula é, de acordo com a segunda lei de Newton:

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \frac{1}{m_i} \mathbf{F}_i, \quad (3.22)$$

$$\mathbf{F}_i = -\frac{1}{m_i} \nabla_i \mathcal{U}(\mathbf{r}^N), \quad (3.23)$$

onde  $m_i$  é a massa da partícula e  $\mathbf{F}_i$  é a força devido ao potencial de interação das  $N$  partículas ( $\nabla_i$  se refere às derivadas espaciais com respeito às coordenadas da  $i$ -ésima partícula).

### 3.2.4 Integração temporal

De (3.22), fica evidente que existem  $N$  equações diferenciais acopladas que devem ser resolvidas. Não há forma de resolver-se analiticamente o conjunto de equações (trata-se de um prolema de muitos corpos). Há diversas maneiras de tratar-se o problema numericamente. A técnica apresentada aqui será a do algoritmo de Verlet [36, 32], que é simples de construir e amplamente empregado por ser bastante preciso.

Para começar, consideramos  $\mathbf{r}(t)$  as coordenadas de uma partícula no instante  $t$ , e tomamos a expansão de Taylor de  $\mathbf{r}(t + \Delta t)$  centrada em  $t$ , com  $\Delta t$  o tempo de um passo da simulação (timestep):

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \frac{d\mathbf{r}(t)}{dt} \Delta t + \frac{d^2 \mathbf{r}(t)}{dt^2} \frac{\Delta t^2}{2} + \frac{d^3 \mathbf{r}(t)}{dt^3} \frac{\Delta t^3}{3!} + \mathcal{O}(\Delta t^4). \quad (3.24)$$

Note que a primeira derivada de  $\mathbf{r}$  é a velocidade  $\mathbf{v}(t)$ , e a segunda derivada é a aceleração  $\mathbf{a}(t) = \mathbf{F}/m$ . Assim, trocando pelos termos do lado direito da equação acima, obtém-se:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t) \Delta t + \frac{\mathbf{F}}{m} \frac{\Delta t^2}{2} + \frac{d^3 \mathbf{r}(t)}{dt^3} \frac{\Delta t^3}{3!} + \mathcal{O}(\Delta t^4). \quad (3.25)$$

Similarmente, tomada a expansão de Taylor de  $\mathbf{r}(t - \Delta t)$ , e realizadas as substituições como feito acima, chega-se a:

$$\mathbf{r}(t - \Delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t) \Delta t + \frac{\mathbf{F}}{m} \frac{\Delta t^2}{2} - \frac{d^3 \mathbf{r}(t)}{dt^3} \frac{\Delta t^3}{3!} + \mathcal{O}(\Delta t^4). \quad (3.26)$$

Somando-se (3.25) e (3.26):

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) + \mathbf{r}(t - \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) + \frac{\mathbf{F}(t)}{m} \Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^4), \quad (3.27)$$

ou

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) \approx 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{F}(t)}{m} \Delta t^2 \quad (3.28)$$

onde a força sobre a partícula pode ser calculada usando a equação (3.23). O erro associado a estimativa da nova posição da partícula é da ordem de  $\Delta t^4$ . O algoritmo de Verlet não usa a velocidade da partícula para calcular sua nova posição. A velocidade da partícula pode ser obtida da subtração de (3.25) e (3.26):

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) = 2\mathbf{v}(t)\Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^2) \quad (3.29)$$

ou

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t^2). \quad (3.30)$$

Note que, de acordo com a expressão acima, o erro associado ao cálculo da velocidade é da ordem de  $\Delta t^2$ . Embora não seja utilizada no cálculo da trajetória, a velocidade está associada à energia cinética, e portanto associada também a propriedades termodinâmicas do sistema. Existem algoritmos que mantêm as trajetórias calculadas por Verlet e são capazes de estimar a velocidade com maior precisão. Entretanto, a metodologia explicada até aqui é suficiente para que seja possível construir-se um programa que simule um sistema no ensemble microcanônico.

### 3.3 MATERIAIS 2D DE CARBONO

Neste trabalho três tipos de materiais são investigados, grafeno, grafino- $\alpha$  e grafidino- $\alpha$ . Todos são baseados em carbono, 2D e com topologia hexagonal. Esta sessão fará uma breve apresentação dos materiais, comentando sobre descoberta, propriedades e síntese de cada um.

O grafeno é o mais conhecido dos três materiais utilizados neste trabalho. É o primeiro material considerado 2D obtido na história, sendo constituído por uma folha de anéis benzênicos conectados uns aos outros, formando uma rede hexagonal de carbonos com hibridização  $sp^2$ . Pode ser facilmente encontrado na natureza, pois o grafite que é usado em lápis tem uma estrutura cristalina formada pelo empilhamento de camadas de grafeno que são fracamente ligadas entre si por forças do tipo Van der Waals. Toda vez que se escreve com um lápis, é depositado sobre a folha de papel pedaços descamados da estrutura do grafite, e entre eles pode ser encontrado alguma camada isolada de grafeno [37]. Mesmo estando presente de uma forma tão

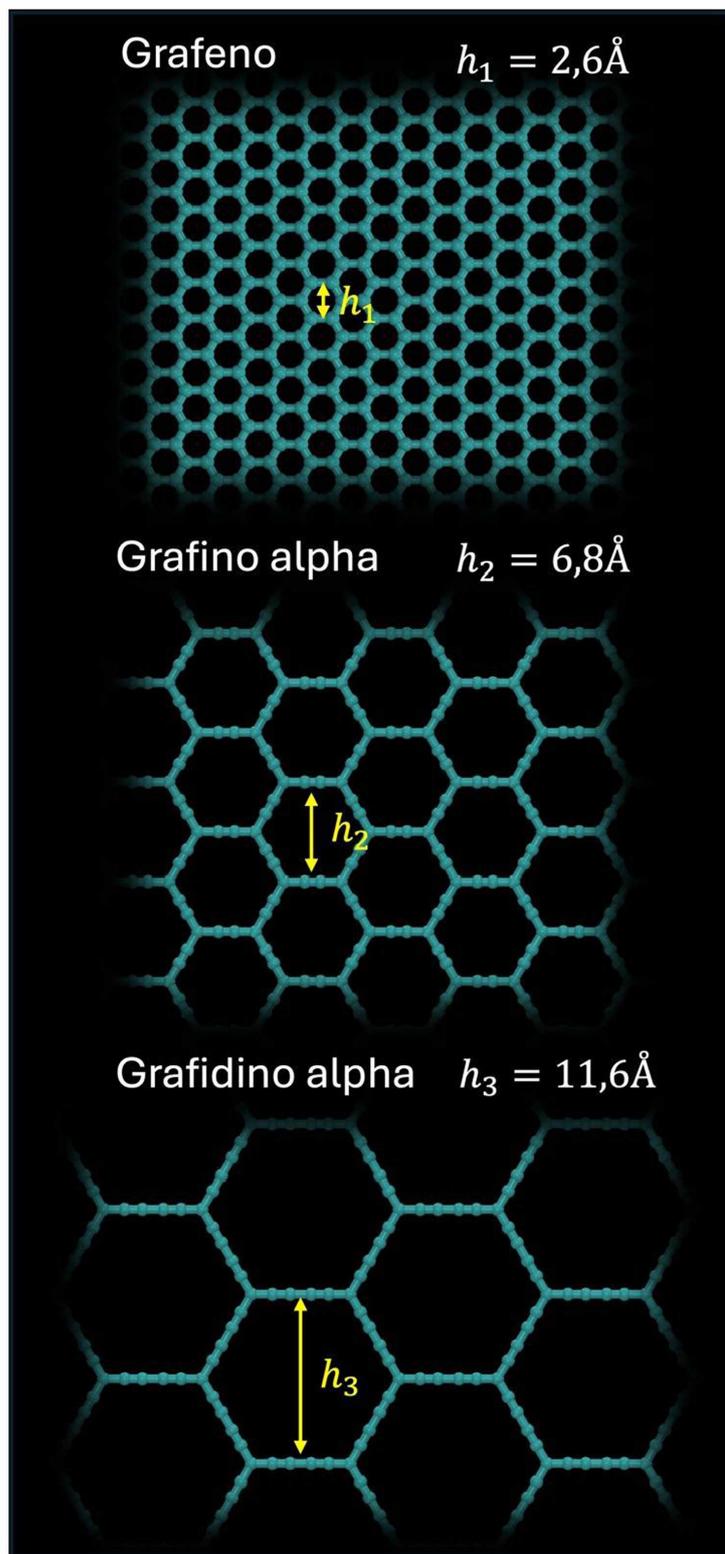


FIGURA 21 – Comparação entre os diferentes materiais estudados neste trabalho (Topo) grafeno, (Meio) grafino- $\alpha$  e (Final) grafidino- $\alpha$ . As imagens estão em escala entre si (para comparação, a ligação entre dois átomos de carbono no grafeno é de  $1,42\text{\AA}$  de comprimento).

cotidiana, o grafeno isolado só foi obtido e visualizado em 2004, feito que rendeu aos físicos Konstantin Novoselov e Andre Geim o prêmio nobel de 2010 [5]. Este

feito provocou uma revolução na área de nanomateriais, pois não apenas incentivou o desenvolvimento de novos materiais 2D (área de grande produção científica até atualmente [38, 39, 40, 41]) como mostrou que o grafeno por si só é um material com propriedades extraordinárias, que incentivou a busca por aplicações diversas. Devido a sua estrutura eletrônica, o grafeno é considerado um semicondutor [9], e também é um material extremamente resistente a estiramentos [42]. Foi isolado pela primeira vez por meio de esfoliação mecânica, que é um método simples e barato porém pouco eficiente [43]. Métodos modernos incluem esfoliação química e sonicação de soluções de grafite [44, 45, 46], que produzem folhas de alta qualidade e com alta eficiência (outros métodos incluem crescimento de folhas de grafeno sobre substratos [47]). Além disso, o grafeno é o único material dos citados aqui a ser transformado em nanoscroll com sucesso.

Os grafinos e grafidinos são famílias de materiais de carbono similares ao grafeno, porém com algumas ligações triplas entre carbonos. Estas ligações triplas são muitas vezes chamadas de grupos acetilênicos pela semelhança com a molécula do acetileno [6, 7]. A diferença entre uma família e outra é o número de grupos acetilênicos entre anéis benzênicos, com um para grafinos e dois para grafidinos (as vezes chamados de grafinos-2). Devido a ligação tripla entre os carbonos estes materiais apresentam hibridização  $sp$  e  $sp^2$ , e a disposição dos grupos acetilênicos na folha pode ser feita de diversas maneiras. Desta forma, grafinos e grafidinos são nomes genéricos para as diferentes estruturas que podem ser criadas pela variação do posicionamento de um ou dois (respectivamente) grupos acetilênicos entre os anéis benzênicos típicos do grafeno. Este trabalho trata do grafino- $\alpha$  e grafidino- $\alpha$ . Existem diversas rotas propostas para se sintetizar estes materiais, dentre as quais o crescimento dessas estruturas sobre substratos a partir da deposição de vapor. Existem alguns casos de sucesso em se criar regiões com a estrutura cristalina de grafinos e grafidinos em meio a folhas não isotrópicas [15, 48, 49].

Conforme mencionado, estes três materiais são formados por redes de anéis hexagonais de carbono. A largura dos anéis do grafino- $\alpha$  é 2,6 vezes maior que a dos anéis do grafeno, e a largura dos anéis do grafidino- $\alpha$  é 4,5 vezes maior. O efeito causado na adsorção pelas diferenças destes poros será discutida no capítulo 4.

Os três materiais grafeno, grafino- $\alpha$  e grafidino- $\alpha$ , são usados neste trabalho para se construir os sistemas representantes de nanoscrolls que são utilizados nas simulações. Detalhes sobre estes sistemas seguem na próxima sessão.

### 3.4 IMPLEMENTAÇÃO COMPUTACIONAL

O objetivo das simulações é investigar a *performance* que nanoscrolls feitos a partir de uma coleção de materiais 2D desempenham na tarefa de armazenar

CO<sub>2</sub> em condições de temperatura e pressão análogas ao interior de chaminés de usinas industriais (CO<sub>2</sub> que é gerado na queima de combustíveis fósseis). Esta sessão descreve a maneira específica com que as simulações são preparadas e executadas (baseado no que já foi apresentado até agora).

### 3.4.1 Modelo Multicamada

Conforme foi visto no Capítulo 2, o nanoscroll é caracterizado pelo material do qual é formado e pela sua topologia. O aspecto topológico de interesse neste trabalho é o espaçamento entre camadas, que conforme mencionado tem relação com a capacidade de retenção de gás da estrutura. Além disso, conforme visto na Figura 6, o espaçamento entre camadas determina a quantidade de voltas que um nanoscroll terá para uma folha com comprimento  $L$  (isto implica na quantidade de material que está na superfície externa, onde a adsorção é menor [2]). Portanto, para as simulações deste trabalho, o modelo multicamada foi construído como uma maneira de se estudar de forma isolada o efeito causado pela alteração do *interlayer* para cada material.

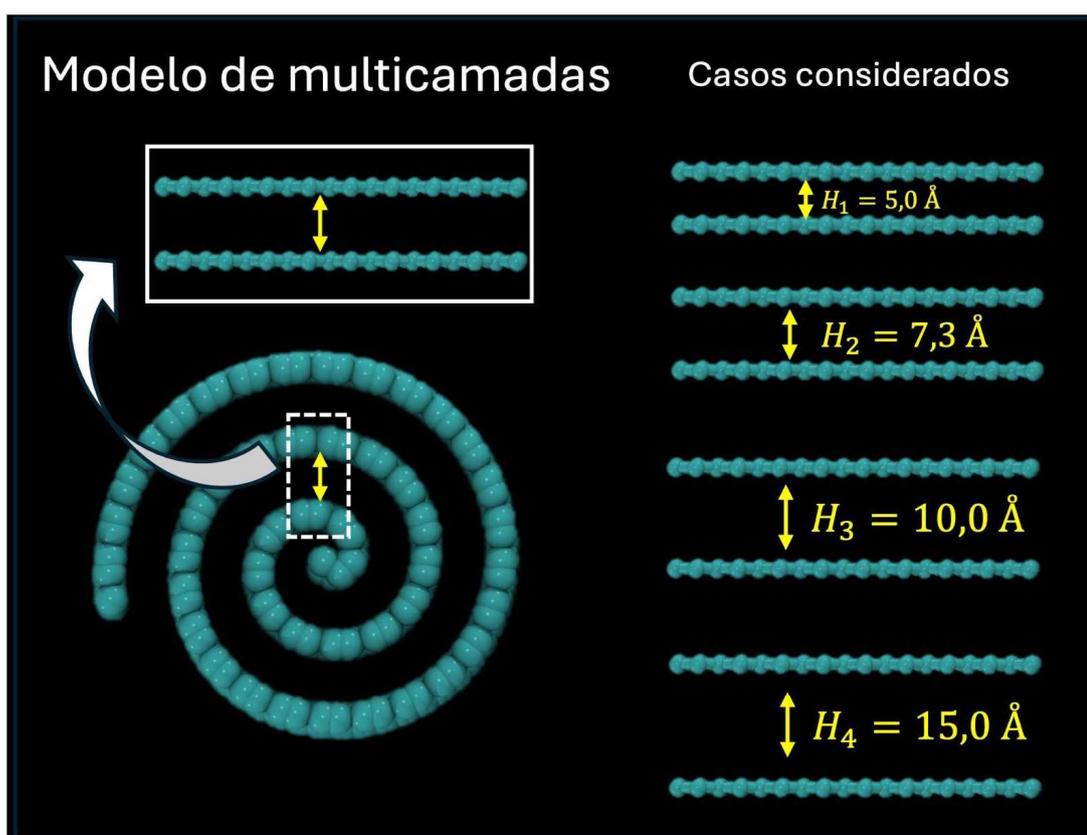


FIGURA 22 – Visão lateral dos modelos nanoscroll e multicamada (esquerda). O modelo multicamada foi criado com o objetivo de reproduzir (mediante aplicação de condições de contorno periódicas) o empilhamento de camadas de material que surgem com o enrolamento. Para cada material estudado, quatro sistemas com diferentes espaçamentos foram criados (direita).

O modelo consiste de duas camadas planas de material separadas por uma distância  $H$ , onde a caixa de simulação tem condições de contorno periódicas e altura igual a duas vezes a distância  $H$ . Posicionando-se as duas camadas de material de forma que a de cima e a de baixo estejam  $H/2$  de distância dos planos superior e inferior, respectivamente (Figura 22). Impondo-se condições de contorno periódicas nas paredes da caixa de simulação, o modelo reproduz um empilhamento infinito de folhas infinitamente largas separadas pela distância  $H$  (Figura 23). Para cada material, quatro sistemas multicamada foram criados, cada um com um *interlayer*  $H$  diferente: 5, 0, 7, 3, 10, 0 e 15, 0 Å.

A montagem dos sistemas usados nas simulações é feita através do software VMD (*Visual Molecular Dynamics*), que é uma plataforma utilizada para visualização, análise e edição de dados em química computacional [4].

Simulações foram executadas para sistemas multicamada assim como para sistemas com nanoscrolls. Os Nanoscrolls são produzidos através de um *plugin* do VMD chamado Sculptor, que acomoda topologicamente moléculas planas a uma curva matemática bidimensional pelo uso de *splines* (uma forma de se definir matematicamente uma curva suave a partir de um conjunto de pontos). A curva da topologia dos nanoscrolls é gerada com as equações (2.1) e (2.2). Novamente, para cada material, quatro sistemas de nanoscroll foram criados, cada um com um *interlayer*  $H$  diferente: 5, 0, 7, 3, 10, 0 e 15, 0 Å.

### 3.4.2 Parametrização dos potenciais

As partículas da simulação interagem entre si de acordo com um campo de força da forma do apresentado na equação (3.15). Durante a integração temporal das trajetórias, algumas estratégias são implementadas para se otimizar tempos de computação. Uma dessas estratégias é a limitação do movimento de alguns átomos.

Os átomos que pertencem ao adsorvente (nanoscroll ou multicamada) são fixados em suas posições. Isto significa que a integração temporal ignora a trajetória deste grupo de partículas. A interação por Van der Waals e do tipo coulombiana entre átomos do adsorvente e do adsorvato ( $\text{CO}_2$ ) são calculadas e tem efeito sobre o movimento deste último grupo. Além disso, as moléculas que compõe o gás são rígidas, ou seja, cada molécula do gás pode realizar rotações e translações dentro da simulação, porém não existe vibração na molécula. Similarmente ao que é feito com os átomos do substrato, as distâncias das ligações químicas (assim como ângulos, torções, etc.) têm valor fixo. Por consequência, as energias associadas aos termos ligados do potencial da equação (3.15) são constantes durante toda a simulação. Isto

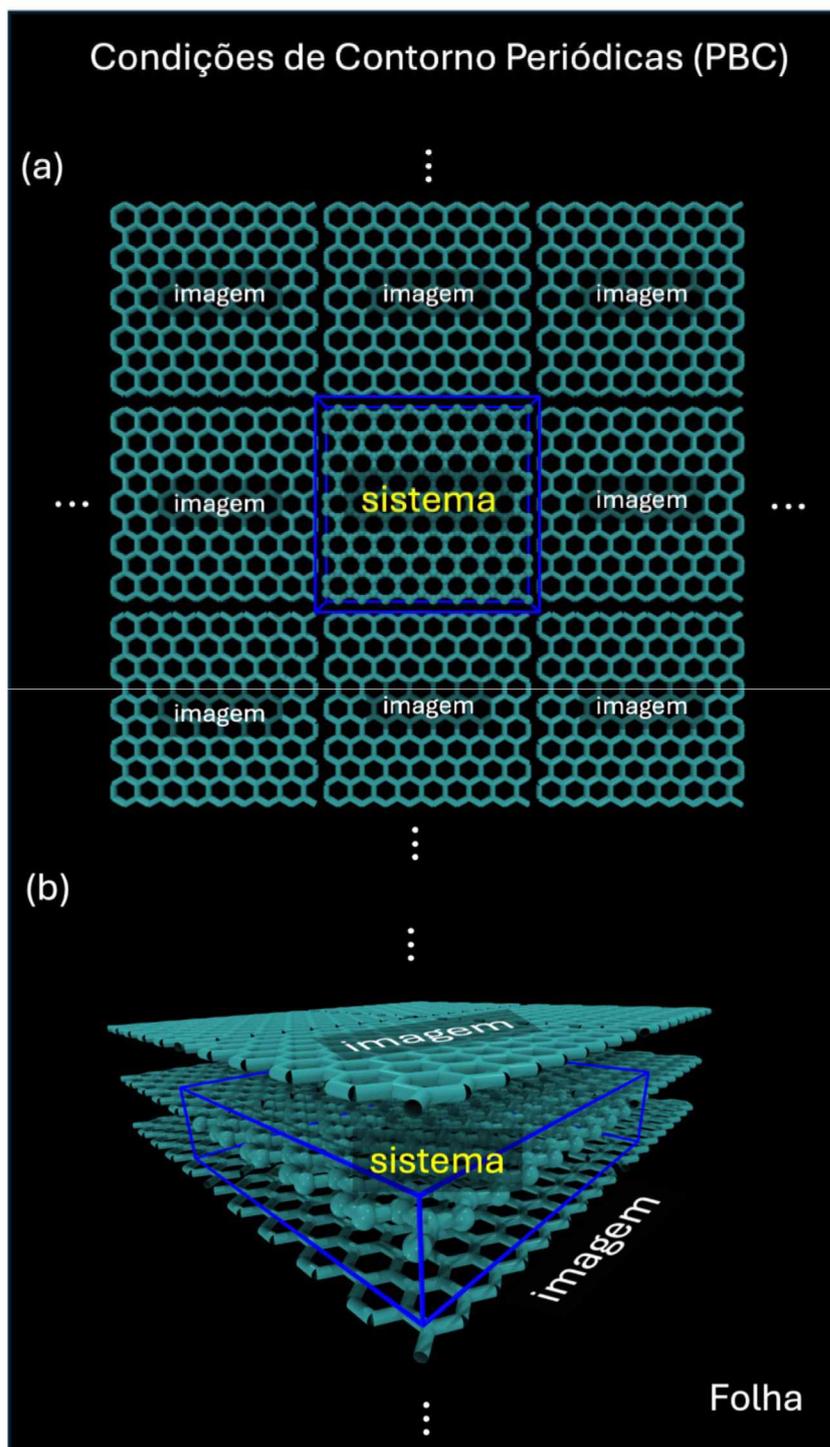


FIGURA 23 – Mediante aplicação de condições periódicas nas paredes da caixa de simulação, o modelo multicamada replica um empilhamento infinito de folhas infinitamente largas. (a) O sistema e suas imagens geradas nas direções horizontais  $x$  e  $y$ . (b) O sistema e suas imagens geradas na direção vertical  $z$ .

é feito pois os períodos associados a vibrações moleculares são pequenos demais quando comparados ao intervalo de tempo de cada passo de simulação [32, 50, 51].

Duas parametrizações do campo de força são utilizadas. Para os átomos da estrutura de carbono, o campo de força é modelado de acordo com o UFF (*Universal*

*Force Field*) [52]. Este campo de força foi construído com a proposta de ser aplicável para todos os elementos da tabela periódica, e é estimado baseado nas relações entre átomos, hibridização e conectividade. Para os átomos pertencentes às moléculas de gás, a parametrização é feita de acordo com o TraPPE (*Transferable Potentials for Phase Equilibria*) [53]). Este potencial é calculado a partir de simulações de Monte Carlo.

### 3.4.3 Procedimentos experimentais

A simulações são executadas com o uso do pacote de códigos para simulações moleculares computacionais LAMMPS (*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*) [3]). Com os sistemas preparados (multicamada e nanoscrolls) para cada material, o LAMMPS lê o arquivo em que estes sistemas estão definidos e realiza operações sobre ele de acordo com um *script* fornecido pelo usuário.

O *script* do LAMMPS construído para realizar as simulações deste trabalho funciona da seguinte forma: Os valores de entrada (*inputs*) são informados pelo usuário, incluindo temperatura, pressão, sistema no qual a simulação será performada e o número de passos total da simulação; o *script* então instrui o programa a realizar um passo de GCMC (onde uma molécula de CO<sub>2</sub> pode ser inserida ou deletada); em seguida, a evolução temporal das trajetórias das moléculas que estão dentro do sistema é calculada para um *timestep* mantendo o número de átomos  $N$ , o volume  $V$  e a temperatura  $T$  do sistema constantes (ensemble canônico); novamente um passo de GCMC é realizado, seguido de outra evolução temporal das trajetórias. Este ciclo é repetido um número de vezes igual à quantidade de passos definida pelo usuário (ver figura 24).

Um detalhe importante sobre os valores de *input* da simulação é que, de acordo com o manual do LAMMPS [35], o valor de entrada para simulações de GCMC deve ser o potencial químico. Inclusive, conforme visto na Sessão 3.1, o potencial químico fornecido é um alvo para a simulação, com cada passo de GCMC evoluindo o sistema até que o valor seja atingido. Spycher *et al.* mostrou que é possível se calcular a fugacidade de um sistema de gases puros ou misturados a partir da pressão, temperatura e composição [54]. A expressão fornecida por Spycher *et al.* é:

$$\ln \Phi = \left( \frac{a}{T^2} + \frac{b}{T} + c \right) P + \left( \frac{d}{T^2} + \frac{e}{T} + f \right) P^2, \quad (3.31)$$

onde  $\Phi$  é o coeficiente de fugacidade. As constantes  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $e$ , e  $f$  são fornecidas por Spycher *et al.* para gases de H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> (ver figura 25).

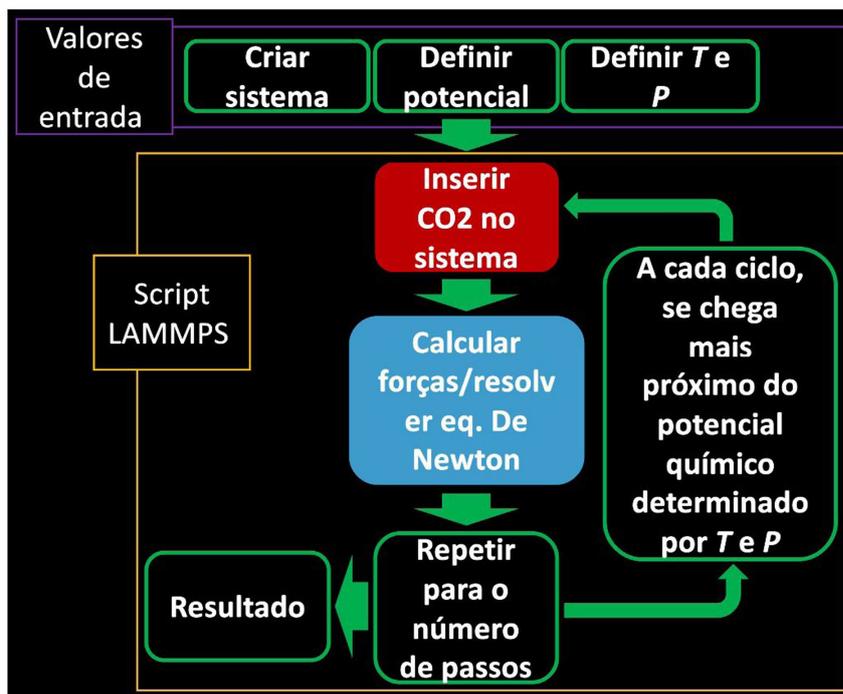


FIGURA 24 – Representação esquemática da ordem de operações durante uma simulação de GCMC de acordo com a metodologia construída neste trabalho. Em vermelho é o passo de Monte Carlo, e em azul é a integração temporal das equações de movimento, ou seja, o passo de dinâmica molecular.

Table 1. Coefficients for equation 12, 14 and 18, for pure gases, for  $P$  in bars and  $T$  in K. (Small coefficients were multiplied by the indicated powers of 10).

Gas	T range (deg.C)	aa P (bars)	aa P max. (bars)	bb Error max. %	a	b	c x 10 <sup>5</sup>	d x 10 <sup>2</sup>	e x 10 <sup>5</sup>	f x 10 <sup>8</sup>
H <sub>2</sub>	25-600	3000		0.5	-12.5908	0.259789	-7.24730	0.471947	-2.69962	2.15622
H <sub>2</sub> O	0-1000	1000	figure 3	0.5	-3238.36	4.69231	-175.120	272.189	-463.667	202.904
	0-340	sat.P			-6191.41	14.8528	-914.267	-6633.26	18277.0	-13274.0
CO <sub>2</sub>	400-1000	1000	figure 5	0.8	-361.447	0.553372	-5.49789	16.3871	3.86767	-9.26594
	50-350	500			-1430.87	3.59800	-227.376	347.644	-1042.47	846.271
CH <sub>4</sub>	16-350	500	figure 7		-537.779	1.54946	-92.7827	120.861	-370.814	333.804

(aa) P-T range of fitted experimental data (bb) Error, in absolute value, is 100 x (Z-%calc)/%.

FIGURA 25 – Coeficientes calculados por Spycher *et al.* para gases puros de H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> (retirado de [54]). Estes coeficientes devem ser substituídos na equação (3.31).

Assim, o potencial químico alvo da simulação pode ser determinado a partir das equações (3.31) e (3.8) para a temperatura  $T$  e pressão  $P$  desejados. Na prática, isto transforma  $T$  e  $P$  em valores de *input* da simulação. Uma praticidade emergente disso é que é possível fazer uma relação mais direta entre simulação e experimento, visto que não é possível se preparar uma amostra em laboratório através da escolha do seu potencial químico.

Assim sendo, as características termodinâmicas da simulação são o volume  $V$  (determinado pelo sistema no qual a simulação é feita), a temperatura  $T$  e a pressão  $P$ . As simulações são realizadas variando-se  $P$  até 20 atm, e com temperaturas 287, 300 e 313 K, para todos os sistemas (multicamada e nanoscroll). Estes valores de temperatura foram escolhidos em função de resultados disponíveis na literatura (ver Daff *et al.* [2]), de forma que estes valores estejam em torno daqueles utilizados nos artigos de referência. Os resultados obtidos são a quantidade de CO<sub>2</sub> que é inserido no sistema. No capítulo seguinte, os resultados são apresentados, assim como discussões associadas.

## 4 RESULTADOS

Este capítulo apresenta e discute os resultados obtidos através das simulações de GCMC. Algumas figuras com gráficos e resultados que são mencionadas no texto se encontram ao fim do capítulo.

### 4.1 PREENCHIMENTO DAS ESTRUTURAS

As simulações preenchem gradativamente os sistemas com moléculas de  $\text{CO}_2$ , conforme descrito no capítulo anterior. Para melhor comparação entre materiais diferentes, a capacidade de retenção é calculada pela razão  $N_{\text{CO}_2}/M_{\text{struc}}$ . A figura 26 mostra os resultados de simulações para a dupla-camada de grafeno a 313 K e 1,0 atm (a capacidade de retenção em função dos passos de simulação), onde cada uma das três curvas representam uma simulação completa (amostras 1, 2 e 3). Cada amostra é uma simulação completa para determinada combinação de temperatura e pressão. Na prática, cada combinação é simulada três vezes, e como os passos de Monte Carlo são realizados com base em números gerados aleatoriamente, as três simulações não são cópias exatas uma da outra, caracterizando assim três "amostras" diferentes.

Apesar de estarem relacionados à evolução temporal, os passos de simulação não devem ser entendidos exatamente como medidas de tempo, já que o método GCMC calcula o estado de equilíbrio do sistema. O comportamento crescente das curvas mostra que a estrutura vai sendo preenchida ao longo da simulação, e o comportamento assintótico é atingido por volta de 50k passos, o que indica número  $N_{\text{CO}_2}$  máximo para as condições de temperatura e pressão impostas. (ressaltando que a simulação é no ensemble grão canônico, onde o macroestado é definido pelo volume, temperatura e potencial químico do sistema; o preenchimento da estrutura é mediado pelo potencial químico determinado como alvo, e ele é relacionado à pressão e temperatura pela fórmula de Spycher conforme discutido no capítulo anterior). Após o preenchimento da dupla-camada ser atingido, o valor da capacidade de retenção oscila ao redor do máximo assintótico. Isto se deve ao fato de que a simulação continua realizando passos de GCMC onde partículas são adicionadas ou removidas aleatoriamente.

### 4.2 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Cada simulação fornece resultados como os da figura 26. As isotermas de adsorção são formadas pelos valores assintóticos de cada curva de capacidade de

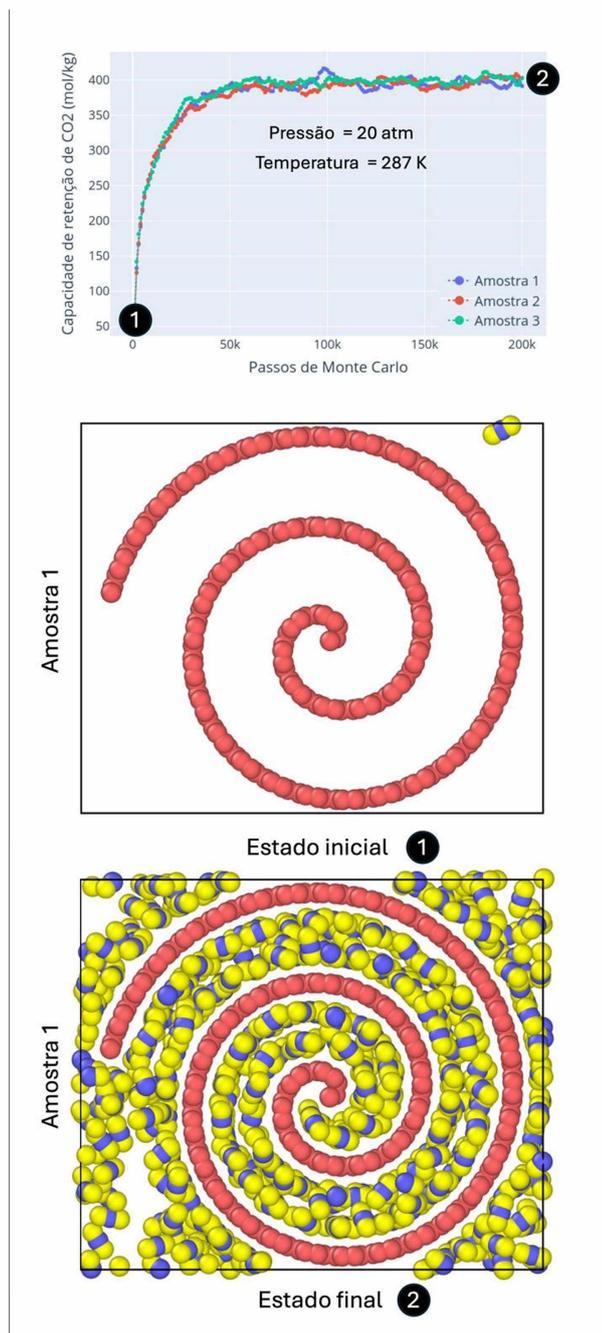


FIGURA 26 – (Topo) Resultado de uma simulação de GCMC para o nanoscroll de grafeno com 10,0 Å de espaçamento entre camadas, a 20 atm e 287 K. (Meio) *Snapshot* do passo inicial da simulação para o sistema mencionado. (Final) *Snapshot* do passo final da simulação para o sistema mencionado.

retenção com seu respectivo valor da pressão. O cálculo do valor assintótico é feito pela média do 20% final dos dados de cada curva.

O valor assim calculado é o que aparece nas figuras 27-32, que são as isotermas de adsorção (capacidade de retenção como função da pressão) para cada material. Cada figura mostra os resultados das simulações para um sistema, sendo que cada material (grafeno, grafino- $\alpha$  e grafidino- $\alpha$ ) tem dois sistemas (modelo multicamada

e modelo nanoscroll). Os gráficos das figuras estão organizados em três fileiras e duas colunas. Cada fileira se refere à temperatura usada naquelas simulações, sendo 287, 300 e 313 K, de cima para baixo. A primeira coluna de gráficos mostra as isotermas para pressões até 20 atm, e a segunda coluna mostra os mesmos resultados, porém até apenas 1 atm (este recorte dos resultados apresenta alguns detalhes que serão discutidos mais adiante). Cada gráfico nas figuras mostra as isotermas de adsorção para cada valor de *interlayer* (5, 7, 3, 10 e 15 Å).

Conforme esperado, a adsorção é menor para temperaturas maiores. Assim sendo, este efeito pode ser (e de fato é, em aplicações de adsorção) explorado para se reverter o processo de adsorção (dessorção), ou seja, retirar-se de dentro da estrutura as moléculas de gás que foram capturadas. Ressaltando que a adsorção é um processo espontâneo, então é necessário que seja fornecida energia ao sistema para se retirar o gás capturado (dessorção não é espontânea). Em uma aplicação prática, o gás adsorvido dentro do material pode ser retirado e armazenado devidamente, possibilitando uma nova utilização daquele material em um processo de adsorção. Tipicamente, a diferença na quantidade de gás armazenado dentro do material em duas temperaturas diferentes (e na mesma pressão) é chamada de capacidade de trabalho (tradução livre de *working capacity*). Olhando para o problema da retirada de CO<sub>2</sub> da atmosfera, que é o exemplo de foco deste estudo, a capacidade de trabalho indica a quantidade efetiva de gás que pode ser retirada da atmosfera após repetidas utilizações do material neste processo.

Comparando resultados entre os dois tipos de sistemas, verifica-se que os modelos de nanoscroll obtiveram no geral capacidades de retenção ligeiramente menores que os modelos multicamada. Isto pode ser explicado pois os nanoscrolls conseguem adsorver gás tanto na superfície externa da estrutura quanto nos espaços entre camadas. A adsorção nestes dois locais não é igual, pois nas regiões internas do nanoscroll a presença de duas camadas de material com uma região livre entre elas cria uma cavidade que é mais propícia à adsorção (este efeito será melhor explicado mais à frente). Assim sendo, a adsorção na superfície externa do nanoscroll é menor do que nas regiões internas (a adsorção na superfície externa deve ser similar à de uma única folha de material). Para o modelo multicamada não há região externa, portanto todas as regiões possíveis para adsorção são tais quais a "cavidade" nos nanoscrolls. Vale ressaltar que o espaço interno do nanoscroll é proporcional ao seu volume. Tomando o nanoscroll como aproximadamente um cilindro de comprimento  $W$  e raio  $R$ , seu volume é  $V = \pi R^2 W$ , e sua área superficial externa é  $A = 2\pi R^2 + 2\pi RW$ . A razão entre área e volume é:

$$\frac{A}{V} = \frac{2\pi R^2}{\pi R^2 W} + \frac{2\pi RW}{\pi R^2 W} = \frac{2}{W} + \frac{2}{R}. \quad (4.1)$$

Assim sendo, quanto maior o raio do nanoscroll, menor a proporção de área superficial externa e região interna. Portanto, o modelo multicamada se assemelha mais à nanoscrolls com diâmetros muito grandes.

De acordo com Daff *et al.* [2], existe para a adsorção um fator dependente da densidade superficial de átomos do material que compõe o nanoscroll, parecendo haver uma proporcionalidade entre as duas coisas. Este efeito pode ser visto nos resultados obtidos aqui, embora esta dinâmica pareça ter alguma relevância apenas em pressões baixas. Em geral, nos regimes de pressões até aproximadamente 1 atm, os sistemas de grafeno obtiveram maior capacidade de retenção de CO<sub>2</sub>, seguidos pelos de grafino- $\alpha$  e por último os de grafidino- $\alpha$  (comparando entre sistemas do mesmo tipo e nas mesmas temperaturas). Entretanto, nota-se que para pressões maiores este efeito não é percebido. Uma explicação possível para isso é que o efeito que a densidade superficial de átomos tem sobre a adsorção é na área superficial disponível para que moléculas de gás possam aderir, em conjunto com a energia com que as moléculas do gás são atraídas pelas estruturas. O grafeno tem a maior densidade superficial, portanto tem mais área disponível e a energia associada à adsorção é maior (a formação de uma única camada de adsorção é referente a isothermas do Tipo I). Os outros materiais tem menos área superficial disponível para que o CO<sub>2</sub> possa aderir, porém os anéis hexagonais são maiores do que os do grafeno. Este fato pode ser entendido como a ideia de que o grafino- $\alpha$  e grafidino- $\alpha$  tem "poros" maiores do que o grafeno. Assim sendo, pressões altas provocam a inserção de gás na estrutura fazendo com que todo o espaço seja preenchido (o surgimento de mais de uma camada de adsorção é referente a isothermas do Tipo V, é o caso em que surge condensação do gás).

Em muitos casos as isothermas se assemelham ao modelo Tipo I da classificação IUPAC, de acordo com qual os sítios disponíveis pra adsorção devem comportar apenas um molécula de CO<sub>2</sub>. Isto fica evidenciado o se observar na figura 33 um snapshot onde o gás adsorvido forma uma única camada de cada lado das folhas de grafeno. De acordo com este modelo as isothermas devem ter comportamento linear para pressões mais baixas e comportamento assintótico conforme as pressões crescem. Gráficos com curvas lineares podem indicar que a estrutura ainda tem bastante espaço disponível para as moléculas preencherem, e isto deve ocorrer para pressões maiores do que as simuladas. Em outros casos a isoterma se assemelha ao modelo do Tipo V da IUPAC, no qual a interação entre as moléculas de gás é suficiente para que surjam mais de uma camada de adsorção. Isto pode ser verificado na figura 33 onde mais de uma camada de gás adsorvido pode ser visualizada. No máximo quatro camadas de adsorção foram observadas, ocorrendo no caso do grafeno com *interlayer* de 15 Å.

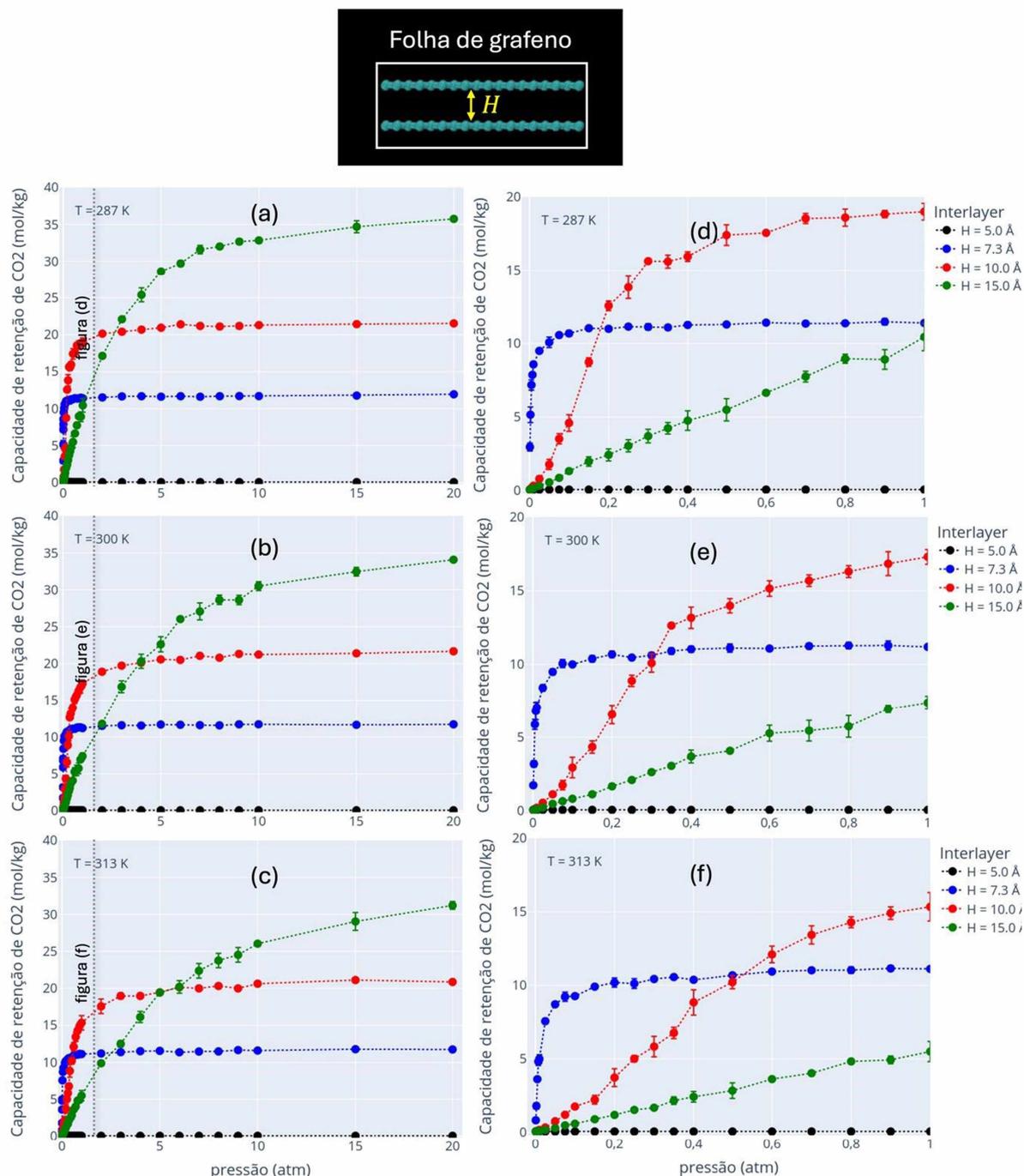
Outro efeito apontado por Daff *et al.* e que está presente nos resultados obtidos

é que a distância entre as camadas afeta a capacidade de retenção da estrutura. É evidente que quanto maior a distância mais espaço disponível para o gás ser armazenado, porém é curioso que, ao se comparar por exemplo as isotermas do grafeno na figura 27, para valores baixos de pressão, a estrutura com espaçamento 7,3 Å entre as camadas retem mais CO<sub>2</sub> do que a qualquer outro valor de espaçamento. Desta forma, parece existir uma distância entre as camadas que maximiza a capacidade de retenção. Daff *et al.* atribui este efeito à maximização das interações de dispersão entre as folhas de material, e comenta que a distância de 7,3 Å é aproximadamente o tamanho de dois raios de Van der Waals para o carbono do grafeno. Efeitos como este são perceptíveis em quase todos os gráficos, e em todas as estruturas. Os valores para o espaçamento entre as camadas que maximiza a capacidade de retenção podem ser diferentes dependendo do material do qual a estrutura é composta. Para se determinar estes valores para os materiais estudados aqui, são necessárias mais simulações, embora os materiais utilizados neste trabalho sejam semelhantes pois são todos baseados em carbono.

Para o grafeno, o espaçamento de 5 Å é estreito demais para que sejam inseridos CO<sub>2</sub>. Para o grafino- $\alpha$  e grafidino- $\alpha$ , em pressões baixas, este espaçamento obtém capacidades de retenção maiores que os demais. Este resultado indicaria que possivelmente o espaçamento de 5.0 Å seja próximo do ideal para estes materiais (ver figuras 29, 32), porém ao se observar os *snapshots* da figura 34 é possível ver que a adsorção acontece dentro dos anéis de carbono. Esta imagem mostra moléculas de CO<sub>2</sub> adsorvidas em sistemas multicamada de grafino- $\alpha$  e grafidino- $\alpha$ . Certamente a boa capacidade de retenção do grafino- $\alpha$  se deve ao fato de que os anéis que compõe os materiais são largos o suficiente para que seja possível o CO<sub>2</sub> aderir, porém o grafidino- $\alpha$  tem anéis de diâmetro maior que portanto disponibilizariam mais regiões para adsorção. É possível os anéis de grafino- $\alpha$  tenham dimensão que maximize as interações de dispersão (o anel do grafino- $\alpha$  tem aproximadamente 7,82 Å medido na diagonal), de forma semelhante ao que acontece com o espaçamento entre camadas. Entretanto observa-se que a capacidade de retenção do grafino- $\alpha$  diminui para espaçamentos entre camadas maiores, portanto existe também um fator associado ao *interlayer*.

De forma geral, os nanoscrolls apresentaram capacidades de retenção variadas, embora comparáveis a outros materiais utilizados na tarefa de captura de CO<sub>2</sub> gerado em combustões. Dos resultados obtidos por Daff *et al.* [2], para a temperatura de 313 K e pressão 1 atm, o nanoscroll de grafeno (*interlayer* 7,3 Å) obteve retenção de 10 mol/kg, e o nanoscroll de grafino- $\alpha$  obteve 6 mol/kg. Nos resultados obtidos nas simulações feitas para esta dissertação, o grafeno (*interlayer* 7,3 Å) obteve 10 mol/kg e 9 mol/kg (multicamada e nanoscroll, respectivamente), enquanto o grafino- $\alpha$  (*interlayer* 7,3 Å) obteve 8 mol/kg e 6 mol/kg (multicamada e nanoscroll, respectivamente). Como

os resultados calculados pelo método desenvolvido aqui são próximos dos obtidos pelo método computacional empregado por Daff *et al.*, este é um ponto que indica alguma equivalência entre os dois métodos. Complementando, o grafidino- $\alpha$  (*interlayer* 7,3 Å) obteve retenção de 2 mol/kg e 1,4 mol/kg (multicamada e nanoscroll, respectivamente) nas mesmas condições de temperatura e pressão. Para comparação, MOF (*Metal Organic Frameworks*) são uma classe de materiais muito utilizada na adsorção de CO<sub>2</sub> [55], dentre os quais o Mg-MOF-74 é considerado um material *benchmark* [8]. Este MOF tem retenção de CO<sub>2</sub> de 7,5 mol/kg a 313 K e 1 atm. Ding *et al.* compila capacidades de retenção de outros materiais MOF [56] para comparação.



**FIGURA 27** – Isotermas da capacidade de retenção como função da pressão para o grafeno (resultados para simulações utilizando o sistema de multicamada). As imagens (a), (b) e (c) mostram resultados até 20 atm com temperaturas 287, 300 e 313 K respectivamente. as imagens (d), (e) e (f) mostram as isotermas (a), (b) e (c) até 1 atm, respectivamente. Cada curva é colorida em referência a um valor de *interlayer*. Os eixos verticais dos gráficos da coluna esquerda são diferentes dos da coluna direita. As atmras de erro podem ser menores que os símbolos dos gráficos.

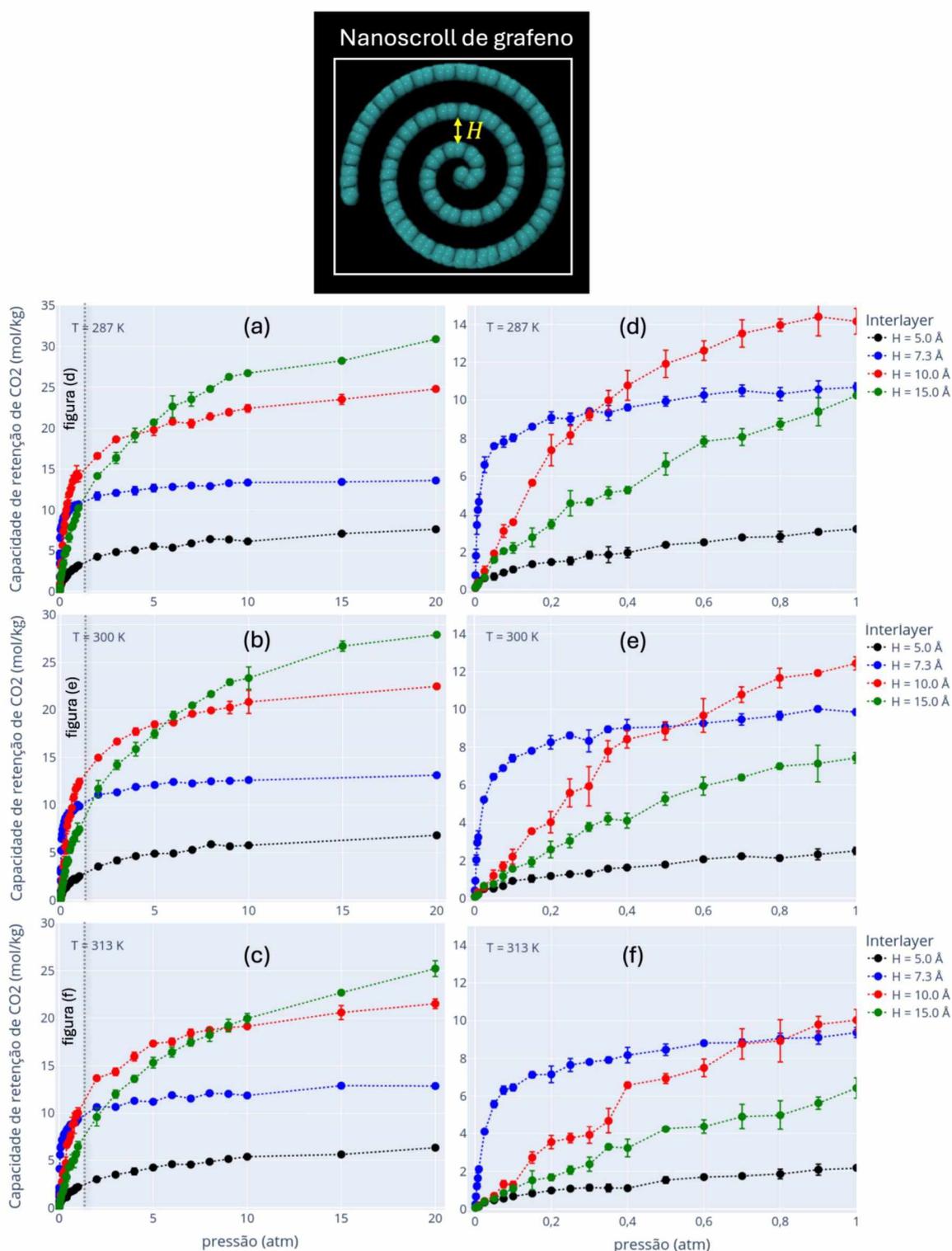
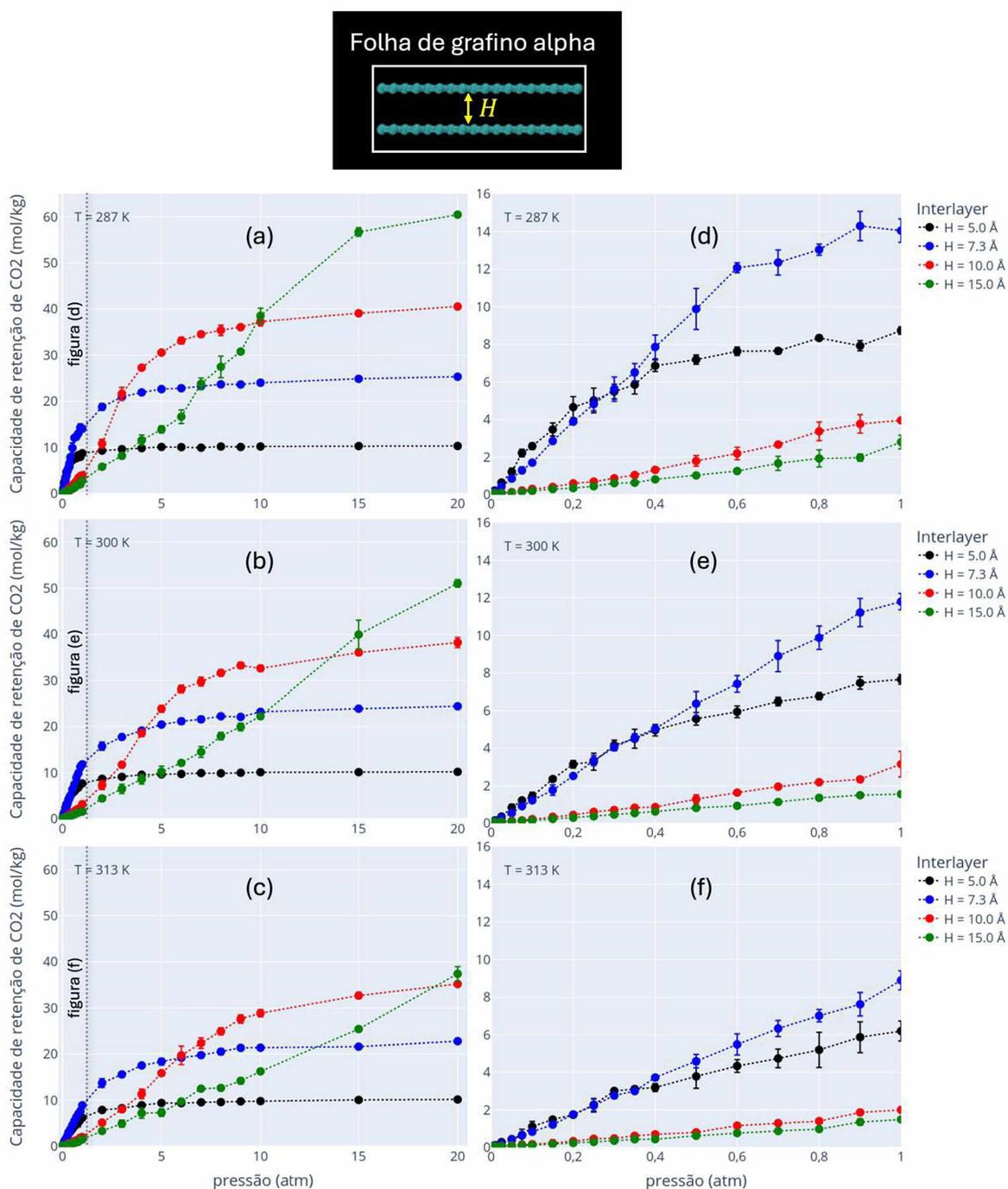


FIGURA 28 – Isotermas da capacidade de retenção como função da pressão para o grafeno (resultados para simulações utilizando o sistema de nanoscroll). As imagens (a), (b) e (c) mostram resultados até 20 atm com temperaturas 287, 300 e 313 K respectivamente. as imagens (d), (e) e (f) mostram as isotermas (a), (b) e (c) até 1 atm, respectivamente. Cada curva é colorida em referência a um valor de *interlayer*. Os eixos verticais dos gráficos da coluna esquerda são diferentes dos da coluna direita.



**FIGURA 29** – Isotermas da capacidade de retenção como função da pressão para o grafeno- $\alpha$  (resultados para simulações utilizando o sistema de multicamada). As imagens (a), (b) e (c) mostram resultados até 20 atm com temperaturas 287, 300 e 313 K respectivamente. as imagens (d), (e) e (f) mostram as isotermas (a), (b) e (c) até 1 atm, respectivamente. Cada curva é colorida em referência a um valor de *interlayer*. Os eixos verticais dos gráficos da coluna esquerda são diferentes dos da coluna direita.

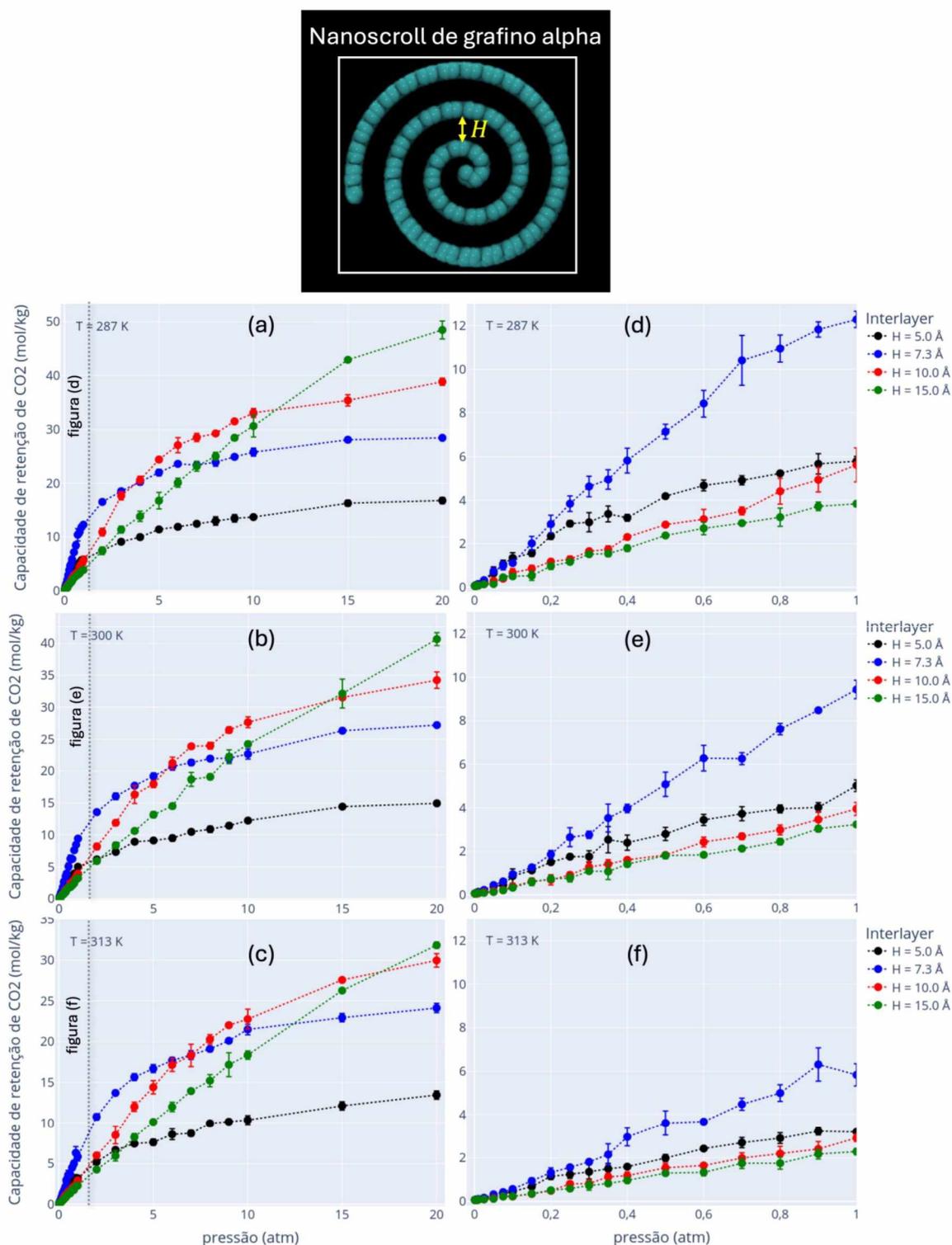


FIGURA 30 – Isotermas da capacidade de retenção como função da pressão para o grafino- $\alpha$  (resultados para simulações utilizando o sistema de nanoscroll). As imagens (a), (b) e (c) mostram resultados até 20 atm com temperaturas 287, 300 e 313 K respectivamente. as imagens (d), (e) e (f) mostram as isotermas (a), (b) e (c) até 1 atm, respectivamente. Cada curva é colorida em referência a um valor de *interlayer*. Os eixos verticais dos gráficos da coluna esquerda são diferentes dos da coluna direita.

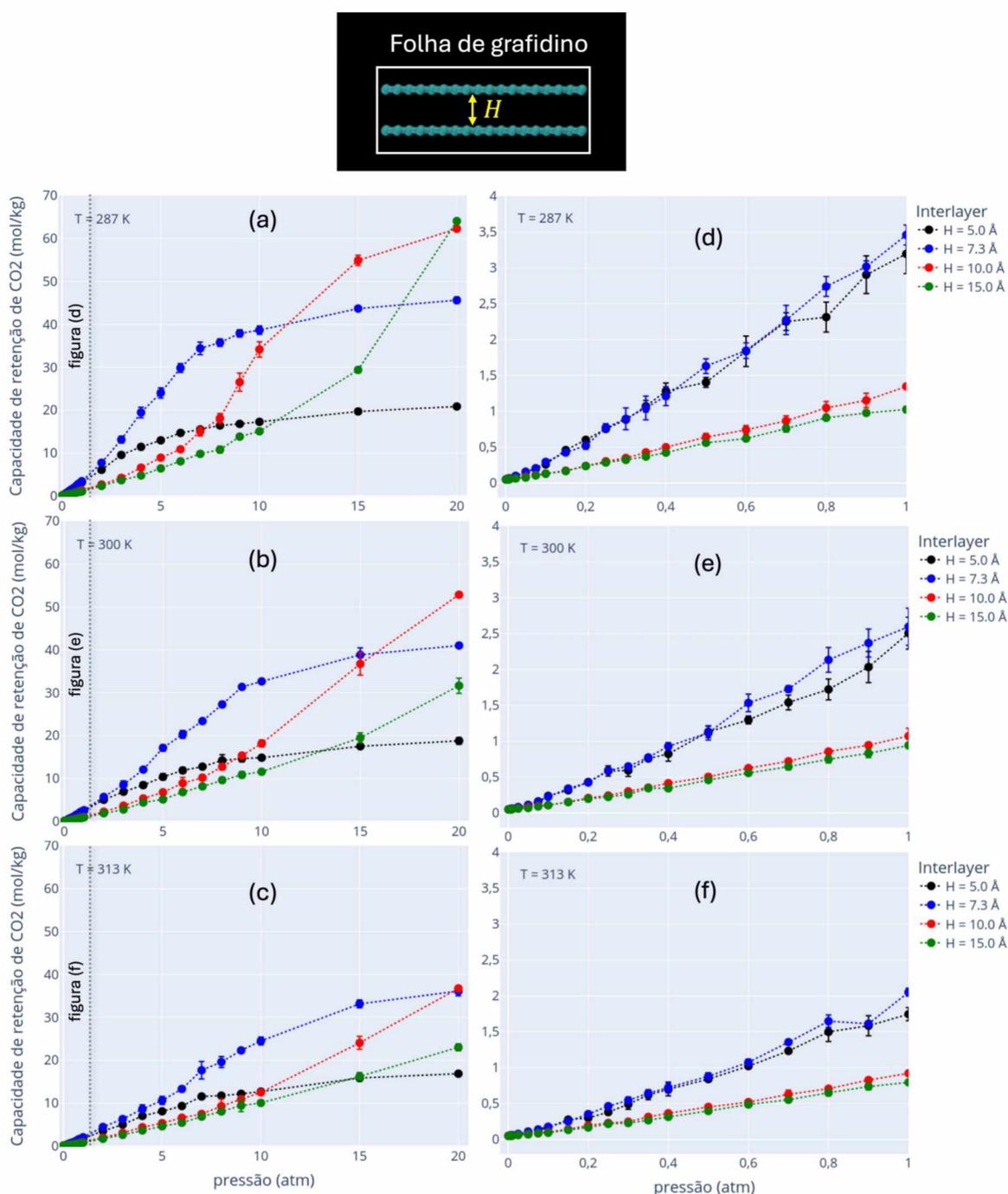


FIGURA 31 – Isotermas da capacidade de retenção como função da pressão para o grafidino- $\alpha$  (resultados para simulações utilizando o sistema de multicamada). As imagens (a), (b) e (c) mostram resultados até 20 atm com temperaturas 287, 300 e 313 K respectivamente. as imagens (d), (e) e (f) mostram as isotermas (a), (b) e (c) até 1 atm, respectivamente. Cada curva é colorida em referência a um valor de *interlayer*. Os eixos verticais dos gráficos da coluna esquerda são diferentes dos da coluna direita.

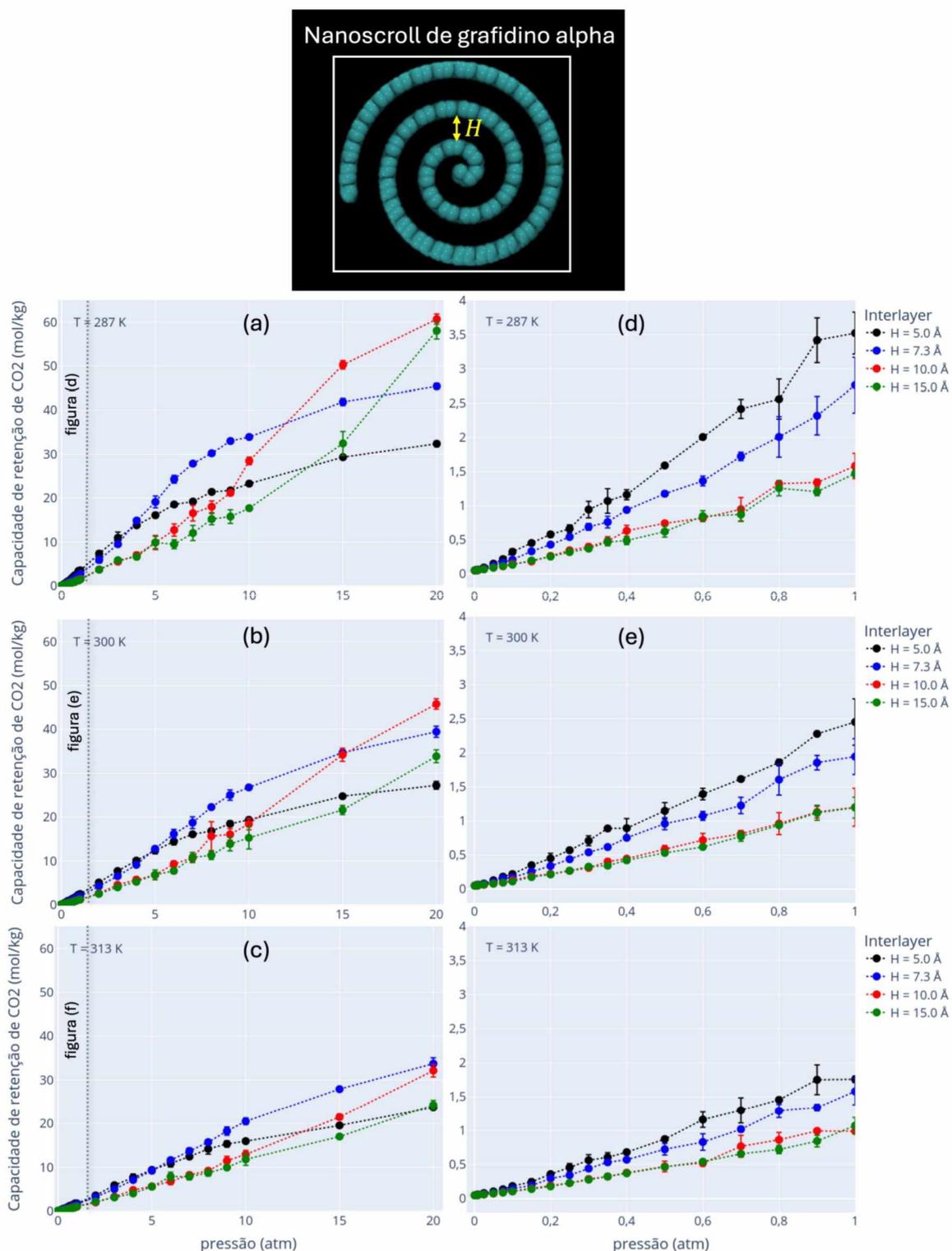


FIGURA 32 – Isotermas da capacidade de retenção como função da pressão para o grafidino- $\alpha$  (resultados para simulações utilizando o sistema de nanoscroll). As imagens (a), (b) e (c) mostram resultados até 20 atm com temperaturas 287, 300 e 313 K respectivamente. as imagens (d), (e) e (f) mostram as isotermas (a), (b) e (c) até 1 atm, respectivamente. Cada curva é colorida em referência a um valor de *interlayer*. Os eixos verticais dos gráficos da coluna esquerda são diferentes dos da coluna direita.

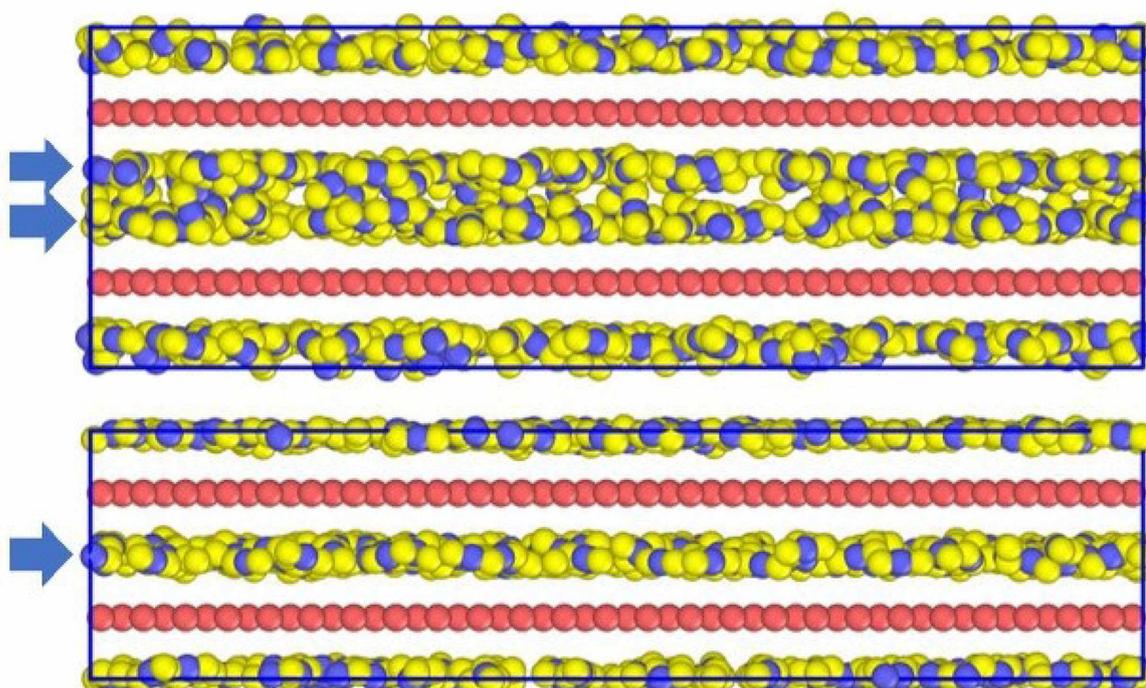


FIGURA 33 – *Snapshots* de simulações para o grafeno a 1 atm e 313 K. O caso superior é de uma simulação para o sistema multicamada com espaçamento entre camadas de 10 Å, e a figura de baixo é para o espaçamento de 7,3 Å. na figura de cima, é possível ver que surgem duas camadas e CO<sub>2</sub> adsorvido, enquanto na de baixo há apenas uma camada.

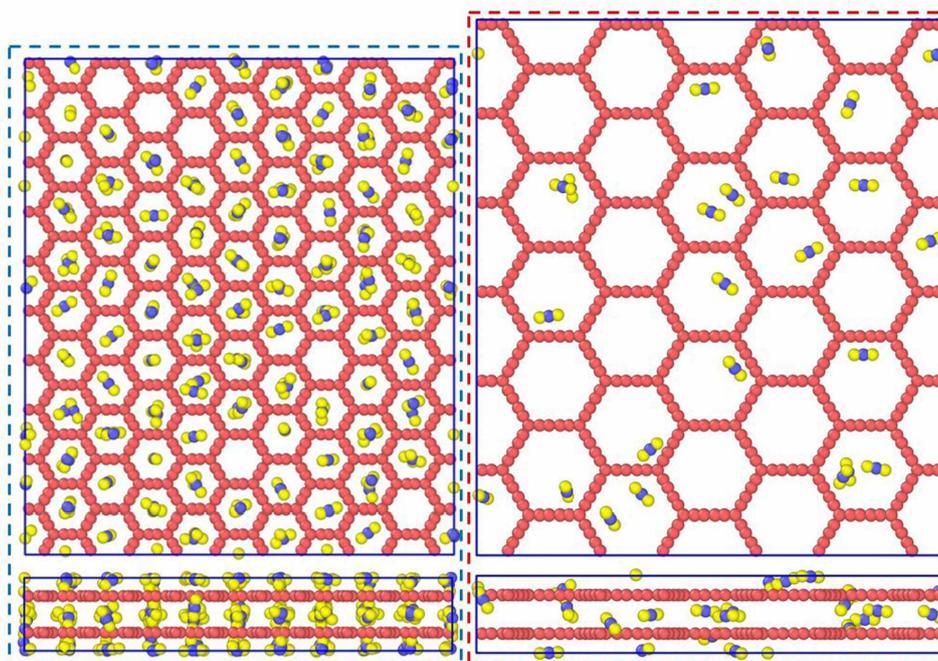


FIGURA 34 – *Snapshots* de simulações para grafiño- $\alpha$  (esquerda) e grafidino (direita) utilizando modelos multicamada com 5 Å de espaçamento. É possível ver que o grafiño- $\alpha$  retém muito mais CO<sub>2</sub> do que o grafidino, apesar de que este último tenha mais regiões possíveis para ocorrer adsorção.

## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi desenvolvida uma metodologia computacional para se realizar simulações atomísticas de processo de adsorção. Esta metodologia foi construída com utilização do pacote de simulações moleculares LAMMPS [3], que permite simulações de dinâmica molecular e Monte Carlo para sistemas baseados em partículas. As ferramentas disponíveis no pacote LAMMPS que foram utilizadas na construção de uma metodologia generalista para estudos de adsorção, que pode ser aplicada a diversos casos. Aqui, foi aplicada na investigação do desempenho de nanoscrolls de carbono em armazenar  $\text{CO}_2$ .

Nanoscrolls de grafeno, grafino- $\alpha$  e grafidino- $\alpha$  foram investigados. A escolha dos materiais se deve pelos três terem topologias semelhantes, sendo constituídos por redes de anéis hexagonais de carbono, com tamanhos diferentes para cada material. Desta forma, é possível examinar-se o efeito do tamanho de poros para a adsorção. Além disso, foi possível identificar o efeito conhecido de que o espaçamento entre camadas dos nanoscrolls pode ter um valor que maximize a quantidade de gás armazenada. Os resultados obtidos mostram que o espaçamento de 7,3 Å é mais eficiente que valores de espaçamento maiores ou menores para adsorção em pressões baixas (conforme esperado).

Relacionado ao efeito do espaçamento entre camadas, foi observado que as diferenças nas larguras dos anéis de carbono que formam os materiais estudados tem efeito sobre a quantidade de  $\text{CO}_2$  adsorvida. O grafino- $\alpha$  demonstrou atingir capacidades de retenção maiores que os outros dois materiais para estruturas com espaçamento entre camadas de 5 Å, e observações de *snapshots* das simulações revelam que a adsorção ocorre dentro dos poros formados pelos anéis de carbono da estrutura. Para o caso do grafeno, este valor de espaçamento é pequeno demais para que seja adsorvida qualquer molécula de  $\text{CO}_2$ , e para o grafidino- $\alpha$  há adsorção dentro dos poros mas em quantidades menores que o grafino- $\alpha$ . É possível que a largura dos anéis do grafidino- $\alpha$  tenham a distância que maximiza as interações de dispersão, tal qual ocorre com o efeito do espaçamento entre camadas.

Foi observado que simulações realizadas em sistemas de nanoscroll obtiveram resultados ligeiramente mais baixos de adsorção que as simulações para sistemas multicamada. Uma explicação plausível para este resultado é que existe diferença entre a adsorção que ocorre na superfície externa e a que ocorre no interior do nanoscroll, sendo que esta última é mais favorecida devido à interação com as duas camadas de material que formam a cavidade interna onde a adsorção pode ocorrer. Na superfície externa há apenas uma camada de material, e portanto a adsorção nesta região

é menor. Como os sistemas multicamada não tem região externa, todos os locais possíveis para que uma molécula de gás possa aderir estão sob influência energética de duas camadas de material, e portanto neste caso não há região de adsorção menos favorecida.

Os nanoscrolls obtiveram capacidades de retenção altas, comparáveis a outros materiais tipicamente utilizados com o propósito de capturar  $\text{CO}_2$  gerado em combustões. Comparados ao Mg-MOF-74, a 313 K e 1 atm, os nanoscrolls obtiveram capacidades de retenção de até 10 mol/kg, enquanto o MOF obtém 7,5 mol/kg (valores para adsorção de  $\text{CO}_2$ ). Dos materiais investigados, grafeno obteve as capacidades de retenção mais altas para pressões até 1 atm, enquanto o grafino- $\alpha$  obteve os maiores resultados para pressões até 20 atm. Isto se deve pois o grafino- $\alpha$  tem mais volume aberto em seu interior, e portanto pressões altas forçam p gás dentro do material.

## 5.1 TRABALHOS FUTUROS

Com aplicação da metodologia computacional desenvolvida neste trabalho, é possível expandir o estudo desenvolvido aqui em muitos aspectos.

Tratando da aplicação de nanoscrolls à captura de  $\text{CO}_2$  gerado em combustões, é possível fazer adsorção de diversos gases nas estruturas usadas no trabalho. Investigando-se a adsorção de  $\text{N}_2$  por exemplo, determina-se a seletividade  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  dos materiais. Isto é importante neste estudo pois determina qual gás é preferencialmente retido, visto que um material com boa adsorção de  $\text{CO}_2$  pode não ser muito utilizável nesta tarefa se ele for preenchido por  $\text{N}_2$  antes do  $\text{CO}_2$ . Outros gases da atmosfera podem ser investigados também ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ , etc.).

Também é possível fazer adsorção em outros materiais. As famílias dos grafinos e grafidinos incluem materiais de carbono com topologias variadas, e existem também outros materiais 2D que podem ser investigados na forma de nanoscrolls, como por exemplo a rede bifenilênica de carbono que foi sintetizada recentemente [57].

A metodologia computacional desenvolvida pode ser aplicada no estudo de adsorções químicas também, visto que para isto é necessário apenas a troca do potencial utilizado aqui por um que seja reativo como o ReaxFF [58]. Uma aplicação possível com este potencial, dentro do escopo dos nanoscrolls de carbono, é na investigação de adsorção de lítio para a criação de compostos grafite-lítio [59].

## REFERÊNCIAS

- [1] Eric Perim, Leonardo Dantas Machado e Douglas Soares Galvao. “A brief review on syntheses, structures, and applications of nanoscrolls”. Em: *Frontiers in Materials* 1 (2014).
- [2] Thomas D. Daff et al. “Evaluation of carbon nanoscroll materials for post-combustion CO<sub>2</sub> capture”. Em: *Carbon* 101 (2016), pp. 218–225.
- [3] Aidan P. Thompson et al. “LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales”. Em: *Computer Physics Communications* 271 (2022).
- [4] *VMD - Visual Molecular Dynamics*. URL: <https://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/>.
- [5] K. S. Novoselov et al. “Electric field in atomically thin carbon films”. Em: *Science* 306 (5696 2004), pp. 666–669.
- [6] Anto James et al. “Graphynes: Indispensable nanoporous architectures in carbon flatland”. Em: *RSC Advances* 8 (41 2018), pp. 22998–23018.
- [7] Xin Gao et al. “Graphdiyne: Synthesis, properties, and applications”. Em: *Chemical Society Reviews* 48 (3 2019), pp. 908–936.
- [8] Jarad A. Mason et al. “Evaluating metal-organic frameworks for post-combustion carbon dioxide capture via temperature swing adsorption”. Em: *Energy and Environmental Science* 4 (8 2011), pp. 3030–3040.
- [9] A. H. Castro Neto et al. “The electronic properties of graphene”. Em: *Reviews of Modern Physics* 81 (1 2009), pp. 109–162.
- [10] Scheila F. Braga et al. “Structure and dynamics of carbon nanoscrolls”. Em: *Nano Letters* 4 (5 2004), pp. 881–884.
- [11] Daniel A. Solis et al. “Structural and Thermal Stability of Graphyne and Graphdiyne Nanoscroll Structures”. Em: *ACS Applied Materials and Interfaces* 11 (3 2019), pp. 2670–2676.
- [12] Carlo A. Amadei et al. “Fabrication and morphology tuning of graphene oxide nanoscrolls”. Em: *Nanoscale* 8 (12 2016), pp. 6783–6791.
- [13] “Controlled interlayer spacing of scrolled reduced graphene nanotubes by thermal annealing”. Em: *RSC Advances* 3 (13 2013), pp. 4161–4166.
- [14] Ankush D. Sontakke e Mihir K. Purkait. “A brief review on graphene oxide Nanoscrolls: Structure, Synthesis, characterization and scope of applications”. Em: *Chemical Engineering Journal* 420 (2021).

- [15] Hu Li et al. "Superior adhesion of graphene nanoscrolls". Em: *Communications Physics* 1 (1 2018).
- [16] Hongdong Liu et al. "Carbon nanoscrolls: synthesis and applications". Em: *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 29 (22 2018), pp. 18891–18904.
- [17] Roger Bacon. "Growth, structure, and properties of graphite whiskers". Em: *Journal of Applied Physics* 31 (2 1960), pp. 283–290.
- [18] Lisa M Viculis, Julia J Mack e Richard B Kaner. "A Chemical Route to Carbon Nanoscrolls". Em: (). URL: [www.sciencemag.org](http://www.sciencemag.org).
- [19] Xu Xie et al. "Controlled fabrication of high-quality carbon nanoscrolls from monolayer graphene". Em: *Nano Letters* 9 (7 2009), pp. 2565–2570.
- [20] *adsorption*. 2019. URL: <https://doi.org/10.1351/goldbook.A00155>.
- [21] F Rouquerol et al. *Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications Second edition*. 2014. ISBN: 1865843830. URL: <http://elsevier.com/locate/permissions>,.
- [22] Jianlong Wang e Xuan Guo. "Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method". Em: *Chemosphere* 258 (2020).
- [23] Zeid A. Allothman. "A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials". Em: *Materials* 5 (12 2012), pp. 2874–2902.
- [24] Sing K. S. W. et al. "REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS". Em: (1985).
- [25] Stephen Brunauer et al. "On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases". Em: (1940).
- [26] Langmuir Irving. "The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum". Em: (1918).
- [27] Azmatullah Khan et al. "The effect of diverse metal oxides in graphene composites on the adsorption isotherm of gaseous benzene". Em: *Environmental Research* 172 (2019), pp. 367–374.
- [28] Katherine Calvin et al. "IPCC, 2023: Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland." Em: (2023). Ed. por Paola Arias et al.
- [29] Susan Solomon et al. "Irreversible climate change due to carbon dioxide emissions". Em: (2009). URL: [www.pnas.org/cgi/content/full/](http://www.pnas.org/cgi/content/full/).

- [30] G. P.D. De Silva, P. G. Ranjith e M. S.A. Perera. "Geochemical aspects of CO<sub>2</sub> sequestration in deep saline aquifers: A review". Em: *Fuel* 155 (2015), pp. 128–143.
- [31] *Global Climate Highlights 2023*. URL: <https://climate.copernicus.eu/global-climate-highlights-2023>.
- [32] Daan Frenkel e Berend Smit. *Understanding molecular simulation : from algorithms to applications*. Academic Press, 2002.
- [33] Nicholas Metropolis et al. "Equation of state calculations by fast computing machines". Em: *The Journal of Chemical Physics* 21 (6 1953), pp. 1087–1092. ISSN: 00219606. DOI: 10.1063/1.1699114.
- [34] Michael P. Allen e Dominic J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Second edition. Oxford University Press, 2017.
- [35] *LAMMPS Documentation (7 Feb 2024 version)*. URL: <https://docs.lammps.org/Manual.html>.
- [36] Loup Verlet. "Computer 'Experiments' on Classical Fluids". Em: (1967).
- [37] Henry Petroski. *The Pencil: a History of Design and Circunstance*. 1989.
- [38] K S Novoselov et al. "Two-dimensional atomic crystals". Em: (2005). URL: <https://www.pnas.org>.
- [39] Sheneve Z. Butler et al. "Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene". Em: *ACS Nano* 7 (4 2013), pp. 2898–2926.
- [40] Pulickel Ajayan, Philip Kim e Kaustav Banerjee. "Two-dimensional van der Waals materials". Em: *Physics Today* 69 (9 2016), pp. 38–44.
- [41] Aravind Puthirath Balan et al. "Exfoliation of a non-van der Waals material from iron ore hematite". Em: *Nature Nanotechnology* 13 (7 2018), pp. 602–609.
- [42] A. King et al. "Observations of intergranular stress corrosion cracking in a grain-mapped polycrystal". Em: *Science* 321 (5887 2008), pp. 382–385.
- [43] Min Yi e Zhigang Shen. "A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene". Em: *Journal of Materials Chemistry A* 3 (22 2015), pp. 11700–11715.
- [44] Jonathan N. Coleman. "Liquid exfoliation of defect-free graphene". Em: *Accounts of Chemical Research* 46 (1 2013), pp. 14–22.
- [45] Artur Ciesielski e Paolo Samorì. "Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation". Em: *Chemical Society Reviews* 43 (1 2014), pp. 381–398.
- [46] Long Zhang et al. "Controlled synthesis of few-layered graphene sheets on a large scale using chemical exfoliation". Em: *Carbon* 48 (8 2010), pp. 2367–2371.

- [47] Phaedon Avouris e Christos Dimitrakopoulos. “Graphene: synthesis and applications”. Em: (2012).
- [48] Huidi Yu, Yurui Xue e Yuliang Li. “Graphdiyne and its Assembly Architectures: Synthesis, Functionalization, and Applications”. Em: *Advanced Materials* 31 (42 2019).
- [49] Jingyuan Zhou et al. “Synthesis of Graphdiyne Nanowalls using Acetylenic Coupling Reaction”. Em: (2015). URL: <http://pubs.acs.org>.
- [50] Hui Wang et al. “Vibrational properties of graphene and graphene layers”. Em: *Journal of Raman Spectroscopy* 40 (12 2009), pp. 1791–1796.
- [51] David F. Eggers e Bryce L. Crawford. “Vibrational intensities. III. Carbon dioxide and nitrous oxide”. Em: *The Journal of Chemical Physics* 19 (12 1951), pp. 1554–1561.
- [52] Anthony K. Rappé e Carla J. Casewit. “UFF, a Full Periodic Table Force Field for Molecular Mechanics and Molecular Dynamics Simulations”. Em: *journal of the American Chemical Society* 114 (25 1992), pp. 10024–10035.
- [53] Marcus G Martin e J Ilja Siepmann. “Transferable Potentials for Phase Equilibria. 1. United-Atom Description of n-Alkanes”. Em: (1998).
- [54] Nicolas F. Spycher e Mark H. Reed. “Fugacity coefficients of H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and of H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> mixtures: a virial equation treatment for moderate pressures and temperatures applicable to calculations of hydrothermal boiling”. Em: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52 (1988), pp. 739–749.
- [55] Qi Wang e Didier Astruc. “State of the Art and Prospects in Metal-Organic Framework (MOF)-Based and MOF-Derived Nanocatalysis”. Em: *Chemical Reviews* 120 (2 2020), pp. 1438–1511.
- [56] Meili Ding et al. “Carbon capture and conversion using metal-organic frameworks and MOF-based materials”. Em: *Chemical Society Reviews* 48 (10 2019), pp. 2783–2828.
- [57] Qitang Fan et al. “Biphenylene network: A nonbenzenoid carbon allotrope”. Em: *Science* (2021), pp. 852–856. URL: <http://science.sciencemag.org/>.
- [58] Thomas P. Senftle et al. “The ReaxFF reactive force-field: Development, applications and future directions”. Em: *npj Computational Materials* 2 (2016).
- [59] S Basu et al. “Synthesis and Properties of Lithium-Graphite Intercalation Compounds”. Em: (1979), pp. 275–283.